

## ВИКОРИСТАННЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНІВ ДЛЯ ПОСИЛЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ В ПРОЦЕСАХ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІЗУ

*Ю. В. Бардадим, С. М. Кобилінський, Л. В. Кобріна, С. В. Рябов*

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ-160, 02160, Україна*

*\*e-mail: yuliia.bardadym@gmail.com*

Фотокаталітичне окиснення є досить молодим напрямом, але водночас одним із найбільш перспективних, безпечних і ефективних методів видалення органічних забруднювачів (зокрема барвників і мікробних патогенів) із водного середовища. В огляді проаналізовано загальні відомості про діоксид титану, циклодекстрин та його похідні. Наведено результати останніх досліджень в області практичного застосування діоксиду титану й циклодекстринів для очищення стічних вод від органічних забруднювачів різної природи методами гетерогенного фотокаталізу, детально розглянуто принцип його роботи як фотокаталізатора. Адже завдяки своїм напівпровідниковим властивостям, нетоксичності, хімічній стабільності, високій фотокаталітичній активності він являє собою інтерес з погляду і наукового пошуку, і практичного застосування.

**Ключові слова:** циклодекстрин, діоксид титану, фотодеградація, фотокаталіз, органічні забруднювачі.

*ВСТУП.* Нині швидкий прогрес в урбанізації та індустріалізації країн, а також значне зростання населення призводять до забруднення повітря і водойм. Термінова потреба в джерелах чистої води привертає велику увагу в усьому світі. Очищення стічних вод способом рециркуляції може вирішити цю проблему, тому інтерес науковців до цього методу очищення зростає [1–4]. Оскільки різноманітні органічні сполуки, які скидають у воду, є складними (наприклад, органічні барвники, феноли,

поверхнево-активні речовини, пестициди, антибіотики й фармацевтичні препарати), дедалі важче знаходити універсальний спосіб очищення, що може повністю усунути всі види таких забруднювачів [1, 3]. Наразі відомі різні способи й технології очищення природних водойм від органічних відходів. Їх можна умовно класифікувати як фізичні, біологічні, хімічні, фізико-хімічні та комбіновані методи [2, 5, 6]. Фізико-хімічні методи, такі як коагуляція, флокуляція, мембранне розділення і адсорбція з активованим

вугіллям, належать до неруйнівних, проте не усувають проблему вторинного забруднення [3]. Наприклад, при коагуляції розчинні молекули забруднювальних речовин видаляються шляхом електростатичного притягання їх до протилежно заряджених молекул полімеру, у результаті залишається велика кількість забрудненого осаду, який необхідно додатково видаляти [6]. До недоліків зазначених способів можна віднести високу вартість процесів регенерації забруднених сорбентів і мембран, а також часткову втрату їх під час регенерації [7].

Часто використовують і біологічні методи – екологічно чисті, ефективні, відносно недорогі, які генерують менше осаду. Але, на жаль, вони мають певні технологічні обмеження (біологічне очищення триває довго й ефективно лише у великих водах), а деякі з них чутливі до токсичності забруднювальних речовин (наприклад, інсектицидів або антибіотиків) [7, 8]. Більш того, деякі забруднювачі за використання біологічних методів повільно розкладаються [6, 8]. Отже, з огляду на ці причини при очищенні стічних вод використовують більш потужні способи, такі як електрохімічний спосіб, озонування, фотокаталітичне окиснення [1, 6].

Фотокаталітичне окиснення є одним із найбільш перспективних, безпечних і ефективних методів видалення органічних забруднювачів (зокрема різноманітних барвників і мікробних патогенів) із водного середовища. [3, 9–11]. Ефективне застосування фотокаталізу залежить від багатьох факторів, зокрема від якості води, вибору відповідних окисників, джерела УФ-випромінювання, технологічних параметрів процесу окиснення. Порівняно з

іншими процесами фотокаталізу здійснюється, як правило, за температури й тиску навколишнього середовища і у підсумку відбувається повне окиснення органічних речовин до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  [12].

Серед напівпровідникових фотокаталізаторів діоксид титану ( $\text{TiO}_2$ ) викликає величезну зацікавленість як перспективний матеріал завдяки нетоксичності, хімічній стабільності, високій фотокаталітичній активності [13–15].

$\text{TiO}_2$  існує у вигляді трьох поліморфних кристалічних модифікацій: анатазу, рутилу і брукіту [16]. Найпоширенішою і найбільш стабільною формою  $\text{TiO}_2$  є рутит, хоча анатаз  $\text{TiO}_2$  з погляду фотокаталітичної активності є більш активною формою [17–19].

Оскільки діоксид титану є напівпровідником, кожна його кристалічна модифікація характеризується певним значенням ширини забороненої зони: рутит – 3,0 еВ; анатаз – 3,2 еВ; брукіт – 3,3 еВ. Отже, всі вони поглинають випромінювання тільки в ультрафіолетовій ділянці спектра до 380 нм.

Відомо [16], що термодинамічно найстабільнішою модифікацією є рутит. При нагріванні анатаз і брукіт незворотно переходять у цю модифікацію (температурний інтервал переходу становить від 400 до 1000 °С). Слід зазначити, що стабільність кристалічних модифікацій залежить також від розміру наночастинок. Автори праці [20] експериментально показали, що анатаз має більшу термодинамічну стабільність за розміру частинок  $\text{TiO}_2$  не більше 35 нм, брукіт – у межах 11–35 нм, а рутит – понад 35 нм.

Фотокаталітичні реакції в  $\text{TiO}_2$  ініціюються при поглинанні фотонів з енергією,

що дорівнює або перевищує величину ширини забороненої зони. Це призводить до переходу електрона з валентної зони (ВЗ) напівпровідника в зону провідності (ЗП) з утворенням електрон-діркової пари, рис. 1.

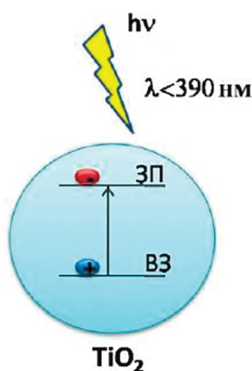


Рис. 1. Схема фотогенерації носіїв заряду [21]

Отримані таким чином носії заряду здатні [21]:

- рекомбінувати з розсіюванням поглиненої енергії у вигляді тепла;
- захоплюватися метастабільними поверхневими станами;
- відновлювати сполуки – акцептори електронів, що мають потенціал відновлення нижче ЗП;
- окиснювати речовини, які є донорами електронів і мають потенціал відновлення вище ВЗ.

Таким чином, під дією джерела випромінювання з довжиною хвилі не більше 390 нм у діоксиді титану утворюється електронно-діркова пара з подальшим виходом носіїв заряду на поверхню частинки. Такі фотогенеровані носії заряду можуть мігрувати по поверхні і брати участь у хімічних реакціях. Це призводить до утворення вільних радикалів, які можуть окиснити практично будь-яку органічну сполуку.

Як відомо [20], фотокаталітична активність визначається часом життя фотогенерованих носіїв заряду і швидкістю їхнього перенесення по поверхні напівпровідника. Якщо електронно-діркова пара рекомбінується досить швидко ( $< 0,1$  нс), то носії заряду не беруть участі в фотокаталітичному процесі. Отже, навіть великий вихід фотогенерованих носіїв заряду не гарантує високу ефективність фотокаталітичного процесу, якщо швидкість рекомбінації носіїв заряду велика чи ускладнений їхній транспорт по поверхні матеріалу.

В діоксиді титану фотогенеровані носії заряду мають великий час життя ( $\sim 250$  нс) [21].

За проведення фотокаталітичних реакцій із застосуванням  $\text{TiO}_2$  встановлено [20–22], що ключовим параметром активності є фазовий склад. Найбільшу каталітичну активність має модифікація анатазу або контрольована суміш кристалічних фаз  $\text{TiO}_2$ , наприклад, Degussa P25 (75:25 анатаз:рутил) [22, 23]. Виділяють також й інші параметри, що впливають на каталітичну активність: розмір частинок, ступінь кристалічності і наявність розвиненої питомої поверхні.

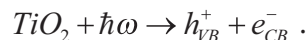
Для рідкофазних каталітичних процесів оптимальний розмір частинок міститься в діапазоні від 15 до 110 нм. Найбільшу фотокаталітичну активність у процесі окиснення мурашиної кислоти виявляють дрібні частинки розміром 15 нм, а за фотокаталітичного окиснення фенолу – 25–40 нм. Проте в тому ж процесі фотоокиснення фенолу під час одержання діоксиду титану реакцією  $\text{TiOCl}_2$  і перекису водню максимальну швидкість окиснення спостерігали на частинках  $\text{TiO}_2$  розміром 60–110 нм [16].

Відомо [16], що наявність розвиненої питомої поверхні і висока кристалічність – це взаємовиключні чинники, які визначають фотокаталітичну активність матеріалу. Кристалічна модифікація діоксиду титану порівняно з аморфним  $TiO_2$  має значно менше дефектів, що знижує ймовірність процесів рекомбінації та сприяє безперешкодному переміщенню фотогенерованих носіїв заряду в об'ємі напівпровідника. Окисно-відновні реакції відбуваються на поверхні наночастинок, тому однією з основних характеристик активного каталізатора є розвинена питома поверхня. Водночас це означає наявність великої кількості дефектів у структурі, низький ступінь кристалічності. Отже, для забезпечення високої фотокаталітичної активності важливо дотримуватися балансу між зазначеними чинниками [24–27].

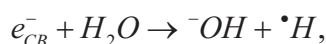
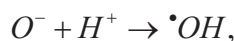
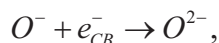
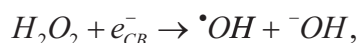
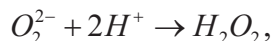
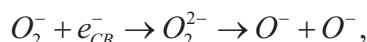
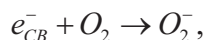
Висока популярність застосування діоксиду титану в різних галузях промисловості пояснюється не тільки фізичними параметрами, а й доступністю, простотою синтезу, нетоксичністю [28]. Уперше діоксид титану використали S. Frank і A. Bard для очищення стічних вод від ціаніду в 1977 році [29]. У результаті дослідження було запропоновано використовувати  $TiO_2$  для очищення довкілля від токсичних домішок з використанням енергії сонячного світла. Було доведено антибактеріальну та противірусну активність  $TiO_2$ , що знайшло застосування в медицині [30].

$TiO_2$  порівняно з іншими напівпровідниковими фотокаталізаторами ( $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $CdS$ ,  $WO_3$ ,  $MoS_2$ ,  $Fe_2O_3$  і ін.) є ефективнішим і стабільнішим із плином часу. Енергія, необхідна для перебігу фотокаталітичних реакцій в  $TiO_2$ , має дорівнювати чи пере-

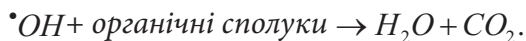
вищувати ширину його забороненої зони. В анатазі ширина забороненої зони становить близько 3,2 eВ, тому довжина хвилі світла повинна бути менше 390 нм (УФ-ділянка спектра) (рис. 2). При цьому відбувається перехід електрона  $e^-$  з валентної зони в зону провідності і генерація дірки  $h^+$  у валентній зоні:



Ці носії заряду стають вільними і можуть або досягти поверхні частинки і потрапити в пастки типу  $Ti^{3+}$  і  $O^-$ , або рекомбінувати. Електрони й дірки, що досягають поверхні  $TiO_2$ , є надзвичайно реакційноздатними, і за наявності в навколишньому середовищі молекул кисню й води ініціюють реакції окиснення і відновлення [31]:



Схематично деякі з цих процесів зображено на рис. 2. Утворені радикали  $O^-$  і  $\bullet OH$ , власне, і є тими хімічно активними сполуками, завдяки яким працює фотокаталітичне очищення – за їхньої наявності органічні молекули-забруднювачі, а також віруси й бактерії окиснюються до нейтральних молекул води і вуглекислого газу:



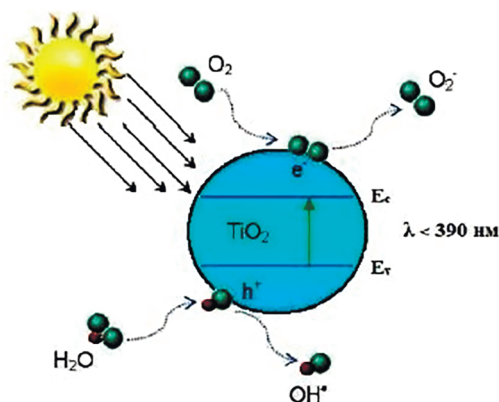


Рис. 2. Схема фотокаталізу на частинці  $\text{TiO}_2$ [31]

Ефективність фотокаталізу характеризується квантовим виходом реакції – відношенням кількості молекул утвореного продукту до кількості поглинених квантів випромінювання:

$$\Phi = \eta_i \eta_r,$$

де  $\eta_i$  – кількість носіїв заряду, що дісталися поверхні, а  $\eta_r$  – кількість носіїв заряду. За розмірів частинок діоксиду титану менше 2,5 нм всі носії заряду досягають поверхні. Однак у разі високої швидкості поверхневої рекомбінації  $V_{sr}$  порівняно зі швидкістю корисної реакції  $V_r$  квантовий вихід реакції може значно знизитися:

$$\eta_r = \frac{V_r}{V_{sr} + V_r}.$$

Таким чином, із процесами фотокаталізу значною мірою конкурують процеси об'ємної та поверхневої рекомбінації, за яких фотоіндуковані електрони і дірки поглинають енергію світла, але не виконують ніякої корисної роботи. Для зниження швидкості рекомбінації найбільш ефективним є просторове розділення носіїв заряду.

Однак не тільки електронна структура  $\text{TiO}_2$  впливає на його фотокаталітичну

активність. Як уже зазначалося, не менш визначальними для процесів фотокаталізу є й такі властивості зразка, як розмір частинок, поруватість, концентрація ОН-груп, поверхневий заряд, інтенсивність абсорбції і десорбції [32]. Оскільки реакції окиснення органічних забруднювачів завжди відбуваються на поверхні  $\text{TiO}_2$ , є очевидним, що при виборі морфології зразків пріоритет необхідно віддавати структурам із великою питомою поверхнею – наприклад, наночастинкам. Велика площа поверхні у таких зразків забезпечує бажану високу концентрацію поверхнево-активних центрів на одиницю маси  $\text{TiO}_2$ . Однак при зменшенні розміру частинок необхідно враховувати неминуче зростання швидкості рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду, що може знівелювати позитивний вплив збільшення поверхні і в кінцевому підсумку уповільнити фотокаталіз. Концентрація поверхневих гідроксильних груп є важливим чинником фотокаталітичної активності  $\text{TiO}_2$ , оскільки впливає не тільки на утворення  $\cdot\text{OH}$ -радикалів унаслідок захоплення фотозбуджених електронів, а й на адсорбцію органічних молекул-забруднювачів [28].

Одним з основних обмежень практичного використання  $\text{TiO}_2$  як фотокаталізатора, поряд із високою швидкістю рекомбінації фотоіндукованих зарядів, є необхідність використання УФ-випромінювання внаслідок великої ширини забороненої зони  $\text{TiO}_2$ . Сонячне світло виявляється непридатним для ефективною генерації вільних носіїв заряду, оскільки частка ультрафіолетових променів у його спектрі вкрай мала (~5% від кількості квантів).

Циклодекстрини (ЦД) – це природні циклічні олігосахариди, що складаються із

D-глюкопіранозних фрагментів, з'єднаних  $\alpha$ -(1, 4)-глікозидними зв'язками (рис. 3 а, б).

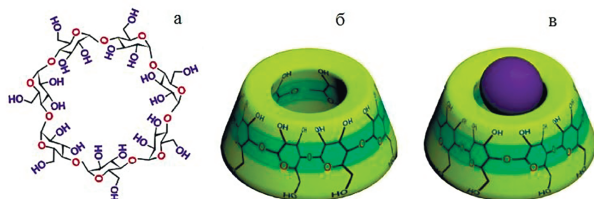


Рис. 3. Схема будови циклодекстрину:  
а) структурна формула циклодекстрину;  
б) форма зрізаного конуса;  
в) комплекси включення

Найбільш поширеними є  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ -ЦД, які містять відповідно шість, сім і вісім глюкопіранозних одиниць [33, 34]. Циклодекстрини, що містять менше 6 залишків глюкопіранози, не існують через стехіометричні причини.

Молекула ЦД має форму тора, що нагадує зрізаний конус. Ця форма стабілізована водневими зв'язками між ОН-групами і глікозидними угрупованнями. Всі ОН-групи в ЦД містяться на зовнішній поверхні молекули. Тому внутрішня поверхня ЦД є гідрофобною та здатною утворювати у водних розчинах комплекси включення з іншими молекулами органічної та неорганічної природи. У таких системах кільце ЦД є «молекулою-господарем», а включена речовина називається «гостем» (рис. 3 в) [34–38].

Циклодекстрини здатні до регенерації з відпрацьованих систем і до біодеструкції без утворення токсичних відходів, тому його широко застосовують у різних сферах нашого життя – найчастіше в харчовій промисловості, парфумерії, косметиці, фармацевтиці, медицині й технологіях очищення та знезараження навколишнього середо-

вища [39–42]. Крім цього, циклодекстрини можна застосовувати при обробленні тканин, в окремих областях аналітичної хімії, хроматографії, каталізу, нанотехнологій та в інших сферах [36, 43].

Унікальна здатність до селективного поглинання ЦД забруднювальних речовин полягає переважно у формуванні комплексів включення «господар – гість» між молекулами-мішенями відповідного розміру та порожнинами ЦД [44].

Молекули ЦД можуть уловлювати деякі органічні сполуки краще, ніж активоване вугілля, яке використовують для очищення стічних вод. До того ж головним недоліком активованого вугілля є повільне поглинання і втрата сорбційної здатності за великих об'ємів органічних забруднювачів (що, загалом, є характерним для всіх адсорбентів). ЦД як сорбент добре діє у вигляді тонкого покриття на носіях, особливо на пористих поверхнях, він може видаляти з води до 90% забруднень (стероїдних гормонів, хімікатів, бісфенолу А й мийних засобів). З урахуванням цієї здатності створено фільтри для очищення води на основі пористих  $\beta$ -ЦД-вмісних полімерів, отриманих шляхом нуклеофільного ароматичного заміщення гідроксильних груп  $\beta$ -ЦД тетрафтортерефталонітрилом. Маючи дуже розвинену питому поверхню і здатність до комплексоутворення, він ефективно зв'язує забруднювачі (упродовж 10 секунд відфільтровує з розчину 95% бісфенолу А) [45]. Автори праць [46–51] дослідили вплив циклодекстрину на фотодеградацію біс (4-гідроксифеніл)етану та 1,1-біс (4-гідроксифеніл)циклогексану з використанням  $\text{TiO}_2$ . Запропоновано модель взаємодії бісфенол- $\beta$ -циклодекстрин- $\text{TiO}_2$ , де органічна

сполука спочатку вступає у взаємодію типу «господар – гість» з  $\beta$ -циклодекстрином, а потім адсорбується на поверхні  $\text{TiO}_2$ . Тобто  $\beta$ -циклодекстрин є допоміжною речовиною для органічних сполук при адсорбції  $\text{TiO}_2$  [52].

У працях [36, 51] авторами досліджено полімер, отриманий шляхом зшивання ЦД із полікарбоновою кислотою, для очищення стічних вод, що містили метали, поліциклическі ароматичні вуглеводні і алкілфеноли з концентрацією до кількох міліграмів на літр. Матеріал показав високу адсорбційну здатність: видалено понад 99%  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$ , від 65 до 82% ароматичних вуглеводнів, а також від 69 до 90% алкілфенолів.

Наноккомпозит на основі  $\beta$ -ЦД-гліцин- $\text{TiO}_2$  продемонстрував задовільні адсорбційні характеристики для видалення іонів  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$  із водних розчинів за таких умов: рН 7, тривалість контакту 1 год., наважка адсорбенту 0,01 г, початкова концентрація іонів металу 20 мг  $\text{л}^{-1}$ , температура 25 °С. Для опису адсорбційних характеристик використовували модель Ленгмюра, що найкраще відповідала експериментальним даним. За результатами обчислень максимальна адсорбційна ємність становила 147,1, 158,7 і 200,0 мг  $\text{г}^{-1}$  для іонів  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$  відповідно [52].

У роботах [53–55] показано високу селективність біорозкладного, біосумісного, нетоксичного адсорбенту на основі ЦД до іонів  $\text{Pb}^{2+}$  у присутності іонів інших металів. При цьому він може бути легко регенований розчинами  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  або етилендіамінтетраоцтової кислоти і повторно використаний упродовж принаймні п'ятьох циклів без значної втрати адсорбційної здатності. Автори роботи [49] зазначають,

що після опромінення 250 Вт галоїдною лампою 1,1-біс(4-гідроксифеніл) циклогексану упродовж 12 год ефективність фотодеградації в присутності  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -ЦД й  $\text{TiO}_2$  сягає 49, 90 й 86% відповідно, а за відсутності циклодекстрину фотодеградація становила лише 20%.

$\beta$ -ЦД, адсорбований на поверхні фотокаталізатора, виконує важливу функцію: він утворює комплекс включення з барвником і забезпечує безпосередню близькість до фотокаталізатора, а також запобігає утворенню агрегатів барвника.  $\beta$ -ЦД також посилює фотокаталітичну активність фотокаталізатора [56–58].

У праці [59] наведено результати модифікації  $\text{TiO}_2$  циклодекстрином для посилення селективної деградації бісфенолу-А та родаміну Б при опроміненні видимим світлом. Автори встановили зв'язок реакційної здатності гібридних матеріалів  $\text{TiO}_2/\beta$ -ЦД, синтезованих методом фізичної та фотоіндукованої адсорбції (за опромінення лампою 254 нм), із питомою площею поверхні частинок і простежили перебіг фотокаталітичного розкладання бісфенолу-А та родаміну Б. Було виявлено посилення деградації обох полютантів для зразка одержаного при УФ-опроміненні і тільки для родаміну при використанні  $\text{TiO}_2$  з фізично адсорбованим циклодекстрином. Зроблено висновок про вплив методу синтезу і площі поверхні  $\text{TiO}_2$ , модифікованого ЦД.

Автори робіт [60, 61] провели дослідження процесу фотодеградації метилоранжу в присутності  $\text{TiO}_2$  та  $\beta$ -ЦД і його похідних. Встановлено, що значно підвищують інтенсивність цього процесу акрилати та малеїнати  $\beta$ -ЦД (майже в 1,5–2,0 рази). Досліджено фактори, що впливають на пе-

ребіг процесу фотодеструкції барвника, а саме: рН-середовища, концентрація та поверхнево-активні властивості  $\beta$ -ЦД та його похідних. Отримані результати свідчать, що для ефективної фотодеструкції метилоранжу оптимальні значення рН середовища повинні знаходитися в інтервалі від 3 до 5. Встановлено пряму залежність між окремими параметрами поверхнево-активних характеристик  $\beta$ -ЦД та його похідних.

У працях [62, 63] вивчали посилення фотодеградації бісфенолу-А у водному розчині у присутності  $\beta$ -циклодекстрину під УФ-лампю потужністю 30 Вт. Показано, що швидкість процесу залежала від величини рН і концентрації  $\beta$ -ЦД й бісфенолу-А. Посилення фотодеградації бісфенолу-А автори пояснюють передусім зниженням енергії зв'язку між деякими атомами молекули бісфенолу-А внаслідок взаємодії з  $\beta$ -ЦД. Також було досліджено фотокаталітичну деградацію бісфенолу-Ф з  $\beta$ -ЦД у водній дисперсії  $\text{TiO}_2$  під галоїдною лампою потужністю 250 Вт ( $\lambda \geq 365$  нм). Швидкість фотодеградації бісфенолу-Ф у водних розчинах, що містять  $\beta$ -ЦД і  $\text{TiO}_2$ , була вищою, ніж при  $\text{TiO}_2$ . Це пов'язано з посиленням адсорбції бісфенолу-Ф на поверхні  $\text{TiO}_2$  і включенням бісфенолу-Ф до порожнини  $\beta$ -ЦД.

Роль  $\beta$ -ЦД у посиленні фотокаталітичного окиснення азобарвників за допомогою  $\text{TiO}_2$  і у відновленні  $\text{Cr}^{4+}$  у водних розчинах досліджено в праці [64]. Швидкість фотодекolorизації азобарвників збільшувалася у сім разів у розчинах, що містили  $0,8 \text{ г л}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  і  $4 \cdot 10^{-4} \text{ мг л}^{-1}$   $\beta$ -ЦД. Автори запропонували механізм цього процесу.

Вплив ЦД на фотодеградацію фосфорорганічних пестицидів у гуміновій воді досліджували в праці [58]. Автори вияви-

ли значне збільшення константи швидкості фотодеградації і пояснили його ефектом включення в циклодекстрин реакційноздатних радикалів, генерованих фотосенсибілізатором гуміну.

Автори праці [65] порівняли фотокаталітичну деградацію барвника кислотного оранжевого під дією  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiO}_2/\beta$ -ЦД. Здійснено фотокаталітичне видалення барвника за допомогою  $\text{TiO}_2/\beta$ -ЦД при видимому світлі та під різними джерелами випромінювання.  $\text{TiO}_2/\beta$ -ЦД показав найвищі фотокаталітичні властивості за всіх видів опромінення. Підтверджено, що час життя збуджених станів нереакційноздатних барвників подовжується при включенні їх у порожнину циклодекстрину і полегшується перенесення електронів із барвника в зону провідності  $\text{TiO}_2$ , що підсилює деградацію забруднювальної речовини.

У роботі [57] було встановлено ефективну і повну деградацію барвника нільського червоного при використанні  $\text{TiO}_2/\beta$ -циклодекстринових колоїдів у водному розчині за опромінення видимим світлом. Вивчено вплив концентрації каталізатора й барвника на швидкість процесу. Встановлено, що фотокаталітична ефективність  $\text{TiO}_2/\beta$ -ЦД була у 1,8 раза більшою, ніж для немодифікованого  $\text{TiO}_2$ .

Автори праці [66] вивчили фотокаталітичну активність  $\text{TiO}_2$  із додаванням  $\beta$ -ЦД для знебарвлення барвника фіолетового основного під впливом УФ-випромінювання. Досліджено вплив різних технологічних параметрів, таких як початковий вміст барвника, тривалість освітлення, рН і концентрація каталізатора на ефективність фотокаталітичного знебарвлення. Факт комплексоутворення було підтверджено

даними УФ- і ІЧ-Фур'є-спектроскопії. Взаємодію  $\text{TiO}_2$  і  $\beta$ -ЦД характеризували методами сканувальної електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу й спектроскопії дифузного відбиття в УФ-ділянці. У праці [67] було оцінено ефективність фотодеколоноризації барвника фіолетового кислотного під впливом ультрафіолетового випромінювання при використанні  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiO}_2/\beta$ -ЦД. Досліджено також вплив концентрації барвника, рН і кількості каталізатора на ефективність фотознебарвлення. Виявлено, що ефективність фотодеколоноризації подвоюється при використанні  $\text{TiO}_2/\beta$ -ЦД порівняно з немодифікованим  $\text{TiO}_2$ . Запропоновано механізм фотодеколоноризації барвника фіолетового кислотного під впливом ультрафіолетового випромінювання. Такі ж результати автори отримали при вивченні фотокаталітичного знебарвлення Родаміну Б при використанні  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiO}_2/\beta$ -ЦД під впливом сонячного світла.

У праці [68] було зроблено спробу підвищити фотокаталітичну активність  $\text{CeO}_2$  для фотодеколоноризації метиленового синього у водних розчинах за допомогою  $\beta$ -ЦД під дією видимого світла. Було досліджено вплив основних параметрів, таких як початковий вміст барвника, рН і концентрація  $\text{CeO}_2$ , а також тривалість опромінення на ступінь знебарвлення. рН розчину відіграла важливу роль для фотокаталітичної активності  $\text{CeO}_2$ . Максимальну швидкість фотодеколоноризації досягали при рН 11.

У роботах [69, 70] досліджено підвищення фотокаталітичної активності композитів  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ , модифікованих  $\beta$ -ЦД, у процесі фотодеколоноризації Родаміну Б у вод-

ному розчині при опроміненні видимим світлом. Оптичні властивості  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  і композитів  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\beta$ -ЦД було охарактеризовано за допомогою УФ-спектроскопії. Вивчено вплив різних робочих параметрів, таких як концентрація барвника Родаміну Б, кількість каталізатора, тривалість опромінення, початковий рівень рН і співвідношення  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ . Максимальне видалення спостерігали при рН 12. Зроблено порівняння фотокаталітичної ефективності  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\beta$ -ЦД із  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  і  $\text{TiO}_2$ .

У праці [71] було досліджено структуру й адсорбційні властивості системи гліцин/ $\beta$ -ЦД/вуглецеві нанотрубки для видалення метиленового синього, кислотного синього 113, метилоранжу і дисперсного червоного 1 при рН 8. Показано, що повного очищення стічної води (об'єм проби 100 мл, наважки каталізатора 0,1 г) досягали за кімнатної температури при тривалості контакту 10 хв.

Каталітичну активність  $\text{TiO}_2$ /графен оксид/гемін оцінювали шляхом деградації Родаміну Б під впливом ультрафіолетового опромінювання та за присутності перекису водню. Потрійний композит проявляє чудову активність у широкому діапазоні рН від 3 до 11, а також стабільну каталітичну активність упродовж п'ятих циклів очищення [72].

Загалом на ефективність адсорбції забруднювальних речовин впливають такі чинники:

1. Ключовим чинником є рН, від якого залежить швидкість і якість процесу. Чимало досліджень показали, що оптимальні значення рН лежать у межах від 2,5 до 5 [73].

2. Початкова концентрація забруднювальних речовин [74, 75].

3. Дозування адсорбентів [73, 76, 77].

4. Тривалість контакту: залежить від типу адсорбенту і забруднювальних речовин. У більшості досліджених випадків повідомляється, що зі збільшенням тривалості контакту відсоток адсорбції також збільшується до досягнення рівноваги [78]. Наприклад, для  $Pb^{2+}$  рівноваги досягають через 60, 50 і 20 хвилин за початкової концентрації 30, 20 і 10 ppm відповідно [73].

5. Наявність конкурентних іонів: виявлено, що на ємність адсорбенту впливає присутність сторонніх іонів (напр.,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  та ін.) у розчині забруднювальної речовини [78, 79].

6. Температура: загалом спостерігається ендотермічний процес через підвищення температури з підвищенням адсорбційної здатності [78]. Наприклад, поглинання  $Pb^{2+}$  є ендотермічним процесом через швидку дифузію іонів металів через розчин, що виникає за високої температури, до зниження в'язкості розчину [73].

7. Тип опромінення. Наприклад, для посилення ефективності гетерокаталізу застосовують УФ-лампи з довжиною хвилі від 200 до 320 нм [80].

**ВИСНОВКИ.** Попри великий обсяг проведених досліджень зацікавленість до діоксиду титану продовжує зростати. Це пов'язано з необхідністю пошуку нових доступних функціональних матеріалів для очищення стічних вод. Тому зазначений напрям сучасної хімії активно розвивається і має величезні перспективи.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ ДЛЯ УСИЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА В ПРОЦЕССАХ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

*Ю. В. Бардадим, С. М. Кобилінський,  
Л. В. Кобрина, С. В. Рябов*

*Институт химии высокомолекулярных  
соединений НАН Украины, Харьковское шоссе,  
48, Киев, 02160, Украина*

*\*e-mail: yuliia.bardadym@gmail.com*

Фотокаталитическое окисление является достаточно молодым направлением, но одновременно одним из самых перспективных, безопасных и эффективных методов удаления органических загрязнителей (в частности, красителей и микробных патогенов) из водной среды. В обзоре проанализированы общие сведения о диоксиде титана, циклодекстрине и его производных. Приведены результаты последних исследований в области практического применения диоксида титана и циклодекстринов для очистки сточных вод от органических загрязнителей различной природы методами гетерогенного фотокаталіза, подробно рассмотрен принцип его работы как фотокаталізатора. Ведь благодаря своим полупроводниковым свойствам, нетоксичности, химической стабильности, высокой фотокаталитической активности он представляет интерес как для научного поиска, так и практического применения.

**Ключевые слова:** циклодекстрин, диоксид титана, фотодеградация, фотокаталіз, органические загрязнители.

## THE USE OF CYCLODEXTRINS TO INCREASE THE EFFICIENCY OF TITANIUM DIOXIDE IN THE HETEROGENEOUS CATALYSIS

*Yu. V. Bardadym, S. M. Kobylinskyi,  
L. V. Kobrina, S. V. Riabov*

*Institute of Macromolecular Chemistry at  
the National Academy of Sciences of Ukraine,  
48, Kharkivske Shosse, Kyiv-160, Ukraine,  
02160*

*\*e-mail: yuliia.bardadym@gmail.com*

Photocatalytic oxidation is a very young direction, but in the same time it is one of the most promising, safe and effective methods of removing organic pollutants (in particular dyes and microbial pathogens) from the aquatic environment. General information on titanium dioxide, cyclodextrin and its derivatives is presented in this literature review. The results of recent studies regarding the practical application of titanium dioxide and cyclodextrins for the treatment of wastewaters and purification them from organic pollutants of various nature by the methods of heterogeneous photocatalysis are given, the principles of their work as a photocatalytic system are discussed in detail. These compounds are of interest in terms of both scientific search and practical application due to their semiconductor properties, non-toxicity, chemical stability, high photocatalytic activity.

**Key words:** cyclodextrin, titanium dioxide, photodegradation, photocatalysis, organic pollutants.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Khin M. M., Nair A. S., Babu V. J., Murugan R., Ramakrishna S.* A review on nanomaterials for environmental remediation // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – **5**. – P. 819–875. <https://doi.org/10.1039/C2EE21818F>
2. *Wang W., Tad M. O., Shao Z.* Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment // *Chem. Soc. Rev.*, – 2015. – **44**. – P. 5371–5548. <https://doi.org/10.1039/C5CS00113G>
3. *Ameta R., Benjamin S., Ameta A., Ameta S.* Photocatalytic degradation of organic pollutants: a review // *Mater. Sci. Forum.* – 2012. – **734**. – P. 247–272. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.734.247>
4. *Wang J., Wang S.* Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review // *J. Environ. Manag.* – 2016. – **182**. – P. 620–640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>
5. *Ibrahim R. K., Hayyan M., AlSaadi M. A., Hayyan A., Ibrahim S.* Environmental application of nanotechnology: air, soil, and water // *Environ. Sci. Pollut. R.* – 2016. – **23**. – P. 13754–13788. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6457-z>
6. *Brillas E., Martinez-Huitle C. A.* Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review // *Appl. Catal. B Environ.* – 2015. – **166–167**. – P. 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>
7. *Forgacs E., Cserha' ti T., Oros G.* Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review // *Environ. Int.* – 2004. – **30**. – P. 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
8. *Hao O. J., Kim H., Chiang P.* Decolorization of wastewater // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2000. – **30**. – P. 449–505. <https://doi.org/10.1080/10643380091184237>

9. Reddy P. A. K., Reddy P. V. L., Kwon E., Kim K., Akter T., Kalagara S. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media // *Environ. Int.* – 2016. – **91**. – P. 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.012>.
10. Serpone N., Emeline A. V. Semiconductor photocatalysis — past, present, and future outlook // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – **3**. – P. 673–677. <https://doi.org/10.1021/jz300071j>
11. Li Y., Chen F., He R., Wang Y., Tang N. Semiconductor Photocatalysis for Water Purification // *Nanos. Mater. in Water Purif.* – 2019. – **24**. – P. 689–705. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00030-6>
12. Hobbs C. E. Recent Advances in Bio-Based Flame Retardant Additives for Synthetic Polymeric Materials // *Polymers.* – 2019. – **11**, № 2. – P. 224. <https://doi.org/10.3390/polym11020224>
13. Azeez F., Al-Hetlani E., Arafa M., Abdelmonem Y., Nazeer A. A., Amin M. O., Madkour M. The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles // *Scientific Reports.* – 2018. – **8**, № 7104. – P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25673-5>
14. Marks R., Yang T., Westerhoff P., Doudrick K. Comparative analysis of the photocatalytic reduction of drinking water oxoanions using titanium dioxide // *Water Res.* – 2016. – **104**. – P. 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.052>
15. Zhang D., Lee C., Javed H., Yu P., Kim J.-H., Alvarez P. J. Easily-recoverable, micron-sized TiO<sub>2</sub> hierarchical spheres decorated with cyclodextrin for enhanced photocatalytic degradation of organic micropollutants // *Environ. Science & Tech.* – 2018. – **52**, № 21. – P.12402–12411. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04301>
16. Tsang C. H. A., Li K., Zeng Y., Zhao W., Zhang T., Zhan Y., Xie R., Leung D. Y.C., Huang H. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast // *Environ. Internat.* – 2019. – **125**. – P. 200–228. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.015>
17. Khalid N.R., Majid A., Tahir M. B., Niaz N. A., Khalid S. Carbonaceous-TiO<sub>2</sub> nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants // *Ceram. Internat.* – 2017. – **43**, № 17. – P. 14552–14571. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.143>
18. Zangeneh H., Zinatizadeh A. A. L., Habibi M., Akia M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – **26**. – P. 1–36.
19. Chen X., Liu D., Wu Z., Cravotto G., Wu Z., Ye B. C. Microwave-assisted rapid synthesis of Ag-β-cyclodextrin/TiO<sub>2</sub> /AC with exposed {001} facets for highly efficient naphthalene degradation under visible light // *Catalysis Commun.* – 2018. – **10**. – P. 496–100. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.026>
20. Васильева К. Л. Изучение фазовых превращений в поверхностном слое диоксида титана // *Журнал прикладной химии.* – 2018. – **82**, № 5. – P. 731–736.
21. Hu X. Design, fabrication and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications // *Langmur.* – 2006. – **26**. – P. 3031–3039. <https://doi.org/10.1021/la902142b>
22. Ahmed A. Y., Kandiel T. A., Oekermann T. Photocatalytic activities of different well-defined crystal TiO<sub>2</sub> surfaces: anatase versus rutile // *Journal of Phys. Chem. Lett.* – 2011. – **2**. – P. 2461–2465. <https://doi.org/10.1021/jz201156b>
23. Hurum, D. C.; Agrios, A. G.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer M. C. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO<sub>2</sub> using EPR // *J. Phys. Chem. B*, 2003. – **107**. – P. 4545–4549. <https://doi.org/10.1021/jp027393a>
24. Alonso-Tellez A., Robert D., Keller V., Keller N. H<sub>2</sub>S photocatalytic oxidation over WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

- Hombikat UV100 // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2014. – **21**. – P. 3503–3514. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2329-y>
25. *Ahmed S. N., Haider W.* Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment // Nanotechnology. – 2018. – **29**, № 34. – P. 1–30. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>
  26. *Zhang S., Lu X* Treatment of wastewater containing Reactive Brilliant Blue KN-R using TiO<sub>2</sub>/BC composite as heterogeneous photocatalyst and adsorbent // Chemosphere. – 2018. – **206**. – P. 777–783. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.073>
  27. *Yang D.* Material for a Sustainable Environment // IntechOpen. – 2018. – **3**. – P. 504. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70290>
  28. *Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D. W.* Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials // Chem. Rev. – 2014. – **114**. – P. 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
  29. *Frank S. N., Bard A. J.* Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders // J. Phys. Chem. – 1977. – **81**, № 15. – P. 1484–1488. <https://doi.org/10.1021/j150376a023>
  30. *Liu L., Chen X.* Titanium dioxide nanomaterials: self-structural modifications // Chem. Rev. – 2014. – **114**. – P. 9890–9918. <https://doi.org/10.1021/cr400624r>
  31. *Verbruggen S. W.* TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: from morphological design to plasmonic enhancement // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. – 2015. – **24**. – P. 64–82. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.07.001>
  32. *Khan M. M., Ansari S. A., Pradhan D., Ansari M. O., Han D. H., Lee J., Cho M. H.* Band gap engineered TiO<sub>2</sub> nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies // J. Mater. Chem. A. – 2014. – **2**. – P. 637–644. <https://doi.org/10.1039/C3TA14052K>
  33. *Radu C., Parteni O., Ochiuz L.* Application of cyclodextrins in medical textiles // Journal of Controlled Release. – 2016. – **224**. – P. 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2015.12.046>
  34. *Zhao F., Repo E., Yin D., Meng Y., Jafari S., Sillanpää M.* EDTA-cross-Linked β-cyclodextrin: An environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes // Environmental Science and Technology. – 2015. – **49**. – P. 10570–10580. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02227>
  35. *Mura P.* Analytical techniques for characterization of cyclodextrin complexes in aqueous solution // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2014. – **101**. – P. 238–250. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.02.022>
  36. *Sherje A. P., Dravyakar B. R., Kadam D., Jadhav M.* Cyclodextrin-based nanosponges // Carbohydrate Polymers. – 2017. – **173**. – P. 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.086>
  37. *Yan J., Zhu Y., Qiu F., Zhao H., Yang D., Wang J., Wen W.* Kinetic, isotherm and thermodynamic studies for removal of methyl orange using a novel β-cyclodextrin functionalized graphene oxide-isophorone diisocyanate composites // Chem. Eng. Res. Des. – 2016. – **106**. – P. 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.030>
  38. Опанасенко О. А., Рябов С. В., Сінельников С. І. Синтез і властивості зшитих В-циклодекстринвмісних кополімерів та їхня роль у фотокаталітичних процесах // Укр. хім. журн. – 2014. – **80**, № 5. – P. 58–63.
  39. *Kurkov S. V., Loftsson T.* Cyclodextrins. // Int. J. Pharm. – 2013. – **453**. – P. 167–180. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.06.055>
  40. *Alongi J., Poskovic M., Visakh P. M., Frache A., Malucelli G.* Cyclodextrin nanosponges as novel green flame retardants for PP, LLDPE and PA6 // Carbohydrate Polymers. – 2012. – **88**. –

- P. 1387–1394. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.038>
41. *Cina V., Russo M., Lazzara G., Martino C. D., Meo L. P.* Pre- and post-modification of mixed cyclodextrin-calixarene co-polymers: A route towards tenability // *Carbohydrate Polymer*. – 2017. – **10**. – P. 1393–1403. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.018>
42. *Daga M., Ullio C., Argenziano M., Dianzani C., Cavalli R., Trotta F.* GSH-targeted nanosponges increase doxorubicin-induced toxicity in vitro and in vivo in cancer cells with high antioxidant defences // *Free Radical Biology and Medicine*. – 2016. – **97**. – P. 24–37. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2016.05.009>
43. *Sikder T., Rahman M., Hosokawa J. T., Kurasaki M., Saito T.* Remediation of water pollution with native cyclodextrins and modified cyclodextrins // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – **355**. – P. 920–941. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.218>
44. *Chen B., Chen S., Zhao H., Liu Y., Long F., Pan X.* A versatile  $\beta$ -cyclodextrin and polyethyleneimine bi-functionalized magnetic nanoadsorbent for simultaneous capture of methyl orange and Pb(II) from complex wastewater // *Chemosphere*. – 2018. – **216**. – P. 605–616. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.157>
45. *Alsbaiee A., Smith B. J., Xiao L., Ling Y., Helbling D. E., Dichtel W. R.* Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous  $\beta$ -cyclodextrin polymer // *Nature*. – 2016. – **529**. – P. 190–194. <https://doi.org/10.1038/nature16185>
46. *Guanghui W., Qi P., Xue X.* Photodegradation of bisphenol Z by UV irradiation in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin // *J. Science Direct*. – 2007. – **67**. – P. 762–769. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.041>
47. *Wang N., Zhou L., Guo J., Ye Q., Lin J. M., Yuan J.* Adsorption of environmental pollutants using magnetic hybrid nanoparticles modified with  $\beta$ -cyclodextrin // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – **305**. – P. 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2014.03.054>
48. *Lu F., Astruc D.* Nanomaterials for removal of toxic elements from water // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2018. – **356**. – P. 147–164. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.003>
49. *Wang G., Wu F., Zhang X.* Enhanced  $\text{TiO}_2$  photocatalytic degradation of bisphenol E by  $\beta$ -cyclodextrin in suspended solutions // *J. of Hazardous Materials*. – 2006. – **133**. – P. 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.058>
50. *Рябов С. В., Бойко В. В., Кобріна Л. В.* Циклодекстринвмісні полімери: синтез і використання. // *Полімерний журнал*. – 2018. – **40**, № 3. – P. 141–154.
51. *Euvrard E., Morin-Crini N., Druart C., Bugnet J., Martel B., Cosentino C.* Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – **12**. – P. 1826–1838. <https://doi.org/10.3762/bjoc.12.172>
52. *Mousavi S. H., Mohammadi A.* A cyclodextrin/glycine-functionalized  $\text{TiO}_2$  nanoadsorbent: Synthesis, characterization and application for the removal of organic pollutants from water and real textile wastewater // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2018. – **114**. – P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.12.004>
53. *Fallah Z., Isfahani H. N., Tajbakhsh M.* Cyclodextrin-triazole-titanium Based Nanocomposite: Preparation, Characterization and Adsorption Behavior Investigation // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2019. – **124**. – P. 251–265. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.02.016>
54. *Zhao R., Wang Y., Li X., Sun B., Jiang Z., Wang C.* Water insoluble sericin/ $\beta$ -cyclodextrin/PVA composite electrospun nanofibers as effective adsorbents towards methylene blue // *Colloids Surf., B: Biointerfaces*. – 2015. – **136**. – P. 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.09.038>

55. *Chen J. R., Qiu F. X., Xu W. Z. S., Cao S., Zhu, H. J.* Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>-based materials // *Appl. Catal., A: Gen.* – 2015. – **495**. – P. 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.013>
56. *Yang Z., Zhang X., Cui J.* Self-assembly of bioinspired catecholic cyclodextrin TiO<sub>2</sub> heterosupramolecule with high adsorption capacity and efficient visible light photoactivity // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2014. – **148-149**. – P. 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.002>
57. *Lu S., Sun N., Wang T.* Research on Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by a β-Cyclodextrin/Titanium Dioxide Composite // *Gen. Chem.* – 2017. – **3**. – P. 164–169. <https://doi.org/10.21127/yaoyigc20170007>
58. *Sangari N. U.* A brief Review on the Applications of Zn and TiO<sub>2</sub> in Photocatalysis and their Modification with β-Cyclodextrin // *Asian J. Research Chem.* – 2018. – **11**, № 3. – P. 681–691. <https://doi.org/10.5958/0974-4150.2018.00121.9>
59. *Zhang X., Li X., Deng N.* Enhanced and selective degradation of pollutants over cyclodextrin/TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 2012. – **51**. – P. 704–709. <https://doi.org/10.1021/ie201694v>
60. *Radchenko O., Sinelnikov S., Moskalenko O., Riabov S.* Nanocomposites based on titanium dioxide, modified by β-cyclodextrin containing copolymers // *J. Appl. Polym.* – 2018. – **135**. – P. 46–373. <https://doi.org/10.1002/app>
61. Опанасенко О. А., Рябов С. В., Сінельников С. І., Лаптій С. В. Синтез та властивості діоксиду титану, модифікованого β-циклодекстринвмісними полімерами // *Укр. хім. журн.* – 2015. – **81**, № 7. – P. 68–73.
62. *Wang G., Wu F., Zhang X., Luo M., Deng N.* Enhanced photodegradation of bisphenol A in the presence of β-cyclodextrin under UV light // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* – 2006. – **81**. – P. 805–811. <https://doi.org/10.1002/jctb.1513>
63. *Zhou Y., Gu X., Zhang R., Lu J.* Influences of various cyclodextrins on the photodegradation of phenol and bisphenol A under UV light // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – **54**, № 1. – P. 426–433. <https://doi.org/10.1021/ie503414k>
64. *Rajalakshmi S., Pitchaimuthu S., Kannan N., Velusamy P.* Enhanced photocatalytic activity of metal oxides/β-cyclodextrin nanocomposites for decoloration of Rhodamine B dye under solar light irradiation // *Applied Water Science.* – 2014. – **71**. – P. 115–127. <https://doi.org/10.1007/s1320101402235>
65. *Li J., Jia S., Sui G., Du L.* Preparation of a cerium/titanium composite with porous structure and enhanced visible light photocatalytic activity using β-cyclodextrin polymer microspheres as the template // *Chemical Papers.* – 2017. – **72**, № 2. – P. 369–379. <https://doi.org/10.1007/s1169601702865>
66. *Velusamy P., Pitchaimuthu S., Rajalakshmi S., Kannan N.* Modification of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by β-cyclodextrin in decoloration of ethyl violet dye // *Journal of Advanced Research.* – 2014. – **5**. – P. 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2012.10.001>
67. *Rajalakshmi S., Pitchaimuthu S., Kannan N., Velusamy P.* Photocatalytic effect of β-cyclodextrin on semiconductors for the removal of acid violet dye under UV light irradiation // *Desalination and Water Treatment.* – 2014. – **52**, № 16-18. – P. 3432–3444 <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.809024>
68. *Pitchaimuthu S., Velusamy P.* Enhanced photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub> using β-cyclodextrin on visible light assisted decoloration of methylene blue // *Water Science & Technology.* – 2014. – **69**, № 1. – P. 113–119. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.553>
69. *Velusamy P., Lakshmi G., Pitchaimuthu S., Rajalakshmi S.* Investigation of photocatalytic activity of (ZnO/TiO<sub>2</sub>) modified by β-cyclodextrin in photodecoloration of rhodamine

- B under visible light irradiation // *Journal of Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – **1**, № 1. – P. 1–5.
70. San Keskin N. O., Celebioglu A., Sarioglu O. F., Uyar T., Tekinay T. Encapsulation of living bacteria in electrospun cyclodextrin ultrathin fibers for bioremediation of heavy metals and reactive dye from wastewater // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2018. – **161**. – P. 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.10.047>
71. Mohammadi A., Veisi P. High adsorption performance of  $\beta$ -cyclodextrin-functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of organic dyes from water and industrial wastewater // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – **6**, № 4. – P. 4634–4643. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.002>
72. Munikrishnapa C., Kumar S. Shivakumara S., Mohan Rao G., Munichandraiah N. The  $\text{TiO}_2$ -graphene oxide-Hemin ternary hybrid composite material as an efficient heterogeneous catalyst for the degradation of organic contaminants // *J. of Science: Advanced Materials and Devices*. – 2019. – **4**, № 1. – P. 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.12.003>
73. Ihsanullah, Abbas A., Al-Amer A. M., Laoui T., Al-Marri M. J., Nasser M. S., Atieh M. A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbonnanotubes // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – **157**. – P. 141–161. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>
74. Mamba G., Mbianda X. Y., Govender P. P. Phosphorylated multiwalled carbon nanotube-cyclodextrin polymer: Synthesis, characterisation and potential application in water purification // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – **98**, № 1. – P. 470–476. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.034>
75. Zhu H., Chen D., Li N., Xu Q., Li H., He J., Lu J. Cyclodextrin-functionalized Ag/AgCl foam with enhanced photocatalytic performance for water purification // *J. of Colloid and Interface Science*. – 2018. – **531**, № 1. – P. 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.045>
76. Gupta V. K., Moradi O., Tyagi I., Agarwal S., Sadegh H., Shahryari-Ghoshekandi R., Garshasbi A. Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: Effect of the surface modification: A review // *Environmental Science and Technology*. – 2016. – **46**, № 2. – P. 93–118. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1061874>
77. Qui P., Wang S., Tian C., Lin Z. Adsorption of low-concentration mercury in water by 3D cyclodextrin/graphene composites: Synergistic effect and enhancement mechanism // *Environmental Pollution*. – 2019. – **252**. – P. 1133–1141. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.034>
78. Chibban M., Zerbet M., Carja G., Sinan F. Application of low-cost adsorbents for arsenic removal // *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. – 2012. – **4**, № 5. – P. 91–102. <https://doi.org/10.5897/JECE11.013>
79. Taka A. L., Pillay K., Mbianda X. Y. Nanosponge cyclodextrin polyurethanes and their modification with nanomaterials for the removal of pollutants from waste water: A review // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – **159**. – P. 94–107. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.027>
80. Ahmed S. N., Haider W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review // *Nanotechnology*. – 2018. – **29**, № 34. – p. 342001. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>

## REFERENCES

1. Khin M. M., Nair A. S., Babu V. J., Murugan R., Ramakrishna S. A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy Environ. Sci.* 2012. **5**: 819. <https://doi.org/10.1039/C2EE21818F>
2. Wang W., Tad M. O., Shao Z. Research progress of perovskite materials in photocatalysis-

- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. *Chem. Soc. Rev.* 2015. **44**: 5371. <https://doi.org/10.1039/C5CS00113G>
3. Ameta R., Benjamin S., Ameta A., Ameta S. Photocatalytic degradation of organic pollutants: a review. *Mater. Sci. Forum.* 2012. **734**: 247. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.734.247>
  4. Wang J., Wang S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. *J. Environ. Manag.* 2016. **182**: 620. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>
  5. Ibrahim R. K., Hayyan M., AlSaadi M. A., Hayyan A., Ibrahim S. Environmental application of nanotechnology: air, soil, and water. *Environ. Sci. Pollut. R.* 2016. **23**: 13754. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6457-z>
  6. Brillas E., Martinez-Huitle C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.* 2015. **166**: 603. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>
  7. Forgacs E., Cserha'ti T., Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 2004. **30**: 953. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
  8. Hao O. J., Kim H., Chiang P. Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2000. **30**: 449. <https://doi.org/10.1080/10643380091184237>
  9. Reddy P. A. K., Reddy P. V. L., Kwon E., Kim K., Akter T., Kalagara S. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. *Environ. Int.* 2016. **91**: 94. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.012>
  10. Serpone N., Emeline A. V. Semiconductor photocatalysis – past, present, and future outlook. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. **3**: 673. <https://doi.org/10.1021/jz300071j>
  11. Li Y., Chen F., He R., Wang Y., Tang N. Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. *Nanos. Mater. in Water Purif.* 2019. **24**: 689. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00030-6>
  12. Hobbs C. E. Recent Advances in Bio-Based Flame Retardant Additives for Synthetic Polymeric Materials. *Polymers.* 2019. **11**: 224. <https://doi.org/10.3390/polym11020224>
  13. Azeez F., Al-Hetlani E., Arafa M., Abdelmonem Y., Nazeer A. A., Amin M. O., Madkour M. The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. *Scientific Reports.* 2018. **8**: 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25673-5>
  14. Marks R., Yang T., Westerhoff P., Doudrick K. Comparative analysis of the photocatalytic reduction of drinking water oxoanions using titanium dioxide. *Water Res.* 2016. **104**: 11. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.052>
  15. Zhang D., Lee C., Javed H., Yu P., Kim J.-H., Alvarez P. J. Easily-recoverable, micron-sized TiO<sub>2</sub> hierarchical spheres decorated with cyclodextrin for enhanced photocatalytic degradation of organic micropollutants. *Environ. Science & Tech.* 2018. **52**: 12402. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04301>
  16. Tsang C. H. A., Li K., Zeng Y., Zhao W., Zhang T., Zhan Y., Xie R., Leung D. Y.C., Huang H. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast. *Environ. Internat.* 2019. **125**: 200. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.015>
  17. Khalid N.R., Majid A., Tahir M. B., Niaz N. A., Khalid S. Carbonaceous-TiO<sub>2</sub> nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants. *Ceram. Internat.* 2017. **43**: 14552. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.143>
  18. Zangeneh H., Zinatizadeh A. A. L., Habibi M., Akia M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. **26**: 1.

19. Chen X., Liu D., Wu Z., Cravotto G., Wu Z., Ye B. C. Microwave-assisted rapid synthesis of Ag- $\beta$ -cyclodextrin/TiO<sub>2</sub>/AC with exposed {001} facets for highly efficient naphthalene degradation under visible light. *Catalysis Commun.* 2018. **10**: 496. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.026>
20. Vasilyeva K. L. The study of phase transformations in the surface layer of titanium dioxide. *Journal of Applied Chemistry.* 2018. **82**: 731. [in Russian]
21. Hu X. Design, fabrication and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications. *Langmur.* 2006. **26**: 3031. <https://doi.org/10.1021/la902142b>
22. Ahmed A. Y., Kandiel T. A., Oekermann T. Photocatalytic activities of different well-defined crystal TiO<sub>2</sub> surfaces: anatase versus rutile. *Journal of Phys. Chem. Let.* 2011. **2**: 2461. <https://doi.org/10.1021/jz201156b>
23. Hurum, D. C.; Agrios, A. G.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer M. C. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO<sub>2</sub> using EPR. *J. Phys. Chem. B.* 2003. **107**: 4545. <https://doi.org/10.1021/jp0273934>
24. Alonso-Tellez A., Robert D., Keller V., Keller N. H<sub>2</sub>S photocatalytic oxidation over WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Hombikat UV100. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014. **21**: 3503. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2329-y>
25. Ahmed S. N., Haider W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment. *Nanotechnology.* 2018. **29**: 1. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>
26. Zhang S., Lu X Treatment of wastewater containing Reactive Brilliant Blue KN-R using TiO<sub>2</sub>/BC composite as heterogeneous photocatalyst and adsorbent. *Chemosphere.* 2018. **206**: 777. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.073>
27. Yang D. Material for a Sustainable Environment. *IntechOpen.* 2018. **3**: 504. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70290>
28. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D. W. Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem. Rev.* 2014. **114**: 9919. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
29. Frank S. N., Bard A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *J. Phys. Chem.* 1977. **81**: 1484. <https://doi.org/10.1021/j150376a023>
30. Liu L., Chen X. Titanium dioxide nanomaterials: self-structural modifications. *Chem. Rev.* 2014. **114**: 9890. <https://doi.org/10.1021/cr400624r>
31. Verbruggen S. W. TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: from morphological design to plasmonic enhancement. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2015. **24**: 64. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.07.001>
32. Khan M. M., Ansari S. A., Pradhan D., Ansari M. O., Han D. H., Lee J., Cho M. H. Band gap engineered TiO<sub>2</sub> nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *J. Mater. Chem. A.* 2014. **2**: 637. <https://doi.org/10.1039/C3TA14052K>
33. Radu C., Parteni O., Ochiuz L. Application of cyclodextrins in medical textiles. *Journal of Controlled Release.* 2016. **224**: 146. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2015.12.046>
34. Zhao F., Repo E., Yin D., Meng Y., Jafari S., Sillanpää M. EDTA-cross-Linked  $\beta$ -cyclodextrin: An environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes. *Environmental Science and Technology.* 2015. **49**: 10570. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02227>
35. Mura P. Analytical techniques for characterization of cyclodextrin complexes in aqueous solution. *Journal of Pharmaceutical and*

- Biomedical Analysis*. 2014. **101**: 238. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.02.022>
36. Sherje A. P., Dravyakar B. R., Kadam D., Jadhav M. Cyclodextrin-based nanosponges. *Carbohydrate Polymers*. 2017. **173**: 37. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.086>
  37. Yan J., Zhu Y., Qiu F., Zhao H., Yang D., Wang J., Wen W. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies for removal of methyl orange using a novel  $\beta$ -cyclodextrin functionalized graphene oxide-isophorone diisocyanate composites. *Chem. Eng. Res. Des.* 2016. **106**: 168. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.030>
  38. Opanasenko O. A., Ryabov S. V., Sinelnikov S. I. Synthesis and properties of crosslinked B-cyclodextrin-containing copolymers and their role in photocatalytic processes. *Ukr. Chem. Journ.* 2014. **80**: 58.
  39. Kurkov S. V., Loftsson T. Cyclodextrins. *Int. J. Pharm.* 2013. **453**: 167. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.06.055>
  40. Alongi J., Poskovic M., Visakh P. M., Frache A., Malucelli G. Cyclodextrinnanosponges as novel green flame retardants for PP, LLDPE and PA6. *Carbohydrate Polymers*. 2012. **88**: 1387. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.038>
  41. Cina V., Russo M., Lazzara G., Martino C. D., Meo L. P. Pre- and post-modification of mixed cyclodextrin-calixarene co-polymers: A route towards tenability. *Carbohydrate Polymer*. 2017. **10**: 1393. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.018>
  42. Daga M., Ullio C., Argenziano M., Dianzani C., Cavalli R., Trotta F. GSH-targeted nanosponges increase doxorubicin-induced toxicity in vitro and in vivo in cancer cells with high antioxidant defences. *Free Radical Biology and Medicine*. 2016. **97**: 24. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2016.05.009>
  43. Sikder T., Rahman M., Hosokawa J. T., Kurasaki M., Saito T. Remediation of water pollution with native cyclodextrins and modified cyclodextrins. *Chemical Engineering Journal*. 2019. **355**: 920. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.218>
  44. Chen B., Chen S., Zhao H., Liu Y., Long F., Pan X. A versatile  $\beta$ -cyclodextrin and polyethyleneimine bi-functionalized magnetic nano-adsorbent for simultaneous capture of methyl orange and Pb(II) from complex wastewater. *Chemosphere*. 2018. **216**: 605. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.157>
  45. Alsaiee A., Smith B. J., Xiao L., Ling Y., Helbling D. E., Dichtel W. R. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous  $\beta$ -cyclodextrin polymer. *Nature*. 2016. **529**: 190. <https://doi.org/10.1038/nature16185>
  46. Guanghui W., Qi P., Xue X. Photodegradation of bisphenol Z by UV irradiation in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin. *J. Science Direct*. 2007. **67**: 762. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.041>
  47. Wang N., Zhou L., Guo J., Ye Q., Lin J. M., Yuan J. Adsorption of environmental pollutants using magnetic hybrid nanoparticles modified with  $\beta$ -cyclodextrin. *Appl. Surf. Sci.* 2014. **305**: 267. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.054>
  48. Lu F., Astruc D. Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018. **356**: 147. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.003>
  49. Wang G., Wu F., Zhang X. Enhanced  $\text{TiO}_2$  photocatalytic degradation of bisphenol E by  $\beta$ -cyclodextrin in suspended solutions. *J. of Hazardous Materials*. 2006. **133**: 85. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.058>
  50. Ryabov S. V., Boyko V. V., Kobrina L. V. Cyclodextrin-containing polymers: synthesis and use. *Polymer journal*. 2018. **40**: 141. [in Ukrainian].
  51. Euvrard E., Morin-Crini N., Druart C., Bugnet J., Martel B., Cosentino C. Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2016. **12**: 1826. <https://doi.org/10.3762/bjoc.12.172>

52. Mousavi S. H., Mohammadi A. A cyclodextrin/glycine-functionalized  $\text{TiO}_2$  nanoadsorbent: Synthesis, characterization and application for the removal of organic pollutants from water and real textile wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*. 2018. **114**: 1. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.12.004>
53. Fallah Z, Isfahani H. N, Tajbakhsh M. Cyclodextrin-triazole-titanium Based Nanocomposite: Preparation, Characterization and Adsorption Behavior Investigation. *Process Safety and Environmental Protection*. 2019. **124**: 251. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.02.016>
54. Zhao R., Wang Y., Li X., Sun B., Jiang Z., Wang C. Water insoluble sericin/ $\beta$ -cyclodextrin/PVA composite electrospun nanofibers as effective adsorbents towards methylene blue. *Colloids Surf., B: Biointerfaces*. 2015. **136**: 375. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.09.038>
55. Chen J. R., Qiu F. X., Xu W. Z. S., Cao S., Zhu, H. J. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of  $\text{TiO}_2$ -based materials. *Appl. Catal., A: Gen.* 2015. **495**: 131. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.013>
56. Yang Z., Zhang X., Cui J. Self-assembly of bio-inspired catecholic cyclodextrin  $\text{TiO}_2$  heterosupramolecule with high adsorption capacity and efficient visible light photoactivity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. **148**: 243. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.002>
57. Lu S., Sun N., Wang T. Research on Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by a  $\beta$ -Cyclodextrin/Titanium Dioxide Composite. *Gen. Chem.* 2017. **3**: 164. <https://doi.org/10.21127/yaoyigc20170007>
58. Sangari N. U. A brief Review on the Applications of Zn and  $\text{TiO}_2$  in Photocatalysis and their Modification with  $\beta$ -Cyclodextrin. *Asian J. Research Chem.* 2018. **11**: 681. <https://doi.org/10.5958/0974-4150.2018.00121.9>
59. Zhang X., Li X., Deng N. Enhanced and selective degradation of pollutants over cyclodextrin/ $\text{TiO}_2$  under visible light irradiation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2012. **51**: 704. <https://doi.org/10.1021/ie201694v>
60. Radchenko O., Sinelnikov S., Moskalenko O., Riabov S. Nanocomposites based on titanium dioxide, modified by  $\beta$ -cyclodextrin containing copolymers. *J. Appl. Polym.* 2018. **135**: 46373. <https://doi.org/10.1002/app.46373>
61. Opanasenko O. A., Ryabov S. V., Sinelnikov S. I., Laptiy S. V. Synthesis and properties of titanium dioxide modified with  $\beta$ -cyclodextrin-containing polymers. *Ukr. Chem. Journ.* 2015. **81**: 68. [in Ukrainian].
62. Wang G., Wu F., Zhang X., Luo M., Deng N. Enhanced photodegradation of bisphenol A in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin under UV light. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2006. **81**: 805. <https://doi.org/10.1002/jctb.1513>
63. Zhou Y., Gu X., Zhang R., Lu J. Influences of various cyclodextrins on the photodegradation of phenol and bisphenol A under UV light. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. **54**: 426. <https://doi.org/10.1021/ie503414k>
64. Rajalakshmi S., Pitchaimuthu S., Kannan N., Velusamy P. Enhanced photocatalytic activity of metal oxides/ $\beta$ -cyclodextrin nanocomposites for decoloration of Rhodamine B dye under solar light irradiation. *Applied Water Science*. 2014. **71**: 115. <https://doi.org/10.1007/s1320101402235>
65. Li J., Jia S., Sui G., Du L. Preparation of a cerium/titanium composite with porous structure and enhanced visible light photocatalytic activity using  $\beta$ -cyclodextrin polymer microspheres as the template. *Chemical Papers*. 2017. **72**: 369. <https://doi.org/10.1007/s1169601702865>
66. Velusamy P., Pitchaimuthu S., Rajalakshmi S., Kannan N. Modification of the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  by  $\beta$ -cyclodextrin in decoloration of ethyl violet dye. *Journal of Advanced Research*. 2014. **5**: 19. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2012.10.001>
67. Rajalakshmi S., Pitchaimuthu S., Kannan N., Velusamy P. Photocatalytic effect of  $\beta$ -cyclodextrin on semiconductors for the removal

- of acid violet dye under UV light irradiation. *Desalination and Water Treatment*. 2014. **52**: 3432. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.809024>
68. Pitchaimuthu S., Velusamy P. Enhanced photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub> using β-cyclodextrin on visible light assisted decoloration of methylene blue. *Water Science & Technology*. 2014. **69**: 113. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.553>
  69. Velusamy P., Lakshmi G., Pitchaimuthu S., Rajalakshmi S. Investigation of photocatalytic activity of (ZnO/TiO<sub>2</sub>) modified by β-cyclodextrin in photodecoloration of rhodamine B under visible light irradiation. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*. 2015. **1**: 1.
  70. San Keskin N. O., Celebioglu A., Sarioglu O. F., Uyar T., Tekinay T. Encapsulation of living bacteria in electrospun cyclodextrin ultrathin fibers for bioremediation of heavy metals and reactive dye from wastewater. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2018. **161**: 169. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.10.047>
  71. Mohammadi A., Veisi P. High adsorption performance of β-cyclodextrin-functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of organic dyes from water and industrial wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. **6**: 4634. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.002>
  72. Munikrishnappa C., Kumar S. Shivakumara S., Mohan Rao G., Munichandraiah N. The TiO<sub>2</sub>-graphene oxide-Hemin ternary hybrid composite material as an efficient heterogeneous catalyst for the degradation of organic contaminants. *J. of Science: Advanced Materials and Devices*. 2019. **4**: 80. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.12.003>
  73. Ihsanullah, Abbas A., Al-Amer A. M., Laoui T., Al-Marri M. J., Nasser M. S., Atieh M. A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*. 2016. **157**: 141. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>
  74. Mamba G., Mbianda X. Y., Govender P. P. Phosphorylated multiwalled carbon nanotube-cyclodextrin polymer: Synthesis, characterisation and potential application in water purification. *Carbohydrate Polymers*. 2013. **98** (1): 470. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.034>
  75. Zhu H., Chen D., Li N., Xu Q., Li H., He J., Lu J. Cyclodextrin-functionalized Ag/AgCl foam with enhanced photocatalytic performance for water purification. *J. of Colloid and Interface Science*. 2018. **531** (1): 11. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.045>
  76. Gupta V. K., Moradi O., Tyagi I., Agarwal S., Sadegh H., Shahryari-Ghoshekandi R., Garshasbi A. Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: Effect of the surface modification: A review. *Environmental Science and Technology*. 2016. **46** (2): 93. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1061874>
  77. Qui P., Wang S., Tian C., Lin Z. Adsorption of low-concentration mercury in water by 3D cyclodextrin/graphene composites: Synergistic effect and enhancement mechanism. *Environmental Pollution*. 2019. **252**: 1133. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.034>
  78. Chibban M., Zerbet M., Carja G., Sinan F. Application of low-cost adsorbents for arsenic removal. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. 2012. **4** (5): 91. <https://doi.org/10.5897/JECE11.013>
  79. Taka A. L., Pillay K., Mbianda X. Y. Nanosponge cyclodextrin polyurethanes and their modification with nanomaterials for the removal of pollutants from waste water: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2017. **159**: 94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.027>
  80. Ahmed S. N., Haider W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology*. 2018. **29** (34): 342001. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>

Надійшла 06.08.2020