

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 90 / Vol. 90

2024

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Ю. С. Дзязько, Л. К. А. Моліна, А. К. Рібейро, Д. Вернке, Р. Бергамаско
ОТРИМАННЯ LOW COST АДСОРБЕНТУ З БІОДЕГРАДАБЕЛЬНОГО ПОЛІМЕРУ
ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК
ІЗ РОЗЧИНІВ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ 3

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

С. І. Левицька, В. В. Брей
СЕЛЕКТИВНА ІЗОМЕРИЗАЦІЯ ГЛЮКОЗИ У ФРУКТОЗУ
НА $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -КАТАЛІЗАТОРІ 25

Т. А. Мирна, Г. Г. Яремчук
СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ КОМПОЗИТІВ
КАПРИЛАТУ КАДМІЮ З НАНОЧАСТИНКАМИ CdSe 34

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

Y.S. Dzyazko, L.C.A. Molina, A.C. Ribeiro, G. Wernke, R. Bergamasco

OBTAINING A LOW COST ADSORBENT FROM A BIODEGRADABLE POLYMER
FOR THE REMOVAL OF LOW MOLECULAR ORGANIC COMPOUNDS
FROM SOLUTIONS OF TECHNOLOGICAL ORIGIN..... 3

PHISICAL CHEMISTRY

S.I. Levytska, V.V. Brei

SELECTIVE ISOMERIZATION OF GLUCOSE INTO FRUCTOSE OVER
MgO-ZrO₂/Al₂O₃ CATALYST..... 25

T.A. Mirnaya, G.G. Yaremchuk

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALLINE COMPOSITES
OF CADMIUM CAPRYLATE WITH CdSe NANOPARTICLES. 34

ОТРИМАННЯ LOW COST АДСОРБЕНТУ З БІОДЕГРАДАБЕЛЬНОГО ПОЛІМЕРУ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ІЗ РОЗЧИНІВ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ

Ю. С. Дзязько^{*1}, Л. К. А. Моліна², А. К. Рібейро², Д. Вернке², Р. Бергамаско²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03141, Україна;

²Державний університет Марінга, ав. Коломбо 5790, Марінга, Парана, 87020–900, Бразилія

*e-mail: dzyazko@gmail.com

У роботі запропоновано рішення проблеми отримання адсорбентів з дешевої та доступної сировини для вилучення низькомолекулярних токсичних органічних речовин із водних розчинів. Запропоновано одержання адсорбенту з відходів біодеградабельного полімеру – полімолочної кислоти (полілактиду, ПЛА), наприклад, із використаної упаковки. Полімер нагрівали до температури плавлення, охолоджували та подрібнювали. Термооброблений зразок ПЛА містить кінцеві карбоксильні та гідроксильні групи, які ідентифікували методом Фур'є-ІЧ-спектроскопії, встановлено іонообмінну активність полімеру. Функціональні групи забезпечують густину поверхневого заряду $0.02\text{--}0.12\text{ Кл м}^{-2}$ в інтервалі рН 4–10, ξ -потенціал досягає 30 мВ у лужному середовищі. Досліджено адсорбцію катіонного барвника – метиленового синього (МС) у статичному та динамічному режимах. До ізотерм адсорбції застосовано моделі Тьомкіна та Фрейндліха, знайдено посилення адсорбційної здатності полімеру при збільшенні рН від 4 до 10, при цьому поверхня стає більш енергетично неоднорідною. Ємність ПЛА становить $16\text{--}30\text{ мг г}^{-1}$ за відсутності сольового фону та $10\text{--}28\text{ мг г}^{-1}$ при адсорбції з двокомпонентного розчину, що містить також NaCl. За результатами досліджень адсорбції МС та даних електронної спектроскопії суспензії ПЛА встановлено, що вилучення барвника з розчинів відбувається, в основному, за рахунок електростатичного тяжіння до негативно зарядженої поверхні полімеру. Адсорбент запропоновано використовувати для видалення остаточної кольоровості стоків після їхнього очищення, наприклад, зворотним осмосом або нанофільтрацією.

Ключові слова: low cost адсорбент, полімолочна кислота, катіонні барвники, метиленовий синій, іонний обмін, адсорбція, знебарвлення стічних вод.

ВСТУП. Синтетичні барвники широко застосовують для надання стійкого забарвлення текстильним матеріалам, паперу, деревині, хутру, шкірі, пластмасі, гумі, лакам, фарбам, препаратам пестицидів тощо [1–3]. Зі стічними водами відповідних підприємств вони потрапляють у довкілля, зокрема до водойм, що слугують джерелами водопостачання. Для більшості барвників не встановлено ані максимального вмісту у стоках, ані показника ступеня токсичності впливу на довкілля та здоров'я людей [3]. Національні нормативні акти визначають межі кольоровості води, але не затверджують гранично допустимі концентрації для цих речовин [4].

Барвники дуже повільно розкладаються під впливом мікроорганізмів – цей період може становити 50 років і більше [5]. Більшість цих сполук є токсичними для екосистем [6, 7]. Поява барвників у водоймах призводить до зменшення проникнення сонячних променів крізь поверхню води, що зумовлює пригнічення фотосинтетичної активності водоростей і, як результат, зниження рівню кисню у воді, розвиток анаеробних бактерій, погіршення органолептичних показників води. Барвники акумулюються водоростями та мешканцями водойм, а накопичення небезпечних речовин в організмах людей відбувається через харчові ланцюги. Так, надлишкова доза тіазінових барвників (≈ 50 мг на 1 кг маси тіла) спричинює метгемоглобінемію; симптомами цієї хвороби є судоми, утруднене дихання, артеріальна гіпотензія тощо [8]. Ще більш небезпечними є більшість азо- [9, 10] та антрахінонових [10] барвників, які являють собою канцерогени. Зважаючи на це, актуальним є завдання знешкодження барвників у стоках.

Для вирішення цього завдання використовують біологічні, хімічні та фізичні методи. Як зазначалося, барвники є стійкими до дії мікроорганізмів, більш того, у багатьох випадках ці сполуки призводять до їхньої загибелі [11]. Отже, біодеградація таких речовин вимагає тривалого часу або не відбувається взагалі. Більш результативним є застосування деяких ферментів (оксидоредуктаз), проте зважаючи на їхню високу вартість, цей спосіб є економічно не вигідним [12, 13].

Хімічне оброблення забарвлених стоків, наприклад, із використанням реактиву Фентона [14, 15] є досить ефективним для видалення кольоровості, проте також дорогорівневим [14]. Крім цього, у багатьох випадках утворюються токсичні продукти деградації барвників [14, 15]. Цей недолік є характерним, зокрема, й для фотокаталітичного методу [14], який, проте, є досить ефективним для зниження кольоровості [16]. Електрохімічне окислення є енерговитратним, а метод Фентона пов'язаний з утворенням великої кількості гідроксиду феруму [14].

До фізичних методів знебарвлення стоків відносять мембранні методи, зокрема баромембранні, які характеризуються низькою енерго- та матеріалоемністю [17]. Відомо чимало праць, які стосуються вилучення барвників із модельних розчинів [18–21] – такі дані наведено в оглядах [22–25]. Проте для досягнення необхідних показників реальних стоків використовують багатоступеневе очищення, яке, наприклад, включає мембранний біореактор у поєднанні зі зворотним осмосом або нанофільтрацією [26]. Проте навіть такі ефективні методи не знижують кольоровість до

необхідного рівня – для очищених таким чином стічних вод текстильної промисловості цей показник може досягати 44° за платиново-кобальтовою шкалою за нормативу 35° (людське око сприймає воду як прозору за кольоровості <20°). Розповсюдженням підходом є комбінування мембранної фільтрації з адсорбцією [27–29]. Це зумовлено високою ефективністю адсорбційного методу для знебарвлення стоків, завдяки чому він набув широкого вжитку [14].

Для вилучення барвників використовують широкий спектр адсорбентів: новітні вуглецеві матеріали та їхні композити [30, 31], яким притаманна дуже розвинена поверхня [32], активоване вугілля, отримане термічною [31, 33], гідротермальною [34] та хімічною [35] карбонізацією сировини біогенного походження, некарбонізовану рослину сировину [36], синтетичні полімери [37–40], зокрема катіоно- [39] та аніонообмінні [40] смоли. Варто відзначити також неорганічні адсорбенти з катіонообмінними (гідрофосфати багатовалентних металів [41]) та амфотерними властивостями (гідратовані оксиди багатовалентних металів [44–46]), силікагелі [42], цеоліти [43]). Окрім іонів важких металів ці матеріали адсорбують і барвники, такі як діамантовий зелений [39, 47], акрифлавін [47] (гідрофосфат цирконію, проте найчастіше його кристалічні модифікації застосовують для інкорпорування фотохімічно активних частинок [48]), конго червоний (гідратований діоксид цирконію) [49], метиленовий синій (природний цеоліт) [50], реактивний синій, кислотний фіолетовий, кислотний червоний та кислотний зелений (силікагель) [51]. Недоліком вказаних матеріалів

є або висока вартість, або утруднена регенерація. Наприклад, активоване вугілля регенерують за 900° С в інертній атмосфері [52]. Суттєвим недоліком неорганічних адсорбентів є також низька ємність. Ця величина не перевищує 0.08 ммоль г⁻¹ для гідрофосфату [39] та діоксиду [49] цирконію, незважаючи на досить значні величини їхньої питомої поверхні [32, 49, 53] та густини поверхневого заряду [53], що дозволяє використовувати такі матеріали для модифікування іонообмінних [39, 54] та інертних полімерів [55] із метою покращення їхніх розділових властивостей.

Серед широкого різноманіття матеріалів, які пропонують для вилучення барвників із розчинів, особливе місце займають натуральні [36, 56, 57] та синтетичні полімери [58, 59], оскільки сировиною для одержання таких адсорбентів можуть бути відходи, що утворюються при їхньому виробництві або використанні. Серед полімерів слід відзначити такий біодеградабельний матеріал, як полімолочну кислоту (полілактид, ПЛА), основними сферами застосування якої є медицина та пакування [60]. ПЛА використовують також як чорнило для 3d-принтера. Мономер (молочну кислоту) для синтезу цього полімеру одержують із відновлюваної сировини, наприклад, зброджуванням суміші цукру та гідролізату крохмалю за присутності паростків солоду [61]. Для синтезу ПЛА з молочної кислоти застосовують поліконденсацію (таким способом отримують полімери з низькою молекулярною масою) або етерну полімеризацію з розмиканням кілець димерів (для отримання високомолекулярного полімеру) [62]. Полімеризацію з розкриттям кільця також можна забезпечити за допомогою

біотехнологій – такі методи наразі інтенсивно розробляють [63]. Можна сподіватися, що у недалекому майбутньому виробничий ланцюг мономер → полімер → вироби → утилізація відпрацьованих виробів можна буде повністю віднести до «зеленого».

Цілі зазначеної роботи включають одержання з ПЛА адсорбційно активного матеріалу, а також встановлення закономірностей та механізму адсорбції на ньому катіонного барвника метиленового синього (МС). Вибір адсорбату пов'язано з тим, що ця сполука є однією з найбільш широко використовуваних у промисловості серед різноманітних барвників [64]. Адсорбція утруднена тим, що на відміну від реактивних барвників, МС практично не утворює асоціатів – вміст димерів та олігомерів у розчинах є вкрай низьким порівняно з мономерною формою.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Підготовка зразка полімеру та його дослідження. ПЛА у вигляді порошку закуплено у виробника Zhejiang Flashforge 3D Technology Co. Ltd (КНР), МС – у компанії Merck, а NaCl, HCl та NaOH – у компанії Anidrol (Бразилія).

Попередньо ПЛА розплавляли за 180 °С, відразу охолоджували до кімнатної температури і подрібнювали. Нагрівання було необхідне для кристалізації полімеру [65]. Дрібнодисперсний порошок аналізували за допомогою FTIR-спектроскопії після попереднього пресування з KBr. Для досліджень використовували спектрометр ATR-FTIR (Avatar 360 – Thermo Nicolet Instrument, США). Питому поверхню визначали методом адсорбції – десорбції азоту з використанням аналізатора Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation,

США). Дзета-потенціал водної суспензії ПЛА визначали за допомогою аналізатора частинок Delsa Nano C (Beckman Coulter, США). Вимірювання проводили в діапазоні рН 2–10. рН регулювали розчинами HCl або NaOH.

Вивчення адсорбції. Зважені зразки порошку ПЛА витримували в 0.1 М розчині NaCl або деіонізований воді за 25° С упродовж 24 год. Дозування становило 50 г дм⁻³. Воду попередньо очищували від CO₂ кип'ятінням з одночасним продуванням азотом. Колбу з адсорбатом і адсорбентом закривали пробкою зі скляним електродом для вимірювання рН, яке проводили за допомогою рН-метра Digimed DM-2 (Digimed, Бразилія). Потім тверду та рідку фази розділяли, порошок промивали дистильованою водою, сушили за 100° С і знову зважували. Порошок витримували у 0.1 М розчині HCl, елюат аналізували методом полум'яної фотометрії з використанням приладу Luca-7000 (Lucadema, Бразилія) при 589 нм у водно-ацетиленовому полум'ї. Адсорбційну ємність (A_{Na}) розраховували за формулою:

$$A_{Na} = \frac{V_e C_e}{m}, \quad (1)$$

де V_e та C_e – відповідно об'єм та концентрація розчину елюату, m – маса адсорбенту.

Адсорбцію МС на ПЛА досліджували у статичних умовах при інтенсивному струшуванні колбочок з адсорбентом та адсорбатом за допомогою шейкера TE-4200 (Тесна, Бразилія) за 25° С та 250 об хв⁻¹ протягом 24 год. Дозування ПЛА становило 100 г дм⁻³, інтервал вихідної концентрації розчину – 1–20 мкмоль дм⁻³, а рН – 3–10.

Досліджували також адсорбцію МС з одно- та двокомпонентних розчинів (за при-

сутності NaCl, концентрація становила 0.001 та 0.1 моль дм^{-3}) у динамічному режимі. Розчин пропускали через колонку діаметром 0.8 см, об'єм шару адсорбенту – 5 см^3 , швидкість руху рідини – $0.15 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Вихідна концентрація МС становила $100 \text{ мкмоль дм}^{-3}$. Після насичення адсорбенту через колонку пропускали етанол із тією ж швидкістю.

Розчини аналізували за допомогою спектрофотометра UV-1800 (Shimadzu) при 664 нм . Попередньо записували спектр в інтервалі $200\text{--}800 \text{ нм}$. Адсорбційну ємність (A) визначали згідно виразу:

$$A = \frac{V(C_0 - C)}{m}, \quad (2)$$

де C_0 та C – вихідна та рівноважна концентрації відповідно.

Аналогічно [58] вимірювали електронні спектри суспензії порошку ПЛА, попередньо насиченого МС. Насичення проводили з розчину, що містив $100 \text{ мкмоль дм}^{-3}$ цього барвника (рН 6). Порошок відокремлювали від розчину фільтруванням, осад промивали дистильованою водою до зникнення забарвлення елюату. Потім порошок диспергували у воді, таким чином отримували 0.02% суспензію. Для запису базової лінії використовували суспензію ненасиченого адсорбенту.

Характеризація ПЛА. Полілактид відносять до класу поліетерів (рис. 1).

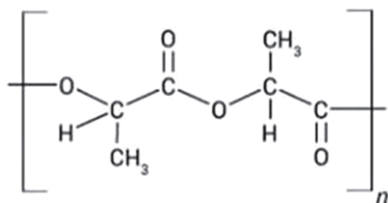


Рис. 1. Полілактид
Fig. 1. Polylactic acid.

Термічна деградація зумовлює розрив полімерних ланцюгів, де можуть утворюватися кисеньовмісні фрагменти, зокрема карбоксильні та гідроксильні групи [67]. Крім цього, макромолекули вихідного полімеру містять ці кінцеві групи [68]. Швидкість деградації залежить від низки факторів, таких як молекулярна маса полімеру [69], співвідношення ізомерів, форма і розмір частинок матеріалу, вологість [70], парціальний тиск кисню [68]. Залежно від складу полімеру термодеградація відбувається переважно за $220\text{--}270^\circ \text{C}$ [71]. Відповідно до загальноприйнятої точки зору, термічна деструкція ПЛА включає внутрішньомолекулярну переестерифікацію [70, 72], можливе також утворення $-\text{COOH}-$ груп [69], як і в інших полімерах [67]. Ці кінцеві групи забезпечують більш високу термічну стабільність ПЛА порівняно з полімером, що містить $-\text{OH}$ -групи, особливо в області температури плавлення, де деградація полімеру є недостатньою [73]. Таким чином, групи $-\text{COOH}$ можуть бути присутніми в ПЛА до плавлення за 180°C , вони також утворюються та зберігаються і під час плавлення.

Про наявність функціональних груп можуть свідчити дані Фур'є-ІЧ-спектроскопії (рис. 2 а). Для вихідного зразку смуги є слабковираженими, проте спектр термообробленого зразка демонструє чітко виражені піки, які є характерними для кристалічних полімерів. Смуги при 3666 та 3516 см^{-1} відповідають валентним коливанням OH -груп, при 2998 та 2945 см^{-1} – відповідно валентним асиметричним та симетричним коливанням груп CH_3 , при 1780 см^{-1} – карбонільним, а при 1217 та 1081 см^{-1} – етерним групам $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Деформаційні коливання виявляються у вигляді мінімумів при

1645 cm^{-1} (H_2O), 1468 та 1397 cm^{-1} (асиметричні та симетричні коливання груп CH_3). Коливання гідроксильних і карбонільних груп також можна віднести до карбоксильних фрагментів. Водночас відповідні смуги пов'язані також із карбонілом складного естеру, а також із кінцевими $-\text{OH}$ -групами.

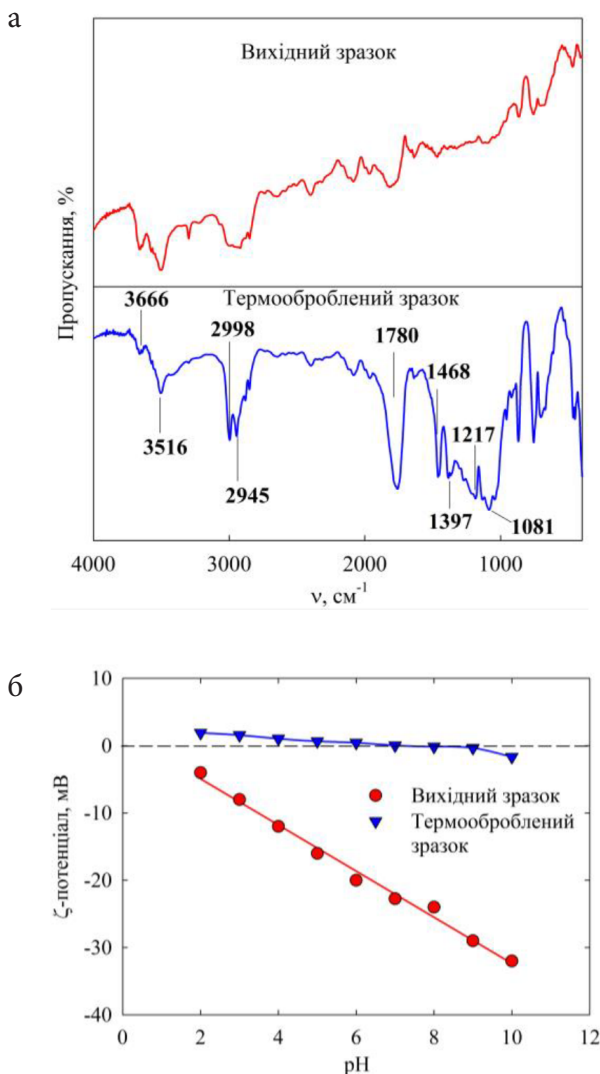


Рис. 2. Фур'є-ІЧ-спектри зразків полімеру (а), залежності ζ -потенціалу від рН розчину (б)

Fig. 2. FTIR spectra of the polymer samples (a), dependencies of ζ -potential on the solution pH (b).

Саме кінцеві групи забезпечують зсув ζ -потенціалу частинок термообробленого зразка ПЛА в область від'ємних значень порівняно з вихідним полімером (рис. 2 б). При рН 2 поверхневий заряд близький до точки нульового заряду (ТНЗ). У слабко-кислій та нейтральній області зсув ζ -потенціалу забезпечується за рахунок $-\text{COOH}$ -груп, а у лужній – ще й $-\text{OH}$ -груп. Для вихідного зразка рН ТНЗ відповідає рН 7. Невеликий позитивний заряд поверхні за менших значень рН та негативний – за більших, вочевидь, зумовлений адсорбцією H^+ та OH^- іонів відповідно.

Окрім кінцевих груп на поверхні, величина ζ -потенціалу зумовлена ще й її розвиненістю. Так, для вихідного зразка площа питомої поверхні становить $0.2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а для термообробленого – $10 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. В останньому випадку об'єм пор, які визначають методом адсорбції – десорбції азоту, становить $0.002 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, а їхній ефективний діаметр – 84 нм.

Адсорбція іонів Na^+ . Як було встановлено, при контакті термообробленого зразка ПЛА з нейтральним розчином NaCl в інертній атмосфері відбувається його поступове підкислення до рН 4. Водночас у дистильованій воді, яка не містить електроліту, не було зафіксовано змін рН. Адсорбцію Na^+ виявлено при рН 4, значення A_{Na} зростає зі збільшенням рН (рис. 3). Таким чином, зниження рН розчину солі пояснюється іонним обміном $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$.

Отже, дані адсорбції, Фур'є-ІЧ-спектроскопії та вимірювань ζ -потенціалу свідчать про наявність на поверхні частинок ПЛА функціональних груп, здатних до іонного обміну. Варто зазначити, що адсорбційна (іонообмінна) ємність полімеру є на

2–3 порядки нижчою порівняно з іонообмінними смолами [75]. Густина поверхневого заряду (η) можна розрахувати як:

$$\eta = \frac{FA_{Na}}{S}, \quad (3)$$

де F – стала Фарадея, S – питома поверхня.

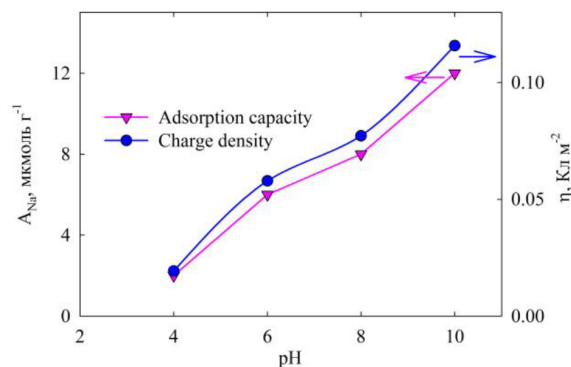


Рис. 3. Залежність іонообмінної ємності термообробленого полімеру та густини поверхневого заряду від рН

Fig. 3. Dependence of ion exchange capacity and surface charge density of thermally treated polymer on pH.

Отримані величини густини заряду є на 2–3 порядки нижчими порівняно з активованим вугіллям [76], яке традиційно використовують як адсорбент барвників [31, 33–35]. Проте значення η співставні з даними для оксидних матеріалів [77], які теж адсорбують барвники [49]. Отримані дані дозволяють очікувати адсорбційну активність ПЛА відносно МС у широкому інтервалі рН.

Адсорбція катіонного барвника у статичних умовах. МС – катіонний тіазино-вий барвник, який існує у двох таутометричних формах (рис. 4). Його синє забарвлення пов'язано з хромофорною групою (сполучена N–S система в центральному ароматичному гетероциклі), колір підсилюється

N-вмісними ауксохромними групами [64]. Значення pK_a становить 3.8, іонізація починається при рН 2 – у цьому випадку розчин містить 2 % іонної форми, а молекулярна форма існує при рН < 6 [78]. Таким чином, дисоціація функціональних груп ПЛА та іонізація МС за різних рН розчину впливатимуть на адсорбцію.

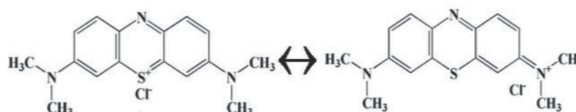


Рис. 4. Барвник метиленовий синій (МС)
Fig. 4. Methylene blue dye (MB).

Ізотерми адсорбції МС на ПЛА за різних рН розчину наведено на рис. 5. Криві демонструють швидке збільшення адсорбційної ємності в області малих концентрацій та уповільнення – за більшого вмісту МС у рівноважному розчині.

Варто зазначити, що збільшення рН вихідного розчину покращує адсорбцію.

Слід особливо підкреслити, що адсорбція не супроводжується зміною рН розчину, що свідчить про відсутність внеску механізму іонного обміну.

Встановлено, що адсорбцію МС на ПЛА найбільш адекватно описано моделями Тьомкіна (рис. 5 б) та Фрейндліха (рис. 5 в). [79]. Модель Тьомкіна передбачає лінійний розподіл адсорбційних центрів за енергіями, а модель Фрейндліха – експоненціальний. Моделі Тьомкіна відповідає рівняння:

$$A = B \ln A_T + B \ln C. \quad (4)$$

Тут B та A_T – константи, які пов'язані з теплотою адсорбції (B) та енергією зв'язку адсорбат – адсорбент (A_T). Ці значення наведено у табл. 1.

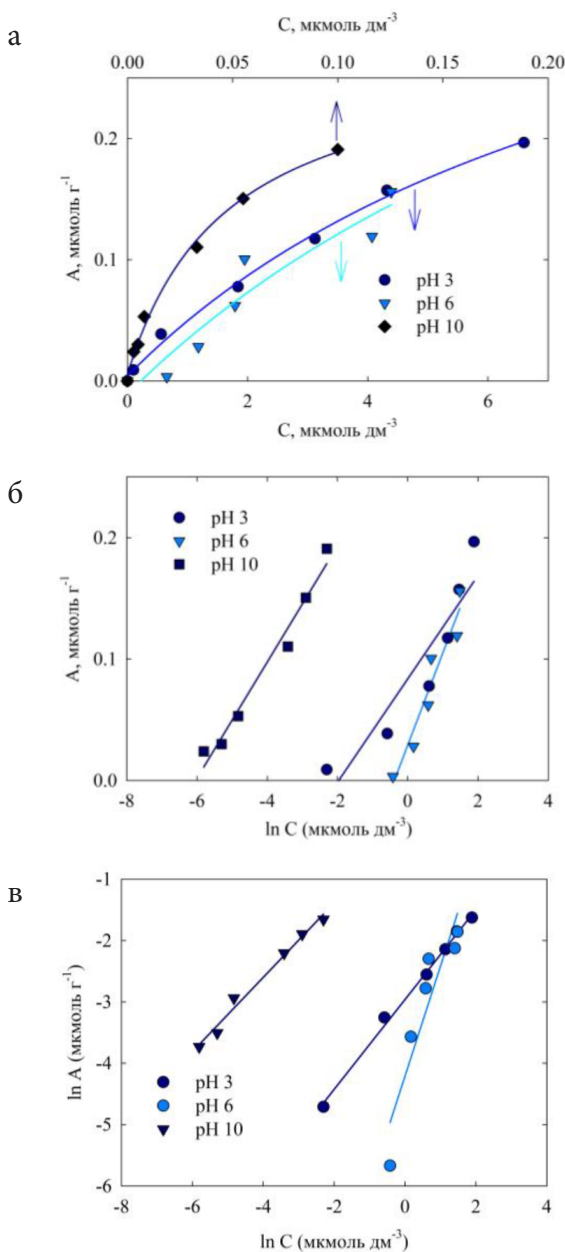


Рис. 5. Ізотерми адсорбції МС на термообробленому зразку полімеру: оригінальні дані (а), лінеаризація в рамках моделей Тьомкіна (б) та Фрейндліха (в)

Fig. 5. Isotherms of MB adsorption on the thermally treated polymer sample: original data (a), linearization in the framework of Temkin (b) and Freundlich model (c).

Табл. 1
Параметри моделей Тьомкіна та Фрейндліха

Table 1.

Parameters of Temkin and Freundlich models.

Параметри	pH		
	3	6	10
Модель Тьомкіна			
$A_T, \text{дм}^3 \text{мкг}^{-1}$	7.87	1.46	971
$B, \text{мкмоль г}^{-1}$	0.04	0.08	0.04
R^2	0.87	0.92	0.97
Модель Фрейндліха			
$1/n$	0.73	1.79	0.60
$K, (\text{мкмоль г}^{-1})^{1-1/n}$	0.05	0.02	0.84
R^2	0.99	0.84	0.99

Курсив: модель не може бути застосованою, на що вказує низький коефіцієнт детермінації.

При pH 6 та 10 експериментальним даним найкраще відповідають ізотерми Тьомкіна (найбільші значення коефіцієнту детермінації, R^2). Зростання pH розчину призводить до зростання константи A_T на 2 порядки, при цьому константа B зменшується у 2 рази. Така закономірність відображає збільшення енергії зв'язку адсорбат – адсорбент, а також зменшення теплоти адсорбції, що вказує на тенденцію спрощення її механізму.

Моделі Фрейндліха відповідає рівняння:

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} C. \quad (5)$$

Тут константу K часто асоціюють із коефіцієнтом розподілу, а стала $1/n$ вказує на енергетичну неоднорідність поверхні: що меншою є ця величина, то більш не-

однорідною є поверхня. Менші величини n свідчать також про більш сприятливі умови адсорбції.

Як свідчать дані табл. 1, рівняння Фрейндліха задовільно апроксимує дані, отримані при рН 3 та 10. Зростання рН спричинює збільшення енергетичної неоднорідності поверхні, вочевидь, внаслідок посилення дисоціації функціональних груп ПЛА. Також у лужному середовищі реалізуються більш вигідні умови адсорбції. Дійсно, за цих умов ступінь вилучення барвника перевищує 99%, про що свідчить аналіз даних рис. 5 а.

Згідно табл. 1, найбільша енергетична однорідність поверхні досягається при рН 6, оскільки до відповідної ізотерми не може бути застосована модель Фрейндліха. Проте у кислій та лужній областях спостерігається значна енергетична гетерогенність поверхні. У першому випадку це, вочевидь, пов'язано з незначною дисоціацією функціональних груп, про що свідчить низька густина поверхневого заряду (див. рис. 3), а у другому – з дисоціацією не тільки карбоксильних, а й гідроксильних груп. Вірогідно, це зумовлює й різке збільшення константи A_T рівняння Тьомкіна при переході від рН 6 до рН 10.

Слід також зазначити, що посилена адсорбція при збільшенні рН має практичне значення, оскільки для фарбування часто використовують саме лужні розчини.

Електронна спектроскопія у видимій області. Для з'ясування механізму адсорбції вельми показовими є дані електронної спектроскопії. Рис. 6 ілюструє спектри розчину МС і суспензії ПЛА, частинки якої насичені цим барвником. Показано область 500–800 нм, де максимуми є чутливими до асоціації молекул [80].

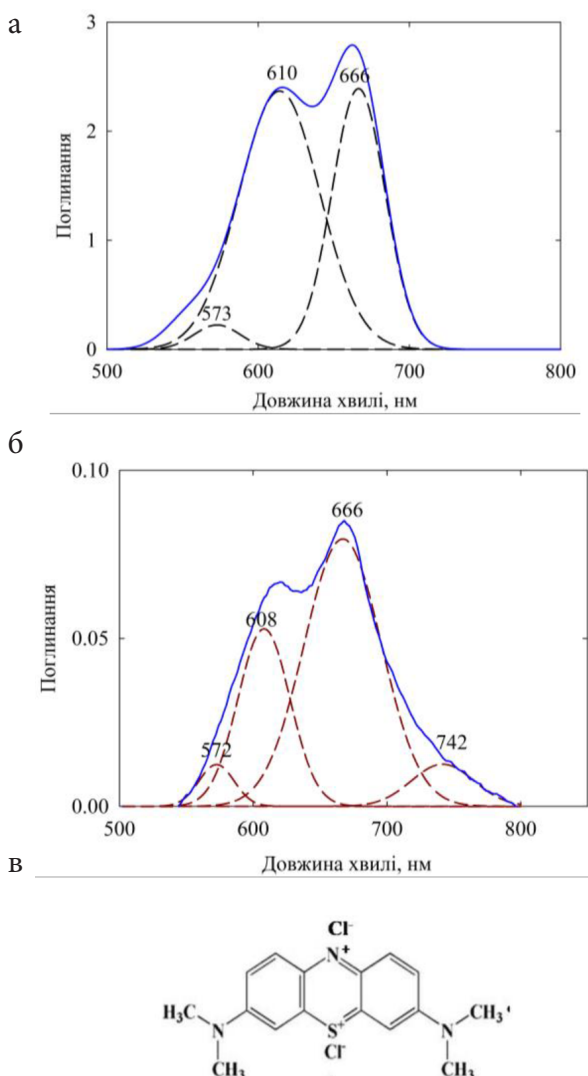


Рис. 6. Електронні спектри розчину МС (а) та суспензії полімеру, насиченого МС (б), протонована форма МС (с)

Fig. 6. Electronic spectra of MB solution (a) and suspension of polymer loaded with MB (b), protonated form of MB.

У широкому діапазоні рН розчину барвник демонструє дві основні смуги поглинання у довгохвильовій області: максимуми відповідають 666 ($n-\pi^*$ перехід) і 614 нм (вібронний перехід 0–1). Смуга при 666 нм

пов'язана з мономерами MB, друга – з димерами. Додаткову смугу при 573 нм відносять до тримерів та олігомерів. Вміст асоціатів у розчині є дуже низьким порівняно з мономерами: відповідні максимуми виявляють за рахунок високих коефіцієнтів екстинкції [81].

Порошок ПЛА, насичений МС при рН 6 та диспергований у воді, має фіолетовий колір на відміну від синього розчину. Як видно зі спектру, зсуви піків практично не спостерігаємо, що свідчить про відсутність взаємодії хромофорних груп МС із полімером (рис. 6 б). Проте з'являється додатковий пік при 743 нм, який відповідає протонуваній формі МС (рис. 6 в) [82]. Аналогічні результати отримано для суспензії монтморилоніту [66]. У нашому випадку протонування спричинено протиіонінами дисоційованих карбоксильних груп на поверхні ПЛА. Протонування відбувається у подвійному електричному шарі на границі розділення адсорбент – розчин.

Отже, сталість рН при адсорбції МС (відсутність іонного обміну), покращена адсорбція при збільшенні рН (тобто при посиленні дисоціації функціональних груп ПЛА та при переході барвника в іонізовану форму), а також відсутність змін у положенні максимумів електронних спектрів вільного та адсорбованого МС свідчать про те, що адсорбція відбувається за рахунок електростатичного тяжіння катіонів барвника до негативно зарядженої поверхні ПЛА. Цей механізм є типовим для адсорбції іонних барвників [83]. Водночас у кислій області, де барвник знаходиться у молекулярній формі, а функціональні групи ПЛА не дисоційовані, адсорбція реалізується за рахунок гідрофільно-гідрофобної та ван-

дер-ваальсової взаємодії з поверхнею. Проте практичне значення має адсорбційне вилучення барвників саме з нейтрального (препарати пестицидів) та лужного середовищ (розчини фарбування).

Адсорбція у динамічному режимі та регенерація ПЛА. Встановлено, що у динамічному режимі максимальна адсорбційна ємність реалізується у лужному середовищі, вона майже у 2 рази перевищує значення, отримане при рН 6 (табл. 2). Величини адсорбційної ємності співставні з даними, одержаними для low cost адсорбентів, наприклад, отриманих із раковин мідій [84]. Для таких матеріалів ємність за МС становить 24 мг г⁻¹. Слід зазначити, що в усіх випадках наявність солі у розчині знижує ємність. При концентрації NaCl 0.1 моль дм⁻³ ємність зменшується приблизно у 2 рази. Це, ймовірно, зумовлено екрануванням катіонами Na⁺ негативно зарядженої поверхні ПЛА. Таким чином, адсорбційний метод варто використовувати для доочищення забарвлених стоків, наприклад, після стадій біооброблення та нанофільтрації або зворотного осмосу (саме фільтрування через нанопористі або непористі мембрани знижує вміст солі) [26].

Застосування етанолу як регенеруючої рідини дозволяє практично повністю десорбувати катіонний барвник. Це досягається загалом за рахунок зменшення ступеня дисоціації функціональних груп ПЛА. Барвник з елюату можна вилучити після випарювання розчинника. Іншим шляхом утилізації може бути використання отриманого розчину у технологічному процесі фарбування. Як регенеруючу рідину можна застосувати біоетанол – розповсюджене автомобільне паливо у Бразилії. Утилізація

відпрацьованого сорбенту не становить проблеми, адже полімер є біодеградабельним.

Табл. 2

Вплив концентрації солі на адсорбцію МС та регенерація адсорбенту

Table 2.

Effect of salt concentration on MB adsorption and adsorbent regeneration.

Концентрація NaCl, моль дм ⁻³	pH	A, мкмоль г ⁻¹ (мг г ⁻¹)	Ступінь регенерації, %
–	6	51 (16)	98
0.001		45 (14)	100
0.1		31 (10)	99
–	10	95 (30)	97
0.001		89 (28)	99
0.1		62 (20)	98

ВИСНОВКИ. Із синтетичного полімеру ПЛА, який отримують із доступної та дешевої відновлюваної сировини, і який має широке практичне застосування, одержано low cost-адсорбент шляхом розплавлення – охолодження – подрібнення. Матеріалу притаманна незначна іонообмінна ємність, яка забезпечує густину заряду, співставну з відповідною величиною для оксидних матеріалів. Адсорбент вилучає барвник МС із водних розчинів зокрема за рахунок електростатичного тяжіння органічних катіонів до негативно зарядженої поверхні. Адсорбційна ємність становить 10–30 мг г⁻¹ – це типові величини для low cost-матеріалів.

Зважаючи на простоту отримання адсорбенту, спосіб можна запропонувати для перероблення відходів полімеру, які утворюються за його виробництва та застосування, його можна використати для утилізації упаковок. Адсорбційний метод

знебарвлення води може бути застосовано для доочищення стоків, наприклад, після біооброблення та нанофільтрації або зворотного осмосу.

Посилення адсорбційної здатності зразка, ймовірно, може бути пов'язано з розвитком його пористості на рівні мікропор та з регулюванням хімічного складу поверхні, що становитиме предмет подальших досліджень.



Роботу виконано в рамках проекту «Development of membranes of poly(lactic acid) PLA produced in 3D printer and application for the removal of emerging contaminants», який фінансується фондом Araucaria (Бразилія).

OBTAINING A LOW COST ADSORBENT FROM A BIODEGRADABLE POLYMER FOR THE REMOVAL OF LOW MOLECULAR ORGANIC COMPOUNDS FROM SOLUTIONS OF TECHNOLOGICAL ORIGIN.

Y.S. Dzyazko¹, L.C.A. Molina², A.C. Ribeiro², G. Wernke², R. Bergamasco²

¹V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academic Palladin ave., 03141 Kyiv, Ukraine;

²State University of Maringa,
Av. Colombo, 5790, Maringa, Parana' 87020–900, Brazil

*e-mail dzyazko@gmail.com

The work solves the problem of obtaining adsorbents from cheap and available feedstock able for the removal of low-molecular-weight

toxic organic substances from aqueous solutions. It is proposed to obtain an adsorbent from the wastes of such biodegradable polymer as polylactic acid (PLA), for example, from used packaging. The polymer was heated up to the melting point, cooled and ground. The thermally treated PLA sample contained end carboxyl and hydroxyl groups, which were identified with Fourier-IR spectroscopy, and the ion-exchange activity of the polymer was found. These groups provide a surface charge density of $0.02\text{--}0.12\text{ C m}^{-2}$ in the pH range of 4–10, ξ -potential reaches 30 mV in an alkaline media. Adsorption of such cationic dye as methylene blue (MB) was studied under static and dynamic conditions. The Temkin and Freundlich models were applied to the adsorption isotherms, an increase in the adsorption capacity of the polymer was found with an increase in pH from 4 to 10, while the surface became more energetically heterogeneous. The capacity of PLA is $16\text{--}30\text{ mg g}^{-1}$ in the absence of a supporting electrolyte, and $10\text{--}28\text{ mg g}^{-1}$, when adsorption occurs from a two-component solution containing also NaCl. According to the results of the study of MB adsorption, and the data of electronic spectroscopy for suspension of the polymer, it was established that the dye removal from the solution occurs mainly due to electrostatic attraction to the negatively charged PLA surface. The adsorbent was proposed to be employed for the removal of the residual colour of wastewater after its treatment, for example, with reverse osmosis or nanofiltration.

Keywords: low cost adsorbent, polylactic acid, cation dyes, methylene blue, ion exchange, adsorption, decoloration of wastewater.

ЛІТЕРАТУРА

1. Alegbe E.O., Uthman T.O. A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. *Heliyon*. 2024. **10**(13). e33646. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33646>.
2. Lin J., Ye W., Xie M., Seo D.H., Luo J., Wan Y., Van der Bruggen B. Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. *Nat Rev Earth Environ*. 2023. **4**. P. 785–803. <https://doi.org/10.1038/s43017-023-00489-8>.
3. Khattab T.A., Abdelrahman M.S., Rehan M. Textile dyeing industry: environmental impacts and remediation. *Environ Sci Pollut Res*. 2020. **27**. P. 3803–3818. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07137-z>.
4. Закон України «Про водовідведення та очищення стічних вод» від 12 січня 2023 р. № 2887-IX (набрав чинності 7 серпня 2023 р.). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2887-20#Text>.
5. Pereira L., Alves M. Dyes – environmental impact and remediation/ Environmental protection strategies for sustainable development strategies for sustainability/ed. by A. Malik, E. Grohmann. Springer. Dordrecht. 2011. P. 111–162. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2_4.
6. Husain Q. Critical reviews in biotechnology. *Crit Rev Biotechnol*. 2006. **26**. P. 201–221. <https://doi.org/10.1080/07388550600969936>.
7. Aghaie-Khouzani M., Forootanfar H., Moshfegh M., Khoshayand M.R., Faramarzi M.A. Decolorization of some synthetic dyes using optimized culture broth of laccase producing ascomycete *Paraconiothyrium variabile*. *Biochem Eng J*. 2012. **60**. P. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.09.002>.
8. Oz M., Lorke D.E., Hasan M., Petroianu G.A. Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system. *Medicinal Research Reviews*. 2011. **31**(1). P. 93–117.
9. Berradi M., Hsissou R., Khudhair M., As-souag M., Cherkaoui O., Bachiri A., Harfi A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*. 2019. **5**. e02711. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>

10. Novotný Č., Dias N., Kapanen A., Malachová K., Vándrovová M., Itavaara M., Lima N. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere*. 2006. **63**. P. 1436–1442.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.002>.
11. Ren S. Assessing wastewater toxicity to activated sludge: recent research and developments. *Envir Intern*. 2004. **30**(8). P. 1151–1164.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.06.003>.
12. Routoula E., Patwardhan S.V. Degradation of anthraquinone dyes from effluents: A review focusing on enzymatic dye degradation with industrial potential. *Environ Sci Technol*. 2020. **54**. P. 647–664.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03737>.
13. Sarkar S., Banerjee A., Halder U., Biswas R., Bandopadhyay R. Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: A sustainable approach using microbial enzymes. *Water Conserv Sci Eng*. 2017. **54**(2) P.121–131.
<https://doi.org/10.1007/s41101-017-0031-5>.
14. Katheresan V., Kansedo J., Lau S.Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *J Environ Chem Eng*. 2018. **6**(4). P. 4676–4697.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.
15. Nidheesh P.V., Gandhimathi R., Ramesh S.T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review. *Environ Sci Pollut Res*. 2013. **20**. P. 2099–2132.
<https://doi.org/10.1007/s11356-012-1385-z>.
16. Manujlov E., Gnatyuk Y., Vorobets V., Kolbasov G., Smirnova N., Eremenko A., Guobienė A., Tamulevičius S. Physical and chemical properties and photocatalytic activity of nanostructured TiO₂/CdS films. *J Appl Spectroscopy*. 2014. **81**(2). P. 238–243.
<https://doi.org/10.1007/s10812-014-9916-7>.
17. Mulder M. Basic principles of membrane technology. Kluwer academic Publisher. Dordrecht, Boston, London. 1996.
18. Jin P., Zhu J., Yuan S., Zhang G., Volodine A., Tian M., Wang J., Luis P., Van der Bruggen B. Erythritol-based polyester loose nanofiltration membrane with fast water transport for efficient dye/salt separation. *Chem Eng J*. 2021. **406**. 126796.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126796>.
19. Yun J., Wang Y., Liu Z., Li Y., Yang H., Xu Z. High efficient dye removal with hydrolyzed ethanolamine-Polyacrylonitrile UF membrane: Rejection of anionic dye and selective adsorption of cationic dye. *Chemosphere*. 2020. **259**. 127390.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127390>.
20. Dulneva T.Y., Ievleva O.S., Kucheruk D.D. Purification of alkaline solutions from dyes by microfiltration ceramic membranes made of clay minerals modified by montmorillonite. *J Water Chem Technol*. 2021. **43**(1). P. 53–59.
<https://doi.org/10.3103/S1063455X21010069>.
21. Ragab A.H., Gumaah N.F., El Aziz Elfiky A.A., Mubarak M.F. Exploring the sustainable elimination of dye using cellulose nanofibrils- vinyl resin based nanofiltration membranes. *BMC Chemistry*. 2024. **18**. 121 pp.
<https://doi.org/10.1186/s13065-024-01211-5>.
22. Рождественська Л. М., Куделко К. О., Коломієць Є. О., Дзязько Ю. С., Огенко В. М. Мембрани, функціоналізовані 1d, 2d та 3d вуглецевими матеріалами. *Укр. хім. журн*. 2021. **87**(4). P. 79–110.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.04.2021.79-110>.
23. Dzyazko Y., Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V., Kolomiets Y. Membranes modified with advanced carbon nanomaterials. *Springer Proc Phys*. 2021. **263**. P. 151–174.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1_10.
24. Dzyazko Y., Ogenko V. Polysaccharides: An Efficient Tool for Fabrication of Carbon Nanomaterials/ Polysaccharides: Properties and Applications / edited by Inamuddin, M.I. Ahamed, R. Boddula, T. Altalh. Hoboken, Wiley, 2021. P. 337–366.
<https://doi.org/10.1002/9781119711414.ch16>.
25. Moradihamedani P. Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review. *Polym. Bull*. 2022. **79**. P. 2603–2631.
<https://doi.org/10.1007/s00289-021-03603-2>.

26. Cinperi N.C., Ozturk E., Yigit N.O., Kitis M. Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes. *J Cleaner Product*. 2019. **223**. 837e848. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.166>.
27. Alardhi S.M., Albayati T.M., Alrubaye J.M. A hybrid adsorption membrane process for removal of dye from synthetic and actual wastewater. *Chem Eng Processing Process Intensification*. 2020. **157**. 108113. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108113>.
28. Jirankova H., Mrazek J., Dolecek P., Cakl J. Organic dye removal by combined adsorption-membrane separation process. *Desalination Water Treatment*. 2010. **20**(1). P. 96–101. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1170>.
29. Kim S., Nam S.N., Jang A., Jang M., Park C.M., Son A., Her N., Heo J., Yoon Y. Review of adsorption-membrane hybrid systems for water and wastewater treatment. *Chemosphere*. 2022. **286**(3). 131916. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131916>.
30. Dzyazko Yu.S., Volfkovich Yu.M., Chaban M.O. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic-hydrophobic and sorption properties (review). *Springer Proc Phys*. 2020. **246**. P. 93–110. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_8.
31. Li Y., Du Q., Liu T., Peng X., Wang J., Sun J., Wang Y., Wu S., Wang Z., Xia Y., Xia L. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chem Eng Res Design*. 2013. **91**(2). P. 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.007>.
32. Dzyazko Y.S., Ogenko V.M., Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E., Maltseva T.V., Yatsenko T.V., Kudelko K.O. Composite consisting of hydrated zirconium dioxide and graphene oxide for removal of organic and inorganic components from water. *Him Fiz Tekhnol Poverhni*. 2018. **9**(4). P. 417–431. <https://doi.org/10.15407/hftp09.04.417>.
33. Sultana M., Rownok M.H., Sabrin M., Rahman M.H., Nur Alam S.M. A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner Eng Technol*. 2022. **6**. 100382. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>.
34. Zhou S., Hu A., Jiang J., Tang J., Zhou G., Zhu L., Wang S. Low-temperature synthesized hierarchical porous carbon from waste hydrochar with super capacity for dye adsorption. *Biomass Bioenergy*. 2023. **177**. 106938. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106938>.
35. Dzyazko Y.S., Palchik A.V., Ogenko V.M., Shtemberg L.Y., Bogomaz V.I., Protsenko S.A., Khomenko V.G., Makeeva I.S., Chernysh O.V., Dzyazko O.G. Nanoporous biochar for removal of toxic organic compounds from water. *Springer Proc Phys*. 2019. **222**. P. 209–224. https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_14.
36. Коломієць Є. О., Дзязько Ю. С. Сорбенти на основі некарбонізованої рослинної сировини. *Укр. Хім. Журн*. 2022. **88**(5). С. 37–68. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.05.2022.37-68>.
37. Yang G., Gao H., Li Q., Ren S. Preparation and dye adsorption properties of an oxygen-rich porous organic polymer. *RSC Adv*. 2021. **11**. P. 15921–15926. DOI: 10.1039/D1RA01382C.
38. Kayan G.Ö., Kayan A. Composite of natural polymers and their adsorbent properties on the dyes and heavy metal ions. *J Polym Environ*. 2021. **29**. P. 3477–3496. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02154-x>.
39. Ponomarova L., Dzyazko Y., Volfkovich Y., Sosenkin V., Scherbakov S. Effect of incorporated inorganic nanoparticles on porous structure and functional properties of strongly and weakly acidic ion exchangers. *Springer Proc Phys*. 2018. **214**. P. 63–77. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_4.
40. Wawrzekiewicz M. Anion exchange resins as effective sorbents for acidic dye removal from aqueous solutions and wastewaters. *Solv Extract Ion Exchange*. 2012. **30**(5). P. 507–523. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.639253>.
41. Zhang X., Shen J., Pan S., Qian J., Pan B. Metastable zirconium phosphate under nanocon-

- finement with superior adsorption capability for water treatment. *Adv Funct Mater.* 2020. **30**. 1909014.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201909014>.
42. Mustafa S., Dilara B., Naeem A., Rehana N., Nargis K. Temperature and pH effect on the sorption of divalent metal ions by silica gel. 2003. **21**(4). P. 297–307.
<https://doi.org/10.1260/026361703322405033>.
43. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L., Kudelko K., Fedina I., Ponomaryova L., Nikovska G., Dzyazko O. Hydrated iron oxide embedded to natural zeolite: effect of nanoparticles and microparticles on sorption properties of composites. *Water Air Soil Pollut.* 2022. **233**. 205 pp.
<https://doi.org/10.1007/s11270-022-05681-y>.
44. Kudelko K., Maltseva T., Belyakov V. Adsorption and mobility of Cu(II), Cd(II), Pb(II) ions adsorbed on (hydr)oxide polymer sorbents $M_xO_y \cdot nH_2O$, $M = Zr$ (IV), Ti (IV), Sn (IV), Mn (IV). *Desalination Water Treatment.* 2011. **35**(1–3). P. 295–299.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2486>.
45. Maltseva T.V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI) by double hydroxides on the basis of Al oxide and Zr, Sn, and Ti oxides. *Russ J Phys Chem A.* 2009. **83**(13). P. 2336–2339.
<https://doi.org/10.1134/S0036024409130263>.
46. Kudelko E.O., Mal'tseva T.V., Belyakov V.N. Sorption of Cr(VI) ions by oxyhydrates of $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ composition, where M is Zr(IV), Ti(IV), or Sn(IV). *Colloid J.* 2012. **74**(3). P. 313–318.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X12010073>.
47. Jayswal A., Chudasama U. Sorption of anti-infective organic molecules from aqueous solutions onto zirconium phosphate. *J. Iran. Chem. Soc.* 2008. **4**. P. 595–602.
<https://doi.org/10.1007/BF03246139>.
48. Pica M. Materials: a review on efficient systems for the removal of heavy metal and dye water pollutants. *Molecules* 2021. **26**(8). 2392 pp.
<https://doi.org/10.3390/molecules26082392>.
49. Wang C., Le Y., Cheng B. Fabrication of porous ZrO_2 hollow sphere and its adsorption performance to Congo Red in water. *Ceramics Int.* 2014. **40**(7). P. 10847–10856.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.078>.
50. Akgül M., Karabakan A. Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011. **145**(1–3). P. 157–164.
51. Krysztafkiewicz A., Binkowski S., Jesionowski T. Adsorption of dyes on a silica surface. *Appl Surface Sci.* 2002. **199**. P. 31–39.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00248-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00248-9).
52. Nasira M.Z.M., Indirana C., Muhammad Abbas Ahmad Zaini M.A.A.Z. Assessment of thermal regeneration of spent commercial activated carbon for methylene blue dye removal. *Particulate Sci Technol.* 2021. **39**(4). P. 504–510.
<https://doi.org/10.1080/02726351.2020.1775738>.
53. Maltseva T.V., Pal'chik A.V., Kudelko E.O., Vasilyuk S.L., Kazdobin K.A. Impact of surface properties of hydrated compounds based on ZrO_2 on the value of ionic conduction. *J Water Chem Technol.* 2015. **37**(1). P. 18–24.
<https://doi.org/10.3103/S1063455X15010051>.
54. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu., Chmilenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Mater Today: Proc.* 2019. **6**. P. 260–269.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.103>.
55. Zmievskii Yu., Dziazo Yu., Myronchuk V., Rozhdestvenska L., Vilenskii A., Kornienko L. *Ukrainian Food Journal.* 2016. **5**(4). P. 739–747. DOI: 10.24263/2304-974X-2016-5-4-13.
56. Kubra T., Salman S., Hasan N. Enhanced toxic dye removal from wastewater using biodegradable polymeric natural adsorbent. *J Molec Liquids.* 2021. **328**. 115468.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115468>.
57. Hasan M., Shenashen M.A., Hasan N., Znad H., Salman S., Awual R. Natural biodegradable polymeric bioadsorbents for efficient cationic dye encapsulation from wastewater. *J Molec Liquids.* 2021. **323**. 114587.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114587>.
58. Sasikala S.P., Mahesh K.V., Prabhakaran P., Mohammed A.P., Ananthakumar S. Multiwall carbon nanotube reinforced teflon fibrils for

- oil spill clean up and its effective recycling as textile dye sorbent. *J Envir Manag.* 2018. **211**. P. 198–205.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.011>.
59. You H., Huang B., Cao C., Liu X., Sun X., Xiao L., Qiu J., Luo Y., Qian Q., Chen Q. Adsorption-desorption behavior of methylene blue onto aged polyethylene microplastics in aqueous environments. *Marine Pollut Bull.* 2021. **167**. 112287. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112287>.
60. Taib N.-A.A.B., Rahman M.R., Huda D., Kuok K.K., Hamdan S., Bakri M.K.B., Julaihi M.R.M.B., Khan A. A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. *Polym Bull.* 2023. **80**. P. 1179–1213.
<https://doi.org/10.1007/s00289-022-04160-y>.
61. Darwin, Cord-Ruwisch R., Charles W. Ethanol and lactic acid production from sugar and starch wastes by anaerobic acidification. *Engineering.* 2018. **18**(9). P. 635–642.
<https://doi.org/10.1002/elsc.201700178>.
62. Li G., Zhao M., Xu F., Yang B., Li X., Meng X., Teng L., Sun F., Li Y. Synthesis and biological application of polylactic acid, *Molecules.* 2020. **25**(21). 5023
<https://doi.org/10.3390/molecules25215023>.
63. Albuquerque T.L., Júnior J.E.M., Queiroz L.P., Ricardo A.D.S., Rocha M.V.P. Polylactic acid production from biotechnological routes: A review. *Int J Biol Macromol.* 2021. **186**. P. 933–951.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.074>.
64. Khan I., Saeed K., Zekker I., Zhang B., Hendi A.H., Ahmad A., Ahmad S., Zada N., Ahmad H., Shah L.A., Shah T., Khan I. Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water.* 2022. **14**. 242.
<https://doi.org/10.3390/w14020242>.
65. Saeidlou S., Huneault M.A., Li H., Park C.B. Poly(lactic acid) crystallization. *Progr Polym Sci.* 2012. **37**(12). P. 1657–1677.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>.
66. Bujdak J., Iyi N., Fujitak T. The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions. *Clay Minerals.* 2002. **37**. P. 121–133.
<https://doi.org/10.1180/0009855023710022>.
67. Ceretti D.V.A., Edeleva M., Cardon L., D'hooge D.R. Molecular pathways for polymer degradation during conventional processing, additive manufacturing, and mechanical recycling. 2023. **28**(5). 2344. 10.3390/molecules28052344.
68. Kost B., Basko M., Bednarek M., Socka M., Kopka B., Łapienis G., Biela T., Kubisa P., Brzezinski M. The influence of the functional end groups on the properties of polylactide-based materials. *Progr Polym Sci.* 2022. **130**. 101556.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101556>.
69. K. Jamshidi, S.H. Hyon, Y. Ikada, Thermal characterization of polylactides, *Polymer.* 1988. **29** (12). P. 2229–2234.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90116-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90116-4).
70. Zaaba N.F., Jaafar M. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation. *Polym Eng Sci.* 2020. **60**. P. 2061–2075.
DOI: 10.1002/pen.25511.
71. Rasselet D., Ruellan A., Guinault A., Miquelard-Garnier G., C. Sollogoub, B. Fayolle, Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties, *Eur Polym J.* 2014. **50**. P. 109–116.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.10.011>.
72. Fan Y., Nishida H., Shirai Y., Tokiwac Y., Endo T. Thermal degradation behaviour of poly(lactic acid) stereocomplex. *Polym Degrad Stab.* 2004. **86**. P. 197–208.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.001>.
72. Chrysafi I., Ainali N.M., Bikiaris D.N. Thermal degradation mechanism and decomposition kinetic studies of poly(lactic acid) and its copolymers with poly(hexylene succinate). *Polymers* 2021. **13**. 1365.
<https://doi.org/10.3390/polym13091365>.
73. Lee S.-H., Kim S.H., Han Y.-K., Kim Y.H. Synthesis and degradation of end-group-functionalized polylactide. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001. **39**(7). P. 973–985.
DOI: 10.1002/1099-0518(20010401)39:7<973::AID-POLA1073>3.0.CO;2-8.

74. Nakanishi K. Infrared Absorption Spectroscopy. Holden Day, San-Francisco, Nancodo, Tokio, 1962.
75. Dzyazko Yu., Volfkovich Yu., Perlova O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E. Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (review). *Springer Proc. Phys.* 2019. 222. P. 235–253. https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_16.
76. Chen J.P., Lin M. Surface charge and metal ion adsorption on an H-type activated carbon: experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach. *Carbon*. 2001. **39**. P. 1491–1504. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00277-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00277-3).
77. Gu X., Evans L.J. Surface complexation modeling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. **72**(2). P. 267–276. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.032>.
78. Salazar-Rabago J.J., Leyva-Ramos R., Rivera-Utrilla J., Ocampo-Perez R., Cerino-Cordova F.J. Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions. *Sustainable Env Res*. 2017. **27**. P. 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.11.009>.
79. Foo K.Y., Hameed B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J*. 2010. **156**. P. 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
80. Heger D., Jirkovsky J., Klan P. Aggregation of methylene blue in frozen aqueous solutions studied by absorption spectroscopy. *J Phys Chem*. 2005. **109**(30). P. 6702–6709. <https://doi.org/10.1021/jp050439j>.
81. Tafulo P.A.R., Queirys R.B., Gonzalez-Aguliar G. On the “concentration-driven” methylene blue dimerization, *Spectrochim Acta Part A*. 2009. **73**. P. 295–300. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.02.033>.
82. Lewis G.N., Bigeleisen J. Methylene blue and other indicators in general acids. the acidity function. *J Am Chem Soc*. 1943. **65**(6). P. 1144–1150. <https://doi.org/10.1021/ja01246a036>.
83. Shi Y., Chang Q., Zhang T., Song G., Sun Y., Ding G. A review on selective dye adsorption by different mechanisms. *J Environ Chem Eng*. 2022. **10**. 108639. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108639>.
84. Mantovani D., Quesada H.B., de Souza Antônio R., Cusioli L.F., Nishi L., Diório A., Soares P.F., Bergamasco R., Vieira M.F. Adsorption of methylene blue from effluent using golden mussel (*Limnoperna fortunei*) shell as a low-cost material. *Desalination and Water Treatment*. 2020. **188**. P. 232–238. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25245>.

REFERENCES

1. Alegbe E.O., Uthman T.O. A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. *Heliyon*. 2024. **10**(13): e33646. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33646>
2. Lin J., Ye W., Xie M., Seo D.H., Luo J., Wan Y., Van der Bruggen B. Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. *Nat Rev Earth Environ*. 2023. **4**: 785–803. <https://doi.org/10.1038/s43017-023-00489-8>.
3. Khattab T.A., Abdelrahman M.S., Rehan M. Textile dyeing industry: environmental impacts and remediation. *Environ Sci Pollut Res*. 2020. **27**: 3803–3818. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07137-z>.
4. Law of Ukraine «On Water Drainage and Wastewater Treatment» dated January 12, 2023 No. 2887-IX (entered into force on August 7, 2023). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2887-20#Text>.
5. Pereira L., Alves M. Dyes – environmental impact and remediation. In: A. Malik, E. Grohmann (eds.) Environmental protection strategies for sustainable development strategies for sustainability. *Springer, Dordrecht*. 2011. 111–162. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2_4.
6. Husain Q. Critical reviews in biotechnology. *Crit Rev Biotechnol*. 2006. **26**: 201–221. <https://doi.org/10.1080/07388550600969936>.
7. Aghaie-Khouzani M., Forootanfar H., Moshfegh M., Khoshayand M.R., Faramarzi M.A.

- Decolorization of some synthetic dyes using optimized culture broth of laccase producing ascomycete *Paraconiothyrium variabile*. *Biochem Eng J*. 2012. **60**: 9–15.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.09.002>.
8. Oz M., Lorke D.E., Hasan M., Petroianu G.A. Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system. *Medicinal Research Reviews*. 2011. **31**(1): 93–117.
 9. Berradi M., Hsissou R., Khudhair M., Assouag M., Cherkaoui O., Bachiri A., Harfi A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environments. *Heliyon*. 2019. **5**: e02711.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>
 10. Novotný Č., Dias N., Kapanen A., Malachová K., Vandrovcová M., Itavaara M., Lima N. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere*. 2006. **63**: 1436–1442.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.002>.
 11. Ren S. Assessing wastewater toxicity to activated sludge: recent research and developments. *Envir Intern*. 2004. **30**(8): 1151–1164.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.06.003>.
 12. Routoula E., Patwardhan S.V. Degradation of anthraquinone dyes from effluents: A review focusing on enzymatic dye degradation with industrial potential. *Environ Sci Technol*. 2020. **54**: 647–664.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03737>.
 13. Sarkar S., Banerjee A., Halder U., Biswas R., Bandopadhyay R. Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: A sustainable approach using microbial enzymes. *Water Conserv Sci Eng*. 2017. **54**(2): 121–131.
<https://doi.org/10.1007/s41101-017-0031-5>.
 14. Katheresan V., Kansedo J., Lau S.Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *J Environ Chem Eng*. 2018. **6**(4): 4676–4697.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.
 15. Nidheesh P.V., Gandhimathi R., Ramesh S.T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review. *Environ Sci Pollut Res*. 2013. **20**: 2099–2132.
<https://doi.org/10.1007/s11356-012-1385-z>.
 16. Manujlov E., Gnatyuk Y., Vorobets V., Kolbasov G., Smirnova N., Eremenko A., Guobienė A., Tamulevičius S. Physical and chemical properties and photocatalytic activity of nanostructured TiO₂/CdS films. *J Appl Spectroscopy*. 2014. **81**(2): 238–243.
<https://doi.org/10.1007/s10812-014-9916-7>.
 17. Mulder M. *Basic principles of membrane technology*. Kluwer academic Publisher. Dordrecht, Boston, London. 1996.
 18. Jin P., Zhu J., Yuan S., Zhang G., Volodine A., Tian M., Wang J., Luis P., Van der Bruggen B. Erythritol-based polyester loose nanofiltration membrane with fast water transport for efficient dye/salt separation. *Chem Eng J*. 2021. **406**: 126796.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126796>.
 19. Yun J., Wang Y., Liu Z., Li Y., Yang H., Xu Z. High efficient dye removal with hydrolyzed ethanolamine-Polyacrylonitrile UF membrane: Rejection of anionic dye and selective adsorption of cationic dye. *Chemosphere*. 2020. **259**: 127390.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127390>.
 20. Dulneva T.Y., Ievleva O.S., Kucheruk D.D. Purification of alkaline solutions from dyes by microfiltration ceramic membranes made of clay minerals modified by montmorillonite. *J Water Chem Technol*. 2021. **43**(1): 53–59.
<https://doi.org/10.3103/S1063455X21010069>
 21. Ragab A.H., Gumaah N.F., El Aziz Elfiky A.A., Mubarak M.F. Exploring the sustainable elimination of dye using cellulose nanofibrils- vinyl resin based nanofiltration membranes. *BMC Chemistry*. 2024. **18**: 121.
<https://doi.org/10.1186/s13065-024-01211-5>.
 22. Rozhdestvenska L., Kudelko K., Kolomiets Y., Dzyazko Y., Ogenko V. Membranes functionalized with 1d, 2d and 3d carbon materials. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. **87**(4): 79–110.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.04.2021.79-110>.
 23. Dzyazko Y., Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V., Kolomiets Y. Membranes modified

- with advanced carbon nanomaterials. *Springer Proc Phys.* 2021. **263**: 151–174.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1_10.
24. Dzyazko Y., Ogenko V. Polysaccharides: An Efficient Tool for Fabrication of Carbon Nanomaterials. In: Inamuddin, M.I. Ahamed, R. Boddula, T. Altalh (eds.) *Polysaccharides: Properties and Applications*. Hoboken, Wiley. 2021. 337–366.
<https://doi.org/10.1002/9781119711414.ch16>.
25. Moradihamedani P. Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review. *Polym. Bull.* 2022. **79**: 2603–2631.
<https://doi.org/10.1007/s00289-021-03603-2>.
26. Cinperi N.C., Ozturk E., Yigit N.O., Kitis M. Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes. *J Cleaner Product.* 2019. **223**: 837–848.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.166>.
27. Alardhi S.M., Albayati T.M., Alrubaye J.M. A hybrid adsorption membrane process for removal of dye from synthetic and actual wastewater. *Chem Eng Processing Process Intensification.* 2020. **157**: 108113.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108113>.
28. Jirankova H., Mrazek J., Dolecek P., Cakl J. Organic dye removal by combined adsorption–membrane separation process. *Desalination Water Treatment.* 2010. **20**(1): 96–101.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1170>.
29. Kim S., Nam S.N., Jang A., Jang M., Park C.M., Son A., Her N., Heo J., Yoon Y. Review of adsorption–membrane hybrid systems for water and wastewater treatment. *Chemosphere.* 2022. **286**(3): 131916.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131916>.
30. Dzyazko Yu.S., Volkovich Yu.M., Chaban M.O. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic–hydrophobic and sorption properties (review). *Springer Proc Phys.* 2020. **246**: 93–110.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_8.
31. Li Y., Du Q., Liu T., Peng X., Wang J., Sun J., Wang Y., Wu S., Wang Z., Xia Y., Xia L. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chem Eng Res Design.* 2013. **91**(2): 361–368.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.007>.
32. Dzyazko Y.S., Ogenko V.M., Volkovich Y.M., Sosenkin V.E., Maltseva T.V., Yatsenko T.V., Kudelko K.O. Composite consisting of hydrated zirconium dioxide and graphene oxide for removal of organic and inorganic components from water. *Him Fiz Tekhnol Poverhni.* 2018. **9**(4): 417–431.
<https://doi.org/10.15407/hftp09.04.417>.
33. Sultana M., Rownok M.H., Sabrin M., Rahman M.H., Nur Alam S.M. A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner Eng Technol.* 2022. **6**: 100382.
<https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>.
34. Zhou S., Hu A., Jiang J., Tang J., Zhou G., Zhu L., Wang S. Low-temperature synthesized hierarchical porous carbon from waste hydrochar with super capacity for dye adsorption. *Biomass Bioenergy.* 2023. **177**: 106938.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106938>.
35. Dzyazko Y.S., Palchik A.V., Ogenko V.M., Shtemberg L.Y., Bogomaz V.I., Protsenko S.A., Khomenko V.G., Makeeva I.S., Chernysh O.V., Dzyazko O.G. Nanoporous biochar for removal of toxic organic compounds from water. *Springer Proc Phys.* 2019. **222**: 209–224.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_14.
36. Dzyazko Y., Kolomiiets Y. Sorbents based on non-carbonized vegetable raw materials. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2022. **88**(5): 37–68.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.05.2022.37-68>.
37. Yang G., Gao H., Li Q., Ren S. Preparation and dye adsorption properties of an oxygen-rich porous organic polymer. *RSC Adv.* 2021. **11**: 15921–15926.
DOI: 10.1039/D1RA01382C.
38. Kayan G.Ö., Kayan A. Composite of natural polymers and their adsorbent properties on the dyes and heavy metal ions. *J Polym Environ.* 2021. **29**: 3477–3496.
<https://doi.org/10.1007/s10924-021-02154-x>.

39. Ponomarova L., Dzyazko Y., Volfkovich Y., Sosnenkin V., Scherbakov S. Effect of incorporated inorganic nanoparticles on porous structure and functional properties of strongly and weakly acidic ion exchangers. *Springer Proc Phys.* 2018. **214**: 63–77.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_4.
40. Wawrzekiewicz M. Anion exchange resins as effective sorbents for acidic dye removal from aqueous solutions and wastewaters. *Solvent Extractn Ion Exchange.* 2012. **30**(5): 507–523.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2011.639253>.
41. Zhang X., Shen J., Pan S., Qian J., Pan B. Meta-stable zirconium phosphate under nanoconfinement with superior adsorption capability for water treatment. *Adv Funct Mater.* 2020. **30**: 1909014.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201909014>.
42. Mustafa S., Dilara B., Naeem A., Rehana N., Nargis K. Temperature and pH effect on the sorption of divalent metal ions by silica gel. 2003. **21**(4): 297–307.
<https://doi.org/10.1260/026361703322405033>.
43. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L., Kudelko K., Fedina I., Ponomaryova L., Nikovska G., Dzyazko O. Hydrated iron oxide embedded to natural zeolite: effect of nanoparticles and microparticles on sorption properties of composites. *Water Air Soil Pollut.* 2022. **233**: 205.
<https://doi.org/10.1007/s11270-022-05681-y>.
44. Kudelko K., Maltseva T., Belyakov V. Adsorption and mobility of Cu(II), Cd(II), Pb(II) ions adsorbed on (hydr)oxide polymer sorbents $M O_x \cdot nH_2O$, $M = Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Mn(IV)$. *Desalination Water Treatment.* 2011. **35**(1–3): 295–299.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2486>.
45. Maltseva T.V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI) by double hydroxides on the basis of Al oxide and Zr, Sn, and Ti oxides. *Russ J Phys Chem A.* 2009. **83**(13): 2336–2339.
<https://doi.org/10.1134/S0036024409130263>.
46. Kudelko E.O., Mal'tseva T.V., Belyakov V.N. Sorption of Cr(VI) ions by oxyhydrates of $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ composition, where M is Zr(IV), Ti(IV), or Sn(IV). *Colloid J.* 2012. **74**(3): 313–318.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X12010073>.
47. Jayswal A., Chudasama U. Sorption of anti-infective organic molecules from aqueous solutions onto zirconium phosphate. *J. Iran. Chem. Soc.* 2008. **4**: 595–602.
<https://doi.org/10.1007/BF03246139>.
48. Pica M. Materials: a review on efficient systems for the removal of heavy metal and dye water pollutants. *Molecules* 2021. **26**(8): 2392.
<https://doi.org/10.3390/molecules26082392>.
49. Wang C., Le Y., Cheng B. Fabrication of porous ZrO_2 hollow sphere and its adsorption performance to Congo Red in water. *Ceramics Int.* 2014. **40**(7): 10847–10856.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.078>.
50. Akgül M., Karabakan A. Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011. **145**(1–3): 157–164.
51. Krysztafkiewicz A., Binkowski S., Jesionowski T. Adsorption of dyes on a silica surface. *Appl Surface Sci.* 2002. **199**: 31–39.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00248-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00248-9).
52. Nasira M.Z.M., Indirana C., Muhammad Abbas Ahmad Zaini M.A.A.Z. Assessment of thermal regeneration of spent commercial activated carbon for methylene blue dye removal. *Particulate Sci Technol.* 2021. **39**(4): 504–510.
<https://doi.org/10.1080/02726351.2020.1775738>.
53. Maltseva T.V., Pal'chik A.V., Kudelko E.O., Vasilyuk S.L., Kazdobin K.A. Impact of surface properties of hydrated compounds based on ZrO_2 on the value of ionic conduction. *J Water Chem Technol.* 2015. **37**(1): 18–24.
<https://doi.org/10.3103/S1063455X15010051>.
54. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu., Chmilenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Mater Today: Proc.* 2019. **6**: 260–269.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.103>.
55. Zmievskii Yu., Dziazo Yu., Myronchuk V., Rozhdestvenska L., Vilenskii A., Kornienko L. *Ukrainian Food Journal.* 2016. **5**(4): 739–747.
DOI: 10.24263/2304-974X-2016-5-4-13.

56. Kubra T., Salman S., Hasan N. Enhanced toxic dye removal from wastewater using biodegradable polymeric natural adsorbent. *J Molec Liquids*. 2021. **328**: 115468. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115468>.
57. Hasan M., Shenashen M.A., Hasan N., Znad H., Salman S., Awual R. Natural biodegradable polymeric bioadsorbents for efficient cationic dye encapsulation from wastewater. *J Molec Liquids*. 2021. **323**: 114587. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114587>.
58. Sasikala S.P., Mahesh K.V., Prabhakaran P., Mohammed A.P., Ananthakumar S. Multiwall carbon nanotube reinforced teflon fibrils for oil spill clean up and its effective recycling as textile dye sorbent. *J Envir Manag.* 2018. **211**: 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.011>.
59. You H., Huang B., Cao C., Liu X., Sun X., Xiao L., Qiu J., Luo Y., Qian Q., Chen Q. Adsorption–desorption behavior of methylene blue onto aged polyethylene microplastics in aqueous environments. *Marine Pollut Bull.* 2021. **167**: 112287. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112287>.
60. Taib N-A.A.B., Rahman M.R., Huda D., Kuok K.K., Hamdan S., Bakri M.K.B., Julaihi M.R.M.B., Khan A. A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. *Polym Bull.* 2023. **80**: 1179–1213. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04160-y>.
61. Darwin, Cord-Ruwisch R., Charles W. Ethanol and lactic acid production from sugar and starch wastes by anaerobic acidification. *Engineering.* 2018. **18**(9): 635–642. <https://doi.org/10.1002/elsc.201700178>.
62. Li G., Zhao M., Xu F., Yang B., Li X., Meng X., Teng L., Sun F., Li Y. Synthesis and biological application of polylactic acid, *Molecules*. 2020. **25**(21): 5023. <https://doi.org/10.3390/molecules25215023>.
63. Albuquerque T.L., Júnior J.E.M., Queiroz L.P., Ricardo A.D.S., Rocha M.V.P. Polylactic acid production from biotechnological routes: A review. *Int J Biol Macromol.* 2021. **186**: 933–951. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.074>.
64. Khan I., Saeed K., Zekker I., Zhang B., Hendi A.H., Ahmad A., Ahmad S., Zada N., Ahmad H., Shah L.A., Shah T., Khan I. Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water.* 2022. **14**: 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>.
65. Saeidlou S., Huneault M.A., Li H., Park C.B. Poly(lactic acid) crystallization. *Progr Polym Sci.* 2012. **37**(12): 1657–1677. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>.
66. Bujdak J., Iyi N., Fujitak T. The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions. *Clay Minerals.* 2002. **37**: 121–133. <https://doi.org/10.1180/0009855023710022>.
67. Ceretti D.V.A., Edeleva M., Cardon L., D'hooge D.R. Molecular pathways for polymer degradation during conventional processing, additive manufacturing, and mechanical recycling. 2023. **28**(5): 2344. [10.3390/molecules28052344](https://doi.org/10.3390/molecules28052344).
68. Kost B., Basko M., Bednarek M., Socka M., Kopka B., Łapienis G., Biela T., Kubisa P., Brzezinski M. The influence of the functional end groups on the properties of polylactide-based materials. *Progr Polym Sci.* 2022. **130**: 101556. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101556>.
69. K. Jamshidi, S.H. Hyon, Y. Ikada, Thermal characterization of polylactides, *Polymer.* 1988. **29** (12): 2229–2234. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90116-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90116-4).
70. Zaaba N.F., Jaafar M. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation. *Polym Eng Sci.* 2020. **60**: 2061–2075. DOI: 10.1002/pen.25511.
71. Rasselet D., Ruellan A., Guinault A., Miquelard-Garnier G., C. Sollogoub, B. Fayolle, Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties, *Eur Polym J.* 2014. **50**: 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.10.011>.
72. Fan Y., Nishida H., Shirai Y., Tokiwac Y., Endo T. Thermal degradation behaviour of poly(lactic acid) stereocomplex. *Polym Degrad Stab.* 2004. **86**: 197–208. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.001>.

72. Chrysafi I., Ainali N.M., Bikiaris D.N. Thermal degradation mechanism and decomposition kinetic studies of poly(lactic acid) and its copolymers with poly(hexylene succinate). *Polymers* 2021. **13**: 1365. <https://doi.org/10.3390/polym13091365>.
73. Lee S.-H., Kim S.H., Han Y.-K., Kim Y.H. Synthesis and degradation of end-group-functionalized polylactide. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001. **39**(7): 973–985. DOI: 10.1002/1099-0518(20010401)39:7<973::AID-POLA1073>3.0.CO;2-8.
74. Nakanishi K. Infrared Absorption Spectroscopy. Holden Day, San-Francisco, Nancodo, Tokio, 1962.
75. Dzyazko Yu., Volkovich Yu., Perlova O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E. Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (review). *Springer Proc. Phys.* 2019. **222**: 235–253. https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_16.
76. Chen J.P., Lin M. Surface charge and metal ion adsorption on an H-type activated carbon: experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach. *Carbon*. 2001. **39**: 1491–1504. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00277-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00277-3).
77. Gu X., Evans L.J. Surface complexation modeling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. **72**(2): 267–276. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.032>.
78. Salazar-Rabago J.J., Leyva-Ramos R., Rivera-Utrilla J., Ocampo-Perez R., Cerino-Cordova F.J. Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions. *Sustainable Env Res.* 2017. **27**: 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.11.009>.
79. Foo K.Y., Hameed B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J.* 2010. **156**: 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
80. Heger D., Jirkovsky J., Klan P. Aggregation of methylene blue in frozen aqueous solutions studied by absorption spectroscopy. *J Phys Chem.* 2005. **109**(30): 6702–6709. <https://doi.org/10.1021/jp050439j>.
81. Tafulo P.A.R., Queirys R.B., Gonzalez-Aguilar G. On the “concentration-driven” methylene blue dimerization, *Spectrochim Acta Part A*. 2009. **73**: 295–300. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.02.033>.
82. Lewis G.N., Bigeleisen J. Methylene blue and other indicators in general acids. the acidity function. *J Am Chem Soc.* 1943. **65**(6): 1144–1150. <https://doi.org/10.1021/ja01246a036>.
83. Shi Y., Chang Q., Zhang T., Song G., Sun Y., Ding G. A review on selective dye adsorption by different mechanisms. *J Environ Chem Eng.* 2022. **10**: 108639. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108639>.
84. Mantovani D., Quesada H.B., de Souza Antônio R., Cusioli L.F., Nishi L., Diório A., Soares P.F., Bergamasco R., Vieira M.F. Adsorption of methylene blue from effluent using golden mussel (*Limnoperna fortunei*) shell as a low-cost material. *Desalination and Water Treatment*. 2020. **188**: 232–238. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25245>.

Стаття надійшла 18.05.2024.

СЕЛЕКТИВНА ІЗОМЕРИЗАЦІЯ ГЛЮКОЗИ У ФРУКТОЗУ НА $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -КАТАЛІЗАТОРІ

С. І. Левицька, В. В. Брей

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
вул. Генерала Наумова, 13, Київ 03164, Україна; тел.: (044) 594-13-77,
e-mail: s_levytska@ukr.net

Досліджено ізомеризацію 10–30% водних розчинів глюкози на нанесеному $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі в стаціонарному та проточному режимах за температури 90 °С. Встановлено, що $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізатор забезпечує в проточному режимі продуктивність за фруктозою до 0.67 ммоль/г_{кат}/год при 19% конверсії глюкози із селективністю за фруктозою 99–100%.

Ключові слова: фруктоза, ізомеризація глюкози, нанесені оксидні каталізатори.

ВСТУП. Фруктозу, яка майже в 1,5 рази солодша за сахарозу і вдвічі за глюкозу, широко використовують у харчовій промисловості як дієтичний підсолоджувач [1]. Вона також може бути вихідною речовиною для синтезу таких потрібних речовин, як етиллактат [2], метиллактат [3], левулінова кислота [4] та низки інших.

Традиційно фруктозу одержують шляхом ферментативної ізомеризації глюкози [1, 5, 6]. Це багатотоннажний промисловий процес, в якому щорічно використовують 1500 т іммобілізованих ферментів, що забезпечує понад 10 млн т (у перерахунку на суху речовину) продукції глюкозно-фруктозного сиропу [5, 6]. Цим методом за 60 °С одержують суміш із 42 мас.% фруктози, 50 мас.% глюкози та 8 мас.% інших сахаридів [7], що наближається до термодинамічної рівноваги цієї реакції ізомеризації

(константа рівноваги наближається до одиниці за 60 °С).

Однак цей процес вимагає значних витрат через високу вартість та нетривалу активність глюкозоізомерази (half-life 80–150 днів [5]), її чутливість до температури, рН середовища та необхідність використання розчинів глюкози високої чистоти [6, 7]. У цьому контексті актуальним залишається пошук ефективних твердих оксидних каталізаторів для селективної ізомеризації глюкози у фруктозу.

В останні роки було проведено досить багато досліджень з тестування потенційних каталізаторів (твердих кислот Льюїса [7–9] і твердих основ [10–13]) для виробництва фруктози. В процесі ізомеризації водних розчинів глюкози за участі таких каталізаторів вдається досягти виходу фруктози близько 35%, що менше порівняно з

ферментативним процесом. У цьому випадку вихід фруктози обмежений не лише через оборотність реакції ізомеризації, а також через високу реакційну здатність фруктози, яка зазнає наступних перетворень за присутності каталізаторів [7]. Утворення численних побічних продуктів (близько 50 можливих речовин, переважно кислот) зумовлює необхідність додаткового очищення, що потребуватиме додаткових затрат у разі промислового застосування. Тому потрібен насамперед високоселективний оксидний каталізатор.

У наших попередніх роботах було досліджено ізомеризацію водних розчинів глюкози на зразках змішаних оксидів магнію та цирконію (з різними атомними співвідношеннями Mg/Zr) і знайдено, що каталізатор MgO-ZrO_2 забезпечує найвищу селективність за фруктозою у 88 % з її виходом до 30 % у проточному режимі за 90 °C і з виходом 35 % в автоклаві за 120 °C [13]. Проте синтез такого каталізатора шляхом прожарювання гідроксидів, одержаних методом співосадження з розчинів відповідних солей, є більш складним і витратним порівняно із синтезом нанесеного каталізатора через просочення цими розчинами оксидного носія з подальшим його термообробленням.

У цьому повідомленні представлено результати тестування нанесеного каталізатора $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакції ізомеризації глюкози у фруктозу в стаціонарному та проточному режимах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Зразок $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ з мольним співвідношенням $\text{Mg/Zr} = 4$ і вмістом нанесеної фази 20 мас.% синтезували методом просочення гранульованого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(ТОВ «Анаір», Україна) сумісним розчином нітратів магнію і цирконію з подальшим термообробленням для формування змішаної оксидної фази. Для цього попередньо просушену (за 250 °C 1 год) фракцію (0,5–2 мм) Al_2O_3 просочували розрахованою кількістю розчину солей ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, після чого висушували за 120 °C і кальцинували за 600 °C 2 год.

Для характеристики синтезованого нанесеного змішаного оксиду (рентгенофазовий аналіз, текстурні параметри, сила (H_c) і сумарна концентрація основних центрів) використовували ті ж самі методики, що й для співосадженого MgO-ZrO_2 [13].

У каталітичних експериментах використовували водні розчини глюкози (ч, Україна) з концентрацією 10, 20 та 30 мас.%. Досліди проводили двома методами: в реакторі періодичної дії з перемішуванням та в проточному режимі з нерухомим шаром каталізатора за температури 90 °C та атмосферного тиску. У першому випадку застосовували термостатовану (гліцерінова баня) скляну круглодонну колбу з перемішуванням (500 г cm^3) за допомогою магнітної мішалки. Після закінчення реакції продукт відділяли від каталізатора фільтруванням через паперовий фільтр. У проточному режимі реакцію проводили в термостатованому скляному реакторі з внутрішнім діаметром 8 мм, 1.0 cm^3 (0.6 г) каталізатора поміщали в ізотермічну зону реактора. Розчин глюкози подавали за допомогою шприцевого дозатора (Orion M361) з об'ємною швидкістю 0.3–2 год^{-1} .

Одержані продукти реакції аналізували методом рідинної хроматографії за допомогою системи Waters HPLC (Waters 1515 Isocratic HPLC Pump, Waters 717 plus Autosamp-

ler), оснащеної детектором Waters 2414 RI (Waters 410 Differential Refractometer) і колонкою Aminex HPX-87H Ion Exclusion (300×7,8 мм). Внутрішня температура детектора і колонки становила 40 °С і 65 °С відповідно. Елюентом був 0,004 М водний розчин H_2SO_4 зі швидкістю потоку 0,55 мл/хв, а загальний час аналізу проби становив 20 хв. Концентрацію продуктів в одержаних зразках визначали за допомогою зовнішніх калібрувальних кривих, створених за допомогою стандартних розчинів із відомими концентраціями. Значення перетворення глюкози (X) і селективності за фруктозою (S) розраховували у масових %. Вихід фруктози розраховували як $Y = S \cdot X$.

Для ідентифікації продуктів реакції використовували також метод ^{13}C ЯМР-спектроскопії (Bruker Avance 400). Для віднесення спостережуваних ліній використо-

ували базу даних спектрів органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp).

У таблиці 1 представлено текстурні параметри, силу та концентрацію основних центрів синтезованого каталізатора. Досліджуваний зразок характеризується досить сильними основними центрами ($H_{\leq +15.0}$) із концентрацією 1.45 ммоль/г (табл.). Порівняно з ним співосаджений $4MgO-ZrO_2$ [13] має більш сильні основні центри ($H_{\leq +17.2}$), але меншу їхню загальну концентрацію (табл. 1). Останнє може бути зумовлено значно меншою площею співосадженого зразка порівняно з нанесеним (табл.1), а зниження сили основних центрів може бути наслідком впливу поверхні носія - $\gamma-Al_2O_3$ (табл. 1).

Табл. 1

Структурні характеристики та основність синтезованих каталізаторів

Table 1.

Structural characteristics and basicity of the synthesized catalysts.

Зразок	$S_{\text{пит (ВЕТ)'}}$ м ² /г	$V_{\text{пор'}}$ см ³ /г	$r_{\text{сер.}}$ нм	$r_{\text{(BJH desorption)'}}$ нм	$H_{\leq} (H_0^*)$	$C_{\text{основ. (кисл*)}}$ центрів, ммоль/г
MgO-ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	195	0.60	6.1	3.9	+15.0	1.5
4MgO-ZrO ₂	94	0.52	11.1	3.3	+17.2	1.3
γ -Al ₂ O ₃	280	0.78	5.9	3.9	+3.3*	1.1*

За даними рентгеноструктурного аналізу досліджуваного каталізатора MgO-ZrO₂, нанесений на γ -Al₂O₃ залишається в аморфному стані (рис.1) На дифрактограмі не фіксуються піки, що притаманні синте-

зованому масивному MgO-ZrO₂, де присутні дві фази: MgO у формі периклазу (піки при $2\theta = 42,9^\circ$ та $62,2^\circ$) і $Mg_2Zr_5O_{12}$ (піки при $2\theta = 30,6^\circ$; $35,1^\circ$; $50,9^\circ$ та $60,8^\circ$) [13].

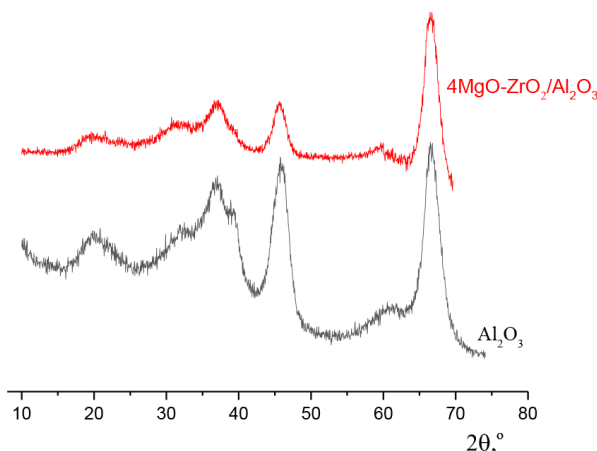


Рис 1. Дифрактограми: 1 – досліджуваного каталізатора $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 2 – носія - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fig. 1. Diffraction patterns: 1 – of the studied catalyst $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 2 – carrier - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

На першому етапі було досліджено ізомеризацію 10 % розчину глюкози в реакторі періодичної дії. Умови реакції було обрано на підставі попереднього дослідження цього процесу на співсадженому MgO-ZrO_2 -каталізаторі [13]. Було показано, що ізомеризацію глюкози доцільно проводити за 90°C протягом 2 годин, оскільки збільшення часу і температури значною мірою зумовлює утворення побічних продуктів, а вихід фруктози практично не зростає. Подібну тенденцію спостерігаємо для нанесеного $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізатора (табл. 2).

Табл. 2

Тестування $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізатора в реакції ізомеризації глюкози в стаціонарних умовах*

Table 2.

Testing of $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in glucose isomerization reaction under steady-state conditions*.

Тривалість реакції, год	pH продукту	Конверсія глюкози, %	Селективність за фруктозою, %	Вихід фруктози, %
0.5	7.2	18.6	99	18.4
1	7.4	22.1	98	21.7
2	7.5	22.8	97	22.1
3	7.5	23.4	95	22.2

* 10 мл 10 мас.% водного розчину глюкози, 100 мг каталізатора, 90°C , 500 rpm

Наступні експерименти проводили в проточному режимі, який є більш прийнятним для практики. Результати показали, що за подачі 10% розчину глюкози з об'ємною швидкістю $V=1 \text{ год}^{-1}$ досліджуваний каталізатор забезпечує 19 % конверсію

глюкози з практично 100% селективністю за фруктозою. В ^{13}C ЯМР-спектрі (рис. 2, крива 2) та на хроматограмі (рис. 3) цього продукту присутні лише піки глюкози (1 – 9.99 хв) і фруктози (2 – 10.77 хв).

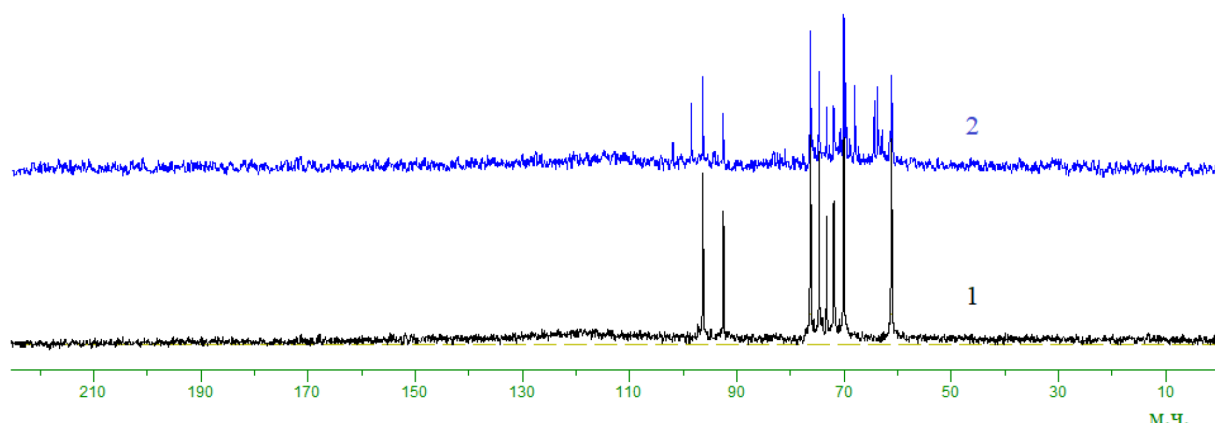


Рис. 2. ^{13}C ЯМР-спектри глюкози (1) та продукту перетворення 10 % розчину глюкози на $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі (2) в проточному реакторі (90°C , $V = 1 \text{ год}^{-1}$)

Fig. 2. ^{13}C NMR spectra of glucose (1) and the product of the conversion of a 10% glucose solution on a $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst (2) in a flow reactor (90°C , $V = 1 \text{ h}^{-1}$).

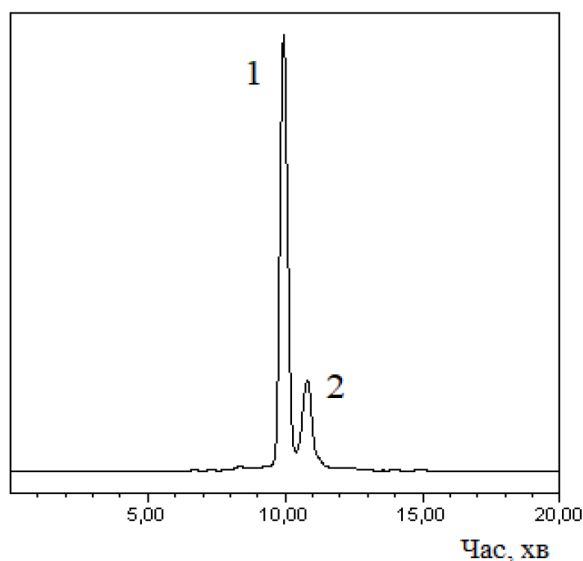


Рис. 3. Хроматограма продукту перетворення 10 % розчину глюкози на $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в проточному реакторі (90°C , $V = 1 \text{ год}^{-1}$)

Fig. 3. Chromatogram of the product of the conversion of 10% glucose solution to $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in a flow reactor (90°C , $V = 1 \text{ h}^{-1}$).

Результати вивчення впливу концентрації водного розчину глюкози на вихід фруктози представлено в табл. 3. При збільшенні концентрації вихідного розчину глюкози від 10 до 30% конверсія глюкози і вихід фруктози зменшуються з 19% до 16% при

100% селективності за фруктозою. Це дає можливість підвищити продуктивність за фруктозою. Так, при 30% концентрації глюкози за даних умов продуктивність $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатора становить 0.44 ммоль фруктози/г_{кат}/год.

Табл. 3

Утворення фруктози на $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторі в проточному реакторі залежно від концентрації розчину глюкози (90°C , $V = 1 \text{ год}^{-1}$)

Table 3.

Fructose formation on $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in a flow reactor depending on the concentration of glucose solution (90°C , $V = 1 \text{ h}^{-1}$).

Початкова концентрація глюкози, мас. %	Навантаження на каталізатор, ммоль $\text{Гл/г}_{\text{кат}}/\text{год}$	Конверсія глюкози, %	Селективність за фруктозою, %	Продуктивність за фруктозою, ммоль $/\text{г}_{\text{кат}}/\text{год}$
10	0.92	19	99–100	0.17
20	1.85	18	99–100	0.33
30	2.78	16	99–100	0.44

Результати дослідження трансформації 30% розчину глюкози на $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторі за різних об'ємних швидкостей подачі реакційної суміші ($2.4\text{--}0.3 \text{ год}^{-1}$) показали, що зі збільшенням часу контакту з 25 до 200 хв конверсія глюкози зростає з 10 до 20% (табл. 4). Однак при цьому змен-

шується селективність за фруктозою, що знижує продуктивність процесу. Тому доцільним є використання об'ємної швидкості подачі розчину глюкози 1 год^{-1} (час контакту 60 хв), що забезпечує максимальний вихід фруктози практично без побічних продуктів.

Табл. 4

Перетворення 30 % водного розчину глюкози на $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ залежно від об'ємної швидкості подачі (90°C)

Table 4.

Conversion of 30% aqueous glucose solution to $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depending on the volumetric feed rate (90°C).

Об'ємна швидкість реакційної суміші, год^{-1}	Час контакту з каталізатором, хв	Навантаження на каталізатор, ммоль $\text{Гл/г}_{\text{кат}}/\text{год}$	Конверсія глюкози, %	Селективність за фруктозою, %	Продуктивність за фруктозою, ммоль $/\text{г}_{\text{кат}}/\text{год}$
0.3	200	0.83	20	96	0.16
0.5	120	1.39	18	98	0.25
1.0	60	2.78	16	100	0.44
1.5	40	4.17	12	100	0.50
2.4	25	6.67	10	100	0.67

Слід зазначити, що селективність за фруктозою не змінювалися впродовж 30 год роботи зазначеного каталізатора в проточному реакторі, хоча конверсія глюкози поступово знижувалася від 16 до 11 %. При цьому каталізатор набував коричневого кольору, який зникав після прожарювання на повітрі за 600 °C упродовж 2 годин. Після регенерації каталізатор практично повністю відновлював свою активність з конверсією глюкози 16%. На основі цього можна припустити, що зниження активності каталізатора відбувається переважно за рахунок адсорбції побічних продуктів на його поверхні, а не через вимивання іонів магнію, що є відомою проблемою для основних каталізаторів у водному середовищі [10, 12].

ВИСНОВКИ. Досліджено ізомеризацію 10–30% водних розчинів глюкози на нанесеному $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі в стаціонарному та проточному режимах за 90°C та атмосферному тиску. Встановлено, що селективний $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізатор забезпечує в проточному режимі продуктивність за фруктозою до 0.67 ммоль/г_{кат}/год при 19% конверсії глюкози.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Каталітична конверсія вуглеводів у C2-C3 поліоли та естери гідроксикарбонових кислот», державний реєстраційний номер: 0122U000237.

SELECTIVE ISOMERIZATION OF GLUCOSE INTO FRUCTOSE OVER $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYST.

S.I. Levytska, V.V. Brei

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine,

13 General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine;

**e-mail: s_levytska@ukr.net*

Fructose is the sweetest natural sugar that widely used in the food industry as a dietary sweetener. It is also a key starting compound for the synthesis of wide variety biobased value-added intermediates. Isomerisation of glucose into fructose is already a large-scale industrial process performed with about 1500 t of immobilized enzymes producing more than 10 million (dry matter) a glucose – fruc-

tose syrup per year. But this process requires considerable costs therefore the development of fast, cheap and reusable catalyst systems seems essential. Known solid catalysts are still significantly inferior to enzymes in process selectivity, so the search for effective catalysts for glucose isomerization remains relevant. The process of isomerization of 10–30% aqueous glucose solutions over alumina-supported mixed MgO-ZrO_2 oxides in batch and flow mode at 90°C and atmospheric pressure was investigated. The supported mixed oxide $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ was synthesized by a simple impregnation method which is important for the development of a simple and cheap catalyst for the target reaction. $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample with a molar ratio of $\text{Mg/Zr} = 4$ and the deposited oxide phase content of 20 wt.% was synthesized by impregnation of commercial granular aluminum oxide with a compatible solution of magnesium and zirconium nitrates

and subsequent heat treatment at 600 °C for 2 h. It was found that the $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst provides glucose conversion up to 19%, with maximum fructose selectivity up to 100% in the flow mode. The possibility of processing of concentrated (30%) glucose solutions at 90 °C with catalyst productivity of 0.44–0.67 mmol fructose/ $\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$ was shown. After 30 h processing $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst has been regenerated by calcination in air for 2 hours at 600 °C without loss of activity and selectivity.

Keywords: fructose, isomerization of glucose, supported oxide catalysts.

ЛІТЕРАТУРА

1. Yu H., Guo Y., Wu D., Zhan W., Lu G. Immobilization of glucose isomerase onto GAMM support for isomerization of glucose to fructose. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2011. **72**. P. 73–76.
doi:10.1016/j.molcatb.2011.05.006
2. Прудіус С. В., Вислогузова Н. М., Брей В. В Конверсія D-фруктози в етиллактат на SnO_2 -вмісних каталізаторах. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2019. **10**(1). С. 67–74.
doi: 10.15407/hftp10.01.067
3. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over $\text{SnO}_2\text{-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. **29**(1). P. 1–9.
4. Hes N., Mylin A., Prudius S. Catalytic production of levulinic and formic acids from fructose over Superacid $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ catalyst. *Colloids Interfaces* 2022. **6**(1). 4 pp.
https://doi.org/10.3390/colloids6010004
5. Buchholz K., Seibel J., Industrial carbohydrate biotransformations. *Carbohydrate Research*. 2008. **343**. P. 1966–1979.
doi:10.1016/j.carres.2008.02.007
6. DiCosimo R., McAuliffe J., Poulou A.J., Bohlmann G. Industrial use of immobilized enzymes. *Chemical Society Review*. 2013. **42**. P. 6437–6474.
DOI: 10.1039/c3cs35506c
7. Moliner M., Román-Leshkov Y., Davis M.E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2010. **107**(14). P. 6164–6168.
https://doi.org/10.1073/pnas.1002358107.
8. Cho H. J., Gould N.S., Vattipalli V., Sabnis S., Chaikittisilp W., Okubo T., Xu B., Fan W. Fabrication of hierarchical Lewis acid Sn-BEA with tunable hydrophobicity for cellulosic sugar isomerization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. **278**. P. 387–396.
https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.046
9. Lu S., Lyu J., Han X., Bai P., Guo X., Effective isomerization of glucose to fructose by Sn-MFI/MCM-41 composites as Lewis acid catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020. **116**. P. 272–278.
https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.11.010
10. Delidovich I., Palkovits R. Structure–performance correlations of Mg–Al hydrotalcite catalysts for the isomerization of glucose into fructose *Journal of Catalysis*. 2015. **327**. P. 1–9.
http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.012
11. Delidovich I. Recent progress in base-catalyzed isomerization of Dglucose into D-fructose. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2021. **27**. 100414 pp.
https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100414
12. Rabee A. I. M., Le S.D., Nishimura S. MgO-ZrO_2 mixed oxides as effective and reusable base catalysts for glucose isomerization into fructose in aqueous media. *Chem Asian J*. 2020. **15**. P. 294–300.
https://doi.org/10.1002/asia.201901534.
13. Левицька С. І. Дослідження ізомеризації глюкози у фруктозу на MgO-ZrO_2 каталізаторі в проточному режимі. *Каталіз та нафтохімія*. 2017. **26**. P. 46–52.

REFERENCES

1. Yu H., Guo Y., Wu D., Zhan W., Lu G. Immobilization of glucose isomerase onto GAMM support for isomerization of glucose to fructose. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2011. **72**: 73–76.
doi:10.1016/j.molcatb.2011.05.006
2. Prudius S.V., Vyslogusova N.M., Brei V.V. Conversion of *D*-fructose into ethyl lactate over SnO_2 -containing catalysts. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2019. **10**(1): 67–74. (in Ukrainian).
doi: 10.15407/hftp10.01.067.
3. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over SnO_2 - $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2021. **29**(1): 1–9.
4. Hes N., Mylin A., Prudius S. Catalytic production of levulinic and formic acids from fructose over Superacid ZrO_2 - SiO_2 - SnO_2 catalyst. *Colloids Interfaces* 2022. **6**(1): 4.
https://doi.org/10.3390/colloids6010004
5. Buchholz K., Seibel J., Industrial carbohydrate biotransformations. *Carbohydrate Research*. 2008. **343**: 1966–1979.
doi:10.1016/j.carres.2008.02.007
6. DiCosimo R., McAuliffe J., Poulose A.J., Bohlmann G. Industrial use of immobilized enzymes. *Chemical Society Review*. 2013. **42**: 6437–6474.
DOI: 10.1039/c3cs35506c
7. Moliner M., Román-Leshkov Y., Davis M.E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2010. **107**(14): 6164–6168.
https://doi.org/10.1073/pnas.1002358107.
8. Cho H. J., Gould N.S., Vattipalli V., Sabnis S., Chaikittisilp W., Okubo T., Xu B., Fan W. Fabrication of hierarchical Lewis acid Sn-BEA with tunable hydrophobicity for cellulosic sugar isomerization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. **278**: 387–396.
https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.046
9. Lu S., Lyu J., Han X., Bai P., Guo X., Effective isomerization of glucose to fructose by Sn-MFI/MCM-41 composites as Lewis acid catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020. **116**: 272–278.
https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.11.010
10. Delidovich I., Palkovits R. Structure–performance correlations of Mg–Al hydrotalcite catalysts for the isomerization of glucose into fructose *Journal of Catalysis*. 2015. **327**: 1–9.
http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.012
11. Delidovich I. Recent progress in base-catalyzed isomerization of *D*-glucose into *D*-fructose. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2021. **27**: 100414.
https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100414
12. Rabee A. I. M, Le S.D, Nishimura S. MgO-ZrO_2 mixed oxides as effective and reusable base catalysts for glucose isomerization into fructose in aqueous media. *Chem Asian J*. 2020. **15**: 294–300.
https://doi.org/10.1002/asia.201901534.
13. Levytska S. I. Investigation of glucose isomerization into fructose on MgO-ZrO_2 catalyst in flow mode. *Catalysis and Petrochemistry*. 2017. **26**: 46–52. (in Ukrainian).

Стаття надійшла 14.05.2024.

СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ КОМПОЗИТІВ КАПРИЛАТУ КАДМІЮ З НАНОЧАСТИНКАМИ CdSe

Т. А. Мирна*, Г. Г. Яремчук

Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України,
просп. Акад. Палладіна, 32–34, Київ 03142, Україна

*e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

Вивчено вплив умов синтезу (спосіб введення у реакційне середовище селенід-йонів, тривалість проведення реакції та температура) наночастинок CdSe в іонних рідкокристалічних розплавах на основі каприлату кадмію на їхні оптичні властивості. Одержано скловидні рідкокристалічні композити каприлату кадмію, які містять наночастинок CdSe різного розміру (від 1 до 3 нм). Показано, що спектри електронного поглинання та флуоресценції одержаних композитів пов'язані з розміром наночастинок CdSe, тобто демонструють квантово-розмірний ефект.

Ключові слова: іонний рідкий кристал, алканоат металу, наночастинок CdSe, оптичний нанокompозит.

ВСТУП. В останні роки значний інтерес викликають дослідження, спрямовані на одержання оптичних композитів, що містять напівпровідникові наночастинок (НЧ), такі як халькогеніди кадмію, оптичні властивості яких виявляють квантово-розмірні ефекти [1, 2]. Напівпровідникові НЧ халькогенідів металів мають великі потенційні застосування завдяки їхнім фотолюмінесцентним та нелінійно-оптичним властивостям. НЧ CdSe і композитні наногетероструктури на їхній основі є достатньо вивченими як потенційно активні середовища для оптичних і оптико-електронних пристроїв, сонячних батарей, флуоресцентних міток у біофізичних процесах і багатьох інших застосувань [3].

На сьогодні найбільш актуальним є питання одержання монодисперсних кристалічних НЧ CdSe, які рівномірно розподілені в стабілізуючій матриці. Одним із перспективних методів синтезу таких наночастинок є синтез із застосуванням рідкокристалічних матриць [4, 5].

Особливу увагу привертають рідкі кристали (РК), які можуть бути використані не тільки як нанореактори для синтезу НЧ заданої форми і розміру, але й як матриці для їхньої стабілізації з результатом створення нових оптичних матеріалів, в яких поєднані властивості анізотропного рідкокристалічного середовища і напівпровідникових НЧ. До таких РК відносять іонні РК алканоатів металів внаслідок їх-

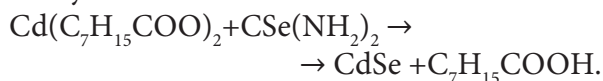
ньої вираженої схильності до формування мезоморфних стекел [5].

Мезогенні алканоати металів характеризуються бішаровою структурою, яка зумовлена комбінацією електростатичної міжіонної взаємодії між катіонами металу і карбоксильною групою та ван-дер-ваальсовими взаємодіями між алкільними ланцюгами алканоат-аніонів. Вони виявляють термотропний мезоморфізм, тобто утворюють рідкі кристали при плавленні. Прикладом такого іонного мезогена є каприлат кадмію (CdC8), який утворює мезофазу (смектик А) за 98°C і здатний до переохолодження з утворенням за кімнатної температури скла зі смектичною бішаровою структурою [6]. РК-розплав CdC8 являє собою своєрідний «нанореактор».

Метою цієї роботи було оптимізувати умови синтезу НЧ CdSe в термотропних іонних РК-матрицях на основі CdC8 залежно від способу введення у реакційне середовище селенід-йонів (селеносечовини), часу проведення реакції та температури. Крім цього, ставили завдання одержати скловидні РК-композити каприлату кадмію з монодисперсними НЧ CdSe керованого розміру і вивчити їхні оптичні властивості.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Синтез наночастинок селеніду кадмію проводили в розплаві каприлату кадмію за наступною схемою:



Реакційну суміш готували шляхом додавання сухої селеносечовини (метод механічного перетирання) або її толуольно-спиртового розчину (метод змочуван-

ня) у порошок каприлату кадмію у сухому боксі з інертною атмосферою. Після ретельного перетирання суміш поміщали в скляний реактор, де її плавляли і витримували за різних температур (100 °C, 180 °C, 220 °C) упродовж різних проміжків часу (від 20 до 120 хвилин). При охолодженні розплаву до кімнатної температури отримували склоподібні наноккомпозити різного забарвлення від світло-жовтого до оранжевого і світло-коричневого кольорів залежно від умов синтезу. Склоподібні наноккомпозити досліджували методом електронної та флуоресцентної спектроскопії.

Електронні спектри поглинання реєстрували в діапазоні 250–800 нм на спектрофотометрі Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35. Використовували кварцеві кювети з товщиною 30 мкм. Спектри флуоресценції записували в області 300–700 нм на приладі Perkin Elmer LS 55. Джерелом світла була ксенонова (Xe) дугова лампа.

Метод електронної спектроскопії дозволяє оцінити діаметри сферичних наночастинок (D) CdSe, використовуючи положення максимуму смуги екситонного поглинання (λ) [7, 8], за формулою:

$$D = (1,6122 \times 10^{-9}) \lambda^4 - (2,6575 \times 10^{-6}) \lambda^3 + (1,6242 \times 10^{-3}) \lambda^2 - (0,4277) \lambda + 41,57.$$

На рис. 1 зображено спектри електронного поглинання мезоморфних склоподібних наноккомпозитів на основі CdC8, які містять НЧ CdSe (4 мол. %), залежно від температури реакційної суміші. Інтенсивні гострі піки екситонного поглинання свідчать про утворення нанорозмірних частинок CdSe з вузьким розподілом за розмірами ($\pm 0,2$ нм). Характерною ознакою смуги поглинання є подвійність максимумів, що

згідно [9] свідчить про особливу квазі-дво-
мірну електронну структуру синтезованих
наночастинок. В цьому випадку перший
коротко-хвильовий пік поглинання може
бути зумовленим електронним переходом
від рівня енергії валентної зони легких ді-
рок до рівня енергії зони провідності, а
другий пік – пов'язаний із таким самим пе-
реходом більш важких дірок.

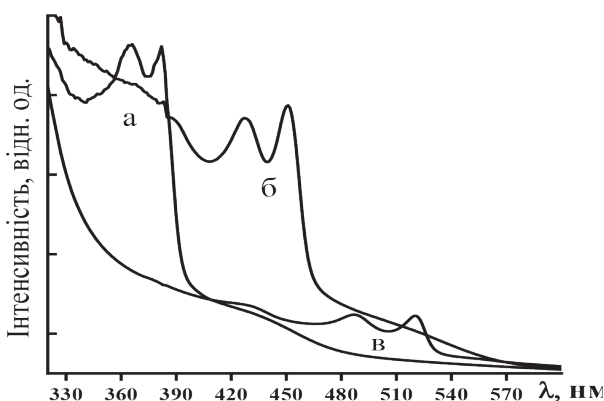


Рис. 1 – Спектри електронного поглинання РК склоподібних композитів CdC8 із НЧ CdSe (4 мол. %) залежно від температури синтезу: 100 °C (а); 180 °C (б) і 220 °C (в)

Fig. 1. – Electronic absorption spectra of LC glassy CdC8 composites with CdSe NPs (4 mol. %) depending on the synthesis temperature: 100 °C (a); 180 °C (b) and 220 °C (c).

Спостереження показало однорідність забарвлення всіх зразків нанокompозитів. Зміна забарвлення від світло-жовтого до оранжевого і світло-коричневого безпосередньо сигналізує про зміну розміру НЧ CdSe. Аналіз положень максимумів смуг поглинання згідно вищевказаної формули показав, що розмір НЧ збільшується від ~1 нм для зразків, синтезованих за 100 °C (світло-жовте забарвлення), до ~2 нм для зразків, синтезованих за 180 °C (оранжеве)

і ~3 нм – за 220 °C (світло-коричневе). Та-
ким чином, спектри поглинання яскраво
демонструють квантово-розмірний ефект.
Смуги поглинання НЧ CdSe зміщені у
більш високо енергетичну область спек-
тру відносно об'ємного кристалу CdSe та є
чітко вираженими, що свідчить про високу
однорідність розмірів наночастинок.

На рис. 2 зображено спектри електро-
нного поглинання нанокompозитів на осно-
ві CdC8 із НЧ CdSe, синтезованих у РК-роз-
плавi CdC8 за 100 °C, залежно від способу
введення селеносечовини.

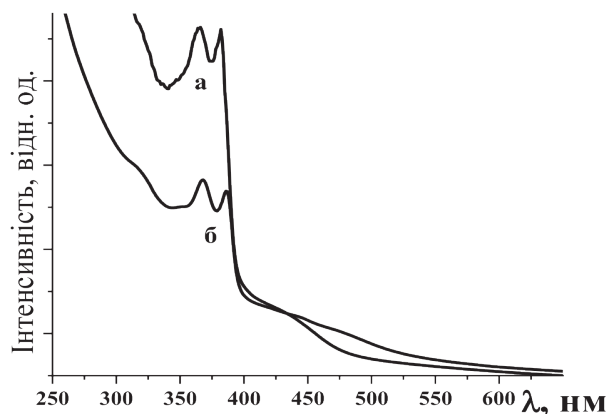


Рис. 2 – Спектри електронного поглинання РК склоподібних композитів CdC8 із НЧ CdSe (4 мол. %) залежно від способу введення селеносечовини у вихідну реакційну суміш: метод змочування (а) і метод механічного перетирання (б)

Fig. 2. – Electronic absorption spectra of LC glassy CdC8 composites with CdSe NPs (4 mol %) depending on the method of introducing selenourea into the initial reaction mixture: wetting method (a) and mechanical grinding method (b).

Як можна бачити (рис. 2), для зразків композиту CdC8 із НЧ CdSe, одержаних методом змочування селеномочевини то-
луольно-спиртовим розчином, досягаєть-

ся краща гомогенізація вихідної суміші, в результаті інтенсивність максимумів смуг поглинання стає більшою. Розмір НЧ CdSe становить у обох випадках 1 нм, проте для зразка, одержаного способом змочування, відсутні вкраплення конгломератів, які властиві композиту, що виготовлений способом механічного змішування.

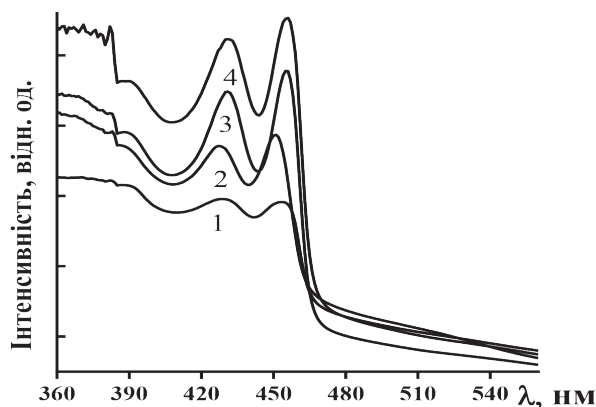


Рис. 3. – Спектри електронного поглинання РК склоподібних композитів CdC8 із НЧ CdSe (4 мол. %) залежно від тривалості синтезу наночастинок: 1 – 20 хв; 2 – 40 хв; 3 – 60 хв; 4 – 120 хв. Температура синтезу – 180 °С.

Fig. 3. – Electronic absorption spectra of LC glassy CdC8 composites with CdSe NPs (4 mol. %) depending on the duration of nanoparticle synthesis: 1 – 20 min; 2 – 40 min; 3 – 60 min; 4 – 120 min. Synthesis temperature – 180 °С.

У роботі було також вивчено вплив тривалості синтезу на розмір НЧ CdSe. На рис. 3 зазначено спектри поглинання композитів на основі CdC8, які містять НЧ CdSe, синтезованих у РК-розплаві CdC8 за 180 °С, залежно від тривалості реакції. Через досить короткий проміжок часу (20 хвилин) досягається бажаний результат – утворюються наночастинки з середнім розміром 1,8 нм, причому з вузьким розподілом за розмірами.

Із рис. 3 видно, що проведення реакції протягом більшого часу (до 2 годин) викликає зростання інтенсивності смуги поглинання та незначного зміщення положення максимуму смуги поглинання в довгохвильову область. Подальше проведення реакції не викликає ніяких змін. Розмір наночастинок у кінцевому результаті становить 2 нм, тобто знаходиться в межах розкиду за розміром ($\pm 0,2$ нм).

Таким чином стає очевидним, що описаним способом синтезу НЧ CdSe при використуванні РК-розплаву каприлату кадмію за різних температур можна одержувати скловидні нанокompозити з НЧ CdSe, середні розміри яких можна варіювати від $1 \pm 0,2$ нм до $3 \pm 0,2$ нм.

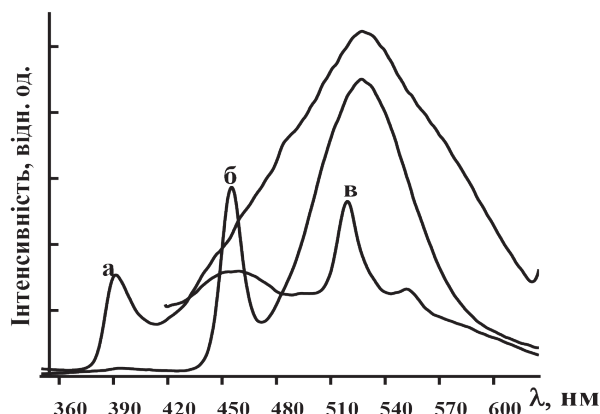


Рис. 4. – Спектри флуоресценції РК склоподібних композитів CdC8 із НЧ CdSe (4 мол. %), залежно від розміру наночастинок: 1 нм (а); 2 нм (б) і 3 нм (в)

Fig. 4. – Fluorescence spectra of LC glassy CdC8 composites with CdSe NPs (4 mol. %), depending on the size of the nanoparticles: 1 nm (a); 2 nm (b) and 3 nm (c).

Для трьох одержаних у роботі скловидних РК-нанокompозитів на основі каприлату кадмію з НЧ CdSe різного розміру (1, 2 і

3 нм) було вивчено спектри флуоресценції, які представлено на рис. 4. На цих спектрах смуги емісії мають вузьку короткохвильову та широку довгохвильову області. Перші максимуми стосуються екситонної флуоресценції, при цьому слід зазначити незначні величини зсуву Стокса та півширини смуги, що свідчать про монодисперсність розмірів одержаних наночастинок.

Широку довгохвильову смугу люмінесценції відносять до домішкової люмінесценції, яка зумовлена наявністю поверхневих пасток, що зв'язують електрон-діркові пари і таким чином зумовлюють інтенсивну безвипромінювальну пасткову люмінесценцію [10]. При цьому зі збільшенням розміру наночастинок зменшується вклад безвипромінювальної люмінесценції, що можна пояснити, на нашу думку, як зменшення питомої поверхневої площі НЧ, так і, частково, збільшенням ступеня кристалічності НЧ внаслідок підвищення температури їхнього синтезу.

ВИСНОВКИ. У результаті проведеного дослідження оптимізовано умови синтезу монодисперсних НЧ CdSe керованого розміру в рідкокристалічному розплаві каприлату кадмію. На основі аналізу спектрів електронного поглинання і флуоресценції встановлено, що НЧ CdSe рівномірно розподілені по об'єму скловидного композиту каприлату кадмію. Виявлено, що розмір НЧ CdSe залежить від температури проведення синтезу, але практично не залежить від тривалості реакції. Оптимальна тривалість синтезу складає 2 години: за температури 100 °C можна одержати НЧ CdSe розміром $1 \pm 0,2$ нм, за 180 °C – $2 \pm 0,2$ нм, і за 220 °C – $3 \pm 0,2$ нм.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми «Наногетероструктури 0D, 2D-форм модифікованого вуглецю, металів та їхніх сполук: синтез і функціоналізація». Державний реєстраційний номер роботи: 0123U100603.

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALLINE COMPOSITES OF CADMIUM CAPRYLATE WITH CdSe NANOPARTICLES.

T.A. Mirnaya*, G.G. Yaremchuk

V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, 32–34 prosp. Acad. Palladina, 03680 Kyiv, Ukraine,

**e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua*

The conditions for the synthesis of CdSe nanoparticles in ionic liquid crystal melts based on cadmium caprylate have been studied depending on the method of introducing selenide ions (selenourea) into the reaction medium, the reaction time and temperature. Glassy liquid crystal composites of cadmium caprylate with monodisperse CdSe nanoparticles of various sizes have been obtained. It has been shown that the electronic absorption and fluorescence spectra of the obtained composites are related to the size of CdSe nanoparticles, i.e. they demonstrate a quantum-size effect.

It was found that the size of CdSe NPs depends on the synthesis temperature, but practically does not depend on the reaction time. The optimal duration of the synthesis is 2 hours: at

100 °C, you can get CdSe nanoparticles with a size of 1 ± 0.2 nm, at 180 °C – 2 ± 0.2 nm, and at 220 °C – 3 ± 0.2 nm.

A characteristic feature of the absorption spectra of obtained nanocomposites is the duality of the excitonic absorption band maxima, which indicates a special quasi-two-dimensional electronic structure of the synthesized nanoparticles. In this case, the first short-wave absorption peak can be due to the electronic transition from the energy level of the valence band of light holes to the energy level of the conduction band, and the second peak is associated with the same transition of heavier holes.

It was found that fluorescence spectra of the nanocomposites studied have narrow short-wave and wide long-wave regions. The first maxima refer to exciton fluorescence, while it should be noted that the values of the Stokes shift and the half-width of the band are insignificant, which indicate the monodispersity of the sizes of the obtained nanoparticles. The broad long-wavelength band of luminescence refers to impurity luminescence and is caused by the presence of surface traps that bind electron-hole pairs and, thus, cause intense non-radiative trap luminescence. At the same time, with an increase in the size of nanoparticles, the contribution of non-radiative luminescence decreases, which can be explained, in our opinion, both by a decrease in the specific surface area of CdSe NPs and, in part, by an increase in the degree of crystallinity of NPs due to an increase in the temperature of their synthesis.

Keywords: ionic liquid crystal, metal alkanoate, CdSe nanoparticle, optical nanocomposite.

ЛІТЕРАТУРА

1. Trindade T., O'Brien P., Pickett L. Nanocrystalline Semiconductor: Synthesis, Properties and Perspectives. *Chem. Mater.* 2001. **13** (11). P. 3843–3858.
<https://doi.org/10.1021/cm000843p>
2. Norris D.J., Efros A.L., Rosen M. and Bawendi M.G. Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots. *Phys. Rev.* 1996. B **53**. P. 16347–16354.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.53.16347>
3. Jiahao Yu, Rui Chen. Optical properties and application of two-dimensional CdSe nanoplatelets. *InfoMat.* 2020. P. 1–23.
<https://doi.org/10.1002/inf2.12106>
4. Hegmann T., Qi Hao, Marx V. M. Nanoparticles in Liquid Crystals Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications. *J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials.* 2007. **17** (3). P. 483–508.
<https://doi.org/10.1007/s10904-007-9140-5>
5. Klimusheva G., Mirnaya T., Garbovskiy Y., Versatile nonlinear-optical materials based on mesomorphic metal alkanoates: design, properties, and applications. *Liq. Cryst. Rev.* 2015. **3**. P. 28–57.
<https://doi.org/10.1080/21680396.2015.1030461>
6. Асаула В. М., Мирна Т. А., Яремчук Г. Г., Толочко А. С. Мезоморфні і склоутворюючі властивості гомологічного ряду алканоатів кадмію. *Український хімічний журнал.* 2011. **77** (1). С. 24–27.
7. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S,Se,Te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. **115**. P. 8706–8715.
<https://doi.org/10.1021/ja00072a025>
8. Yu.W.W, Qu, L.H., Guo W. Z., Peng X.G. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.* 2003. **15**. P. 2854–2860.
<https://doi.org/10.1021/cm034081k>
9. Ithurria S., Tessier M.D., Mahler B., Lobo

- R.P.S.M., Dubertret B. and Efros A.I.L. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. *Nature materials*. 2011. **10**. P. 936–941.
<https://doi.org/10.1038/NMAT3145>
10. Surana K., Singh P. K., Rhee H.-W., Bhattacharya B. Synthesis, characterization and application of CdSe quantum dots. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. **20** (6). P. 4188–4193.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.019>
- ### REFERENCES
1. Trindade T., O'Brien P., Pickett L. Nanocrystalline Semiconductor: Synthesis, Properties and Perspectives. *Chem. Mater.* 2001. **13** (11): 3843–3858.
<https://doi.org/10.1021/cm000843p>
 2. Norris D.J., Efros A.I.L., Rosen M. and Bawendi M.G. Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B* 1996. **53**: 16347–16354.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.53.16347>
 3. Jiahao Yu, Rui Chen. Optical properties and application of two-dimensional CdSe nanoplatelets. *InfoMat*. 2020: 1–23.
<https://doi.org/10.1002/inf2.12106>
 4. Hegmann T., Qi Hao, Marx V. M.. Nanoparticles in Liquid Crystals Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications. *J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials*. 2007. **17** (3): 483–508.
<https://doi.org/10.1007/s10904-007-9140-5>
 5. Klimusheva G., Mirnaya T., Garbovskiy Y., Versatile nonlinear-optical materials based on mesomorphic metal alkanoates: design, properties, and applications. *Liq. Cryst. Rev.* 2015. **3**: 28–57.
<https://doi.org/10.1080/21680396.2015.1030461>
 6. Asaula V.M., Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Tolochko A.S. Mesomorphic and glass formed properties of homologous series of cadmium alkanoates. *Ukrainian Chemical Journal*. 2011. **77** (1): 24–27. (in Ukrainian).
 7. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S,Se,Te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. **115**: 8706–8715.
<https://doi.org/10.1021/ja00072a025>
 8. Yu.W.W, Qu, L.H., Guo W. Z., Peng X.G. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.* 2003. **15**: 2854–2860.
<https://doi.org/10.1021/cm034081k>
 9. Ithurria S., Tessier M.D., Mahler B., Lobo R.P.S.M., Dubertret B. and Efros A.I.L. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. *Nature materials*. 2011. **10**: 936–941.
<https://doi.org/10.1038/NMAT3145>
 10. Surana K., Singh P. K., Rhee H.-W., Bhattacharya B. Synthesis, characterization and application of CdSe quantum dots. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. **20** (6): 4188–4193.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.019>

Стаття надійшла 13.04.2024.