Національний технічний університет України
Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України
Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Кутузова Анастасія Сергіївна

УДК 546.05+546.65+546.8+66.0+66.067+615.33

ДИСЕРТАЦІЯ

Фотокаталітична активність нанокомпозитів на основі TiO_2 до антибіотиків у водних об'єктах

161 хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
А. С. Кутузова

Науковий керівник Донцова Тетяна Анатоліївна, доцент, доктор технічних наук, зав. кафедри технології неорганічних речовин, водопідготовки та загальної хімічної технології

Київ – 2022

АНОТАЦІЯ

Кутузова А. С. Фотокаталітична активність нанокомпозитів на основі TiO_2 до антибіотиків у водних об'єктах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2022.

Дисертаційна робота присвячена одержанню нанокомпозитів на основі титану (IV) оксиду, допованого оксидами рідкісноземельних металів (Sm^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}) та/або стануму (IV) оксидом, дослідженню їх фізико-хімічних властивостей і ефективності у фотокаталітичній деградації і мінералізації антибіотиків ципрофлоксацину і сульфаметоксазолу під дією штучного сонячного світла.

В роботі розглянуто вплив параметрів (pH, температура, тип розчинника, тип прекурсору) різних методів синтезу (золь-гель, гідротермальний, комбінований золь-гель-гідротермальний, сольвотермальний) на фотокаталітичну активність порошків титану (IV) оксиду. Дослідження зразків титану (IV) оксиду, синтезованих різними методами, свідчать, що використані методи дозволяють отримувати наноструктурний TiO_2, а найвищу ефективність у фотокаталітичній деградації ципрофлоксацину в УФ-світлі (365 нм) виявляє зразок, синтезований гідротермальним методом синтезу з титану (IV) ізопропоксиду за низької температури (110 °C) із використанням розчинника 2-пропанола. Одержаний зразок видаляє 99,5 % ципрофлоксацину за 120 хвилин процесу, характеризується високою питомою поверхнею (315 $м^2/г$) і високою поруватістю.

Встановлено, що при допуванні комерційного фотокаталізатора P25 TiO_2 та синтезованого гідротермальним методом титану (IV) оксиду оксидами рідкісноземельних металів (Sm^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}) гідротермальним методом найвищу

фотокаталітичну активність виявили зразки складу TiO_2-Sm_2O_3. Найбільш ефективним у фотокаталітичній деградації ципрофлоксацину у штучному сонячному світлі є зразок синтезованого TiO_2, допованого Sm_2O_3 (1 мас.% Sm), який видаляє 94 % антибіотика за 30 хв, а у мінералізації ципрофлоксацину – зразок комерційного фотокаталізатора P25 TiO_2, допованого Sm_2O_3 (1 мас.% Sm), який мінералізує 86,5 % антибіотика за 6 год. Обидва фотокаталізатори продемонстрували кращі результати за комерційний зразок P25 TiO_2. Продукти фотокаталітичного процесу із застосуванням зразків TiO_2, допованих самарію (III) оксидом, не продемонстрували токсичність щодо бактерій *E. coli* на відміну від комерційного зразка P25 TiO_2, який проявив токсичність через 6 год процесу.

У фотокаталітичній деградації і мінералізації антибіотика сульфаметоксазолу найкращу активність проявив комерційний зразок P25 TiO_2, який за 1 год видалив 75 % антибіотика, а за 3 год дозволив досягти 88 % мінералізації. Як продукти фотокаталітичного процесу, так і вихідний модельний розчин сульфаметоксазолу не виявили токсичності щодо бактерій *E. coli*, що може свідчити про вже розвинуту резистентність до цього антибіотику бактеріями *E. coli*.

Дослідження оптичних властивостей титану (IV) оксиду, допованого оксидами рідкісноземельних металів, підтверджує зменшення ширини забороненої зони зразків на основі комерційного P25 TiO_2 (E_g = 3,33 еВ) на 0,06-0,09 еВ, що сприяє зростанню фотокаталітичної активності. При цьому зразок синтезованого гідротермальним методом TiO_2 та доповані зразки на його основі мають меншу енергію забороненої зони (3,27 еВ), яка не змінюється при допуванні.

Ренгенофазовий і рентгеноструктурний аналіз зразків чистого TiO_2 і TiO_2, допованого Sm_2O_3, показав, що одержані матеріали є нанокристалічними. Фазовий склад зразків на основі P25 TiO_2 представлений сумішшю анатазу і рутилу з великим розміром кристалітів (15-23 нм), зразки на основі НТ TiO_2 складаються з суміші анатазу і брукіту з малим розміром кристалітів (4-7 нм). Засобами скануючої електронної мікроскопії

було встановлено, що допування рідкісноземельними металами не змінює морфологію TiO_2. При цьому результати енергодисперсійного рентгенівіського мапування і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії підтверджують утворення шару Sm_2O_3 на поверхні TiO_2. Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту встановлено, що зразки на основі синтезованого титану (IV) оксиду мають більшу питому площу поверхні (202-220 $м^2/г$), ніж зразки на основі комерційного зразка P25 TiO_2 (57-61 $м^2/г$) і, як наслідок, кращі адсорбційні властивості.

Фотокаталізатори складу TiO_2-SnO_2, одержані із використанням прекурсору $SnCl_2 \times 2H_2O$ під час синтезу, мають найвищу ефективність у фотокаталітичній деградації антибіотика ципрофлоксацину в ультрафіолетовому світлі. Допування комерційного зразка фотокаталізатора P25 TiO_2 стануму (IV) оксидом або самарію (IV) оксидом або обома оксидами одночасно не призводить до зростання ефективності мінералізації антибіотика ципрофлоксацину під дією штучного видимого світла. Навпаки, допування синтезованого титану (IV) оксиду самарію (IV) оксидом або стануму (IV) оксидом та самарію (IV) оксидом одночасно призводить до зростання ефективності мінералізації ципрофлоксацину, особливо у видимому діапазоні світла. Встановлено, що ефективність мінералізації ципрофлоксацину фотокаталізатором на основі синтезованого TiO_2, який містить 1 мас.% Sm, у видимому світлі вища на 5 % порівняно з комерційним зразком EVONIK AEROXIDE TiO_2 P25.

Ренгенофазовий і рентгеноструктурний аналіз зразків чистого і допованого TiO_2 показав, що всі одержані матеріали є нанокристалічними. Фазовий склад допованих зразків на основі P25 TiO_2 представлений сумішшю анатазу, рутилу і каситериту з великим розміром кристалітів титану (IV) оксиду (17-27 нм) і дуже малим розміром кристалітів каситериту – 2 нм. Доповані зразки на основі НТ TiO_2 складаються з суміші анатазу, брукіту і каситериту з малим однорідним розміром кристалітів (4-7 нм).

Новизна роботи полягає в наступному. Вперше експериментально доведено, що використання гідротермального методу серед золь-гель, комбінованого золь-гель-

гідротермального, сольвотермального методів синтезу дозволяє отримати найбільш фотокаталітично активний титану (IV) оксид. Гідротермальним методом синтезовано новітні нанокомпозитні фотокаталізатори складу TiO_2-Sm_2O_3, TiO_2-Er_2O_3, TiO_2-Nd_2O_3, TiO_2-Pr_2O_3, TiO_2-Sm_2O_3/SnO_2, серед яких нанокомпозити на основі TiO_2 та Sm_2O_3 продемонстрували найвищу фотокаталітичну активність до ципрофлоксацину.

Встановлено, що найвища фотокаталітична активність у фотокаталітичній деградації і мінералізації антибіотиків ципрофлоксацину і сульфаметоксазолу притаманна фотокаталізатору TiO_2, допованому 1 мас.% Sm, що обумовлено одночасним покращенням структурних та оптичних характеристик, а саме збільшенням питомої площі поверхні і поруватості та зменшенням ширини забороненої зони.

Показано, що при використанні нанокомпозитів TiO_2-Sm_2O_3 у фотокаталітичному процесі очищені водні розчини після розкладання антибіотиків не виявляють токсичної дії щодо бактерій *E. coli.*

Проведене порівняння властивостей нанокомпозитів на основі TiO_2, синтезованих різними методами, дозволило встановити, що найбільш фотокаталітично активні матеріали можна одержати гідротермальним методом синтезу. Практичні результати роботи захищено патентом України на корисну модель.

Встановлено умови отримання ефективного нанокомпозитного фотокаталізатора на основі титану (IV) оксиду, допованого самарію (III) оксидом, гідротермальним методом синтезу, які дозволили розробити параметри його одержання. За розробленими параметрами запропоновано принципову схему процесу одержання нанокомпозиту TiO_2-Sm_2O_3.

Доведено, що фотокаталізатори на основі TiO_2, синтезовані гідротермальним методом, ефективні у процесах видалення та мінералізації антибіотиків. Показано, що одержані таким методом фотокаталізатори складу TiO_2-Sm_2O_3 можна рекомендувати для використання в технологіях очищення фармацевтичних та міських стічних вод, а також у підготовці питної води.

Ключові слова: гетерогенний фотокаталіз, фотокаталізатор, титану (IV) оксид, рідкісноземельні метали, штучне сонячне світло, токсичність, мінералізація, антибіотики, ципрофлоксацин, сульфаметоксазол.

Список публікацій здобувача:

Статті:

1. **Kutuzova A.**, Dontsova T., Kwapinski W., Leahy J.J., Strunk J. Photocatalytic activity to ciprofloxacin and physico-chemical properties of TiO_2 synthesized by different methods. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2022. doi:10.1080/15421406.2022.2073526. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті*.

2. **Kutuzova A.**, Dontsova T., Kwapinski W. Application of TiO_2-Based Photocatalysts to Antibiotics Degradation: Cases of Sulfamethoxazole, Trimethoprim and Ciprofloxacin. *Catalysts*, 2021. Vol. 11(6). P. 728. doi:10.3390/catal11060728. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, аналітичний огляд за темою дослідження, оформлення результатів, написання і подання статті*.

3. Dontsova T., **Kutuzova A.**, Hosseini-Bandegharaei A. Characterization and properties of titanium (IV) oxide, synthesized by different routes. *Chemistry and Chemical Technology,* 2021. Vol. 15(4). P. 465–474. doi:10.23939/chcht15.04.465. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, написання статті*.

4. **Kutuzova. A.**, Dontsova T., Davydova M. Elimination of antibiotics by photocatalytic methods. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News,* 2021. Vol. 29. № 1 (2021). P. 59-65. doi:10.20535/2218-930012021235229. Фахове видання,

Україна. ISSN 2218-9300. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, аналітичний огляд за темою дослідження, написання статті*.

5. **Kutuzova A.**, Dontsova T., Kwapinski W. TiO_2–SnO_2 Nanocomposites: Effect of Acid–Base and Structural-Adsorption Properties on Photocatalytic Performance. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020. Vol. 30(8). P. 3060–3072. doi:10.1007/s10904-020-01467-z. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті*.

6. Dontsova T.A., **Kutuzova A.S.**, Bila K.O., Kyrii S.O., Kosogina I.V., Nechyporuk D.O. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO_2/SnO_2 Binary Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials, 2020.* Vol. 2020. P. 8349480. doi:10.1155/2020/8349480. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, написання статті*.

7. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. Characterization and properties of TiO_2–SnO_2 nanocomposites, obtained by hydrolysis method. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 2019. Vol. 9 (5). P. 873-880. doi:10.1007/s13204-018-0754-4. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті*.

Патенти:

8. Спосіб синтезу наноструктурного титану (IV) оксиду: пат. 107865 України на корисну модель МПК (2016.01) B82B 3/00 Co1G 23/053. **Кутузова А.С.**, Душко А.Ю., Донцова Т.А. № U 2015 12527; заявл. 18.12.2015; опубл. 24.06.2016, Бюл. №12. *Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, патентний пошук, підготовка і подання патенту.*

Матеріали конференцій:

9. Karashchuk O., **Kutuzova A.**, Dontsova T. Photocatalytic Activity of P25-TiO_2 Modified with Yttrium Oxide Towards Ciprofloxacin. *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2021. P. 1-4. doi:10.1109/NAP51885.2021.9568624. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, аналітичний огляд за темою дослідження, написання статті.*

10. Bila K., Dontsova T., **Kutuzova A.** Effect of Precursor Type on Physico-chemical and Photocatalytic Properties of TiO_2-SnO_2 Nanocomposites. *2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2020. P. 02NEE01-1-02NEE01-4. doi:10.1109/NAP51477.2020.9309714. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, написання статті*.

11. **Kutuzova A.**, Dontsova T. TiO_2-SnO_2 Nanocomposites Obtained by Hydrothermal Method. *2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*, 2018. P. 1-5. doi: 10.1109/NAP.2018.8914747. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті*.

12. **Kutuzova A.**, Dontsova T. Synthesis, characterization and properties of titanium dioxide obtained by hydrolytic method. *2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*, 2017. P. 01NNPT02-1-01NNPT02-5. doi: 10.1109/NAP.2017.8190182. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті*.

Тези доповідей:

13. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. (2021). Sn-TiO_2 nanomaterials for photocatalytic degradation of antibiotics. *Book of abstracts of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2021).* Львів. *Особистий внесок*

здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.

14. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. (2020). TiO_2-based nanocomposites for antibiotic degradation in aquatic systems. *Book of abstracts of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2020).* Львів, С. 81. *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

15. **Кутузова А.С.**, Донцова Т.А. (2019). Дослідження поверхневої структури нанокомпозитів на основі TiO_2. *Збірник тез доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів» ТРМ-2019.* Львів, С. 90. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

16. Донцова Т.А., Нагирняк С.В., **Кутузова А.С.** (2019). Влияние структуры поверхности на свойства TiO_2 и SnO_2. *Тези доповідей VIII міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Сучасний рух науки».* Дніпро, С. 581-585. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

17. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. (2019). Structure study of TiO_2-SnO_2 nanocomposites. *Book of Abstracts of the XX International Conference for Students and PhD Students "Modern Chemistry Problems".* Київ, С. 66. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

18. **Kutuzova A.S.** (2019). Sorption and photocatalytic TiO_2 properties. *Book of Abstracts of the International Scientific and Technical Conference of Young Scientists "Innovation Materials and Technologies".* Мінськ, С. 165-166. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

19. **Kutuzova A.**, Dontsova T. (2018). Photocatalytic activity of TiO_2-SnO_2 nanocomposites. *Book of Abstracts of the Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference 2018.* Львів, С. 57. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

20. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. (2018). Features of TiO_2-SnO_2 nanocomposites creation. *Book of abstracts of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2018).* Київ, С. 232. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

21. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A., Krymets G.V. (2018). Sorption properties of TiO_2-SnO_2 nanocomposites. *Збірка тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології.* Київ, С. 28. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

22. Dontsova T., **Kutuzova A.** (2017). The photocatalytic activity of the hydrolytic synthesized nanodisperse Titanium (IV) Oxide. *Матеріали II Симпозіуму «Сучасні проблеми нанокаталізу» NANOCAT-2017.* Київ, С. 67. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання тез.*

23. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. (2017). Sorption activity of TiO_2 obtained by hydrolytic method. *Збірник тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»*. Дніпро, С. 18-19. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез*.

24. **Kutuzova A.**, Dushko A., Dontsova T. (2016). The influence of TiO_2 structure on its sorption properties. *Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції*

«Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти». Київ, С. 33-34. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

25. **Kutuzova A.**, Dushko A., Dontsova T. (2015). The influence of temperature on crystallinity and structure of titanium dioxide. *Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасна наука: проблеми та перспективи».* Київ, С. 13-15. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

ANNOTATION

Kutuzova A. S. Photocatalytic activity of TiO_2-based nanocomposites to antibiotics in water bodies. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a Doctor of Philosophy degree in speciality 161 «Chemical technologies and engineering». – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2022.

The thesis is devoted to the obtaining of nanocomposites based on titanium (IV) oxide doped with oxides of rare earth metals (Sm^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}) and/or tin (IV) oxide, the study of their physicochemical properties and efficiency in the photocatalytic degradation and mineralization of antibiotics ciprofloxacin and sulfamethoxazole under artificial sunlight.

The paper considers the effect of parameters (pH, temperature, solvent type, precursor type) of various synthesis methods (sol-gel, hydrothermal, combined sol-gel-hydrothermal, solvothermal) on the photocatalytic activity of titanium (IV) oxide powders. Studies of titanium (IV) oxide samples synthesized by various methods show that the methods used allow obtaining of nanostructured TiO_2, and the highest efficiency in the photocatalytic degradation of ciprofloxacin in UV light (365 nm) is revealed by the sample synthesized via hydrothermal method from titanium (IV) isopropoxide at a low temperature (110 °C) using 2-propanol as a solvent. The obtained sample removes 99,5 % of ciprofloxacin in 120 minutes of the process, is characterized by a high specific surface area (315 m^2/g) and high porosity.

It was established that after doping commercial P25 TiO_2 photocatalyst and titanium (IV) oxide synthesized by hydrothermal method with oxides of rare earth metals (Sm^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}) via hydrothermal method, samples of TiO_2-Sm_2O_3 composition show the highest photocatalytic activity. The most effective in the photocatalytic degradation of ciprofloxacin in artificial sunlight is the sample of synthesized TiO_2 doped with Sm_2O_3 (1 wt.% Sm), which removes 94 % of the antibiotic in 30 min, and in the mineralization of ciprofloxacin – a sample

of the commercial photocatalyst P25 TiO_2 doped with Sm_2O_3 (1 wt .% Sm), which mineralizes 86,5 % of the antibiotic in 6 hours. Both photocatalysts demonstrated better results than the commercial P25 TiO_2 sample. The products of the photocatalytic process with TiO_2 samples doped with samarium (III) oxide did not show toxicity towards bacteria *E. coli*, in contrast to the commercial P25 TiO_2 sample, which demonstrated toxicity after 6 h of the process.

In the photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole, commercial sample P25 TiO_2 showed the best activity, removed 75 % of the antibiotic in 1 h, and allowed reaching of 88 % mineralization in 3 hours. Both the products of the photocatalytic process and the initial model solution of sulfamethoxazole did not show toxicity against *E. coli*, which may indicate that antibacterial resistance had been already developed by *E. coli*.

The study of optical properties of titanium (IV) oxide doped with oxides of rare earth metals confirms a decrease in the band gap of samples based on commercial P25 TiO_2 (E_g = 3,33 eV) by 0,06-0,09 eV, which contributes to the increase in photocatalytic activity. At the same time, TiO_2 sample synthesized by hydrothermal method and doped samples based on it have a smaller band gap (3,27 eV), which does not change after doping.

X-ray powder diffraction analysis of pure TiO_2 and TiO_2 doped with Sm_2O_3 showed that the obtained materials were nanocrystalline. Phase composition of the samples based on P25 TiO_2 is represented by a mixture of anatase and rutile with a large crystallite size (15-23 nm), while samples based on HT TiO_2 consist of a mixture of anatase and brookite with a small crystallite size (4-7 nm). Using scanning electron microscopy, it was established that doping with rare earth metals does not change the morphology of TiO_2. At the same time, the results of energy dispersive X-ray mapping and X-ray photoelectron spectroscopy confirm the formation of Sm_2O_3 layer on TiO_2 surface. The method of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen made it possible to establish that samples based on synthesized titanium (IV) oxide had higher specific surface area (202-220 m^2/g) than the samples based on commercial sample P25 TiO_2 (57-61 m^2/g) and, as a result, better adsorption properties.

Photocatalysts of TiO_2-SnO_2 composition, obtained from $SnCl_2 \times 2H_2O$ precursor during synthesis, had the highest efficiency in the photocatalytic degradation of antibiotic ciprofloxacin under ultraviolet light. Doping of a commercial P25 TiO_2 photocatalyst with tin (IV) oxide or samarium (IV) oxide or both oxides at the same time did not lead to an increase in the efficiency of mineralization of ciprofloxacin under artificial visible light. On the contrary, doping of the synthesized titanium (IV) oxide with samarium (IV) oxide or tin (IV) oxide and samarium (IV) oxide simultaneously lead to the increase in the efficiency of mineralization of ciprofloxacin, especially in visible light range. It was established that the efficiency of mineralization of ciprofloxacin by a photocatalyst based on the synthesized TiO_2 with 1 wt.% Sm is 5 % higher in visible light compared to the commercial sample of EVONIK AEROXIDE TiO_2 P25.

X-ray powder diffraction analysis of pure and doped TiO_2 showed that all the obtained materials were nanocrystalline. Phase composition of doped samples based on P25 TiO_2 was represented by a mixture of anatase, rutile and cassiterite with a large crystallite size of titanium (IV) oxide (17-27 nm) and a very small crystallite size of cassiterite – 2 nm. Doped samples based on HT TiO_2 consisted of a mixture of anatase, brookite, and cassiterite with a small, uniform crystallite size (4-7 nm).

The scientific novelty of the work is as follows. For the first time, it was experimentally proven that the use of hydrothermal method among sol-gel, combined sol-gel-hydrothermal, and solvothermal synthesis methods allowed obtaining of the most photocatalytically active titanium (IV) oxide. The latest nanocomposite photocatalysts of the composition TiO_2-Sm_2O_3, TiO_2-Er_2O_3, TiO_2-Nd_2O_3, TiO_2-Pr_2O_3, TiO_2-Sm_2O_3/SnO_2 were synthesized by hydrothermal method, among which nanocomposites based on TiO_2 and Sm_2O_3 demonstrated the highest photocatalytic activity towards ciprofloxacin.

It was established that the highest photocatalytic activity in the photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotics ciprofloxacin and sulfamethoxazole was inherent to the TiO_2 photocatalysts doped with 1 wt.% Sm, which is due to the simultaneous

improvement of structural and optical characteristics, namely, an increase in the specific surface area and porosity and a decrease in the band gap.

It was shown that when TiO_2-Sm_2O_3 nanocomposites were used in the photocatalytic process, purified aqueous solutions after the decomposition of antibiotics did not show any toxic effect on *E. coli*.

A comparison of the properties of TiO_2-based nanocomposites synthesized by various methods made it possible to establish that the most photocatalytically active materials can be obtained using hydrothermal synthesis method. Practical results of the work are protected by a Ukrainian utility model patent.

The conditions for obtaining an effective nanocomposite photocatalyst based on titanium (IV) oxide doped with samarium (III) oxide by hydrothermal synthesis method were established, which allowed development of its production parameters. Based on the developed parameters, a schematic diagram of TiO_2-Sm_2O_3 nanocomposite production process was proposed.

Photocatalysts based on TiO_2, synthesized by hydrothermal method, have been proven to be effective in the removal and mineralization of antibiotics. It is shown that TiO_2-Sm_2O_3 photocatalysts obtained by this method can be recommended for use in pharmaceutical and municipal wastewater treatment technologies, as well as in the preparation of drinking water.

Key words: heterogeneous photocatalysis, photocatalyst, titanium (IV) oxide, rare earth metals, artificial sunlight, toxicity, mineralization, antibiotics, ciprofloxacin, sulfamethoxazole.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....21

ВСТУП.....22

РОЗДІЛ 1 ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД АНТИБІОТИКАМИ, НЕБЕЗПЕКА ЇХ ПОШИРЕННЯ В НИХ ТА ЇХ ДЕГРАДАЦІЯ СУЧАСНИМИ МЕТОДАМИ.....29

1.1 Причини появи антибіотиків у природних водоймах.....29

1.2 Ципрофлоксацин і сульфаметоксазол як найбільш небезпечні антибіотики32

1.3 Резистентність до протимікробних препаратів як глобальна криза охорони здоров'я.....35

1.4 Шляхи потрапляння антибіотиків у водне середовище.....36

1.5 Методи очищення води від антибіотиків.....39

1.6 Прогресивні процеси окислення.....47

1.7 Гетерогенний фотокаталіз на основі TiO_2.....49

1.8 Допування і модифікація TiO_2.....52

1.9 Допування TiO_2 рідкісноземельними металами.....55

1.10 Допування TiO_2 стануму (IV) оксидом.....56

1.11 Екотоксичність продуктів фотокаталізу.....58

Висновки до розділу 1.....60

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....64

2.1 Методика синтезу TiO_2.....64

2.1.1 Методика синтезу TiO_2 золь-гель методом.....64

2.1.2 Методика синтезу TiO_2 гідротермальним методом 65

2.1.3 Методика синтезу TiO_2 комбінованим золь-гель-гідротермальним методом 67

2.1.4 Методика синтезу TiO_2 сольвотермальним методом 68

2.2 Методика синтезу допованого TiO_2 69

2.2.1 Методика синтезу TiO_2, допованого оксидами рідкісноземельних металів 69

2.2.2 Методика синтезу TiO_2, допованого стануму (IV) оксидом 72

2.2.3 Методика синтезу TiO_2, допованого оксидами стануму і самарію 74

2.3 Дослідження фотокаталічної активності 75

2.3.1 Дослідження фотокаталічної активності в установці індивідуальної конструкції 75

2.3.2 Дослідження фотокаталічної активності в симуляторі сонячного світла 76

2.4 Визначення концентрації антибіотиків методом спектрофотометрії.....79

2.5 Визначення концентрації антибіотиків методом високоефективної рідинної хроматографії 80

2.6 Визначення загального органічного вуглецю.....80

2.7 Токсичність фотопродуктів 81

2.8 Структурно-адсорбційні властивості 81

2.9 Експериментальні методи аналізу.....82

2.9.1 Рентгенофлуоресцентний та рентгенодифракційний методи аналізу.....82

2.9.2 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.....82

2.9.3 Спектроскопія дифузного відбиття в ультрафіолетовому та видимому світлі 82

2.9.4 Скануюча електронна мікроскопія.....83

2.9.5 Просвічуюча електронна мікроскопія.....84

2.9.6. Термогравіметричний аналіз 84

Висновки до розділу 2 84

РОЗДІЛ 3 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ СИНТЕЗОВАНИХ TiO_2-ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ ДО ЦИПРОФЛОКСАЦИНУ.....88

3.1 Синтезовані зразки 88

3.2 Фотокаталітична активність по відношенню до ципрофлоксацину.....89

3.3 Рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз 92

3.4 Морфологія та розмір частинок.....93

3.5 Структурно-адсорбційні характеристики 96

Висновки до розділу 3 98

РОЗДІЛ 4 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ TiO_2-ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ, ДОПОВАНИХ ОКСИДАМИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ДО ЦИПРОФЛОКСАЦИНУ ТА СУЛЬФАМЕТОКСАЗОЛУ 101

4.1 Синтезовані зразки 101

4.2 Фотокаталітична активність по відношенню до ципрофлоксацину.....102

4.2.1 Фотокаталітична активність TiO_2, допованого оксидами різних рідкісноземельних металів 102

4.2.2 Фотокаталітична активність TiO_2 із різним вмістом рідкісноземельного допанта 103

4.2.3 Фотокаталітична активність TiO_2, допованого оксидами рідкісноземельних металів за різними методиками синтезу 104

4.2.4 Фотокаталітична активність TiO_2-Sm_2O_3 під видимим та УФ-видимим світлом 106

4.2.5 Фотокаталітична активність TiO_2-Sm_2O_3 та кінетика мінералізації 107

4.3 Токсичність фотопродуктів деградації ципрофлоксацину 109

4.4 Фотокаталітична активність TiO_2-Sm_2O_3 по відношенню до сульфаметоксазолу 112

4.5 Енергії забороненої зони зразків 114

4.6 Рентгенофлуоресцентний аналіз 117

4.7 Рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз 118

4.8 Морфологія та розмір частинок 120

4.9 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія 123

4.10 Структурно-адсорбційні характеристики 126

4.11 Термогравіметричний аналіз 129

Висновки до розділу 4 130

РОЗДІЛ 5 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ TiO_2-ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ, ДОПОВАНИХ ОКСИДАМИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ТА/АБО SnO_2 ДО ЦИПРОФЛОКСАЦИНУ 133

5.1 Синтезовані зразки 133

5.2 Фотокаталітична активність TiO_2, допованого SnO_2 з різних прекурсорів 134

5.3 Фотокаталітична активність TiO_2, допованого Sm_2O_3 та/або SnO_2 135

5.4 Рентгенофлуоресцентний аналіз 137

5.5 Рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз 138

Висновки до розділу 5 139

РОЗДІЛ 6 ЗАПРОПОНОВАНІ ТЕХНОЛОГІЯ І СХЕМА ОДЕРЖАННЯ НАНОКОМПОЗИТУ ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ-САМАРІЮ (III) ОКСИДУ 143

6.1 Опис принципової схеми 143

6.2 Матеріальний баланс.....144

6.3 Енергетичний баланс 147

Висновки до розділу 6 151

ВИСНОВКИ 152

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 154

ДОДАТОК А Акти випробувань.....171

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АМР – антимікробна резистентність;

АФІ – активні фармацевтичні інгредієнти;

БЕТ – Брунауер-Еммет-Теллер;

ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія;

ДСК – диференційна скануюча калориметрія;

ЗВ – зона валентності; ;

ЗЗ – заборонена зона

ЗОВ – загальний органічний вуглець;

ЗП – зона провідності;

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія;

РЗМ – рідкісноземельний метал;

РФА – рентгенофлуоресцентний аналіз;

РФЕС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

САБ – стійкі до антибіотиків бактерії;

САГ – стійкі до антибіотиків гени;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

СОСВ – станція очищення стічних вод;

ТГА – термогравіметричний аналіз;

УФ – ультрафіолетовий;

AOPs – прогресивні процеси окислення (advanced oxidation processes) ;

CIP – ципрофлоксацин;

e^- – електрон;

h^+ – дірка;

PTFE – політетрафторетилен;

SMX – сульфаметоксазол.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Забруднення природних вод антибіотиками стає величезною проблемою не тільки охорони довкілля, але й охорони здоров'я. Розвиток резистентності до антибіотиків, а також появи стійких до антибіотиків бактерій та стійких до антибіотиків генів призводить до зростання смертності населення, адже існуючі антибіотики вже не здатні лікувати поширені бактеріальні інфекційні захворювання. Некоректне застосування та утилізація антибіотиків, а також неефективне очищення стічних вод на фармацевтичних підприємствах та на міських станціях очищення стічних вод призводить до виявлення антибіотиків не тільки в поверхневих і підземних водах, але і у питній воді.

Серед усіх антибіотиків ципрофлоксацин і сульфаметоксазол є одними з найчастіше використовуваних у медицині і ветеринарії. Через свою стійкість до біорозкладання, високу мобільність, біоакумулятивність і токсичність ці антибіотики зустрічаються найчастіше і у дуже високих концентраціях у стічних, поверхневих, підземних водах, а також у питній воді. Висока токсичність цих антибіотиків до водних організмів (ціанобактерій, прісноводних водоростей, тощо) становить загрозу цілим екосистемам, а сприяння розвитку резистентності бактерій до цих антибіотиків викликає дефіцит варіантів лікування у медицині і, як наслідок, призводить до глобальної кризи охорони здоров’я.

Гетерогенний фотокаталіз на основі титану (IV) оксиду, який належить до прогресивних методів окиснення, є одним з найбільш перспективних шляхів очищення вод від антибіотиків з точки зору ефективності та енергоефективності процесу. Такі обмеження промислового використання TiO_2 як швидку рекомбінацію фотогенерованих носіїв заряду і низьку ефективність у видимому світлі можна подолати модифікацією TiO_2 стануму (IV) оксидом і оксидами рідкісноземельних металів. Такий фотокаталітичний процес здатний перебігати при використанні «зеленого» та стійкого джерела світла – сонячного випромінювання. Саме тому створення фотокаталізаторів на

основі титану (IV) оксиду, допованих оксидами рідкісноземельних металів і стануму (IV) оксидом, які фотоактивні під дією сонячного світла, є вкрай актуальним і перспективним для вирішення проблеми забруднення природних та стічних вод антибіотиками.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» у рамках державних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України № 2307 п «Новітні нанодисперсні оксидні та композитні адсорбенти і каталізатори екологічного призначення» (2020-2022 р.р., № держреєстрації 0120U102127), № 2003 п «Композиційні наноструктуровані матеріали з регульованими фізико-хімічними властивостями» (2017-2019 р.р., № держреєстрації 0117U000262), міжнародного українсько-білоруського наукового проекту «Гетерогенні металоксидні каталізатори для очищення стічних вод від органічних сполук» (2017-2018 рр., № держреєстрації 0118U004596), держбюджетної теми МОН України для молодих вчених «Створення селективно реакційних металічних та композитних наноматеріалів з використанням екологічних іонних рідин нового покоління» (2021 р., № держреєстрації 0121U100409), індивідуального ґранту програми Erasmus+ «Фотокаталітична активність нанокомпозитів на основі TiO_2 до ципрофлоксацину» (2019-2020 рр., Університет Лімеріку, Лімерік, Ірландія), індивідуального ґранту програми DAAD «Застосування фотокаталізаторів на основі TiO_2, допованих оксидами рідкісноземельних металів (Sm, Pr, Nd, Er) та/або стануму (IV) оксидом, у видаленні антибіотиків» (2021-2022 рр., Інститут каталізу ім. Ляйбніца, Росток, Німеччина).

Мета і завдання дослідження

Метою роботи був синтез новітнього ефективного фотокаталізатора на основі титану (VI) оксиду, допованого оксидами рідкісноземельних металів Sm^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+} та/або стануму (VI) оксидом, та дослідження їх фотокаталітичної активності до ципрофлоксацину та сульфаметоксазолу під дією штучного сонячного світла.

Для досягнення заданої мети були поставлені такі завдання:

- провести аналіз та узагальнити сучасні літературні дані з питань проблематики забруднення природних вод антибіотиками, методів очищення води від антибіотиків, обмежень промислового застосування фотокаталітичних процесів на основі TiO_2, вдосконалення та покращення фотокаталітичної активності TiO_2;
- синтезувати титану (IV) оксид, модифікований оксидами рідкісноземельних металів (Sm^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}) та/або стануму (IV) оксидом та чистий титану (IV) оксид для порівняння і дослідити вплив параметрів (pH, температура, тип розчинника, тип прекурсору) різних методів синтезу (золь-гель, гідротермальний, сольвотермальний) на фотокаталітичну активність матеріалів;
- здійснити характеризацію титану (IV) оксиду, модифікованого оксидами рідкісноземельних металів (Sm^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}) та/або стануму (IV) оксидом, та чистого титану (IV) оксиду для вивчення їх фазового складу, морфології, хімії поверхні, структурно-адсорбційних та оптичних характеристик;
- дослідити активність матеріалів у фотокаталітичній деградації і мінералізації антибіотику ципрофлоксацину під дією штучного сонячного світла;
- вивчити активність матеріалів у фотокаталітичній деградації і мінералізації антибіотику сульфаметоксазолу під дією штучного сонячного світла;
- визначити токсичність продуктів фотокаталітичної деградації антибіотиків щодо бактерій *E. Coli;*
- встановити тип і склад найбільш ефективного і універсального фотокаталізатора на основі титану (IV) оксиду.

Об'єкт дослідження – титану (IV) оксид та його композити з рідкісноземельними металами і стануму (IV) оксидом; фотокаталітичні процеси за їх участю.

Предмет дослідження – умови синтезу, морфологія, структурні характеристики, оптичні характеристики, фотокаталітична активність, екотоксичність титану (IV) оксиду та його композитів з рідкоземельними металами і стануму (IV) оксидом.

Методи дослідження

Кількісний склад зразків визначали за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу на Malvern Panalytical Epsilon 1. Фазовий склад і розмір кристалітів аналізували на основі результатів аналізу методом порошкової дифракції на рентгенівському дифрактометрі PANalytical Empyrean з Cu Kα-випромінюванням (45 кВ, 40 мА) методом Рітвельда за допомогою програмного забезпечення. Дослідження хімічного складу поверхні проводили методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на ультрависоковакуумному спектрометрі VG ESCALAB 220 iXL з монохроматичним анодом Al K_α. Оптичні властивості досліджували за одержаними спектрами відбиття ультрафіолетового та видимого світла за допомогою спектрофотометра Lambda 365 UV/Vis (PerkinElmer) у діапазоні довжин хвиль 190–1100 нм в режимі дифузного відбиття. Електронно-мікроскопічні дослідження проводили на автоемісійному скануючому електронному мікроскопі MERLIN® VP Compact, Co. Zeiss, оснащеному детектором енергодисперсійного рентгенівського випромінювання XFlash 6/30, Co. Bruker та на автоемісійному мікроскопі JEOL 2100F при 200 кВ і мікроскопі Zeiss TEM 902. Температурну стабільність матеріалів визначали термогравіметричним аналізом на пристрої NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. Порувату структуру та адсорбційні властивості матеріалів досліджували методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту за допомогою аналізатора площі поверхні та розміру пор Micromeritics 3Flex II 3030 або NOVAtouch (Quantachrome Instruments). Питомі площі поверхні визначали за допомогою методу Брунауера-Еммета-Теллера. Визначення кінцевої концентрації модельних розчинів полютантів здійснювали спектрофотометричним

методом та методом високоефективної рідинної хроматографії. Визначення вмісту загального органічного вуглецю в розчинах полютантів виконували за допомогою аналізатора multi N/C 3100 TOC/TNb (Analytik Jena). Аналіз токсичності модельних розчинів полютантів проводили із використанням штамів бактерій *E.coli* K12. Обробку результатів експериментальних досліджень здійснювали за допомогою програм Microsoft Excel 16,0 та Origin 2022.

Наукова новизна отриманих результатів

Вперше експериментально доведено, що використання гідротермального методу серед золь-гель, комбінованого золь-гель-гідротермального, сольвотермального методів синтезу дозволяє отримати найбільш фотокаталітично активний титану (IV) оксид. Гідротермальним методом синтезовано новітні нанокомпозитні фотокаталізатори складу TiO_2-Sm_2O_3, TiO_2-Er_2O_3, TiO_2-Nd_2O_3, TiO_2-Pr_2O_3, TiO_2-Sm_2O_3/SnO_2, серед яких нанокомпозити на основі TiO_2 та Sm_2O_3 продемонстрували найвищу фотокаталітичну активність до ципрофлоксацину.

Встановлено, що найвища фотокаталітична активність у фотокаталітичній деградації і мінералізації антибіотиків ципрофлоксацину і сульфаметоксазолу притаманна фотокаталізатору TiO_2, допованому 1 мас.% Sm, що обумовлено одночасним покращенням структурних та оптичних характеристик, а саме збільшенням питомої площі поверхні і поруватості та зменшенням ширини забороненої зони.

Показано, що при використанні нанокомпозитів TiO_2-Sm_2O_3 у фотокаталітичному процесі очищені водні розчини після розкладання антибіотиків не виявляють токсичної дії щодо бактерій *E. coli.*

Практичне значення отриманих результатів

Проведене порівняння властивостей нанокомпозитів на основі TiO_2, синтезованих різними методами, дозволило встановити, що найбільш фотокаталітично активні матеріали можна одержати гідротермальним методом синтезу. Практичні результати роботи захищено патентом України на корисну модель.

Встановлено умови отримання ефективного нанокомпозитного фотокаталізатора на основі титану (IV) оксиду, допованого самарію (III) оксидом, гідротермальним методом синтезу, які дозволили розробити параметри його одержання. За розробленими параметрами запропоновано принципову схему процесу одержання нанокомпозиту TiO_2-Sm_2O_3.

Доведено, що фотокаталізатори на основі TiO_2, синтезовані гідротермальним методом, ефективні у процесах видалення та мінералізації антибіотиків. Показано, що одержані таким методом фотокаталізатори складу TiO_2-Sm_2O_3 можна рекомендувати для використання в технологіях очищення фармацевтичних та міських стічних вод, а також у підготовці питної води. Наявні відповідні акти впровадження (Додаток А).

Особистий внесок здобувача

Безпосередньо автором здійснено: 1) літературний пошук та аналіз літературних даних за темою дисертації; 2) відпрацьовано та встановлено оптимальні умови синтезу фотокаталізаторів титану (IV) оксиду, титану (IV) оксиду, допованого рідкісноземельними металами, та титану (IV) оксиду, допованого станум (IV) оксидом гідротермальним методом з прекурсору титану (IV) ізопропоксиду; 3) підібрано модельні полютанти та відпрацьовано параметри експериментальних досліджень фотокаталітичної активності чистого та допованого титану (IV) оксиду; 4) визначено концентрації модельних розчинів полютантів спектрофотометричним методом та методом високоефективної рідинної хроматографії; 5) визначено вміст загального органічного вуглецю в розчинах полютантів; 6) одержано спектри відбиття ультрафіолетового та видимого світла зразків; 7) проведено термогравіметричний аналіз та експерименти диференційної скануючої калориметрії. Наукові роботи опубліковані у співавторстві з Донцовою Т. А., Jennifer Strunk, James J. Leahy, Witold Kwapinski та ін. Співавторами наукових праць є науковий керівник та науковці, спільно з якими проведені дослідження. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту

належить фактичний матеріал і основний творчий доробок. Постановка мети і завдань та обговорення результатів проведені разом з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації

Результати досліджень дисертації представлялись та обговорювались на тринадцяти міжнародних науково-практичних конференціях, в тому числі: 7th, 8th, 10th, 11th International Conference «Nanomaterials: Application & Properties» (NAP 2017, NAP 2018, NAP 2020, NAP 2021), International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020, NANO-2021), тощо.

Наявні акти впроваджень (ДОДАТОК А).

Публікації

За темою дисертації опубліковано 25 наукових праць, у тому числі: 7 статей у наукових фахових виданнях, (з них 6 статей цитуються наукометричною базою даних SCOPUS, 2 статті входять до переліку ВАК, 6 статей цитуються наукометричною базою даних GOOGLE Scholar), 1 патент України на корисну модель, 4 матеріали міжнародних конференцій, а також 13 доповідей на міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота викладена на 172 сторінках машинописного тексту, складається з вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та одного додатку. Обсяг основного тексту дисертації складає 141 сторінку друкованого тексту. Робота ілюстрована 23 таблицями та 59 рисунками. Список використаних джерел містить 121 найменування, з них 121 латиницею.

РОЗДІЛ 1
ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД АНТИБІОТИКАМИ, НЕБЕЗПЕКА ЇХ ПОШИРЕННЯ В НИХ ТА ЇХ ДЕГРАДАЦІЯ СУЧАСНИМИ МЕТОДАМИ

1.1 Причини появи антибіотиків у природних водоймах

Фармацевтичні препарати (анальгетики та протизапальні засоби, антибіотики, протисудомні засоби, ß-блокатори, гормональні препарати, регулятори ліпідного обміну, психотропні препарати [1]) стали невід'ємною частиною людського життя, приносячи користь здоров'ю та добробуту суспільства. Без необхідних ліків неможливо уявити зростання тривалості життя, кращу профілактику захворювань і суттєве зниження смертності [2]. Споживання фармацевтичних препаратів постійно збільшується через демографічні зміни: зростання чисельності населення світу та його щільності, старіння суспільства (особливо в розвинених країнах) [1,3]. Зростання чисельності населення також означає потребу в більшій кількості їжі. Це, в свою чергу, призводить до зростання чисельності та щільності поголів'я свійських тварин, особливо в умовах інтенсивного сільського господарства [1]. Як наслідок, зростає попит на фармацевтичні препарати, що використовуються у ветеринарній практиці. Крім того, постійний прогрес в медицині, вдосконалення досліджень і розробок, високі інвестиції в охорону здоров'я та доступність світового ринку сприяють розробці все нових і нових фармацевтичних препаратів та їх більшої доступності [2,3].

Однак, коли фармацевтичні речовини потрапляють у природні водні екосистеми, виникає величезна екологічна проблема [1,2,4,5]. Приблизно 2000 фармацевтично активних сполук у всьому світі відпускаються як рецептурні, так і безрецептурні ліки, а також ветеринарні препарати [1,6]. Ці активні фармацевтичні інгредієнти (АФІ) є комплексними молекулами, які належать до мікрозабруднювачів, оскільки їхня концентрація у водоймах знаходиться в діапазоні нг/дм^3-мкг/дм^3 [7]. АФІ зустрічаються у всьому світі (рис. 1.1) у поверхневих і підземних природних водах, питній воді, осадах,

ґрунті, гною та біоті [3,6,8,9]. Таке широке розповсюдження фармацевтичних препаратів є результатом їх високого споживання та збільшення виробництва [1,10].

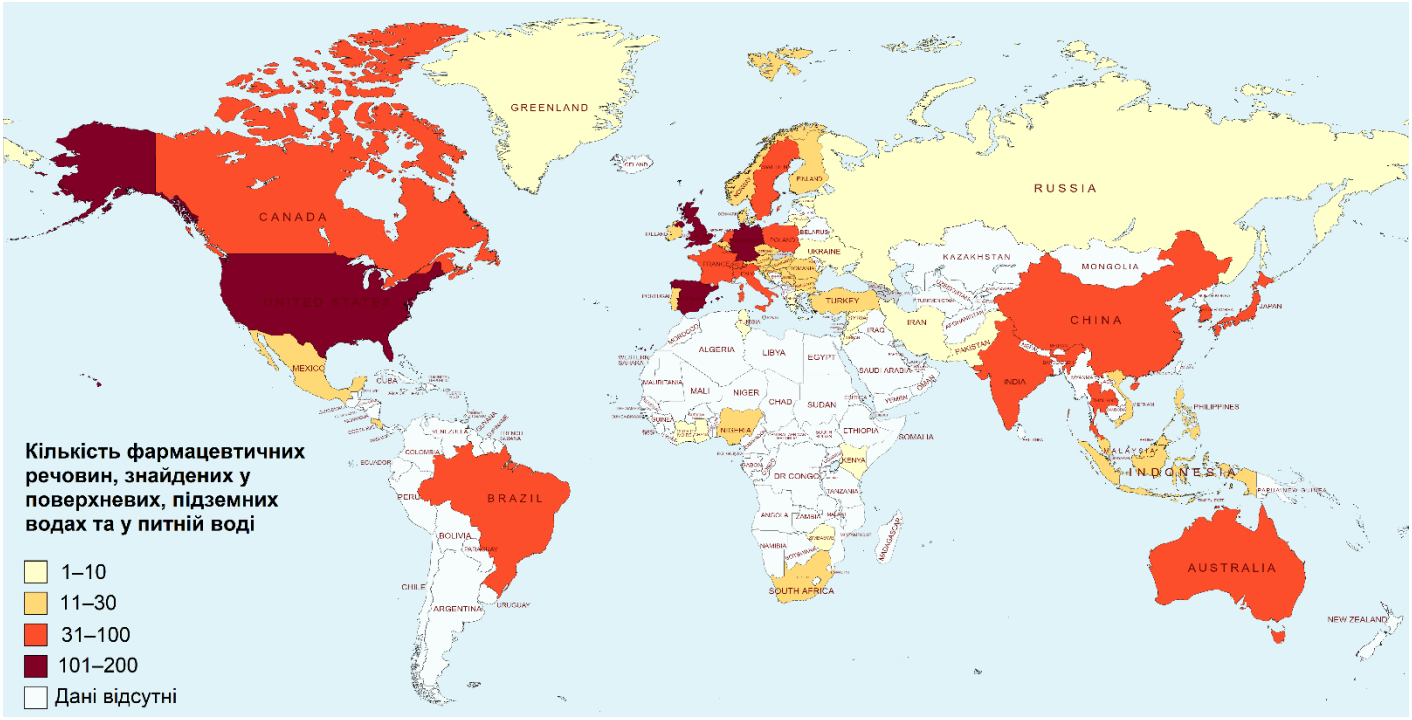


Рис. 1.1 Світове розповсюдження фармацевтичних речовин

Серед усіх фармацевтичних препаратів антибіотики становлять одну з найбільш значущих проблем. Вони широко використовуються для лікування інфекційних захворювань людини, а також для лікування та профілактики інфекцій у тварин, сприяння їх росту [11,12]. Щорічно у світі виробляється близько 100 тис. тонн [13,14] антибіотиків, і 50-60 % цієї кількості споживається у ветеринарних цілях [8,14,15].

Антибіотики – це хіміотерапевтичні засоби, які вбивають або пригнічують метаболічну активність різних мікроорганізмів, таких як бактерії, гриби, віруси, мікроводорості або найпростіші [9,12,16,17]. Це можуть бути природні, синтетичні або напівсинтетичні сполуки, які виявляють антибактеріальну, протипаразитарну або протигрибкову дію [12,17]. Існують різні групи антибіотиків в залежності від їх механізму дії або хімічної структури. Це, наприклад, ß-лактами (амоксицилін,

цефалексин), аміноглікозиди (канаміцин, неоміцин, стрептоміцин), діамінопіримідини (триметоприм), глікопептиди (тейкопланін, ванкоміцин), макроліди (азитроміцин, еритроміцин, тилозин), хінолони (енрофлоксацин, ципрофлоксацин, левофлоксацин, норфлоксацин, офлоксацин), сульфаніламіди (сульфаметоксазол, сульфатіазол, сульфаметазин), тетрацикліни (тетрациклін, окситетрациклін) та інші [4,11,12,15]. Згідно з оцінкою споживання антибіотиків у 76 країнах, світове споживання зросло до 42,3 мільярда визначених добових доз між 2000 і 2015 роками, що становить 39 %-ве збільшення [6,17], і ця цифра продовжує зростати. Причиною цього, вочевидь, є зростання чисельності населення, а отже, збільшення потреби в тваринному білку [17]. В результаті антибіотики зустрічаються в природних водоймах по всьому світу [4,9,13] – концентрації різних антибіотиків різних класів виявлені в поверхневих водах, на територіях, розташованих далеко від очисних споруд і промислових виробничих об’єктів, зображені на рисунку 1.2.

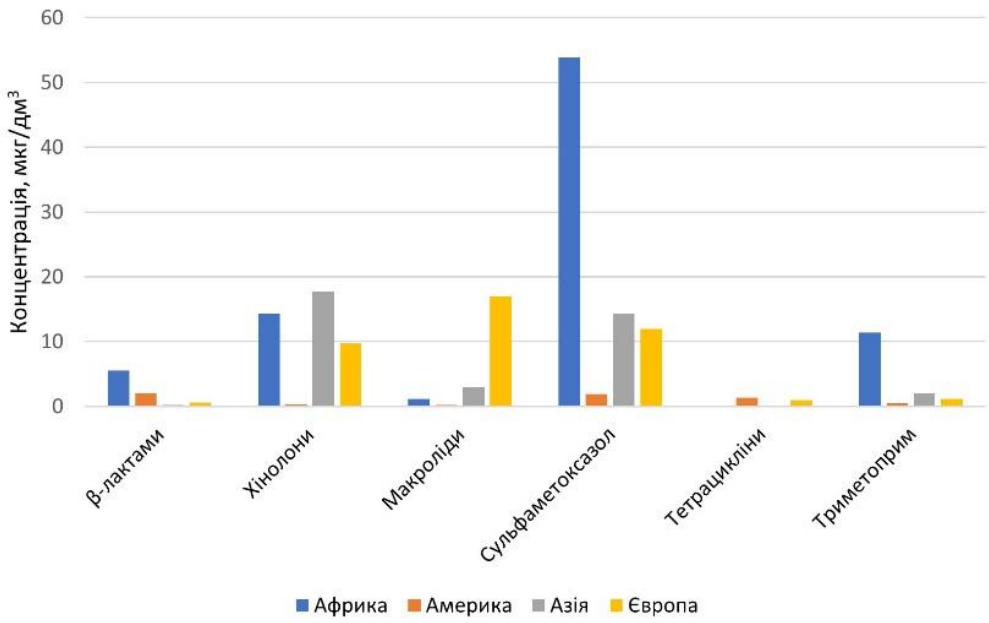


Рис. 1.2 Концентрація антибіотиків у поверхневих водах по всьому світі

Хоча окремі антибіотики виявляють у досить низьких концентраціях (від нг/дм^3 до мкг/дм^3) [11,18], одночасна наявність кількох антибіотиків навіть за низьких концентрацій може призвести до значно більшого їхнього кумулятивного ефекту [15,17]. Властивості антибіотиків наочно демонструють, чому їх наявність у природному водному середовищі вкрай небажана: антибіотики, перш за все, стійкі, тому вони здатні протистояти природному розкладанню [1,6,19]. По-друге, вони дуже мобільні, біоакумулятивні та токсичні [1,2,20]. Антибіотики цілеспрямовано розроблені таким чином, щоб впливати на живі організми та викликати фармакологічну відповідь навіть у низьких дозах. Це означає, що у водних організмів, що потрапляють під вплив таких фармацевтичних засобів, можуть розвиватися негативні хронічні ефекти, які впливають на їх поведінку, ріст та розмноження [17].

1.2 Ципрофлоксацин і сульфаметоксазол як найбільш небезпечні антибіотики

Серед усіх антибіотиків сульфаметоксазол (SMX) і ципрофлоксацин (CIP) зустрічаються найчастіше [3,13,16,21,22] (табл. 1.1, рис. 1.3, їх фізико-хімічні властивості представлені у таблиці 1.2). Ці фармацевтичні речовини були виявлені у високих концентраціях у стічних водах, поверхневих водах (річки та моря), підземних водах та питній воді не лише в Європі, а й в усьому світі [16,23,24]. Крім того, максимальні концентрації SMX та CIP, виявлені в Африці, були в ~100 разів та ~125 разів, відповідно, вищими, ніж у Європі [25]. Причина цього полягає в тому, що ці антибіотики широко використовуються в медицині та ветеринарії, мають найбільшу кількість виробників [25], є токсичними та стійкими у водному середовищі [4,17].

Таблиця 1.1

Концентрації CIP і SMX, виявлені в поверхневих водах по всьому світу

Антибіотик	Ципрофлоксацин	Сульфаметоксазол
Кількість країн, в яких було виявлено антибіотик	20	47
Середня концентрація, мкг/дм^3	18,99	0,095
Максимальна концентрація, мкг/дм^3	6500	53,8

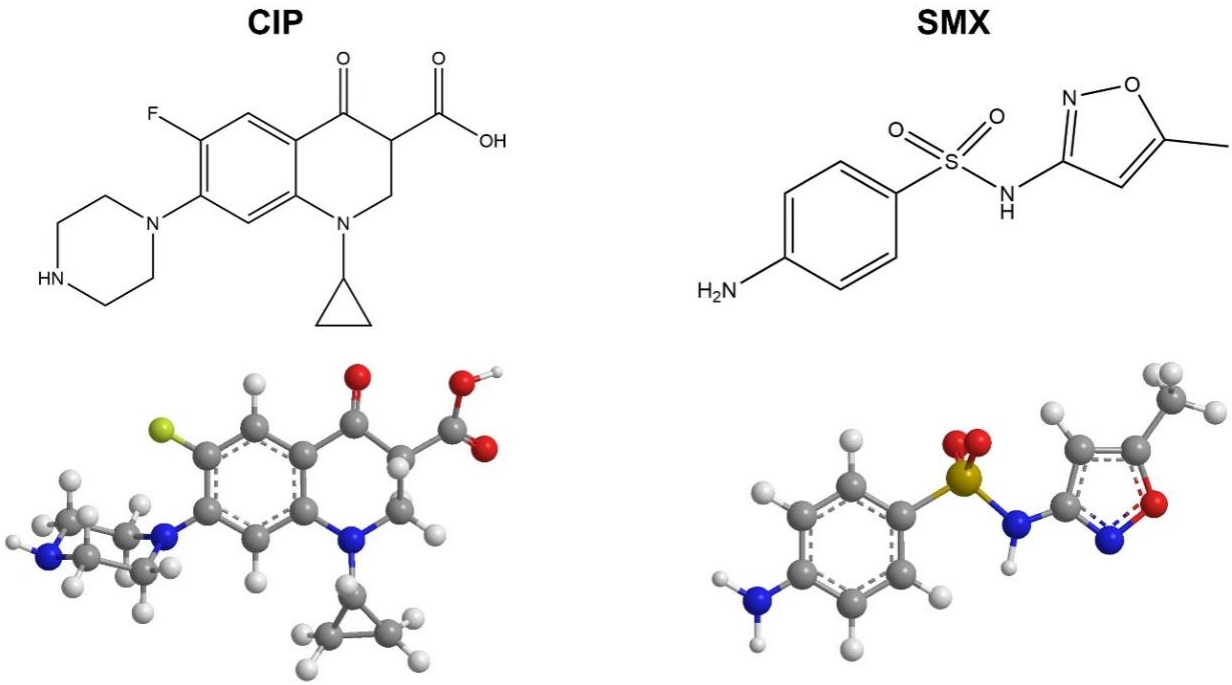


Рис. 1.3 Молекулярна структура ципрофлоксацину та сульфаметоксазолу та 3D-моделі їх молекул

Таблиця 1.2

Фізико-хімічні властивості CIP і SMX

Антибіотик	Ципрофлоксацин	Сульфаметоксазол
Клас	фторхінолони	сульфаніламіди
Молекулярна формула	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$
Молекулярна маса, г/моль	331,34	253,28
pK_{a1}, pK_{a2}	5,9; 8,9 [26]	1,7; 5,6 [27]
Розчинність у воді, мг/дм^3 [28]	30000	610

Сульфаніламіди є однією з найстаріших груп антибіотиків, які досі широко використовуються [6]. Усі речовини цієї групи виявлені у стічних водах, поверхневих і підземних водах, а також у питній воді [11]. Сульфаметоксазол є найбільш поширеним сульфаніламідом у навколишньому середовищі [6,11,27,29,30]. У водоймах також дуже часто зустрічаються фторхінолони, особливо ципрофлоксацин. Гідрофільні властивості цього класу антибіотиків зумовлюють їх високу мобільності у водному середовищі. Це, разом з їх високим споживанням як у медицині, так і у ветеринарії, сприяє широкому поширенню ципрофлоксацину, від стоків водоочисних споруд до питної води [6,31,32]. У стічних водах лікарень виявлено сульфаметоксазол і ципрофлоксацин з концентраціями до 35,5 мкг/дм^3 [18,33,34]. Крім того, сульфаніламіди та фторхінолони продемонстрували дуже високу токсичність до водних організмів, особливо до ціанобактерій, прісноводних водоростей та ряски [11]. Ці організми відіграють дуже важливу роль у водних екосистемах [11], і тому цілі екосистеми можуть бути зруйновані, коли в них потрапляють антибіотики [35]. Таке широке розповсюдження цих антибіотиків призвело до внесення ципрофлоксацину до другого переліку речовин ЄС для моніторингу в галузі водної політики (Рішення Європейської Комісії, 2018/840 від 5 червня 2018 року [36]), а також був обраний сульфаметоксазол для внесення до третього списку спостереження [37].

1.3 Резистентність до протимікробних препаратів як глобальна криза охорони здоров'я

Наявність антибіотиків у природному водному середовищі викликає багато занепокоєнь, перш за все через розвиток антимікробної резистентності (АМР). Коли такі фармацевтичні препарати постійно потрапляють у водойми, популяції бактерій зазнають селективного тиску і, отже, розвивають антимікробну резистентість, щоб вижити (рис. 1.4) [1,15]. Це адаптивна генетична риса популяцій бактерій, що дозволяє їм протистояти дії речовини, яка раніше успішно знищувала або пригнічувала ці мікроорганізми [1,2,38]. Зловживання та надмірне використання антибіотиків у медицині, а також неналежне й часте використання антибіотиків як терапевтичних засобів та стимуляторів росту у тваринництві сприяють розвитку та широкому поширенню резистентності до антибіотиків [39].

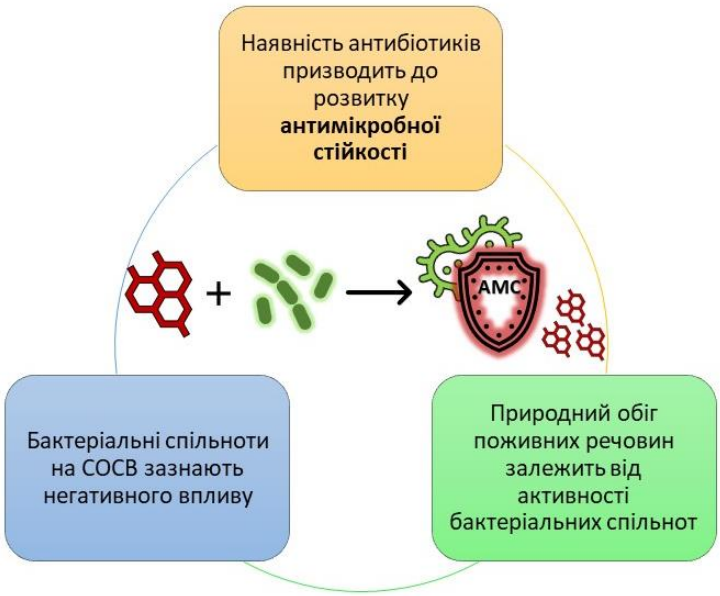


Рис. 1.4 Небезпека наявності антибіотиків у водному середовищі

Швидкий розвиток та поширення резистентності до антибіотиків є серйозною загрозою здоров'ю людини, оскільки впливає на здатність лікувати різні інфекції [5]. Резистентність до дії більшості найпоширеніших антибіотиків вже розвинулась; навіть антибіотики останнього покоління стають менш ефективними у лікуванні бактеріальних інфекцій [11,15]. Таким чином, розвивається дефіцит варіантів лікування [15]; необхідні вищі медичні витрати для створення нових антибіотиків; зростає смертність [11]. Резистентність до антибіотиків – це глобальна криза охорони здоров'я, яка має величезні економічні наслідки [1]. Нині 700 тис. смертей на рік пов'язані з інфекціями, стійкими до антибіотиків, але за оцінками, до 2050 року ця кількість може збільшитися до 10 мільйонів на рік [1,40].

Таким чином, кожен раз, коли антибіотик потрапляє в природне середовище, він сприяє розвитку антимікробної резистентності мікроорганізмів і, таким чином, поширенню стійких до антибіотиків бактерій (САБ) і стійких до антибіотиків генів (САГ). САГ є небезпечними забруднювачами, і зазвичай моніторинг їх вмісту в навколишньому середовищі не проводиться. Однак, вони є великою загрозою екології та здоров'ю людей [17,41]. На жаль, не існує законодавчих норм, які б визначали дозволені рівні вмісту антибіотиків або САБ та САГ у стоках, що надходять у навколишнє середовище [2,17,18].

1.4 Шляхи потрапляння антибіотиків у водне середовище

Потрапляння антибіотиків у природне водне середовище відбувається в результаті промислового виробництва антибіотиків; споживання та екскреції антибіотиків людьми та тваринами; неправильної утилізації невикористаних або прострочених антибіотиків [1]. Гарячими точками скидання цих фармацевтичних препаратів у навколишнє середовище є станції очищення стічних вод (вони отримують стічні води з домашніх господарств і лікарень), фармацевтичні заводи, сільське господарство та аквакультура (рис. 1.5) [1,6,9,17]. Утилізовані антибіотики з домогосподарств і лікарень

потрапляють на звалища, де вони в кінцевому підсумку можуть просочуватися у ґрунт, забруднюючи ґрунтові води. Використання в якості добрива гною сільськогосподарських тварин та мулу СОСВ, забруднених антибіотиками, також призводить до появи цих препаратів у ґрунтових водах [1]. Це пояснюється тим, що від 30 до 90 % пероральних доз антибіотиків, спожитих як людьми, так і тваринами, виводяться з організму в неметаболізованій формі [1,6,18]. Це означає, що антибіотики можуть потрапляти в навколишнє середовище як повністю біологічно активні речовини [42,43]. У підземних водах у безкисневих умовах антибіотики залишаються незмінними протягом дуже тривалого часу або можуть зазнати незначної деградації та продукувати ще більш токсичні метаболіти [6]. Споживання підземних вод (найчастіше використовуються як джерело питної води), забруднених антибіотиками, САБ або САГ, може призвести до розвитку резистентності до антибіотиків у людини [6]. Промислові і сільськогосподарські стоки (дощові і снігові стоки) також призводять до потрапляння цих полютантів у природні водойми [44].

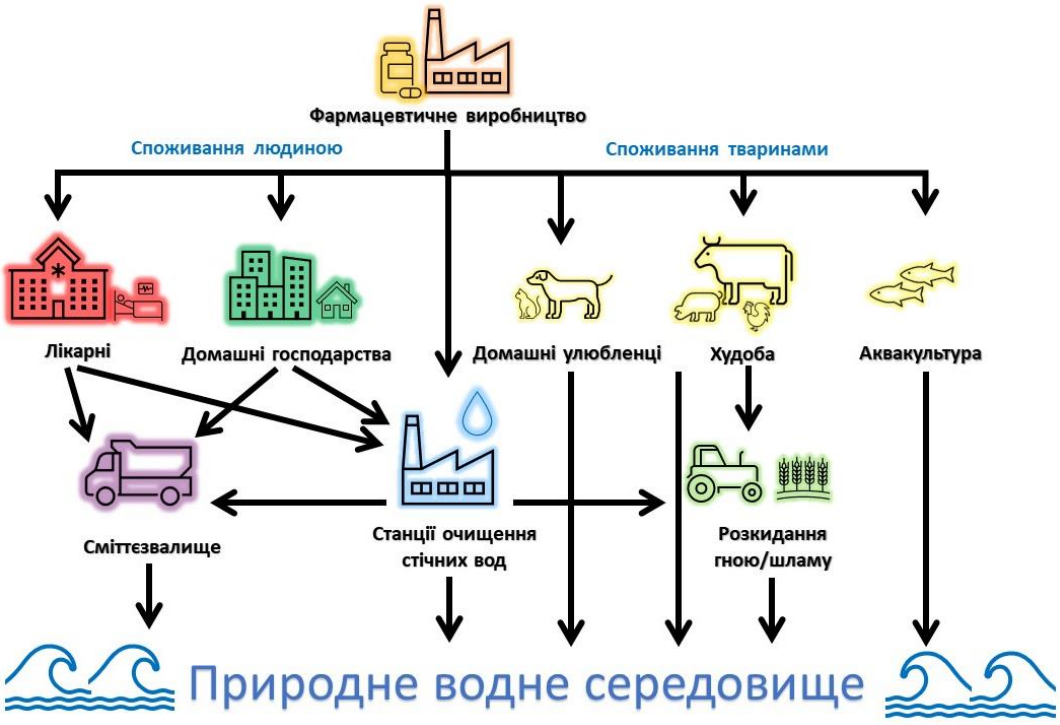


Рис. 1.5 Шляхи потрапляння антибіотиків у навколишнє середовище

Станції очищення стічних вод визнають основним джерелом потрапляння фармацевтичних препаратів у навколишнє середовище [42,45]. Причина цього полягає у типовій конструкції очисних станцій.

Очищення стічних вод на СОСВ зазвичай відбувається за рахунок поєднання фізичних, хімічних та біологічних процесів очищення. По-перше, використовуються фізичні методи: великі частинки, пісок і жир видаляються на етапах попередньої та первинної обробки за допомогою фізичних бар'єрів і сил тяжіння [40]. До фізичних процесів належать, наприклад, седиментація, флокуляція, фільтрація тощо [46,47]. Після цього відбувається вторинна обробка – біологічні процеси (аеробні та анаеробні) використовуються для видалення органічних полютантів [47]. Для цього використовуються біологічні реактори, в яких біохімічна деградація органічних речовин відбувається подібно до того, як це відбувається в природних водних системах. В біологічних процесах використовують різноманітні мікроорганізми (бактерії, гриби, водорості) і рослини для перетворення біорозкладних органічних речовин у прості продукти [46,47]. Біологічні методи використовують біомасу в різних формах: у зваженому вигляді (активний мул), нерухомому (біофільтри) або зваженому у водних системах (аеровані лагуни) [40,47]. Третинне очищення відбувається лише у виняткових випадках, коли необхідне додаткове очищення води, наприклад, дезінфекція або видалення специфічних поживних або токсичних сполук [40]. Для цього використовуються різні хімічні та фізичні методи: хлорування (найчастіше), озонування, УФ-обробка, мембранна фільтрація, адсорбційні процеси [40,48].

Хоча типові процеси обробки дуже ефективні для видалення зважених речовин, органічних сполук, що піддаються біологічному розкладанню, неорганічних речовин та патогенів, вони не видаляють фармацевтичні препарати та антибіотики [1,40,49,50]. Біологічне очищення, яке є основою будь-якої СОСВ, є простим і легким в експлуатації, економічно вигідним і не призводить до утворення токсичних побічних продуктів [46,51]. Однак, ефективність деградації антибіотиків, що не піддаються біорозкладанню,

за цим методом є низькою [49,51,52]. І що ще гірше, антибіотики, присутні в стічних водах, здатні змінювати склад мікробних угруповань у біореакторах [40] та спонукати бактерії до розвитку мультирезистентності до антибіотиків. В результаті викиди з очисних споруд, що містять стійкі до антибіотиків бактерії та гени, сприяють широкому поширенню антибіотикорезистентності у водному середовищі. Це створює значну загрозу здоров'ю людей, якщо приймальні водойми використовуються як джерело питної води або в рекреаційних цілях [53].

1.5 Методи очищення води від антибіотиків

З розділу 1.4 зрозуміло, що типові очисні споруди не призначені для видалення фармацевтичних препаратів зі стічних вод, а отже, вони не здатні забезпечити ефективне очищення води, забрудненої антибіотиками [40,54]. Тому для ефективного видалення фармацевтичних препаратів з водних систем потрібне застосування передових технологій очищення води. Серед цих технологій значного інтересу набувають адсорбція, мембранна фільтрація та прогресивні процеси окислення (AOPs – advanced oxidation processes), короткий опис яких, а також їх переваги та недоліки зібрані в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3

Передові технології, що застосовуються для очищення стічних вод, забруднених антибіотиками

Технологія	Опис	Переваги	Недоліки
1	2	3	4
Адсорбція	Масопереносний процес накопичення хімічних речовин з рідкої фази в твердій фазі адсорбенту [27,47]. Використовується широкий спектр адсорбентів (глини та мінерали, оксиди металів, полімери, нанокомпозити, вуглецеві нанотрубки; активоване вугілля та біовугілля є одними з найбільш поширених) [27,51].	• Висока ефективність видалення полютанів [49] • Короткий період очищення води і простота в експлуатації [48] • Низькі експлуатаційні витрати [46]	• Складне і високовартісне виробництво деяких адсорбентів [51] • Високі матеріальні витрати та високі витрати на регенерацію використаного адсорбенту [52] • Неруйнівний процес, утворення вторинних відходів [40]

Продовж. табл. 1.3

1	2	3	4
Мембранна фільтрація	Фізичний процес сепарації хімічних речовин за допомогою синтетичних мембран [47]. Для видалення антибіотиків можуть ефективно застосовуватись лише нанофільтрація та зворотний осмос [51].	• Висока ефективність видалення полютанів [49] • Швидкий і простий процес без використання хімічних реагентів [55,56]	• Високі витрати на експлуатацію та обслуговування [40] • Фоулінг мембран [57,58] • Не підходить для великих обсягів стічних вод [59] • Неруйнівний процес [49]
Прогресивні процеси окислення (AOPs)	Процеси, засновані на використанні високореакційноздатних хімічних радикалів, які ефективно окислюють і мінералізують органічні сполуки [40].	• Висока ефективність деградації забруднюючих речовин і можливість повної мінералізації за короткий проміжок часу [52] • Налічують екологічно чисті, безпечні та стійкі процеси [55] • Дезінфекційні властивості [48]	• Високі експлуатаційні витрати [51] • У випадку неповної мінералізації необхідне додаткове очищення для усунення токсичності [48]

Продовж. табл. 1.3

1	2	3	4
AOPs: Озонування	Молекула озону O_3 має високу окислювальну здатність (E_0 = 2,07 В), тому здатна ефективно окислювати органічні забруднювачі [46,47].	• Виробництво озону на місці [48] • Продукування більш біологічно розкладних побічних продуктів [48,56] • Підходить для стоків зі змінним складом і швидкістю потоку [46] • Відсутнє утворення вторинних відходів [54]	• Високі експлуатаційні та енергетичні витрати [54] • Низька розчинність озону у воді [46] • Для деградації деяких антибіотиків необхідна дуже висока концентрація озону [40] • Можливе утворення шкідливих побічних продуктів [52] • Обмежена мінералізація забруднюючих речовин [48]

Продовж. табл. 1.3

1	2	3	4
AOPs: реакція Фентона (гомогенний процес)	Реагент Фентона, що складається з Fe^{2+} і H_2O_2, генерує високо-реакційноздатні гідроксильні радикали $^{\bullet}OH$, які окиснюють органічні забруднювачі [54].	• Швидкий, ефективний і безпечний процес [47] • Простота експлуатації [56] • Можлива мінералізація забруднюючих речовин [48] • Залізо поширене у великій кількості і не токсичне [54]	• Реакція обмежена кислими умовами pH 2.8-3.5 [46] • Утворюється значний обсяг залізного шламу [47] • Ускладнене повернення іонів Fe^{2+}/Fe^{3+} [27]
AOPs: Радіаційно-стимульована каталітична реакція	Процеси, в яких використовується електро-магнітне випромінювання (наприклад, мікрохвилі, рентгенівські промені, гамма-промені) для утворення високореакційних частинок ($^{\bullet}OH$, e^{-}, $^{\bullet}H$, H_2, H_2O_2, H_3O^{+}), які окиснюють органічні забруднювачі [56].	• Швидкий та енергоефективний процес [27] • Не потрібні хімічні реагенти [27]	• Необхідно враховувати токсичність проміжних продуктів у процесі мінералізації [27] • На ефективність деградації впливають різні фактори (доза радіації, pH, склад водної матриці) [58]

Продовж. табл. 1.3

1	2	3	4
AOPs: Електрохімічні процеси	Процеси окислення органічних речовин за допомогою електричного струму [56]. Найбільш широко використовувані анодні матеріали включають графіт і TiO_2, а також сплави на основі Ti, оксидів Ru та Ir [46].	• Простий в експлуатації, безпечний і високоефективний процес [48] • Не потрібні хімічні реагенти та не утворюються вторинні відходи [46] • Підходить для стічних вод з високою концентрацією фармацевтичних препаратів [49]	• Високі експлуатаційні витрати [49] • Висока вартість електродів [46], короткий термін служби електрода, фоулінг електродів [27] • Необхідно, щоб стічні води були високопровідними (інакше необхідне додавання електролітів) [47] • Опір масопередачі [46] • Застосовується до стічних вод з низькою швидкістю потоку [49] • Окислення води відбувається швидше, ніж окислення органічних забруднювачів [47]

Продовж. табл. 1.3

1	2	3	4
AOPs: Ультразвукова обробка	Процеси, в яких використовуються звукові хвилі для утворення, росту та руйнування бульбашок у рідкому середовищі [27].	• Не потрібні хімічні реагенти [48]	• Високі експлуатаційні витрати [48] • Руйнування та корозія металевої поверхні реактора [27]
AOPs: Рідкофазне каталітичне пероксидне окислення	Процеси деградації забруднюючих речовин у водних середовищах шляхом каталітичного відновлення H_2O_2 до OH^- і $^{\bullet}OH$ під екстремальними тисками і температурами [47].	• Швидкий та ефективний процес [27]	• Високі експлуатаційні та матеріальні витрати [27] • Деякі речовини (що містять нітрофункціональні групи та галогени) важко розкладаються [47]
AOPs: Фотоліз	Процеси, що використовують світло (штучне або природне) для утворення реакційноздатних частинок і подальшого розкладання органічних забруднювачів [46].	• Економічний процес [46]	• Найнижча ефективність деградації серед AOPs [49] • Застосовується лише до фоточутливих забруднювачів [46]

Продовж. табл. 1.3

1	2	3	4
AOPs: Фотокаталіз	Деградація органічних забруднень за допомогою напів-провідникових матеріалів (фото-каталізаторів) і світла (штучного або природного) [47].	• Простий в експлуатації, високоефективний і екологічно чистий процес [19] • Проводиться за температури та тиску навколишнього середовища; використовує кисень повітря як окислювач [50] • Можлива повна мінералізація органічних забруднювачів, відсутність утворення відходів [48] • Використовувані каталізатори є високоактивними, нетоксичними та стабільними у водній фазі [47] • Можливе ефективне відновлення та повторне використання фотокаталізаторів [55,60] • Економічний процес у випадку використання сонячного світла як джерела світла [59,61]	• Швидка рекомбінація фотогенерованих носіїв заряду знижує ефективність процесу [47] • Обмежене використання видимого світла [47] • Лабораторні масштаби [48] • Високі витрати енергії при використанні штучних джерел світла [48] • Не застосовується до води з високою концентрацією органічних забруднювачів [58] • Каталізатори важко відновити, якщо вони використовуються у суспензії [27] • Втрати фотокаталізатора при тривалій експлуатації [58] • Необхідно враховувати токсичність побічних продуктів [47]

Як випливає з інформації, наведеної в таблиці 1.3, такі фізичні процеси, як адсорбція та мембранна фільтрація, мають одне істотне обмеження – утворення вторинних відходів. Проблема полягає в тому, що полютанти переносяться з рідкої фази стічної води в тверду фазу адсорбенту у випадку процесу адсорбції, або накопичуються на поверхні мембрани у випадку мембранної фільтрації без будь-якого розкладання [50]. Це означає, що фармацевтичні препарати не зазнають жодних змін у хімічній структурі, а отже, все ще зберігають свій шкідливий потенціал [40]. Крім того, отримані відходи повинні бути належним чином утилізовані, що збільшує вартість технології. Таким чином, очевидна основна перевага прогресивних процесів окислення – ефективна деградація забруднюючих речовин з можливістю їх повної мінералізації.

В даний час AOPs широко вивчаються різними дослідницькими групами, оскільки ці методи дають багатообіцяючі результати і мають високий потенціал для широкого застосування. Проведені дослідження демонструють, що найвища ефективність може бути досягнута за умови використання комбінованих процесів для видалення антибіотиків [46,51]. Вони включають, наприклад, поєднання AOPs з біологічними процесами [48,62] або мембранною фільтрацією [47]. Проте, необхідні подальші вдосконалення, головним чином, у розробці нових матеріалів для AOPs [51], щоб зробити ці процеси економічно ефективними при збереженні високої ефективності видалення антибіотиків.

1.6 Прогресивні процеси окислення

Прогресивні процеси окислення (AOPs) є потужними технологіями, які використовуються в очищенні стічних вод для деградації органічних забруднювачів, включаючи різні фармацевтичні препарати [63]. Найпоширеніші AOPs включають процес Фентона, гетерогенний фотокаталіз, озонування, електрохімічне окислення тощо, і коротко описані та порівняні в таблиці 1.3. Як видно з таблиці, AOPs включають багато різних процесів, і єдина особливість, яка об’єднує всі з них – утворення дуже реакційноздатних частинок, наприклад, гідроксильних радикалів

($^{\bullet}OH$), молекул озону (O_3), супероксидних радикалів ($O_2^{\bullet-}$), молекул перекису водню (H_2O_2) тощо.

Ефективне генерування гідроксильних радикалів ($^{\bullet}OH$) *in situ* є метою AOPs, оскільки це визначає їх ефективність. Ці радикали є високопотужними окисниками, які мають найвищий окисний потенціал після фтору (E_0 = 2,80 еВ) [59]. Радикали $^{\bullet}OH$ атакують органічні молекули швидко і невибірково, окиснюючи їх і таким чином перетворюючи на більш біологічно розкладні та менш токсичні речовини. Більше того, $^{\bullet}OH$-радикали також здатні мінералізувати органічні полютанти, утворюючи CO_2, H_2O та неорганічні іони. У цьому випадку органічні речовини повністю знищуються, тому подальша обробка води не потрібна.

Комбінація різних AOPs набуває великого інтересу завдяки високій ефективності процесу. Наприклад, ефективність гомогенної реакції Фентона, яка є найбільш поширеною AOP [59], може бути значно підвищена за рахунок комбінації з УФ-світлом (фото-Фентон [46]), з електрохімічним процесом (електро-Фентон [59]), або навіть з обома (фото-електро-Фентон [47]).

Після процесу Фентона гетерогенний фотокаталіз є другим за поширеністю AOP [59]. Ця технологія має численні переваги над іншими типами AOPs, головним чином за рахунок простоти та стійкості. Можливість використання сонячної енергії як широко розповсюдженого, чистого та поновлюваного джерела світла робить сонячний фотокаталіз зеленою та стійкою технологією очищення стічних вод. Це також дуже економно в порівнянні з технологіями, що використовують штучні джерела світла або електроди. Крім того, було виявлено, що AOPs на основі сонячного фотокаталізу мають найнижчий потенціал глобального потепління порівняно з іншими методами очищення стічних вод [62].

1.7 Гетерогенний фотокаталіз на основі TiO_2

У гетерогенному фотокаталізі в якості фотокаталізаторів використовуються різноманітні напівпровідникові матеріали, наприклад оксиди металів (TiO_2, SnO_2, Fe_2O_3, WO_3, ZnO, Ag_3O_4 [40,56,64]), сульфіди металів (ZnS, CdS [50,56]), а також матеріали на основі g-C_3N_4 [61]. Серед них TiO_2 є найбільш широко використовуваним фотокаталізатором завдяки своїм унікальним властивостям. Вони включають високу фізичну та хімічну стабільність, високу фотокаталітичну активність, нетоксичність, велике поширення у природі та низьку вартість [65,66]. Крім того, перевага віддається використанню TiO_2 у вигляді наноструктур, які мають покращену хімію поверхні та збільшену площу поверхні [21,67]. Це призводить до швидшої та ефективнішої мінералізації органічних полютантів.

Висока фотокаталітична активність TiO_2 можлива саме завдяки сприятливим термодинамічним процесам, що перебігають під час фотокаталізу. Відомо, що енергія зони провідності (ЗП) TiO_2-анатазу (із забороненою зоною E_g = 3,2 еВ) становить –0,51 В [68] за нейтрального pH, а енергія зони валентності (ЗВ) за тих же умов становить 2,69 В. Це означає, що рівень енергії ЗП більш негативний, ніж потенціал відновлення кисню ($E_0(O_2/O_2^{\bullet-})$ = −0,33 В), а рівень енергії ЗВ більш позитивний, ніж потенціал окиснення води ($E_0(H_2O/^{\bullet}OH)$ = 2,29 В). Це дозволяє отримувати високореакційноздатні окисники – супероксидні радикали $O_2^{\bullet-}$ та гідроксильні радикали $^{\bullet}OH$ у фотокаталітичному процесі на TiO_2, які неселективно розкладають та мінералізують органічні речовини.

Загалом фотокаталітичний процес на TiO_2 включає наступні стадії [67,69]:

- Адсорбція органічних забруднюючих речовин на поверхні TiO_2;
- Фотокаталітична деградація адсорбованих органічних речовин шляхом окисно-відновних реакцій з фотогенерованими електронами, дірками та реакційноздатними частинками (рис. 1.6);
- Десорбція продуктів розкладання.

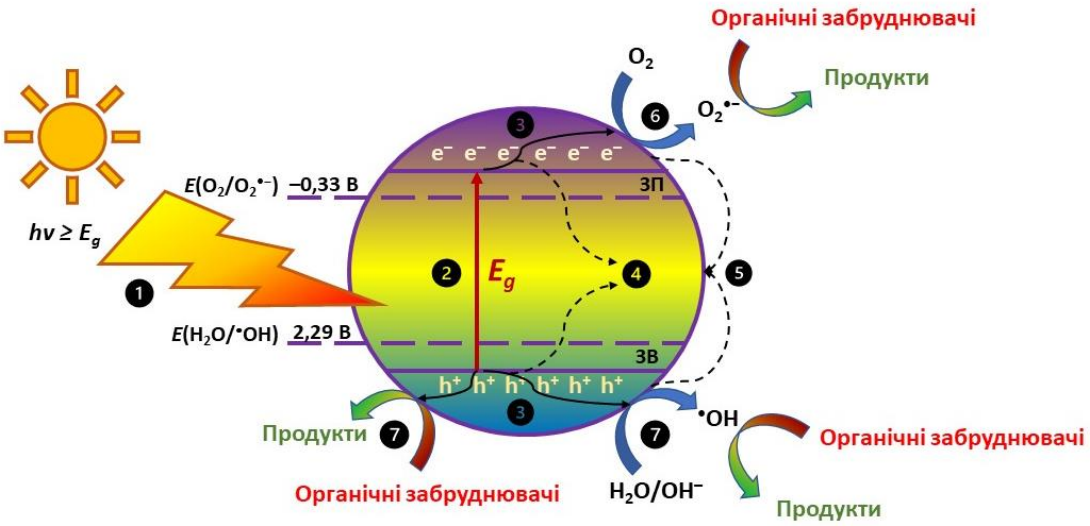


Рис. 1.6 Фотокаталітичний процес на TiO_2: 1 – абсорбція фотонів; 2 – генерування та розділення електронно-діркових пар; 3 – транспорт електронів і дірок в об'ємі до поверхні фотокаталізатора; 4 – рекомбінація електронів і дірок в об'ємі; 5 – поверхнева рекомбінація електронів і дірок; 6 – реакція відновлення на поверхні TiO_2; 7 – реакції окиснення на поверхні TiO_2

Отже, фотокаталітичний процес ініціюється, коли TiO_2 поглинає фотон від джерела світла з енергією (hv), рівною або більшою за ширину забороненої зони (E_g) фотокаталізатора [10,70]. Це призводить до збудження електронів фотокаталізатора e^- – вони мігрують з валентної зони в зону провідності; при цьому утворюються дірки h^+ у валентній зоні [71]:

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^-_{ЗП} + h^+_{ЗВ} \ (hv \geq E_g). \qquad (1.1)$$

Після збудження відокремлені носії заряду (e^- та h^+) можуть рекомбінувати в об’ємі з виділенням енергії [49]:

$$e^-_{ЗП} + h^+_{ЗВ} \rightarrow \text{енергія}. \qquad (1.2)$$

В іншому випадку вони мігрують на поверхню TiO_2, де беруть участь в окисно-відновних реакціях з органічними забруднювачами, раніше адсорбованими на поверхні фотокаталізатора. Рекомбінація носіїв заряду на поверхні каталізатора також може мати місце.

Фотогенеровані дірки мають високу окиснювальну здатність: вони безпосередньо розкладають органічні сполуки або окиснюють воду, утворюючи іони водню (H^+) і гідроксильні радикали ($^{\bullet}OH$) [19,56]:

$$h^+_{ЗВ} + H_2O \rightarrow H^+ + {}^{\bullet}OH. \qquad (1.3)$$

Крім того, дірки окислюють OH^- на поверхні каталізатора, і утворюється ще більше $^{\bullet}OH$-радикалів:

$$h^+_{ЗВ} + OH^- \rightarrow {}^{\bullet}OH. \qquad (1.4)$$

$^{\bullet}OH$-радикали, які є дуже сильними окиснювальними частинками, розкладають органічні полютанти до вуглекислого газу та води [71]:

$$^{\bullet}OH + \text{органічні полютанти} \rightarrow CO_2 + H_2O. \qquad (1.5)$$

Фотогенеровані електрони, у свою чергу, мають високу відновлювальну здатність. Таким чином, електрони реагують з O_2, утворюючи супероксидні радикали $O_2^{\bullet-}$ [19,56]

$$e^-_{ЗП} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}. \qquad (1.6)$$

Ці супероксидні радикали реагують з іонами водню H^+ і утворюють гідропероксильні радикали $^{\bullet}HO_2$:

$$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow {}^{\bullet}HO_2, \qquad (1.7)$$

які далі генерують перекис водню H_2O_2:

$$^{\bullet}HO_2 + {}^{\bullet}HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2. \quad (1.8)$$

Перекис водню H_2O_2 може реагувати з супероксидними радикалами $O_2^{\bullet-}$:

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- + O_2 \quad (1.9)$$

або розкладатися під дією світла:

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \quad (1.10)$$

і в обох випадках утворюються радикали $^{\bullet}OH$.

Утворені реакційноздатні частинки ($O_2^{\bullet-}$, $^{\bullet}HO_2$) можуть розкладати та мінералізувати будь-які органічні сполуки до CO_2 та H_2O [58,72]:

$$O_2^{\bullet-} + \text{органічні полютанти} \rightarrow CO_2 + H_2O, \quad (1.11)$$

$$^{\bullet}HO_2 + \text{органічні полютанти} \rightarrow CO_2 + H_2O. \quad (1.12)$$

У фотокаталізі на TiO_2 окислення органічних речовин може відбуватися або шляхом аліфатичного окислення (радикали $^{\bullet}OH$ видаляють H^+ з молекули), або шляхом ароматичного окислення (O_2 та $O_2^{\bullet-}$ окислюють ароматичну молекулу) [67].

1.8 Допування і модифікація TiO_2

Хоча TiO_2 має високу фотокаталітичну активність, є два основних недоліки, які обмежують його широке практичне застосування [73,74]. Ці обмеження включають несприятливу динаміку фотогенерованих носіїв заряду (швидка рекомбінація електронів і дірок в об'ємі та на поверхні фотокаталізатора) і погану утилізацію видимого світла [68]. Велика ширина забороненої зони TiO_2 (3,0-3,2 еВ [68]) обмежує

використання TiO_2 лише до УФ-світла (довжина хвилі менше 390 нм) відповідно до рівняння 13 [68]:

$$\lambda = \frac{h \times c}{E_g} \approx 390\ nm, \qquad (1.13)$$

де h – стала Планка, Дж·с;

c – швидкість світла, м/с;

E_g – ширина забороненої зони фотокаталізатора, еВ (3,2 еВ для анатазу TiO_2 [68]).

Відомо, що ультрафіолетове світло становить лише 3-5 % сонячного світла, тоді як видиме світло становить 45 % сонячного спектра [71]. Дуже важливо, щоб фотокаталітичний процес був економічно ефективним і стійким для його впровадження в промислових масштабах. Якщо гетерогенний фотокаталіз на TiO_2 неможливо провести у видимому світлі, необхідно використовувати високовартісні джерела ультрафіолетового світла [50]. Очевидно, що для успішного використання TiO_2 у видимому світлі, адсорбція довжин хвиль фотокаталізатором повинна бути розширена у видиму область, таким чином роблячи TiO_2 активним у видимому світлі [72].

Отже, щоб запобігти рекомбінації електронів і дірок і забезпечити ефективне використання видимого світла, необхідно забезпечити наступне: посилити розділення носіїв заряду, подовжити їх час існування, звузити ширину забороненої зони фотокаталізатора та збільшити площу поверхні TiO_2 [75]. Для цього існують різні стратегії модифікації поверхні TiO_2 [59]. Вони включають в основному допування металами і неметалами [71,76], кодопування металами та неметалами [50], сполучення з іншими напівпровідниками [72], створення гетеропереходів [71] і Z-схем [49], сенсибілізацію барвниками [50].

У допуванні металами іони металів (перехідні метали, благородні метали, рідкісноземельні метали) [75] замінюють Ti^{4+}. Це пригнічує електронно-діркову рекомбінацію, ефективно зменшує ширину забороненої зони фотокаталізатора,

покращує утилізацію видимого світла та морфологію поверхні фотокаталізатора [77]. Неметалеві допанти (N, C, S, B, F) також зменшують ширину забороненої зони і, як стверджується, є більш ефективними для активізації TiO_2 у видимому світлі [77]. Під час кодопування TiO_2 допується двома або більше металами, неметалами або одночасно металами і неметалами, щоб подолати обмеження фотокаталізаторів, допованих лише одним елементом [19].

Поєднання TiO_2 з іншим напівпровідником (SnO_2, ZnO, SiO_2, CdS) для створення гетеропереходів також сприяє кращому розділенню носіїв заряду та покращує використання видимого світла [19,49,69]. У випадку фотокаталізаторів Z-схеми зонна структура залишається подібною до структури гетеропереходів. Однак, механізм перенесення електронів і дірок змінюється. Зокрема, відбувається рекомбінація носіїв заряду зі слабкою окислювально-відновною здатністю, а електрони та дірки з більшою окислювально-відновною здатністю відокремлюються та зберігаються [49]. Інший спосіб посилити поділ електронів і дірок – створити фотокаталізатори із сконструйованими вакансіями, що містять дефекти кристалів – кисневі вакансії. Таким чином, утворюється новий енергетичний рівень між валентною зоною та зоною провідності, і, як наслідок, зменшується ширина забороненої зони та покращується відгук на видиме світло [49]. Фотокаталізатори, сенсибілізовані барвником, також використовуються для генерування більшої кількості електронів і, отже, підвищення фотокаталітичної активності [76,77].

Проте, існує багато інших параметрів, які впливають на ефективність процесу фотокаталітичної деградації, наприклад, концентрація органічних забруднювачів, доза фотокаталізатора, інтенсивність світла, pH реакційного розчину тощо [58]. Таким чином, умови процесу повинні бути належним чином розроблені, багаторазово перевірені та оптимізовані, щоб можна було досягти максимальної ефективності процесу продуктивності при мінімальних витратах.

1.9 Допування TiO_2 рідкісноземельними металами

Однією з ефективних (але досі не досконало вивчених) стратегій посилення активності TiO_2 у видимому світлі є допування фотокаталізатора рідкісноземельними металами (РЗМ) [76,78,79]. Допування іонами рідкісноземельного металу створює додаткові енергетичні рівні в зонній структурі TiO_2. Головна роль цих додаткових енергетичних рівнів між зоною провідності (ЗП) і зоною валентності (ЗВ) полягає в захопленні носіїв заряду. Таким чином, носії заряду відокремлюються від ЗВ або ЗП, а їх дифузія до поверхні TiO_2 посилюється для участі в окисно-відновних процесах (рис. 1.7). Ці піденергетичні рівні забороненої зони, які утворюються, зменшують енергію забороненої зони матеріалів, що сприяє поглинанню видимого світла. Варто зазначити, що зменшення енергії ЗЗ можна регулювати, змінюючи тип допанту та його концентрацію [80].

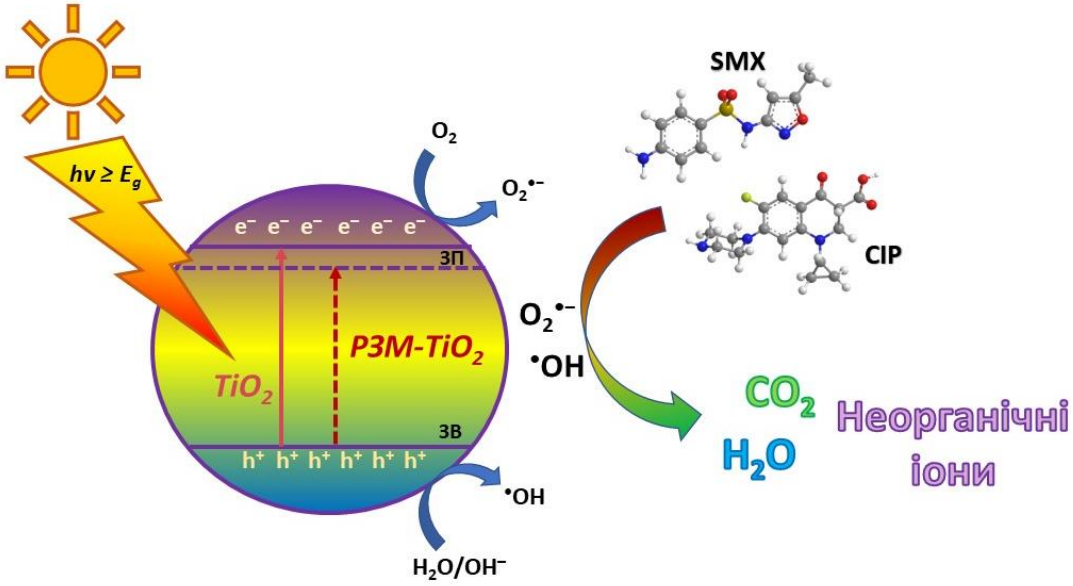


Рис. 1.7 Фотокаталітичний процес на TiO_2, допованому рідкісноземельними металами

Нанокомпозити на основі титану (IV) оксиду, доповані РЗМ, в даний час вивчаються у фотокаталітичних застосуваннях. У роботі [81] досліджували фотокаталітичне розкладання фенолу у видимому світлі ($\lambda > 420$ нм) з використанням

TiO_2, допованого іонами Y^{3+}, Pr^{3+}, Er^{3+} або Eu^{3+}. Отримані нанокомпозити продемонстрували вищу фотоактивність у видимому світлі (420-450 нм) порівняно з чистим TiO_2 – комерційним фотокаталізатором TiO_2 P25, який, як і очікувалося, був неактивним при застосовуваних довжинах хвиль випромінювання. У роботі [82] проводили дослідження фотодеградації метиленового синього за допомогою системи Sm/SnO_2-TiO_2. Результати показали, що введення самарію зменшило оптичну ширину забороненої зони та підвищило каталітичну активність нанокомпозиту. Титану (IV) оксид, допований іонами рідкісноземельних металів Sm^{3+}, Nd^{3+} і Pr^{3+}, досліджували в роботі [83]. Отримані золь-гель методом каталізатори проявляли вищу фотокаталітичну активність у розкладанні барвника Оранжевого I в ультрафіолеті та видимому світлі, ніж чистий TiO_2. Однак, подібні системи фотокаталізаторів (титану (IV) оксид, допований рідкісноземельними металами) не є дослідженими у видаленні фармацевтичних препаратів з водних розчинів.

1.10 Допування TiO_2 стануму (IV) оксидом

Сполучення таких напівпровідників, як TiO_2 і SnO_2, для створення гетеропереходів є ефективною та економічною стратегією для досягнення високої квантової ефективності матеріалу. TiO_2 та SnO_2 є напівпровідниками, які мають різну ширину забороненої зони, а саме: 3,2 еВ для анатазу [84], 3,0 еВ для рутилу [85] та 3,8 еВ для SnO_2 [86] (щодо брукіту точні дані відсутні [87]). У той же час ці матеріали мають значну схожість: обидва мають тетрагональну структуру типу рутилу та подібні іонні радіуси катіонів (0,605 Å для Ti^{4+} і 0,69 Å для Sn^{4+} [88]). Така подібність дає змогу створити змішані стани електронної густини, які дозволяють краще розділити фотогенеровані носії заряду. Під впливом світлового опромінення утворюються фотоелектрони, які рухаються від TiO_2 до SnO_2. Оскільки зона провідності і зона валентності SnO_2 розташовані нижче, ніж у TiO_2, то електрони переходять у зону провідності SnO_2, а дірки накопичуються у валентній зоні TiO_2. У цьому випадку SnO_2 діє як пастка для фотогенерованих електронів, що в кінцевому

підсумку перешкоджає рекомбінації носіїв заряду, підвищує квантову ефективність і, отже, сприяє підвищенню фотокаталітичної активності наноматеріалу [70].

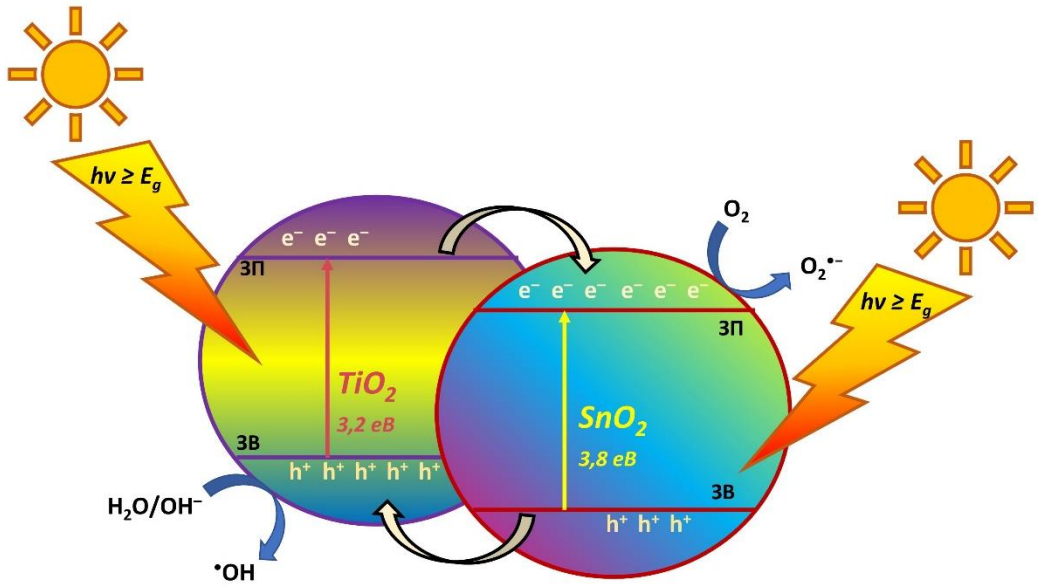


Рис. 1.8 Розподілення зарядів у композиті складу TiO_2-SnO_2

Так, наприклад, в дослідженні [86] було одержано тонкі плівки нанокомпозитів SnO_2-TiO_2, які проявили на 30 % вищу фотокаталітичну активність у видаленні барвника хромового темно-синього в УФ-світлі порівняно з чистим TiO_2, коли вміст SnO_2 знаходився в межах 0,1-1 мол.%. У роботі [89] фотокаталізатор SnO_2-TiO_2, одержаний гідротермальним методом, продемонстрував на приблизно 50 % вищу фотокаталітичну активність у видаленні барвника метиленового блакитного у сонячному світлі, порівняно з індивідуальними оксидами стануму (IV) і титану (IV). У дослідженні [90] фотокаталітичну активність матеріалів випробовували у деградації барвника діамантового зеленого в УФ-видимому світлі. Найвища активність належала нанокомпозиту SnO_2-TiO_2 із вмістом SnO_2 10 %. Однак, подібні системи фотокаталізаторів SnO_2-TiO_2 не є дослідженими у видаленні фармацевтичних препаратів з водних розчинів.

1.11 Екотоксичність продуктів фотокаталізу

Враховуючи широкий спектр проміжних продуктів, що утворюються під час фотокаталітичної деградації антибіотиків, оцінка їх токсичної дії на екосистеми є надзвичайно важливою для практичного застосування фотокаталітичного процесу в очищенні води.

Фітотоксичність продуктів фотокаталізу щодо рослин *Lepidium sativum* досліджували в роботі [91]. Через 60 хв сонячного опромінення каталізаторів TiO_2, допованих благородними металами, токсичність була усунена: індекс проростання підвищився з 43 ± 4 % для початкового розчину 1 мг/дм^3 SMX до 93 ± 10 % і 110 ± 16 % для розчинів, оброблених Pd/TiO_2 і Pt/TiO_2 відповідно. Знижена екотоксичність пояснюється дуже низькими концентраціями залишкового антибіотика. Незначна токсичність щодо *Vibrio fischeri* та повністю усунена антибіотична активність щодо *E. coli* була досягнута в роботі [92], коли розчин ципрофлоксацину з концентрацією 30 мг/дм^3 піддавався фотокаталітичному процесу на TiO_2, модифікованого біметалічними наночастинками. Це було результатом повної мінералізації вихідної сполуки після 360 хв фотокаталітичного процесу під імітованим сонячним світлом.

Антимікробна активність розчину ципрофлоксацину (15 мг/дм^3) щодо *Vibrio fischeri* значно знизилася під час фотокаталітичного процесу з графітованим мезопористим нанокомпозитом вуглець-TiO_2 під ультрафіолетовим опроміненням у дослідженні, проведеному в роботі [93]. Результуюча відсутність токсичності пояснюється майже повною мінералізацією антибіотика через 120 хвилин реакції. В роботі [94] застосовували систему UV/TiO_2 P25 і не спостерігали гострої токсичності (30 хвилин інкубації) розчину сульфаметоксазолу (1 ppm) щодо *Vibrio fischeri*. Однак, повідомлялося про значну хронічну токсичність (24 години інкубації). В роботі [26] розчини ципрофлоксацину обробляли, використовуючи систему $N\text{-}TiO_2$ із використанням світлодіодів у видимому діапазоні світла, що призвело до значного зниження токсичності щодо *Daphnia magna* порівняно з вихідною сполукою. Зниження антибактеріальної активності ципрофлоксацину проти *Staphylococcus*

aureus також було отримано в роботі [95], в якій застосували синтезований TiO_2 під штучним сонячним світлом.

У роботі [96] також спостерігали значне зниження токсичної активності проти водних організмів при використанні системи UV-C/$CoFe_2O_4$/TiO_2 для деградації розчину сульфаметоксазолу. В експериментах із використанням зеленої водорості *Chlorella vulgaris* було припущено, що антибіотик був перетворений у поживні речовини (джерело вуглецю та неорганічних солей) під час фотокаталітичного процесу, що сприяло зростанню водоростей. При цьому, сульфаметоксазол та його фотопродукти пригнічували живлення креветок *Artemia salina*, демонструючи, що хоча токсична дія продуктів трансформації була значно зменшена, вона не була повністю усунена. Високі темпи розкладання та мінералізації сульфаметоксазолу сприяли незначній токсичності щодо *Daphnia magna* та *E. coli* у дослідженні, проведеному у [97]. Дослідники використовували систему UV-C/біовугілля/TiO_2 для фотокаталітичної деградації розчину сульфаметоксазолу (10 мг/дм^3) і таким чином отримали нетоксичні продукти (нітрати, сульфати та деякі органічні кислоти) через 6 годин реакції. Однак, при додаванні в реакційний розчин нітратів і бікарбонатів токсичність сильно зросла аж до 100%, що свідчить про необхідність обережного застосування даного процесу для очищення природних водойм.

В роботі [98] повідомляли про невелике зниження антимікробної активності після фотокаталітичного процесу із каталізатором TiO_2 P25, допованим WO_3, що пояснювалось повільною мінералізацією побічних продуктів після 180 хв процесу під імітованим сонячним опроміненням. Екотоксичну дію сульфаметоксазолу (20 мг/дм^3) та продуктів його трансформації в цьому випадку оцінювали щодо штамів бактерій: *E. coli* та *E. faecalis*. Під час процесу окислення токсичність спочатку зросла з 50% скорочення популяції як *E. coli*, так і *E. faecalis* до 64% і 57%, але врешті-решт знизилася до 45% і 37% відповідно.

Однак, у роботі [99] спостерігали утворення більш токсичних продуктів щодо *Daphnia magna*, порівняно з початковим розчином сульфаметоксазолу (60 мг/дм^3), коли антибіотик піддавався фотокаталітичному процесу із системою UV-C/TiO_2 P25

протягом 13 годин. Крім того, токсичність розчинів ципрофлоксацину після фотокаталітичної реакції з ситемою UV-A/TiO_2 P25, зросла стосовно *Vibrio fischeri* порівняно з вихідною сполукою в роботі [100]. Хоча токсичність зменшилась через 15 хвилин фотокаталітичного процесу, розчини антибіотику стали дуже токсичними (70 % інгібування люмінесценції) через 45 хвилин обробки через утворення більшої кількості продуктів трансформації. Цікаве спостереження було зроблено в роботі [101]: антимікробна активність продуктів трансформації сульфаметоксазолу щодо бактерій *Vibrio fischeri* зросла порівняно з вихідною сполукою (50 мг/дм^3 сульфаметоксазолу), коли фотокаталітичні тести проводили в дистильованій воді (система UV-A/TiO_2 P25, 510 хв). Проте, істотної токсичності не спостерігалося при проведенні випробувань в інших середовищах: морській воді з 20‰ і 34‰ солоністю. Пояснити такі результати можна зниженням фотокаталітичного розкладання антибіотика при підвищенні солоності. Таким чином, менша кількість продуктів трансформації призводила до зниження біотоксичності. У роботі [102] використовували програмне забезпечення Toxicity Estimation Software Tool (T.E.S.T.) для оцінки токсичності початкового розчину ципрофлоксацину та його фотопродуктів. Хоча повідомлялося, що більшість продуктів трансформації менш токсичні, ніж вихідні розчини антибіотиків, деякі продукти розпаду виявились більш токсичними.

Висновки до розділу 1

Відповідно до сучасних наукових джерел, фармацевтичні препарати є одними з найбільш небезпечних полютантів природних водних середовищ. Серед них антибіотики становлять величезну загрозу природним екосистемам і здоров'ю людини через сприяння розвитку резистентності до антибіотиків, а також появи стійких до антибіотиків бактерій та стійких до антибіотиків генів. Це в кінцевому рахунку призводить до зростання смертності населення, адже існуючі антибіотики не здатні лікувати захворювання, проти яких вони початково були дуже ефективні. Некоректне застосування та утилізація антибіотиків як в лікуванні людини, так і у

ветеринарній медицині призводить до виявлення антибіотиків не тільки в поверхневих і підземних водах, але і у питній воді. Не зважаючи на те, що не існує законодавчих норм щодо рівня вмісту антибіотиків у воді, такі небезпечні антибіотики, як ципрофлоксацин і сульфаметоксазол, вже занесені в списки моніторингу через їх високу концентрацію в природних водах.

Зважаючи на неможливість типових станцій очищення стічних вод ефективно видаляти антибіотики, наведено критичний огляд методів очищення стічних вод, які здатні видаляти такий тип органічних полютантів, а саме: адсорбція, мембранна фільтрація, прогресивні процеси окиснення. Показано, що найдоцільнішим методом видалення антибіотиків є прогресивні процеси окиснення, а саме гетерогенний фотокаталіз на основі титану (IV) оксиду, як найефективнішого фотокаталізатору. Гетерогенний фотокаталіз продемонстрував величезний потенціал як економічно ефективний та енергоефективний процес, який може використовувати «зелене» та стійке джерело світла – сонячне випромінювання.

Показано механізм фотокаталітичного процесу на основі TiO_2 і висвітлено основі обмеження використання цього фотокаталізатору в промислових масштабах: швидка рекомбінація фотогенерованих носіїв заряду і низька ефективність у видимому світлі. З метою подолання зазначених обмежень, використовуються різноманітні стратегії модифікації TiO_2, серед яких найпоширенішими є допування металами і неметалами і сполучення з іншими напівпровідниками.

Показано, що одним з перспективних методів посилення ефективності TiO_2 у видимому світлі є його допування рідкісноземельними металами, що досягається завдяки ефективному зменшенню ширини забороненої зони. Ефективне розподілення фотогенерованих зарядів з метою попередження їх рекомбінації можна досягти шляхом створення композитів типу TiO_2-SnO_2. Хоча, TiO_2, допований рідкісноземельними металами і стануму (IV) оксидом, вивчався у фотокаталітичному видаленні барвників і відновленні CO_2, немає літературних даних щодо застосування таких фотокаталізаторів у видаленні антибіотиків. Також зазначено, що дуже важливим етапом є визначення токсичності води після процесу фотокаталізу, адже,

під час фотокаталітичної деградації антибіотиків утворюється широкий спектр проміжних продуктів. Саме тому для практичного застосування фотокаталітичного процесу в очищенні води необхідно впевнитися, що очищена вода не становить загрози екосистемам.

На основі проведеного аналізу наукової літератури визначено основні напрямки дослідницької роботи та сформульовано наукові завдання для досягнення поставленої мети.

Результати аналізу наукової літератури, проведеного при підготовці даного розділу, наведено в таких публікаціях:

Статті:

1. **Kutuzova A.**, Dontsova T., Kwapinski W., Leahy J.J., Strunk J. Photocatalytic activity to ciprofloxacin and physico-chemical properties of TiO_2 synthesized by different methods. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2022. doi:10.1080/15421406.2022.2073526. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті*.

2. **Kutuzova A.**, Dontsova T., Kwapinski W. Application of TiO_2-Based Photocatalysts to Antibiotics Degradation: Cases of Sulfamethoxazole, Trimethoprim and Ciprofloxacin. *Catalysts*, 2021. Vol. 11(6). P. 728. doi:10.3390/catal11060728. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, аналітичний огляд за темою дослідження, оформлення результатів, написання і подання статті*.

3. Dontsova T.A., **Kutuzova A.S.**, Bila K.O., Kyrii S.O., Kosogina I.V., Nechyporuk D.O. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO_2/SnO_2 Binary Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials, 2020.* Vol. 2020. P. 8349480. doi:10.1155/2020/8349480. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS.

Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, написання статті.

Матеріали конференцій:

4. Karashchuk O., **Kutuzova A.**, Dontsova T. Photocatalytic Activity of P25-TiO_2 Modified with Yttrium Oxide Towards Ciprofloxacin. *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2021. P. 1-4. doi:10.1109/NAP51885.2021.9568624. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, аналітичний огляд за темою дослідження, написання статті.*

Тези доповідей на конференціях:

5. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. (2021). Sn-TiO_2 nanomaterials for photocatalytic degradation of antibiotics. *Book of abstracts of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2021).* Львів. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

6. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. (2020). TiO_2-based nanocomposites for antibiotic degradation in aquatic systems. *Book of abstracts of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2020).* Львів, С. 81. *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

РОЗДІЛ 2
ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

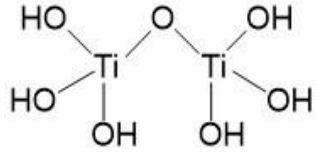
2.1 Методика синтезу TiO_2

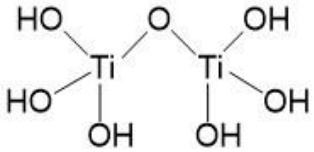
2.1.1 Методика синтезу TiO_2 золь-гель методом

Для синтезу титану (IV) оксиду 39 $см^3$ 2-пропанолу змішували з 12 $см^3$ деіонізованої води, а потім додавали концентровану азотну кислоту для досягнення заданого pH (1,0; 1,5; 2,0; 2,5) розчину реагентів (рис. 2.1). Після цього додавали 5 $см^3$ титану (IV) ізопропоксиду (TTIP) по краплях під час інтенсивного перемішування, і з'являвся білий осад TiO_2. Утворення титану (IV) оксиду складається з декількох стадій. Спочатку відбувається гідроліз титану (IV) ізопропоксиду відповідно до рівняння реакції [103,104]:

$$Ti[OCH(CH_3)_2]_4 + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 4C_3H_7OH. \quad (2.1)$$

Потім відбувається процес конденсації:

$$2Ti(OH)_4 \rightarrow$$  $$+ H_2O, \quad (2.2)$$

 $$\rightarrow 2TiO_2 + 3H_2O. \quad (2.3)$$

Загальна реакція синтезу TiO_2 виглядає наступним чином:

$$Ti[OCH(CH_3)_2]_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4C_3H_7OH. \quad (2.4)$$

Молярне співвідношення реагентів TTIP : органічний розчинник : H_2O

становило 1:30:40. Отриману суспензію залишали при 50 °С на 3,5 год при перемішуванні для процесу старіння, а потім при кімнатній температурі протягом ще 30 хв. Одержаний білий осад TiO_2 відокремлювали центрифугуванням і промивали п’ять разів (один раз 2-пропанолом і чотири рази деіонізованою водою). Після цього осад висушували в сушильній шафі при 80 °С протягом 16 год, випалювали в муфельній печі при 450 °С протягом 2 год, а потім розтирали у ступці. Отримані зразки позначали як SG TiO_2 pH *X*, де *X* – pH реакційного розчину.

Рис. 2.1 Синтез TiO_2 золь-гель методом

2.1.2 Методика синтезу TiO_2 гідротермальним методом

2.1.2.1 Методика синтезу TiO_2 в Parr®-реакторі

Для синтезу титану (IV) оксиду гідротермальним методом необхідну кількість органічного розчинника (9,75 $см^3$ 2-пропанолу або 7,5 $см^3$ етанолу) змішували з 3 $см^3$ деіонізованої води, а потім додавали по краплях концентровану азотну кислоту, щоб досягти pH 2,5 реакційного розчину (рис. 2.2). Після цього при інтенсивному перемішуванні додавали по краплях 1,25 $см^3$ TTIP, – з’являвся білий осад TiO_2 (синтез перебігає відповідно до реакцій 2.1-2.4). Молярне співвідношення реагентів TTIP : органічний розчинник : H_2O становило 1:30:40. Отриману суспензію переносили в Parr®-реактор 5500 (компактний лабораторний реактор високого тиску) об’ємом 100 $см^3$ зі скляним вкладишем і витримували при обраних температурах (110 °С або 150 °С) протягом 24 год при безперервному перемішуванні за 100 об/хв.

Після закінчення гідротермальної реакції Parr®-реактор охолоджувався до кімнатної температури природним чином. Отриманий білий осад TiO_2 відокремлювали центрифугуванням і промивали 5 разів (один раз відповідним органічним розчинником і чотири рази деіонізованою водою). Після цього осад висушували в сушильній шафі при 80 ℃ протягом 16 год, а потім розтирали в ступці. Отримані зразки позначали як HT TiO_2 Pr150, HT TiO_2 Pr110 та HT TiO_2 Et110 залежно від використовуваного органічного розчинника та температури синтезу.

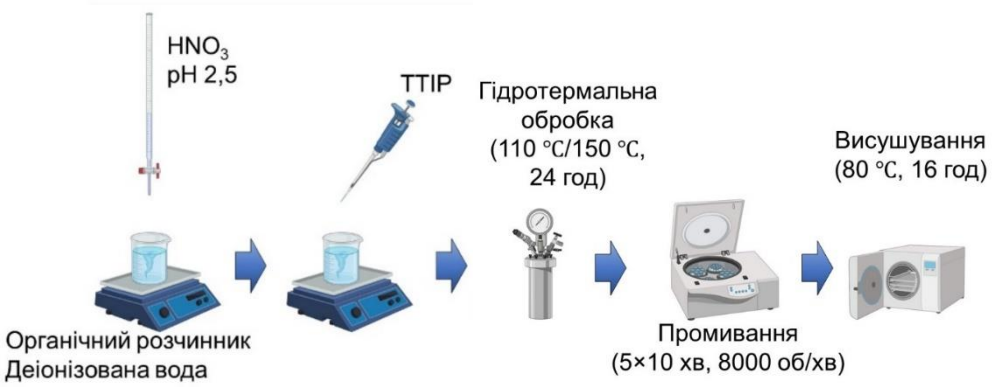


Рис. 2.2 Синтез TiO_2 гідротермальним методом

2.1.2.2 Методика синтезу TiO_2 в типовому гідротермальному реакторі

Оксид титану (IV) було синтезовано гідротермальним методом. Для цього 58,5 $см^3$ 2-пропанолу змішували з 18 $см^3$ деіонізованої води при інтенсивному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки, а потім по краплях додавали концентровану азотну кислоту, щоб отримати розчин з pH 2,5 (рис. 2.2). Після цього при інтенсивному перемішуванні додавали по краплях 7,5 $см^3$ титану (IV) ізопропоксиду, після чого з'являвся білий осад TiO_2 (синтез перебігає відповідно до реакцій 2.1-2.4). Молярне співвідношення реагентів титану (IV) ізопропоксид : органічний розчинник : вода становило 1:30:40. Одержану суспензію переносили в гідротермальний реактор об'ємом 300 $см^3$ з тефлоновим вкладишем (130 $см^3$) і витримували за температури 110 ℃ протягом 24 год при безперервному перемішуванні за 600 об/хв. Після закінчення гідротермальної реакції

гідротермальний реактор природним чином охолоджувався до кімнатної температури. Отриманий білий осад TiO_2 відокремлювали і промивали п’ять разів (один раз органічним розчинником і чотири рази деіонізованою водою) за допомогою центрифугування (10 хв, 8000 об/хв). Після цього осад висушували в сушильній шафі при 80 °С протягом 16 год, а потім розтирали в ступці. Вихід синтезованого матеріалу становив ≈ 1 г. Отриманий зразок позначали як НТ TiO_2.

2.1.3 Методика синтезу TiO_2 комбінованим золь-гель-гідротермальним методом

Для синтезу титану (IV) оксиду комбінованим золь-гель-гідротермальним методом були застосовані два методи, описані раніше в Розділі 2.1.1 та в Розділі 2.1.2.1. Спочатку була застосована процедура синтезу методом золь-гель для одержання білого осаду TiO_2 (при pH 1,0). Синтез перебігає відповідно до реакцій 2.1-2.4). Отриману суспензію залишали при 50 °С протягом 3,5 год при перемішуванні для процесу старіння, а потім при кімнатній температурі ще на 30 хв (рис. 2.3). В результаті об’єм суспензії зменшився з ~ 56 $см^3$ до ~ 15 $см^3$. Після цього суспензію переносили в Parr®-реактор 5500 об’ємом 100 $см^3$ зі скляним вкладишем і проводили гідротермальну обробку при 110 °С протягом 24 год при безперервному перемішуванні, як описано в Розділі 2.1.2.1. Отриманий зразок позначали як SG-НТ TiO_2.

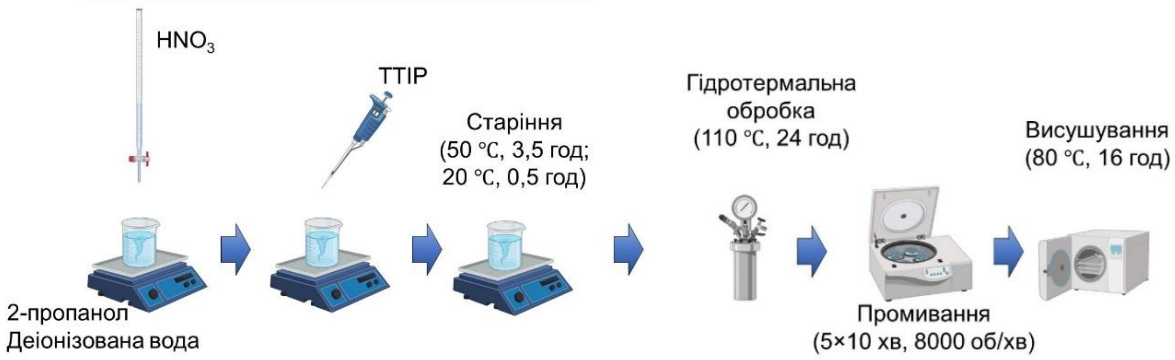


Рис. 2.3 Синтез TiO_2 комбінованим золь-гель-гідротермальним методом

2.1.4 Методика синтезу TiO_2 сольвотермальним методом

Для синтезу титану (IV) оксиду 1 ммоль (0,5 г) титану (IV) оксиацетил-ацетонату $TiO(acac)_2$ змішували з 15 $см^3$ 1-гексанолу, переносили в Parr®-реактор 5500 об'ємом 100 $см^3$ зі скляним вкладишем і проводили сольвотермальну обробку при 180 °С протягом 24год при безперервному перемішуванні за 100 об/хв (рис. 2.4). Синтез титану (IV) оксиду перебігає відповідно до наступної реакції [105]:

$$TiO[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_2 + C_6H_{13}OH \rightarrow TiO_2 + \\ + CH3COO(CH_2)_5CH_3 + CH_3COCH_3. \quad (2.5)$$

Після закінчення сольвотермальної реакції Parr®-реактор охолоджувався до кімнатної температури природним чином. Отриманий білий осад TiO_2 відокремлювали центрифугуванням і промивали 5 разів 2-пропанолом. Після цього осад висушували в сушильній шафі при 80 °С протягом 16 год, а потім розтирали в ступці. Отриманий зразок позначали як ST TiO_2.

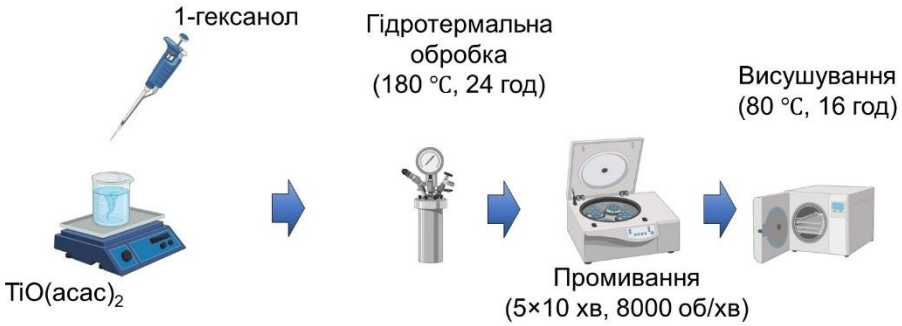


Рис. 2.4 Синтез TiO_2 сольвотермальним методом

2.2 Методика синтезу допованого TiO_2

2.2.1 Методика синтезу TiO_2, допованого оксидами рідкісноземельних металів

2.2.1.1 Одностадійний синтез

Синтез TiO_2 та його допування оксидом рідкісноземельного металу відбувається одночасно під час одностадійного синтезу (рис. 2.5). В скляному стакані до 58,5 $см^3$ 2-пропанолу по краплях додавали концентровану азотну кислоту при інтенсивному перемішуванні, щоб досягти pH 2,5 і отримати розчин «А». В іншому скляному стакані до наважки солі рідкісноземельного металу ($Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$, $Nd(NO_3)_3 \times 6H_2O$, $Er(NO_3)_3 \times H_2O$, $Pr(NO_3)_3 \times 6H_2O$), розрахованої для отримання заданого вмісту рідкіснозмельного металу в кінцевому матеріалі, додавали 18 $см^3$ деіонізованої води і потім по краплях додавали концентровану азотну кислоту при інтенсивному перемішуванні до досягнення pH 2,5 і отримання розчину «В». Після цього розчин «В» додавали по краплях до розчину «А» і залишали на 60 хв при перемішуванні. Після змішування реагентів утворювався білий гель (рис. 2.6). Гель переносили в гідротермальний реактор об'ємом 300 $см^3$ з тефлоновим вкладишем (130 $см^3$) і витримували за температури 110 °С протягом 24 год при безперервному перемішуванні 600 об/хв. Утворення оксиду рідкісноземельного металу відбувалось відповідно до рівняння реакції (на прикладі самарію (III) оксиду) [106]:

$$4Sm(NO_3)_3 \rightarrow Sm_2O_3 + 12NO_2\uparrow + 3O_2\uparrow. \qquad (2.6)$$

Після закінчення гідротермальної реакції гідротермальний реактор природним чином охолоджували до кімнатної температури. Отриманий білий осад TiO_2, допований оксидом рідкісноземельного металу, відокремлювали і промивали п'ять разів (один раз органічним розчинником і чотири рази деіонізованою водою) за допомогою центрифугування (10 хв, 8000 об/хв). Після цього осад висушували в сушильній печі при 80 °С протягом 16 год, а потім розтирали в ступці. Отриманий

зразок позначали як 1НТ REM *X*%, де REM – символ рідкісноземельного металу, використаного для допування, *X* – вміст допанта в зразку (мас.%).

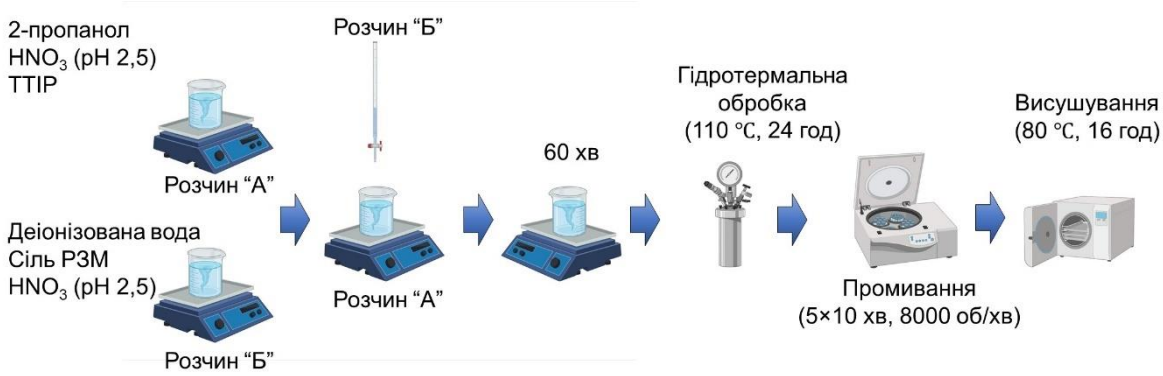


Рис. 2.5 Одностадійний синтез TiO_2, допованого рідкісноземельними металами

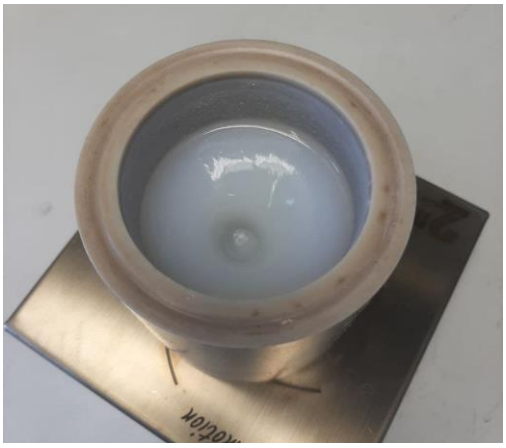


Рис. 2.6 Утворення гелю під час змішування реагентів в ході одностадійного синтезу

2.2.1.2. Двостадійний синтез

У двостадійній процедурі попередньо одержаний титану (IV) оксид був допований оксидами рідкісноземельних металів (рис. 2.7). Так, 1 г TiO_2 змішували з 60 $см^3$ деіонізованої води у скляному стакані. Одержану суспензію обробляли ультразвуком в ультразвуковій ванні протягом 15 хв, після чого переносили на магнітну мішалку для перемішування. В іншому скляному стакані до наважки солі рідкісноземельного металу ($Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$, $Nd(NO_3)_3 \times 6H_2O$, $Er(NO_3)_3 \times H_2O$, $Pr(NO_3)_3 \times 6H_2O$), розрахованої для отримання заданого вмісту рідкіснозмельного

металу в кінцевому матеріалі, додавали 15 см^3 деіонізованої води та залишали на 30 хв при безперервному перемішуванні. Після цього до суспензії TiO_2 по краплях додавали розчин солі рікісноземельного металу і по краплях додавали розчин NH_4OH до досягнення pH 9,5. Одержану суспензію переносили в гідротермальний реактор об'ємом 300 см^3 з тефлоновим вкладишем (130 см^3) і витримували за температури 110 °C протягом 24 год при безперервному перемішуванні 600 об/хв (синтез перебігає відповідно до реакції 2.6). Після закінчення гідротермальної реакції гідротермальний реактор природним чином охолоджували до кімнатної температури. Отриманий білий осад TiO_2, допований рідкісноземельним металом, відокремлювали і промивали п'ять разів деіонізованою за допомогою центрифугування (10 хв, 8000 об/хв). Після цього осад висушували в сушильній печі при 80 °C протягом 16 год, а потім розтирали в ступці. Отримані зразки позначали як 2HT REM *X*%, де REM – символ рідкісноземельного металу, використаного для допування, *X* – вміст допанта в зразку (мас.%).

Комерційний зразок титану (IV) оксиду TiO_2 P25 також був допований рідкісноземельними металами за двоетапною процедурою з метою порівняння. Отримані зразки позначали як P25 REM *X*%, де REM – символ рідкісноземельного металу, використаного для допування, *X* – вміст допанта в зразку (мас.%).

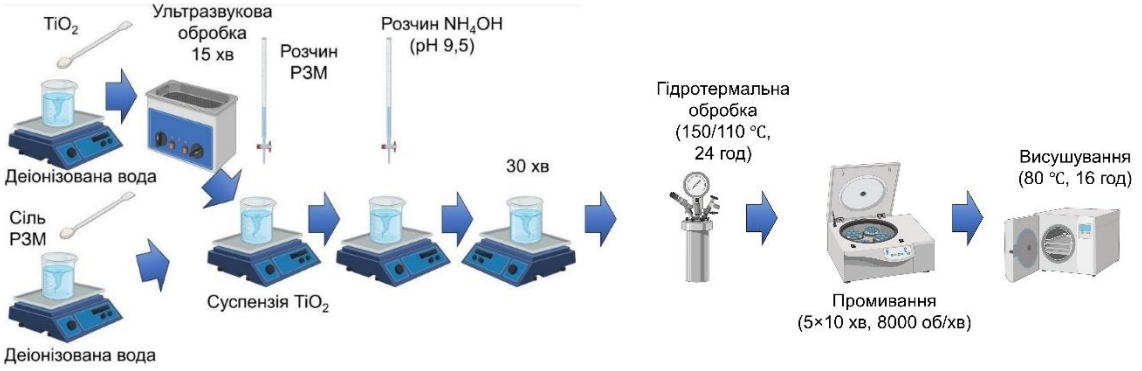


Рис. 2.7 Двостадійний синтез TiO_2, допованого рідкісноземельними металами

2.2.2 Методика синтезу TiO_2, допованого стануму (IV) оксидом

2.2.2.1 Методика синтезу TiO_2, допованого станумом, в Parr®-реакторі

З метою допування титану (IV) оксиду стануму (IV)оксидом 1 г комерційного зразка P25 TiO_2 змішували з 25 $см^3$ деіонізованої води у скляному стакані (рис. 2.8). Одержану суспензію обробляли ультразвуком в ультразвуковій ванні протягом 15 хв, після чого переносили на магнітну мішалку для перемішування. Після цього до суспензії TiO_2 додавали необхідну кількість прекурсора стануму: стануму (II) хлориду дигідрат $SnCl_2 \times 2H_2O$, стануму (IV) хлориду пентагідрат $SnCl_4 \times 5H_2O$ або стануму (IV) ізопропоксид $Sn(OC_3H_7)_4 \times C_3H_7OH$ для одержання 10 мас.% Sn в матеріалі та залишали на 30 хв при безперервному перемішуванні. Синтез із використанням прекурсору $SnCl_2 \times 2H_2O$ перебігав відповідно до наступної реакції окиснення і гідролізу катіонів стануму [107]:

$$Sn^{2+} + 2H_2O + 2OH^- \rightarrow Sn(OH)_4 + H_2, \qquad (2.7)$$

після чого перебігає реакція поліконденсації:

$$Sn(OH)_4 \rightarrow SnO_2 + 2H_2O. \qquad (2.8)$$

Сумарна реакція має вигляд:

$$Sn^{2+} + 2OH^- \rightarrow SnO_2 + H_2. \qquad (2.9)$$

Отриману суспензію переносили в Parr®-реактор 5500 (компактний лабораторний реактор високого тиску) об’ємом 100 $см^3$ зі скляним вкладишем і витримували за температури 150 °C протягом 24 год при безперервному перемішуванні за 100 об/хв. Після закінчення гідротермальної реакції Parr®-реактор охолоджувався до кімнатної температури природним чином. Отриманий білий осад

TiO_2, допованого стануму (IV) оксидом, відокремлювали центрифугуванням і промивали 5 разів деіонізованою водою. Після цього осад висушували в сушильній шафі при 80 °С протягом 16 год, а потім розтирали в ступці. Отримані зразки позначали як P25 Sn(II), P25 Sn(IV) та P25 SnIPP залежно від використовуваного прекурсора стануму (стануму (II) хлорид дигідрат, стануму (IV) хлорид пентагідрат або стануму (IV) ізопропоксид, відповідно).

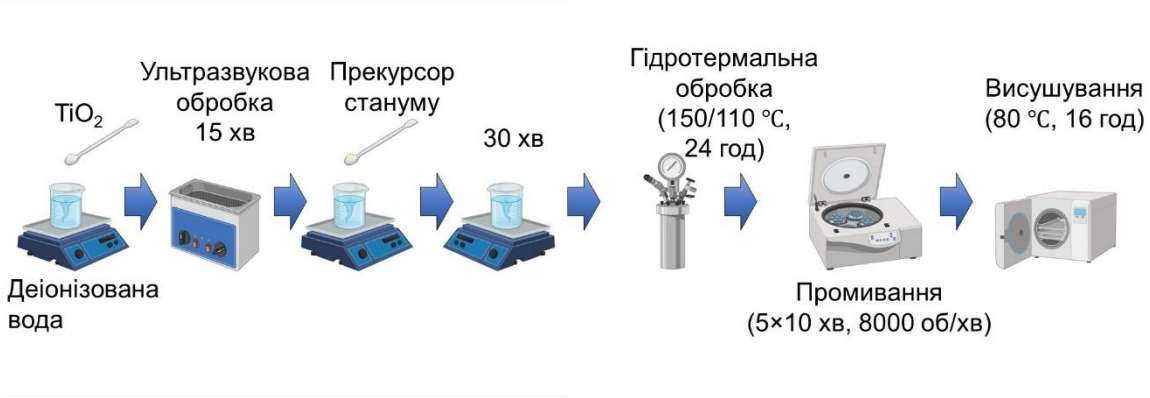


Рис. 2.8 Синтез TiO_2, допованого станумом

2.2.2.2 Методика синтезу TiO_2, допованого стануму (IV) оксидом, в типовому гідротермальному реакторі

З метою допування титану (IV) оксиду станумом 1 г попередньо синтезованого TiO_2 змішували з 60 $см^3$ деіонізованої води у скляному стакані (рис. 2.8). Одержану суспензію обробляли ультразвуком в ультразвуковій ванні протягом 15 хв, після чого переносили на магнітну мішалку для перемішування. Після цього до суспензії TiO_2 додавали 0,213 г $SnCl_2 \times 2H_2O$ (для одержання 10 мас.% SnO_2 в матеріалі) та залишали на 30 хв при безперервному перемішуванні. Після додавання прекурсору олова біла суспензія ставала жовтою. Одержану суспензію переносили в гідротермальний реактор об'ємом 300 $см^3$ з тефлоновим вкладишем (130 $см^3$) і витримували за температури 110 °С протягом 24 год при безперервному перемішуванні 600 об/хв (синтез перебігає відповідно до реакцій 2.7-2.9). Після закінчення гідротермальної реакції гідротермальний реактор природним чином охолоджували до кімнатної температури. Отриманий білий осад TiO_2, допований стануму (IV) оксидом,

відокремлювали і промивали п’ять разів деіонізованою водою за допомогою центрифугування (10 хв, 8000 об/хв). Після цього осад висушували в сушильній печі при 80 °С протягом 16 год, а потім розтирали в ступці. Отримані зразки позначали як P25 Sn або 2HT Sn, залежно від зразка титану (IV) оксиду, використаного для допування.

2.2.3 Методика синтезу TiO_2, допованого оксидами стануму і самарію

З метою допування титану (IV) оксиду оксидами стануму і самарію 0,5 г попередньо синтезованого і допованого стануму (IV) оксидом TiO_2 (P25 Sn або 2HT Sn) змішували з 60 $см^3$ деіонізованої води у скляному стакані (рис. 2.9). Одержану суспензію обробляли ультразвуком в ультразвуковій ванні протягом 15 хв, після чого переносили на магнітну мішалку для перемішування. Після цього до суспензії TiO_2 Sn додавали 0,015 г $Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$ (для одержання 1 мас.% Sm в матеріалі) та залишали на 30 хв при безперервному перемішуванні. Одержану суспензію переносили в гідротермальний реактор об’ємом 300 $см^3$ з тефлоновим вкладишем (130 $см^3$) і витримували за температури 110 °С протягом 24 год при безперервному перемішуванні 600 об/хв (синтез перебігає відповідно до реакцій 2.6-2.9). Після закінчення гідротермальної реакції гідротермальний реактор природним чином охолоджували до кімнатної температури. Отриманий білий осад TiO_2, допований оксидами стануму і самарію, відокремлювали і промивали п’ять разів деіонізованою водою за допомогою центрифугування (10 хв, 8000 об/хв). Після цього осад висушували в сушильній печі при 80 °С протягом 16 год, а потім розтирали в ступці. Отримані зразки позначали як P25 Sn Sm (синтезований на основі зразка P25 TiO_2) або 3HT Sn Sm (синтезований на основі зразка HT TiO_2).

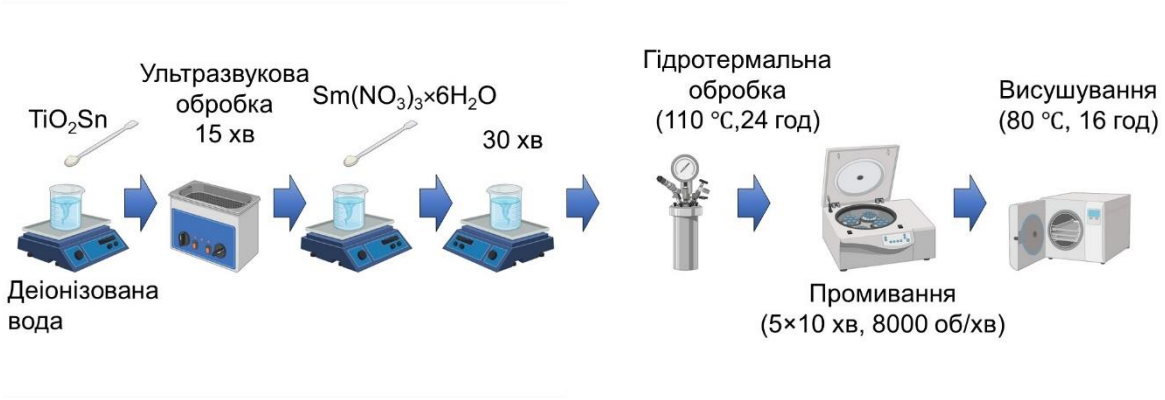


Рис. 2.9 Синтез TiO_2, допованого станумом та самарієм

2.3 Дослідження фотокаталічної активності

2.3.1 Дослідження фотокаталічної активності в установці індивідуальної конструкції

Зміну концентрації модельного розчину ципрофлоксацину використовували для оцінки фотокаталітичної активності синтезованих матеріалів в ультрафіолетовому випромінюванні (точкове LED джерело випромінювання, 24 Вт довжина хвилі 365 нм), використовуючи установку індивідуальної конструкції (рис. 2.10). У типовому процесі 50 мг фотокаталізатора суспендували в 50 $см^3$ розчину ципрофлоксацину з концентрацією 10 мг/$дм^3$. Отриману суспензію спочатку інтенсивно перемішували за допомогою магнітної мішалки в темряві протягом 30 хв для досягнення адсорбційної рівноваги. Після цього вмикали джерело УФ-світла, щоб ініціювати фотокаталітичну реакцію. Кожні 15 хв перебігу процесу відбирали 5 $см^3$ суспензії для оцінки зниження концентрації CIP. Відібрані аліквоти фільтрували через гідрофільні PTFE шприцові фільтри (діаметр фільтра 25 мм, діаметр пор фільтра 0,45 мкм), а потім аналізували за допомогою спектрофотометрії.

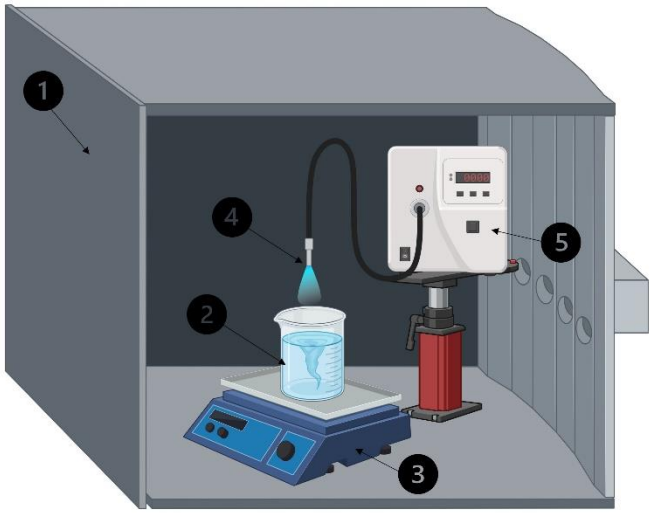


Рис. 2.10 Дизайн установки індивідуальної конструкції: 1 – світлонепроникна шафа; 2 – скляний реактор; 3 – магнітний перемішувач; 4 – точкове LED джерело УФ-випромінювання; 5 – пристрій контролю лампи

2.3.2 Дослідження фотокаталічної активності в симуляторі сонячного світла

Фотокаталітичну активність синтезованих матеріалів оцінювали за зміною концентрації модельного розчину антибіотика. Фотокаталітичну деградацію антибіотиків проводили в симуляторі сонячного світла Suntest CPS+ (Atlas), обладнаному системою охолодження (SunCool) (рис. 2.11). В якості джерела світла використовувалась ксенонова лампа (1500 Вт) з УФ-фільтром (спеціальне скло) для випромінювання штучного сонячного світла в діапазоні 300-800 нм на площу 560 см^2. Крім того, нижня пластина симулятора охолоджувалась до кімнатної температури за допомогою лабораторного охолоджувача з циркулюючою терморідиною. Будову фотокаталітичного реактора представлено на рисунку 2.12.

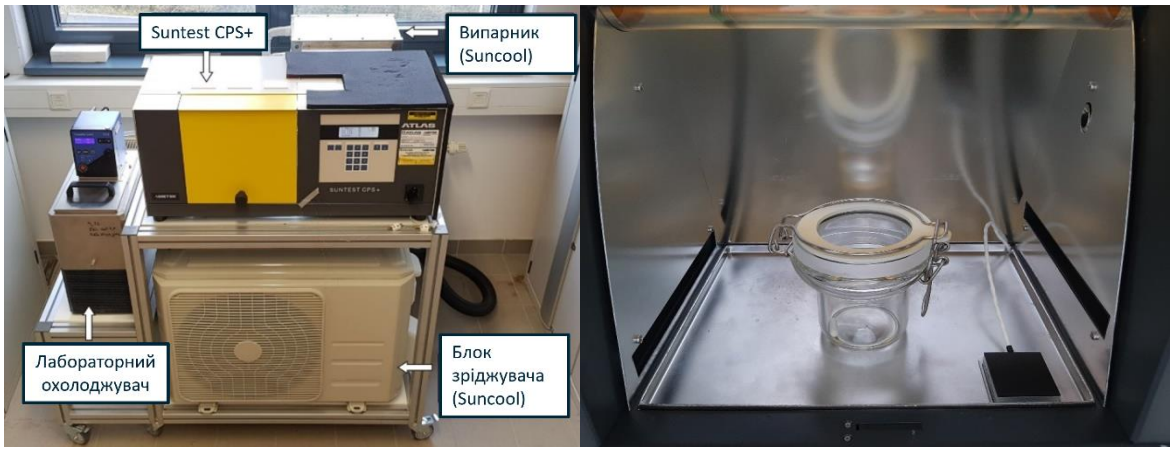


Рис. 2.11 Симулятор сонячного світла Suntest CPS+ (ліворуч) і фотокаталітичний реактор в камері симулятора (праворуч)

Рис. 2.12 Будова фотокаталітичного реактора

2.3.2.1 Попередні фотокаталітичні експерименти

Спочатку було проведено серію попередніх випробувань для порівняння фотокаталітичної активності зразків та вибору найбільш активних. У типовому процесі 12,5 мг фотокаталізатора додавали в 25 см^3 розчину CIP з концентрацією 50 мг/дм^3 у фотокаталітичному реакторі. Отриману суспензію обробляли ультразвуком в ультразвуковій ванні протягом 5 хв. Потім реактор негайно переносили в експозиційну камеру Suntest CPS+ (центральне положення, як показано на рис. 2.11) та опромінювали протягом 3 год. Суспензія знаходилась у стані

постійного перемішування за допомогою магнітного перемішувача (600 об/хв). У всіх експериментах рівень освітленості підтримувався постійним на рівні 50 клк.

2.3.2.2 Основні фотокаталітичні експерименти

Другу серію фотокаталітичних експериментів проводили лише з обраними найбільш активними фотокаталізаторами. У типовому процесі 12,5 мг фотокаталізатора додавали в 25 $см^3$ розчину антибіотика (CIP або SMX) з концентрацією 50 $мг/дм^3$ у фотокаталітичному реакторі. Отриману суспензію обробляли ультразвуком в ультразвуковій ванні протягом 5 хв. Потім реактори негайно переносили в експозиційну камеру Suntest CPS+ (два реактори в положенні центрального ряду, як показано на рис. 2.13). Спочатку їх витримували в темряві протягом 30 хв при безперервному перемішуванні (600 об/хв) для досягнення адсорбційної рівноваги, а потім опромінювали протягом обраних інтервалів часу (15 хв, 30 хв, 60 хв, 90 хв, 120 хв, 150 хв, 180 хв, 6 год, 24 год.). Суспензії знаходились у стані постійного перемішування за допомогою магнітного перемішувача (600 об/хв).У всіх експериментах рівень освітленості підтримувався постійним на рівні 50 клк.

Рис. 2.13 Розміщення фотокаталітичних реакторів у Suntest CPS+ в основній серії фотокаталітичних випробувань

2.3.2.3 Дослідження фотокаталічної активності у видимому діапазоні світла

Фотокаталітичну активність матеріалів у видимому світлі також досліджували за допомогою симулятора сонячного світла Suntest CPS+. Експериментальні умови залишалися подібними до тих, які використовувалися у фотокаталітичних випробуваннях в УФ-видимому діапазоні світла. Різниця була лише в конструкції реактора. На верхній частині кришки фотокаталітичного реактора був розміщений скляний фільтр (50×50×3 мм), який відсікав ультрафіолетове світло із довжиною хвилі, що не перевищує 400 нм (показано на рис. 2.14).

Рис. 2.14 Фотокаталітичний реактор зі скляним фільтром, що відсікає УФ-випромінювання

2.4 Визначення концентрації антибіотиків методом спектрофотометрії

Концентрацію антибіотиків було кількісно визначено за допомогою UV-vis спектрофотометрії. Відібрані аліквоти аналізували за допомогою спектрофотометра SHIMADZU UV-vis UVmini-1240. Зменшення концентрації ципрофлоксацину *R*, % розраховували за довжини хвилі 272 нм за формулою [70]:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0}, \qquad (2.10)$$

де C_0 – концентрація розчину ципрофлоксацину до фотокаталітичного процесу, мг/дм^3;

C – концентрація розчину ципрофлоксацину після фотокаталітичного процесу, мг/дм^3.

2.5 Визначення концентрації антибіотиків методом високоефективної рідинної хроматографії

Концентрацію антибіотиків було кількісно визначено за допомогою установки високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) від Agilent Technologies. Вимірювання проводили за допомогою системи серії 1100, що складається з дегазатора G1322A, бінарного насоса G1312A, автосамплера G1367A, відсіку колонки G1316A та детектора G1315B. Відокремлення продуків проводили за допомогою колонки Phenomenex C18 (Kinetex, 2,6 мкм, 150×3 мм) з попередньою колонкою. Перед аналізом 25 см^3 опроміненої суспензії фільтрували за допомогою поліамідних шприцевих фільтрів CHROMAFIL AO-20/15 з розміром пор 0,20 мкм та 1 см^3 шприців Injekt-FluerSolo. Умови проведення ВЕРХ були наступними: об’єм для ін’єкції 8 мкл, температура колонки 30 °C, витрата: 0,5 мл/хв, елюент А: 10 мМ KH_2PO_4 + 0,5 мл H_3PO_4 (85%) у чистій H_2O, елюент В: ацетонітрил (≥ 99,9%); t_0: 89.5% A/10.5% B → t_1 (12 хв): 89.5% A/10.5% B → t_2 (25 хв): 71.6% A/28.4% B → t_3 (28 хв): 89.5% A/10.5% B → t_4(30 хв): 89.5% A/10.5% B. УФ-хроматограми записували при 274 нм.

2.6 Визначення загального органічного вуглецю

Концентрацію загального органічного вуглецю (ЗОВ) під час процесу фотокаталітичної деградації антибіотиків визначали за допомогою аналізатора multi N/C 3100 TOC/TNb (Analytik Jena). Перед аналізом 25 см^3 опроміненої суспензії фільтрували за допомогою поліамідних шприцевих фільтрів CHROMAFIL AO-20/15 з розміром пор 0,20 мкм та 1 см^3 шприців Injekt-FluerSolo.

2.7 Токсичність фотопродуктів

Токсичність продуктів фотокаталітичної деградації антибіотиків визначали шляхом вимірювання гало інгібування, яке утворювалося навколо дисків з фільтрувального паперу в чашці Петрі з агаром. Спочатку 4 $см^3$ середовища LB інокулювали штамом бактерій *E.coli* K12 із замороженого гліцеринового бульону. Культуру вирощували протягом ночі при 37 °C/250 об/хв. Потім 100 мкл цієї культури наносили на LB-середовище з агаром в чашці Петрі. Диски з фільтрувального паперу діаметром 8,3 мм обробляли етанолом для стерилізації і потім сушили у вакуумі. Після цього сухі диски обробляли 10 мкл розчину антибіотика і поміщали в марковані сегменти агарової пластини в чашці Петрі. Для порівняння один диск обробляли 10 мкл деіонізованої води. Після 24 годин інкубації при 37 °C діаметр гало інгібування навколо дисків з фільтрувального паперу вимірювали за допомогою лінійки та підтверджували вимірюваннями за допомогою програмного забезпечення ImageJ. Фотографії були отримані за допомогою апарату Axygen Gel Documentation System-BL.

2.8 Структурно-адсорбційні властивості

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту були записані при 77 К за допомогою аналізатора площі поверхні та розміру пор Micromeritics 3Flex II 3030 або NOVAtouch (Quantachrome Instruments). Зразки матеріалів попередньо витримували за температури 200 °C у вторинному вакуумі протягом 3 або 4 год відповідно. Адсорбційну та десорбційну гілки ізотерми вимірювали при постійній температурі 77 К за допомогою ванни з рідким азотом до тиску насичення пари азоту (760 мм рт.ст.). Питомі площі поверхні визначали за допомогою методу Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) [108] та рівняння БЕТ із використанням даних з лінійної області гілки адсорбції згідно з [109].

2.9 Експериментальні методи аналізу

2.9.1 Рентгенофлуоресцентний та рентгенодифракційний методи аналізу

Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) проводили на Malvern Panalytical Epsilon 1. Рентгенівські дифрактограми матеріалів записували на рентгенівському дифрактометрі PANalytical Empyrean з Cu Kα-випромінюванням (45 кВ, 40 мА). Фазовий склад зразків визначали за методом Рітвельда [110]. Середній розмір кристалітів (D) фаз розраховували автоматично за даними аналізу відповідно до формули Шеррера:

$$D = K\lambda/\beta \cos\theta, \qquad (2.11)$$

де K – константа Шеррера (фактор форми частинок, 0,89);

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм;

β – повна ширина на половині максимальної висоти піку, рад;

θ – кут дифракції.

2.9.2 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

Рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФЕС) проводили на ультрависоковакуумному спектрометрі VG ESCALAB 220 iXL (VG Scientific) з монохроматичним анодом Al K_α.

2.9.3 Спектроскопія дифузного відбиття в ультрафіолетовому та видимому світлі

Спектри відбиття ультрафіолетового та видимого світла вимірювали за допомогою спектрофотометра Lambda 365 UV/Vis (PerkinElmer) у діапазоні довжин хвиль 190–1100 нм в режимі дифузного відбиття. Енергія ширини забороненої зони досліджуваних зразків була розрахована за допомогою одержаних спектрів, використовуючи функцію Кубелки–Мунка та криву Тауца. Функція Кубелки–Мунка

для дифузного відбиття має наступний вигляд:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (2.12)$$

де R – коефіцієнт відбиття.

Для такого непрямого напівпровідникового матеріалу як TiO_2 графік залежності (крива Тауца)

$$[F(R) \cdot h\nu]^{1/2} = f(h\nu) \quad (2.13)$$

покаже лінійну область, яка описується рівнянням

$$[F(R) \cdot h\nu]^{1/2} = K(h\nu - E_g), \quad (2.14)$$

де $h\nu$ – енергія фотона ($h\nu = E$), еВ;

E_g – енергія забороненої зони, еВ;

K – характеристична константа для кожного напівпровідникового матеріалу.

На основі цього рівняння виходить, що енергію забороненої зони E_g можна отримати шляхом екстраполяції кривої Тауца на вісь $h\nu$.

2.9.4 Скануюча електронна мікроскопія

Скануючу електронну мікроскопію проводили за допомогою автоемісійного скануючого електронного мікроскопа (FE-SEM, MERLIN® VP Compact, Co. Zeiss, Oberkochen), оснащеного детектором енергодисперсійного рентгенівського випромінювання (EDX, XFlash 6/30, Co. Bruker, Берлін). Репрезентативні площі зразків аналізували за допомогою програмного забезпечення QUANTAX ESPRIT Microanalysis (версія 2.0). Зразки встановлювали на Al-SEM-носіях за допомогою

клейкої електропровідної вуглецевої стрічки (co. PLANO, Wetzlar) та покривали вуглецем у вакуумі (EM SCD 500, Co. Leica, Bensheim).

2.9.5 Просвічуюча електронна мікроскопія

Просвічуючу електронну мікроскопію (ПЕМ) зразків серії IRL проводили на автоемісійному мікроскопі JEOL 2100F при 200 кВ. Для зображень із невисокою роздільною здатністю використовувався режим Bright Field TEM.

Просвічуючу електронну мікроскопію серії зразків DE проводили на мікроскопі Zeiss TEM 902. Зображення отримано зі зразків, занурених в епоксидну смолу, а потім нарізаних на слайси товщиною приблизно 30-70 нм і покритих шаром вуглецю приблизно 3 нм для кращої стабільності електронного променя.

2.9.6. Термогравіметричний аналіз

Термогравіметричний аналіз (ТГА) та експерименти диференційної скануючої калориметрії (ДСК) проводили в алюмінієвих тиглях в діапазоні температур 25-600 °C зі швидкістю нагрівання 10 К/хв в атмосфері синтетичного повітря одночасно на пристрої NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. (Німеччина).

Висновки до розділу 2

Наведено докладний опис методик синтезу чистого титану (IV) оксиду з титану (IV) ізопропоксиду та титану (IV) оксиацетилацетонату методами золь-гель, гідротермальним, комбінованим золь-гель-гідротермальним та сольвотермальним за різних умов синтезу. Також докладно описано методики одержання композитів на основі титану (IV) оксиду з рідкісноземельними металами (Sm, Er, Pr, Nd) або/та станумом гідротермальним методом за різних умов синтезу.

Представлено методики дослідження фотокаталітичної активності синтезованих зразків чистого та допованого титану (IV) оксиду, методики визначення ступеня деградації та мінералізації модельних розчинів полютантів – антибіотиків ципрофлоксацину та сульфаметоксозолу, методику визначення екотоксичності

продуктів фотокаталітичної деградації, а також процедури дослідження структурних характеристик та фізико-хімічних властивостей досліджуваних зразків.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

Статті:

1. **Kutuzova A.**, Dontsova T., Kwapinski W., Leahy J.J., Strunk J. Photocatalytic activity to ciprofloxacin and physico-chemical properties of TiO_2 synthesized by different methods. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2022. doi:10.1080/15421406.2022.2073526. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті*.

2. Dontsova T., **Kutuzova A.**, Hosseini-Bandegharaei A. Characterization and properties of titanium (IV) oxide, synthesized by different routes. *Chemistry and Chemical Technology*, 2021. Vol. 15(4). P. 465–474. doi:10.23939/chcht15.04.465. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, написання статті*.

3. **Kutuzova A.**, Dontsova T., Kwapinski W. TiO_2–SnO_2 Nanocomposites: Effect of Acid–Base and Structural-Adsorption Properties on Photocatalytic Performance. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020. Vol. 30(8). P. 3060–3072. doi:10.1007/s10904-020-01467-z. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті*.

4. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. Characterization and properties of TiO_2–SnO_2 nanocomposites, obtained by hydrolysis method. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 2019. Vol. 9 (5). P. 873-880. doi:10.1007/s13204-018-0754-4. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних*

джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.

Патенти:

5. Спосіб синтезу наноструктурного титану (IV) оксиду: пат. 107865 України на корисну модель МПК (2016.01) B82B 3/00 Co1G 23/053. **Кутузова А.С.**, Душко А.Ю., Донцова Т.А. № U 2015 12527; заявл. 18.12.2015; опубл. 24.06.2016, Бюл. №12. *Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, патентний пошук, підготовка і подання патенту.*

Матеріали конференцій:

6. Karashchuk O., **Kutuzova A.**, Dontsova T. Photocatalytic Activity of P25-TiO_2 Modified with Yttrium Oxide Towards Ciprofloxacin. *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2021. P. 1-4. doi:10.1109/NAP51885.2021.9568624. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, аналітичний огляд за темою дослідження, написання статті.*

Тези доповідей на конференціях:

7. **Кутузова А.С.**, Донцова Т.А. (2019). Дослідження поверхневої структури нанокомпозитів на основі TiO_2. *Збірник тез доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів» ТРМ-2019.* Львів, С. 90. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

8. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. (2019). Structure study of TiO_2-SnO_2 nanocomposites. *Book of Abstracts of the XX International Conference for Students and PhD Students "Modern Chemistry Problems"*. Київ, С. 66. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

9. **Kutuzova A.S.** (2019). Sorption and photocatalytic TiO_2 properties. *Book of Abstracts of the International Scientific and Technical Conference of Young Scientists*

“Innovation Materials and Technologies”. Мінськ, С. 165-166. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

10. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. (2018). Features of TiO_2-SnO_2 nanocomposites creation. *Book of abstracts of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2018).* Київ, С. 232. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

11. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A., Krymets G.V. (2018). Sorption properties of TiO_2-SnO_2 nanocomposites. *Збірка тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*. Київ, С. 28. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

12. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. (2017). Sorption activity of TiO_2 obtained by hydrolytic method. *Збірник тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»*. Дніпро, С. 18-19. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез*.

РОЗДІЛ 3
ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ СИНТЕЗОВАНИХ TiO_2-ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ ДО ЦИПРОФЛОКСАЦИНУ

3.1 Синтезовані зразки

Згідно методик, описаних в пункті 2.1, було синтезовано серію зразків чистого TiO_2. Інформація, що стосується особливостей синтезу одержаних зразків, наведена в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Синтезовані зразки чистого TiO_2

Зразок	Назва	Особливості синтезу
1	SG TiO_2 pH 1	Золь-гель метод при pH 1,0. TTIP, 2-пропанол
2	SG TiO_2 pH 1,5	Золь-гель метод при pH 1,5. TTIP, 2-пропанол
3	SG TiO_2 pH 2,0	Золь-гель метод при pH 2,0. TTIP, 2-пропанол
4	SG TiO_2 pH 2,5	Золь-гель метод при pH 2,5. TTIP, 2-пропанол
5	HT TiO_2 Pr150	Гідротермальний метод. TTIP, 2-пропанол, 150 ℃
6	HT TiO_2 Pr110	Гідротермальний метод. TTIP, 2-пропанол, 110 ℃
7	HT TiO_2 Et110	Гідротермальний метод. TTIP, етанол, 110 ℃
8	SG-HT TiO_2	Золь-гель-гідротермальний метод при pH 1,0. TTIP, 2-пропанол, 110 ℃
9	ST TiO_2	Сольвотермальний метод, $TiO(acac)_2$, 1-гексанол, 180 ℃

3.2 Фотокаталітична активність по відношенню до ципрофлоксацину

Результати фотокаталітичних експериментів представлені кривими деградації антибіотика ципрофлоксацину на рисунках 3.1-3.2. Серед зразків серії SG (рис. 3.1) найбільш активним видається зразок SG TiO_2 pH 1. Однак, зразок SG TiO_2 pH 2,5 лише трохи поступається йому. Зразок, синтезований при pH 1, має кращу адсорбційну активність, ніж зразок, синтезований при pH 2,5 (54,3 % і 32,0 % антибіотика адсорбувалося за 30 хв під час темної фази відповідно). Майже максимальна ефективність видалення антибіотиків досягається через годину після початку експерименту (92,3 % і 91,1 % видалення відповідно). Помітно, що через 15 хв після ввімкнення джерела УФ-випромінювання концентрація ципрофлоксацину в модельному розчині зросла у випадку зразка SG TiO_2 pH 1, що, безсумнівно, пов'язано з десорбцією антибіотика під дією УФ-випромінювання. Подібний ефект спостерігався для зразка SG TiO_2 pH 1,5, але через 30 хв дії УФ-випромінювання. Цей факт, очевидно, пов'язаний з більшою кислотністю цих зразків (SG TiO_2 pH 1 і SG TiO_2 pH 1,5), що пов'язано із проведенням синтезу за нижчих значеннях pH порівняно із двома іншими зразками серії. Отже, механізм адсорбції антибіотиків на цих зразках може бути реалізований через водневі зв'язки, які, як відомо, слабкі, і можуть бути легко зруйновані УФ-випромінюванням. Порівнюючи фотокаталітичну ефективність усіх зразків із серії SG після 15 хв реакції, можна відзначити, що найактивнішим зразком є SG TiO_2 pH 1. Ефективність зразків після 120 хв фотокаталітичної реакції приблизно однакова, тоді як зразок SG TiO_2 pH 1,5 демонструє низьку активність порівняно з іншими зразками у всьому діапазоні процесу. Оскільки фотоактивність зразків SG TiO_2 pH 1 та SG TiO_2 pH 2,5 приблизно однакова через 120 хв фотокаталітичної реакції, зразки серії НТ синтезували при pH 2,5 для проведення процесу в більш м'яких умовах.

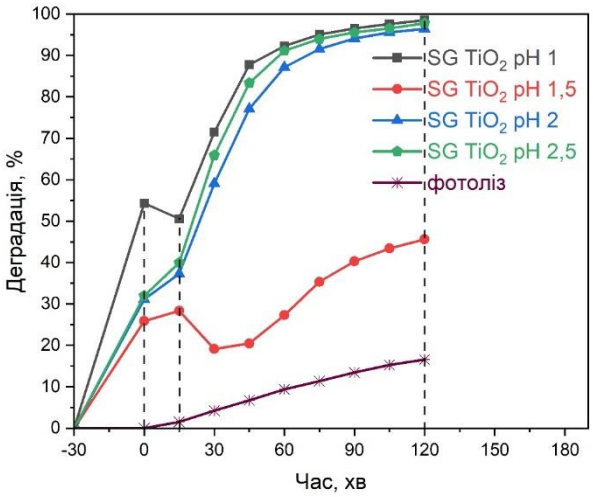


Рис. 3.1 Деструкція ципрофлоксацину в процесі фотокаталітичної реакції із зразками серії SG

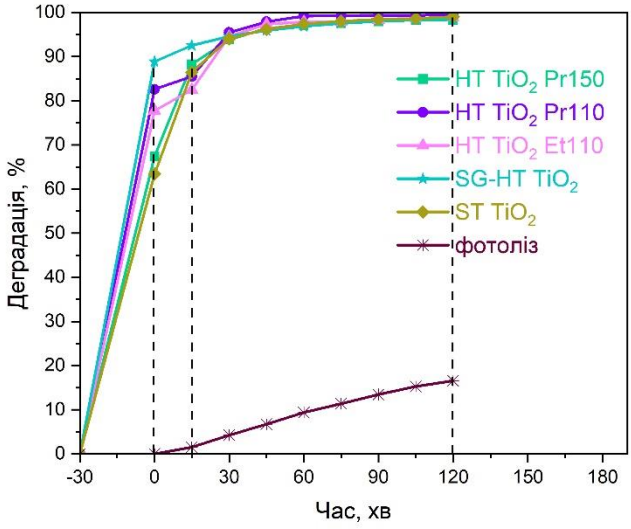


Рис. 3.2 Деструкція ципрофлоксацину в процесі фотокаталітичної реакції із зразками серії HT, SG-HT та ST

При порівнянні зразків серії HT видно, що після 120 хв фотокаталітичного процесу антибіотик був видалений на 99 % усіма фотокаталізаторами. Різниця помітна лише в адсорбційній активності зразків: 77,2 % антибіотика адсорбовано зразком HT TiO_2 Pr110, 77,7 % – HT TiO_2 Et110, 67,4 % – зразком HT TiO_2 Pr150. В

експериментах, проведених з каталізаторами, синтезованими при 110 ℃, спостерігається дуже невелика зміна концентрації антибіотика після ввімкнення УФ-лампи. Навпаки, зразок, отриманий при 150 ℃, не демонструє такого ефекту. Як видно, після 15 хв фотокаталітичної реакції цей зразок демонструє найвищу активність щодо CIP, що, очевидно, пов'язано з більш високою кристалічністю зразка. Ефективне видалення антибіотиків відбувається протягом перших 30 хвилин фотокаталітичного процесу, коли показники видалення ципрофлоксацину сягають майже 95 %. Наступні 90 хв процесу мало впливають на кінцеві значення фотокаталітичної деградації CIP: 98,3 % – HT TiO_2 Pr150, 99,5 % – HT TiO_2 Pr110, 98,8% – HT TiO_2 Et110, але найшвидше полютант видалено на 99,2 % за 60 хв зразком HT TiO_2 Pr110. Таким чином, найбільш перспективним зразком видається HT TiO_2 Pr110, синтезований при більш низькій температурі та з використанням розчинника, подібного до прекурсору титану (IV) оксиду.

Сорбційна та фотокаталітична активність зразка SG-HT TiO_2 свідчать про те, що цей матеріал має найвищу адсорбційну ефективність щодо полютанта (88,6 %) порівняно з усіма іншими синтезованими зразками. Фотокаталітичне видалення антибіотика зразком SG-HT TiO_2 сягає 92,7 % після 15 хв УФ-опромінення, що пов'язано переважно з його адсорбційними властивостями. Загальне видалення антибіотиків після 30 хв адсорбції та 120 хв фотокаталітичного процесу становить 98,5 %, що дещо вище, ніж для зразків серії SG та трохи менше, ніж для зразків серії HT.

Хоча зразок ST TiO_2 має нижчу сорбційну активність, ніж інші представлені зразки (63,4 % адсорбцій полютанта), його фотокаталітична активність мало поступається іншим зразкам: 86,4 % антибіотика видалено через 15 хв процесу і 94,1 % – через 30 хв. Але зважаючи на те, що в результаті синтезу одержуються токсичні органічні побічні продукти, а TiO_2, синтезований таким методом не володіє видатною фотокаталітичною активністю, то застосування цього методу синтезу не рекомендується, а подальше дослідження цього зразка не має сенсу. Слід зазначити, що фотоліз відіграє незначну роль у деградації ципрофлоксацину: через 2 год

фотолітичного процесу (за аналогічних умов експерименту, але без каталізатора) концентрація антибіотика зменшилася лише на 16,6 %.

3.3 Рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз

Для дослідження матеріалів методами дифракційного аналізу було відібрано два найбільш фотокаталітично активні зразки: один зразок серії SG – SG TiO_2 pH 1 та один зразок серії HT – HT TiO_2 Pr110. На рисунку 3.3 показані рентгенівські дифрактограми цих зразків. Аналіз цих даних показує, що зразок SG TiO_2 pH 1 складається з двох фаз: анатазу та рутилу, тоді як зразок HT TiO_2 Pr110 складається лише з фази анатазу. Крім того, зразок SG TiO_2 pH 1 має більший розмір кристалітів порівняно зі зразком HT TiO_2 Pr110 (табл. 3.2), що узгоджується з даними [111].

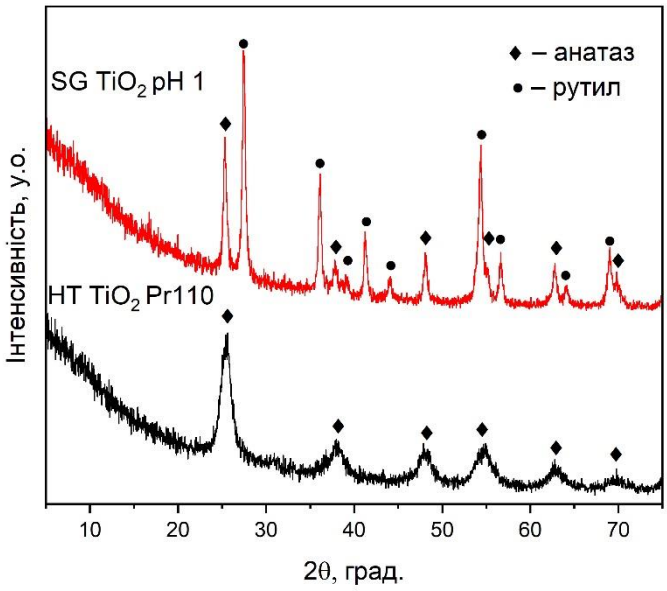


Рис. 3.3 Рентгенівські дифрактограми обраних зразків

Дифрактограма зразка SG TiO_2 pH 1 демонструє набагато гостріші дифракційні піки, ніж дифрактограма зразка HT TiO_2 Pr110, що вказує на більш високу кристалічність зразка серії SG. Причиною такої різниці між зразками є прожарювання зразка SG TiO_2 pH 1 при 450 °C. Добре відомо, що термічна обробка сприяє

перетворенню анатазу в рутил, росту кристалітів (і розвитку агломератів) і збільшенню кристалічності матеріалу [65].

Таблиця 3.2

Фазовий склад і розмір кристалітів обраних зразків

Зразок	**Фазовий склад, %**		**Середній розмір кристалітів, нм**	
	Анатаз	Рутил	Анатаз	Рутил
SG TiO_2 pH 1	30	70	23,8	26,3
HT TiO_2 Pr110	100	-	10,6	-

3.4 Морфологія та розмір частинок

На рисунках 3.4 та 3.5 наведено СЕМ-зображення зразків SG TiO_2 pH 1 та HT TiO_2 Pr110. Як видно, зразок SG TiO_2 pH 1 складається з агрегатів і агломератів (розміром 1–20 мкм) досить щільної структури. У той же час зразок HT TiO_2 Pr110 має агрегати та агломерати майже однакового розміру, але більш пухкої структури.

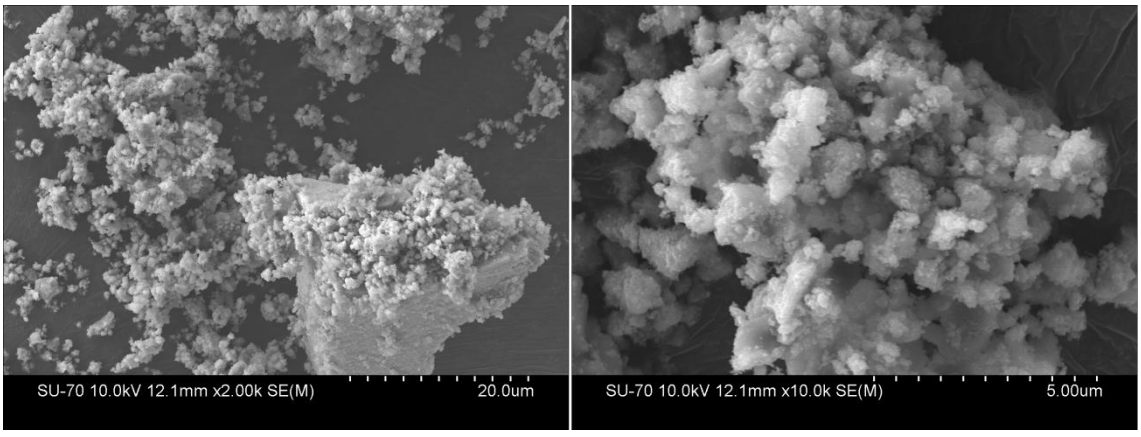


Рис. 3.4 СЕМ-зображення зразка SG TiO_2 pH 1

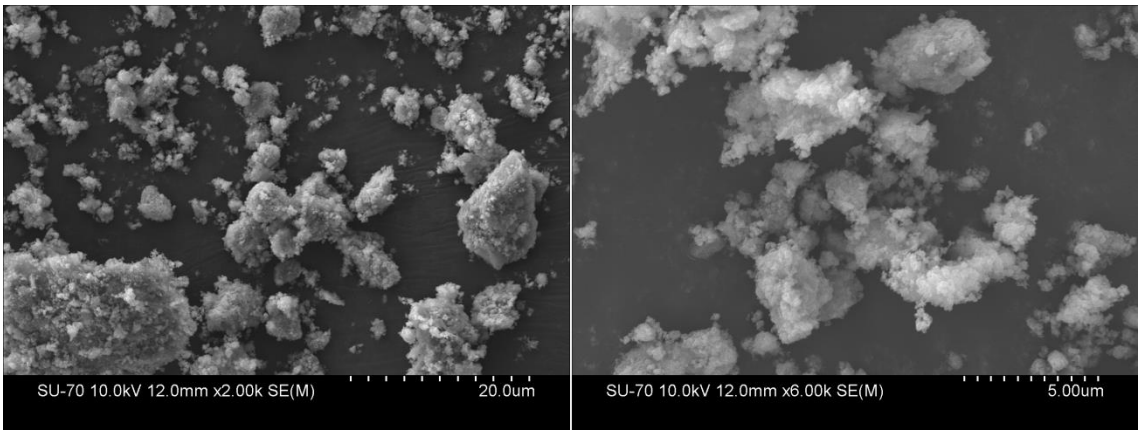


Рис. 3.5 СЕМ-зображення зразка НТ TiO_2 Pr110

ПЕМ-зображення обраних зразків представлені на рисунках 3.6-3.7. Порівняння ПЕМ-зображень показує, що структура зразка SG TiO_2 pH 1, отриманого золь-гель методом, більш компактна, а розмір частинок знаходиться в діапазоні 20-30 нм. У той же час дифракційне зображення цього зразка свідчить про високу кристалічність отриманих наночастинок титану (IV) оксиду, які складаються з невеликої кількості кристалітів. ПЕМ-зображення зразка НТ TiO_2 Pr110 (рис. 3.7) вказує на те, що цей зразок має губчасту структуру, що складається з досить дрібних кристалів з розміром в діапазоні 5-10 нм. Кристалічність цього зразка значно нижча, ніж у SG TiO_2 pH 1, а структура більш пухка. Отримані дані про розміри частинок для обох зразків добре узгоджуються з розмірами кристалітів, розрахованими за формулою Шерера.

Аналіз зображень ПЕМ високої роздільної здатності (рис. 3.6 (б) та рис. 3.7 (б)) дозволив ідентифікувати фазовий склад матеріалів. У зразку SG TiO_2 pH 1 виявлено дві міжплощинні відстані: 0,32 нм, що відповідає площині (110) рутилу TiO_2, і 0,35 нм, що належить площині (101) анатазу TiO_2. У зразку НТ TiO_2 Pr110 виявлено лише одну міжплощинну відстань 0,35 нм, що відповідає площині (101) анатазу. Результати, отримані з даних зображень ПЕМ високої роздільної здатності, добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу.

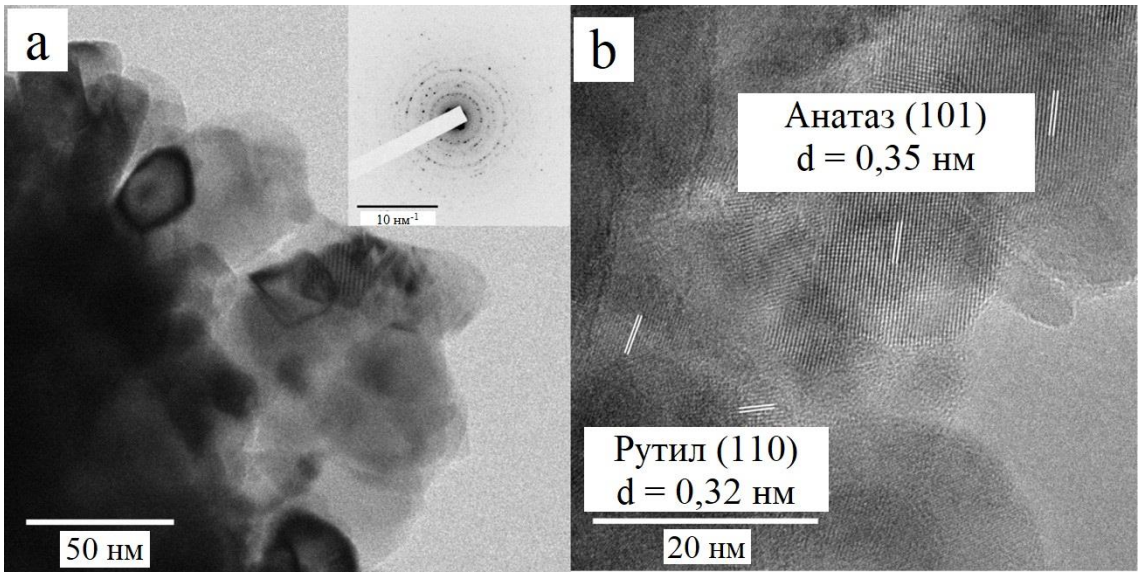


Рис 3.6 (a) ПЕМ-зображення та (b) ПЕМ-зображення високої роздільної здатності зразка SG TiO_2 pH 1

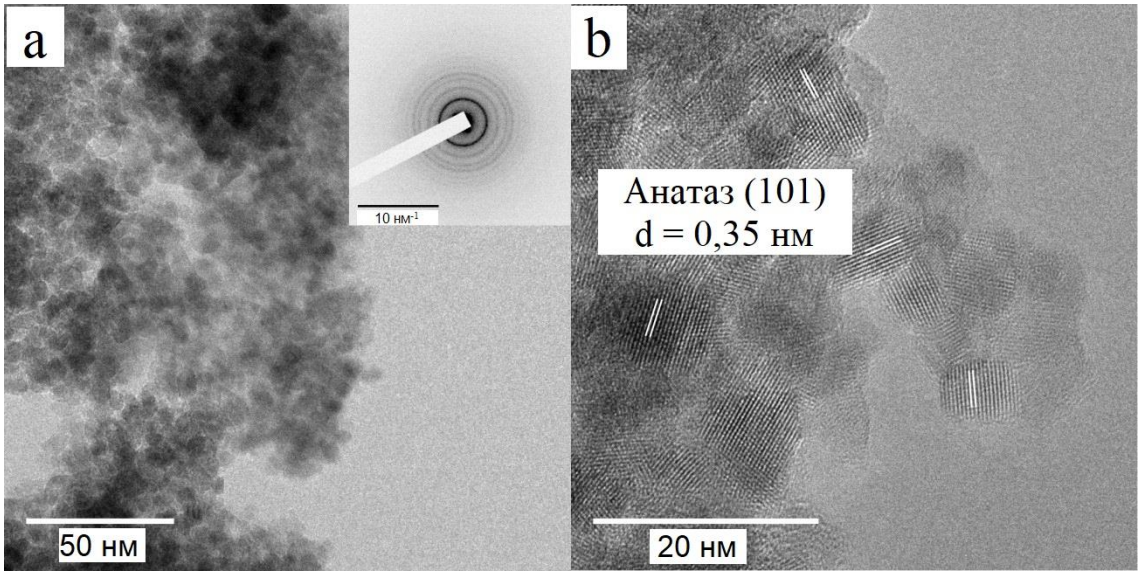


Рис 3.7 (a) ПЕМ-зображення та (b) ПЕМ-зображення високої роздільної здатності зразка HT TiO_2 Pr110

3.5 Структурно-адсорбційні характеристики

На рисунках 3.8 та 3.9 показано ізотерми адсорбції-десорбції азоту двох обраних зразків: SG TiO_2 pH 1 та HT TiO_2 Pr110 відповідно. Відповідно до класифікації IUPAC [112], ізотерма зразка SG TiO_2 pH 1 належить до типу IVa з кінцевим плато насичення, редукованим до точки перегину. Такий тип ізотерми є ознакою мезопористого адсорбенту. Хоча ізотерма зразка HT TiO_2 Pr110 належить до того ж самого типу IVa, адсорбційна гілка цієї ізотерми нагадує ізотерму типу II. Обидві ізотерми мають петлі гістерезису, які є ознакою капілярної конденсації в порах. Очевидно, що представлені ізотерми мають різну форму петель гістерезису. Це означає, що зразки TiO_2 із серій SG та HT мають різну пористість та механізм адсорбції. У той час як зразок SG TiO_2 pH 1 має гістерезис типу H2(b) (пляшкоподібні пори, заблоковані з одного кінця), зразок HT TiO_2 Pr110 демонструє вузьку петлю гістерезису типу H3. Останній тип петлі зазвичай є результатом капілярної конденсації між частинками всередині нетвердих агрегатів [109,112]. Ці дані добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу та ПЕМ і СЕМ досліджень.

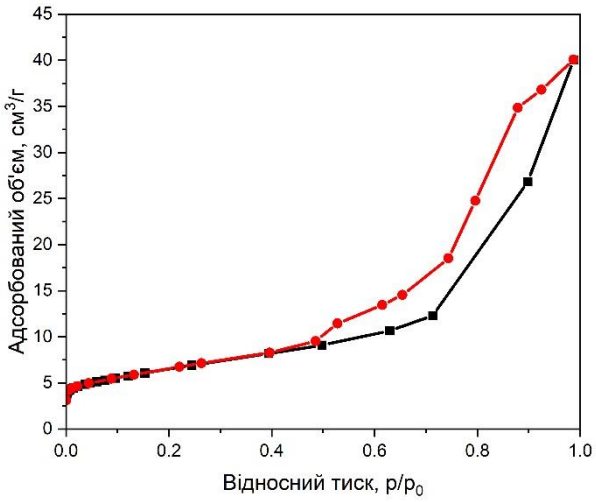


Рис. 3.8 Ізотерми адсорбції-десорбції зразка SG TiO_2 pH 1

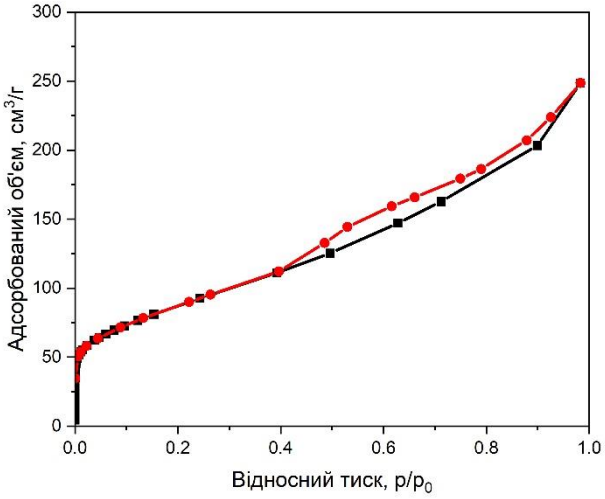


Рис. 3.9 Ізотерми адсорбції-десорбції зразка НТ TiO_2 Pr110

Як видно, зразок НТ TiO_2 Pr110 має значно більшу питому поверхню – 315 $м^2/г$ (табл. 3.7), ніж зразок SG TiO_2 pH 1 (23 $м^2/г$). Цим пояснюється вища адсорбційна активність матеріалу: 77,2 % модельного розчину антибіотика адсорбується через 30 хв процесу порівняно з 54,0 % адсорбованого антибіотика зразком SG TiO_2 pH 1. Зразок НТ TiO_2 Pr110 також має вищу пористість (0,36 $см^3/г$) – приблизно в сім разів вище, ніж у зразка SG TiO_2 pH 1 (0,05 $см^3/г$). Отримані структурні та адсорбційні властивості зразків добре корелюють з раніше знайденими розмірами частинок та кристалітів.

Таблиця 3.7

Структурні та пористі властивості обраних зразків TiO_2

Зразок	**Питома площа поверхні, $м^2/г$**	**Загальний об'єм пор, $см^3/г$**	**Середній радіус пор, нм**
SG TiO_2 pH 1	23	0,05	9,2
НТ TiO_2 Pr110	315	0,36	4,5

Висновки до розділу 3

1. Чистий титану (IV) оксид був успішно отриманий з титану (IV) ізопропоксиду та титану (IV) оксиацетилацетонату різними методами синтезу: золь-гель, гідротермальним, комбінованим золь-гель-гідротермальним та сольвотермальним методом за різних умов синтезу (варіюючи pH, температуру, тип розчинника).

2. Синтезовані зразки чистого TiO_2 продемонстрували високу фотокаталітичну активність щодо антибіотика ципрофлоксацину в УФ-світлі (365 нм). Найбільш фотоактивними зразками виявились SG TiO_2 pH 1 і HT TiO_2 Pr 110, які досягли 98,0 % та 99,5 % видалення ципрофлоксацину, відповідно, через 120 хвилин фотокаталітичного процесу.

3. Зразок, синтезований золь-гель методом (SG TiO_2 pH 1), складається з фаз анатазу та рутилу з розміром кристалітів 23,8 нм та 26,3 нм відповідно, має високу кристалічність. Питома поверхня зразка невисока – 23 $м^2/г$, невеликою також є пористість, тому адсорбційні властивості можна вважати слабкими.

4. На відміну від нього, зразок, синтезований гідротермальним методом (HT TiO_2 Pr 110), складається з однієї фази анатазу з розміром кристалітів 10,6 нм і має низьку кристалічність. Проте, його структурно-адсорбційні властивості демонструють високу питому поверхню – 315 $м^2/г$ і високу пористість.

5. Отримані результати дали перше уявлення про роль методу синтезу – при однакових хімічних концентраціях – в еволюції різних кристалічних структур і морфологій, а також їх впливу на фотокаталітичну активність. Для подальших досліджень зразок, синтезований гідротермальним методом, вважається найбільш перспективним.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведно в таких публікаціях:

Статті:

1. **Kutuzova A.**, Dontsova T., Kwapinski W., Leahy J.J., Strunk J. Photocatalytic activity to ciprofloxacin and physico-chemical properties of TiO_2 synthesized by different methods. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2022. doi:10.1080/15421406.2022.2073526. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті*.

Матеріали конференцій:

2. **Kutuzova A.**, Dontsova T. Synthesis, characterization and properties of titanium dioxide obtained by hydrolytic method. *2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*, 2017. P. 01NNPT02-1-01NNPT02-5. doi: 10.1109/NAP.2017.8190182. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті*.

Тези доповідей на конференціях:

3. **Kutuzova A.S.** (2019). Sorption and photocatalytic TiO_2 properties. *Book of Abstracts of the International Scientific and Technical Conference of Young Scientists "Innovation Materials and Technologies"*. Мінськ, С. 165-166. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

4. Dontsova T., **Kutuzova A.** (2017). The photocatalytic activity of the hydrolytic synthesized nanodisperse Titanium (IV) Oxide. *Матеріали II Симпозіуму «Сучасні проблеми нанокаталізу» NANOCAT-2017*. Київ, С. 67. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання тез.*

5. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. (2017). Sorption activity of TiO_2 obtained by hydrolytic method. *Збірник тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»*. Дніпро, С. 18-19. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

6. **Kutuzova A.**, Dushko A., Dontsova T. (2016). The influence of TiO_2 structure on its sorption properties. *Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти».* Київ, С. 33-34. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

7. **Kutuzova A.**, Dushko A., Dontsova T. (2015). The influence of temperature on crystallinity and structure of titanium dioxide. *Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасна наука: проблеми та перспективи».* Київ, С. 13-15. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

РОЗДІЛ 4
ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ TiO_2-ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ, ДОПОВАНИХ ОКСИДАМИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ДО ЦИПРОФЛОКСАЦИНУ ТА СУЛЬФАМЕТОКСАЗОЛУ

4.1 Синтезовані зразки

Згідно методики, описаної в пункті 2.2.1, було синтезовано серію зразків TiO_2, допованих рідкісноземельними металами. Вся інформація, що стосується особливостей синтезу одержаних зразків, наведена в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Синтезовані зразки допованого оксидами рідкісноземельних металів TiO_2

Зразок	Назва	Особливості синтезу
1	P25 Sm 0,7%	Гідротермальний двостадійний метод. P25 TiO_2, $Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$, 110 °C
2	P25 Sm 1%	Гідротермальний двостадійний метод. P25 TiO_2, $Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$, 110 °C
3	P25 Sm 1,5%	Гідротермальний двостадійний метод. P25 TiO_2, $Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$, 110 °C
4	P25 Sm 2%	Гідротермальний двостадійний метод. P25 TiO_2, $Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$, 110 °C
5	P25 Er 1%	Гідротермальний двостадійний метод. P25 TiO_2, $Er(NO_3)_3 \times H_2O$, 110 °C
6	P25 Er 1,5%	Гідротермальний двостадійний метод. P25 TiO_2, $Er(NO_3)_3 \times H_2O$, 110 °C
7	P25 Nd 1,5%	Гідротермальний двостадійний метод. P25 TiO_2, $Nd(NO_3)_3 \times 6H_2O$, 110 °C
8	P25 Pr 1,5%	Гідротермальний двостадійний метод. P25 TiO_2, $Pr(NO_3)_3 \times 6H_2O$, 110 °C
9	HT TiO_2	Гідротермальний метод. TTIP, 2-пропанол, 110 °C
10	1HT Sm 1%	Гідротермальний одностадійний метод. HT TiO_2, $Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$, 110 °C
11	2HT Sm 1%	Гідротермальний двостадійний метод. HT TiO_2, $Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$, 110 °C
12	2HT Er 1%	Гідротермальний двостадійний метод. HT TiO_2, $Er(NO_3)_3 \times H_2O$, 110 °C

Активність синтезованих зразків порівнювали з комерційним аналогом TiO_2 виробництва EVONIK (марка AEROXIDE® TiO_2 P25). Фізико-хімічні характеристики TiO_2 марки AEROXIDE® TiO_2 P25 наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Фізико-хімічні характеристики TiO_2 марки AEROXIDE® TiO_2 P25 [113]

Властивості і метод визначення	**Значення**
Питома площа поверхні (метод БЕТ), $м^2/г$	35-65
pH 4%-вої дисперсії	3,5-4,5
Втрата маси при висушуванні (2 год при 105 °С), %	≤ 1,5
Насипна густина, $г/дм^3$	100-180
Вміст TiO_2 (прожарений матеріал), %	≥ 99,5
Вміст Al_2O_3 (прожарений матеріал), %	≤ 0,300
Вміст SiO_2 (прожарений матеріал), %	≤ 0,200
Вміст Fe_2O_3 (прожарений матеріал), %	≤ 0,010
Вміст HCl (прожарений матеріал), %	≤ 0,300

4.2 Фотокаталітична активність по відношенню до ципрофлоксацину

4.2.1 Фотокаталітична активність TiO_2, допованого оксидами різних рідкісноземельних металів

Дослідження впливу різних рідкісноземельних металів в якості допантів на фотокаталітичну активність TiO_2 було проведено з метою вибору найбільш активних зразків. P25 TiO_2, допований 1,5% Sm, Pr, Nd або Er, випробовували під штучним сонячним ультрафіолетовим випромінюванням. Фотокаталітичну активність оцінювали за ефективністю мінералізації (шляхом визначення ЗОВ) розчину ципрофлоксацину, оскільки фотодеградація CIP відбувалася дуже швидко: через ≈ 30 хвилин процесу полютант був видалений повністю, тому порівняти фотоактивність зразків за ефективністю фотокаталітичної деградації ципрофлоксацину було

неможливо. Ефективність мінералізації розчину CIP за допомогою P25 TiO_2, допованого різними РЗМ, представлена на рисунку 4.1.

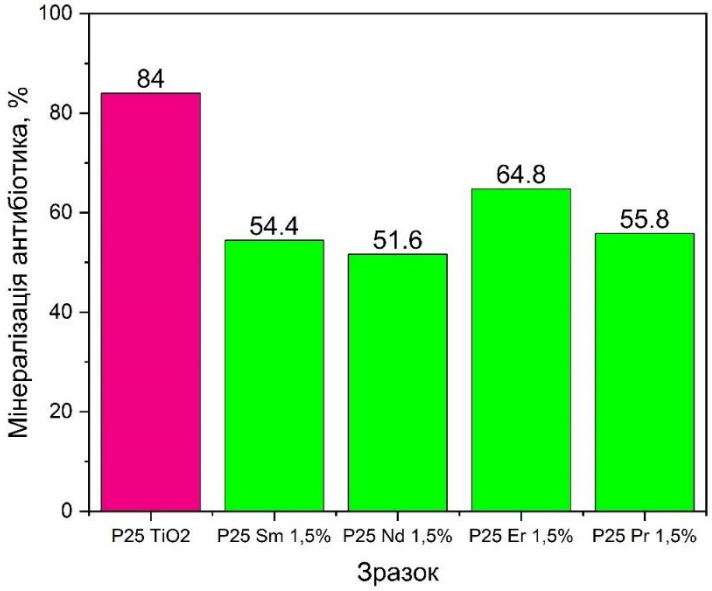


Рис. 4.1 Ефективність мінералізації розчину CIP за допомогою P25 TiO_2, допованого різними РЗМ (C_{CIP} = 50 мг/дм^3; D_{cat} = 12,5 мг; τ = 3 год)

Як видно з рисунку 4.1, серед допованих зразків P25 TiO_2, найвища ефективність мінералізації продемонстрована зразком P25 Er 1,5%– 64,8 %. Однак, найбільш ефективним фотокаталізатором у даному випадку є P25 TiO_2 (84 % мінералізації), і допування TiO_2 оксидами рідкісноземельних металів лише погіршує ефективність.

4.2.2 Фотокаталітична активність TiO_2 із різним вмістом рідкісноземельного допанта

Вплив вмісту рідкісноземельного металу досліджували шляхом допування P25 TiO_2 самарію (III) оксидом у кількості (в перерахунку на чистий самарій) 0,7 мас.%, 1,0 мас.%, 1,5 мас.% і 2 мас.% Sm. Отримані зразки випробували у фотокаталітичній мінералізації ципрофлоксацину під впливом штучного сонячного

світла. Ефективність мінералізації розчину CIP за допомогою P25 TiO_2, допованого Sm_2O_3, представлена на рисунку 4.2.

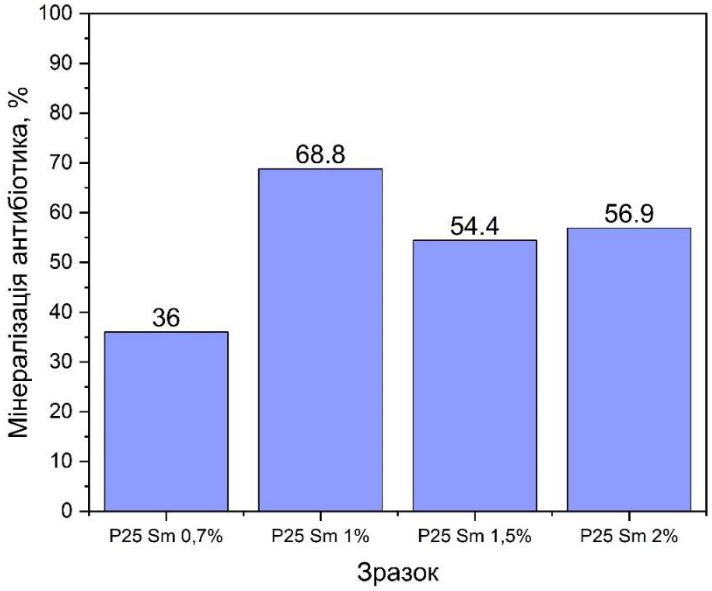


Рис. 4.2 Ефективність мінералізації розчину CIP за допомогою P25 TiO_2, допованого Sm_2O_3 (C_{CIP} = 50 мг/дм^3; D_{cat} = 12,5 мг; τ = 3 год)

Як видно з рисунку 4.2, при збільшенні вмісту допанта ступінь мінералізації полютанта спочатку зростає, а потім зменшується, маючи оптимум при 1 % вмісту допанта. Найвища ефективність мінералізації продемонстрована зразком P25 Sm 1%, який за 3 год процесу досяг 68,8 % мінералізації ципрофлоксацину. Можна припустити, що така залежність є справедливою і для інших рідкісноземельних металів.

4.2.3 Фотокаталітична активність TiO_2, допованого оксидами рідкісноземельних металів за різними методиками синтезу

Подальші дослідження було вирішено провести із зразками TiO_2, допованими 1 % Er або 1 % Sm і синтезованими різними шляхами. Для цього були синтезовані та випробувані у фотокаталітичній мінералізації CIP під впливом штучного сонячного опромінення наступні зразки: P25 Sm 1%, P25 Er 1%, 2HT Sm 1%, 2HT Er 1% і

1HT Sm 1%. Ефективність мінералізації розчину CIP зразками TiO_2, допованими Sm_2O_3 або Er_2O_3, представлена на рисунку 4.3.

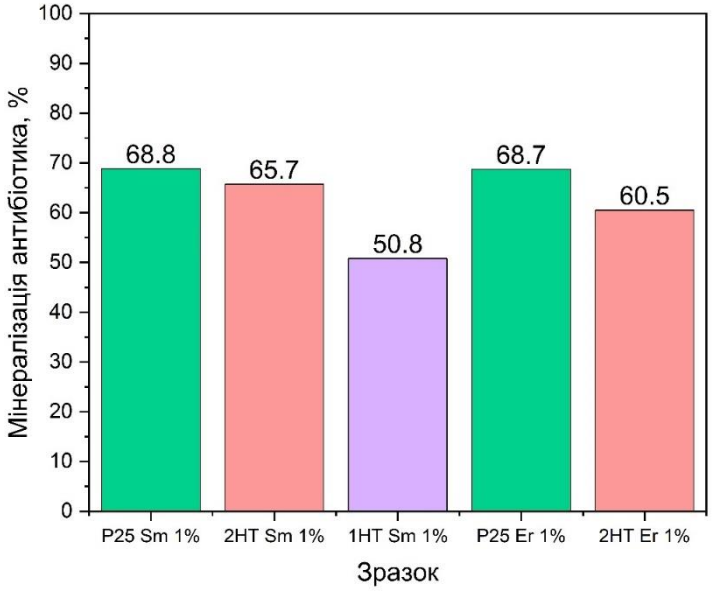


Рис. 4.3 Ефективність мінералізації розчину CIP за допомогою TiO_2, допованого Sm_2O_3 або Er_2O_3 (C_{CIP} = 50 мг/дм^3; D_{cat} = 12,5 мг; τ = 3 год)

З рисунку 4.3 видно, що зразки P25 Sm 1% і P25 Er 1% мають однакову ефективність мінералізації (≈ 68,8 %). Порівнюючи зразки 2HT Sm 1% і 2HT Er 1%, видно, що зразок, допований Sm_2O_3, на 5 % ефективніший за зразок, допований Er_2O_3. Оскільки зразок 2HT Sm 1% має вищу активність (на ≈ 15 %), ніж зразок 1HT Sm 1%, було вирішено не синтезувати зразок 1HT Er 1% через потенційну низьку ефективність. Можна зробити висновок, що одностадійний гідротермальний синтез є менш ефективним, порівняно з двостадійним гідротермальним синтезом. При цьому серія зразків P25, синтезована на основі комерційного зразка P25 TiO_2, демонструє дещо вищу активність, порівняно зі зразками на основі HT TiO_2. Крім того, зразки, доповані Sm_2O_3, продемонстрували подібні або кращі показники порівняно з Er_2O_3-допованим TiO_2. Таким чином, для подальших фотокаталітичних досліджень та характеризації були обрані зразки TiO_2, доповані Sm_2O_3, як потенційно найбільш ефективні.

4.2.4 Фотокаталітична активність TiO_2-Sm_2O_3 під видимим та УФ-видимим світлом

На наступному етапі зразки TiO_2, доповані Sm_2O_3, були випробувані у видимому діапазоні світла. Ефективність мінералізації розчину CIP у видимому та УФ-видимому діапазонах світла за допомогою зразків TiO_2, допованих Sm_2O_3, представлена на рисунку 4.4.

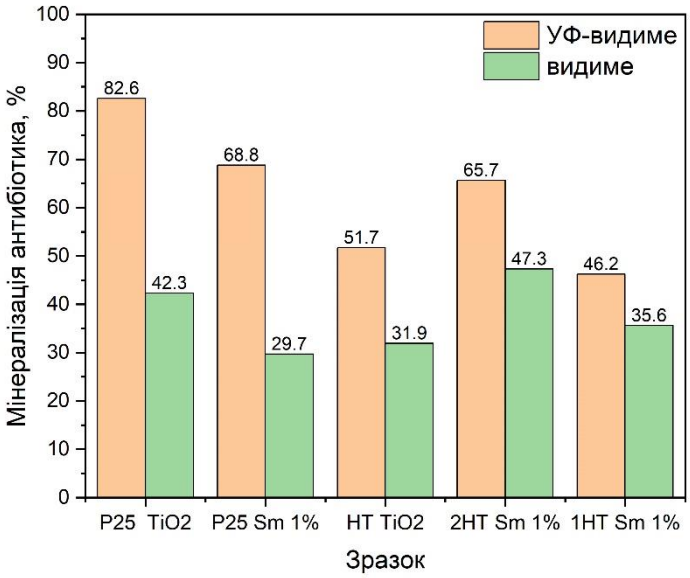


Рис. 4.4 Ефективність мінералізації розчину CIP за допомогою TiO_2, допованого Sm_2O_3, у видимому та УФ-видимому діапазонах світла (C_{CIP} = 50 мг/дм^3; D_{cat} = 12,5 мг; τ = 3 год)

З рисунку 4.4 видно, що ефективність зразків у видимому світлі нижча, порівняно з ефективністю в УФ-видимому світлі. Найсильніше цей ефект спостерігається серед зразків серії P25 (ефективність падає як мінімум вдвічі). У випадку зразків серії HT різниця не настільки разюча (ефективнісь зменшується на ≈10-20 %). Цікаво, що зразки TiO_2, доповані 1 % Sm, мають нижчу активність у випадку серії P25 (ефективність мінералізації знизилась на 13,8 %), але вищу у випадку серії HT (ефективність мінералізації зросла на 14 %). Незважаючи на те, що комерційний зразок P25 TiO_2 має найвищу ефективність в УФ-видимому світлі

(82,6 % мінералізації), зразок 2HT Sm 1% демонструє найвищу ефективність у видимому світлі: 47,3 % мінералізації порівняно з 42,3 % P25 TiO_2.

4.2.5 Фотокаталітична активність TiO_2-Sm_2O_3 та кінетика мінералізації

Кінетичні дослідження фотокаталітичної деградації ципрофлоксацину були проведені під штучним сонячним світлом із використанням наступних обраних фотокаталізаторів: P25 TiO_2, P25 Sm 1%, HT TiO_2 та 2HT Sm 1%. Кінетика фотокаталітичної деградації CIP представлена на рисунку 4.5.

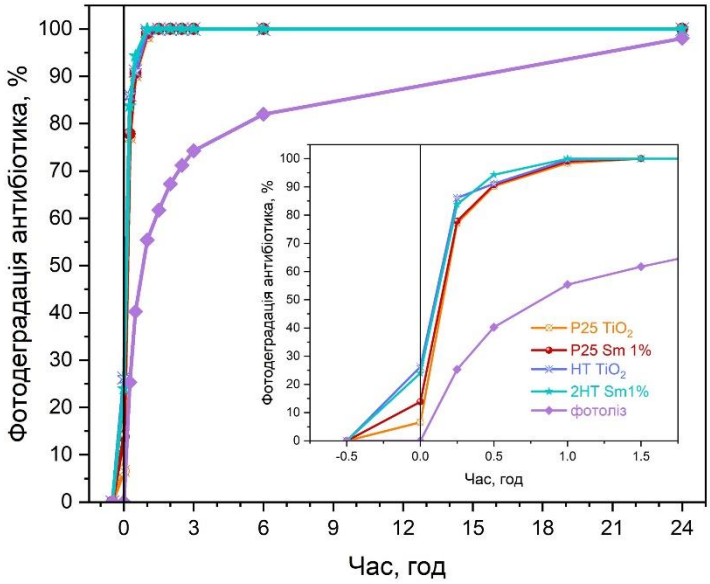


Рис. 4.5 Фотокаталітична деградація ципрофлоксацину

Фотокаталітична деградація відбувається стрімко: за 15 хв фотокаталітичного процесу видалено 77-86 % антибіотику, за 30 хв – не менше 90 %, через 1 годину антибіотик ципрофлоксацин у досліджуваному розчині відсутній. При цьому, найшвидше відбувається процес при використанні фотокаталізаторів серії HT (через 30 хв видалено 94 % антибіотику фотокаталізатором 2HT Sm 1%, всі інші – 90 % видалення). З рисунку видно, що фотокаталізатори серії HT мають кращі адсорбційні властивості (HT TiO_2 – 26 % антибіотика адсорбовано за 30 хв, 2HT Sm 1% – 24 % проти 7 % з P25 TiO_2 і 14 % з P25 Sm 1%), що, ймовірно, і пояснює їх вищу

ефективність. Ципрофлоксацин також розкладається під дією світла: за 24 год фотолізу було видалено 98% антибіотика. Очевидно, що аналогічний результат можна одержати лише після 1 год фотокаталізу.

Кінетика мінералізації CIP обраними фотокаталізаторами представлена на рисунку 4.6.

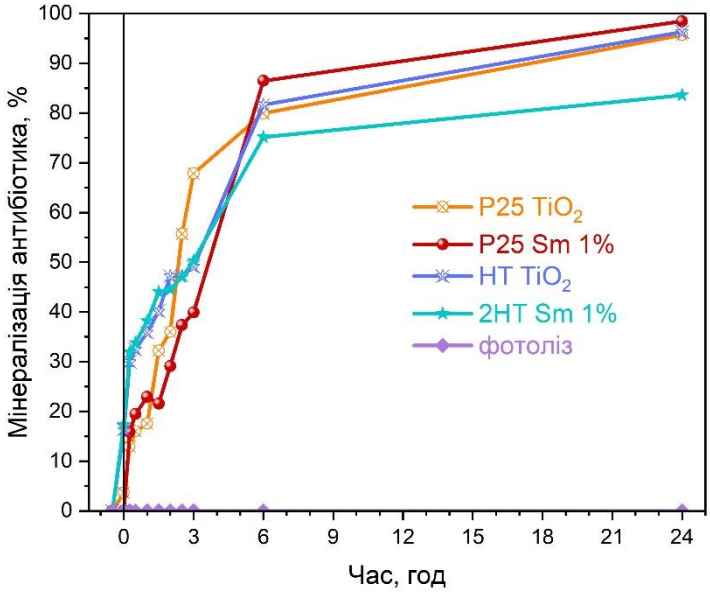


Рис. 4.6 Мінералізація ципрофлоксацину

З рисунку видно, що в проміжку часу від 0 до 2 год зразки серії HT є найбільш ефективними, досягаючи ефективності мінералізації 45-47 % порівняно з 29-36 % серії P25. Це, ймовірно, також пояснюються кращими адсорбційними властивостями серії (близько 17% антибіотика адсорбовано у темряві зразками серії HT, порівняно з 4 % серії P25). Після 2 годин процесу кращу ефективність мінералізації демонструють зразки серії P25; зразок P25 Sm 1% демонструє найвищу ефективність через 6 і 24 години опромінення (86,5 % і 98,4 % проти 80 % і 95,7 % зразка P25 TiO_2 відповідно). У процесі фотолізу мінералізація не відбувається. Це яскраво демонструє переваги фотокаталітичного процесу.

4.3 Токсичність фотопродуктів деградації ципрофлоксацину

Дослідження токсичності продуктів фотокаталітичної деградації ципрофлоксацину проводили з використанням бактеріальної культури *E. coli* як еталонного мікроорганізму. На рисунку 4.7 і в таблиці 4.2 представлені розміри зон інгібування *E. coli*, спричиненими розчинами CIP під час фотокаталітичного процесу на різних фотокаталізаторах. Зона інгібування *E. coli* вихідним розчином CIP із концентрацією 50 мг/дм^3 становить 27 мм, що вказує на те, що розчин CIP проявляє антибактеріальну активність. Зона інгібування *E. coli* розчинами антибіотику після фотокаталітичного процесу різної тривалості відсутня. Єдиним винятком є комерційний зразок фотокаталізатору P25 TiO_2. Після 6 годин проведення фотокаталітичного процесу з'являлось гало інгібування *E. coli* радіусом 12 мм. Однак, після 3 годин та 24 годин процесу токсичної активності зразка не зафіксовано. Це може бути ознакою появи токсичних фотопродуктів через 6 годин фотокаталітичного процесу у випадку використання P25 TiO_2 в якості фотокаталізатора. Цікаво, що після 7 годин інкубації гало інгібування було відсутнє. Поява гало через 24 години інкубації може свідчити про продукування бактеріями токсичних метаболітів, які пізніше і вбивають бактерії.

У випадку фотолізу (рис. 4.7, е) гало інгібування з часом зменшується: 25 мм після 3 годин процесу (74,3 % антибіотика деградовано, мінералізація відсутня), 22 мм після 6 годин (82 % антибіотика деградовано, мінералізація відсутня), 16 мм після 24 годин (98 % антибіотика деградовано, мінералізація відсутня), але не зникає повністю. В процесі фотолізу відбувається деградація ципрофлоксацину, і утворюються токсичні продукти розкладу, які через відсутність мінералізації залишаються у розчині і сприяють залишковій токсичності. Порівнюючи одержані результати із результатами фотокаталітичної деградації і мінералізації ципрофлоксацину обраними фотокаталізаторами (рис. 4.5-4.6), видно, що в обрані проміжки часу (3 год, 6 год, 24 год) ципрофлоксацин видалений з розчину на 100 %, але не досягнуто 100 % мінералізації. Не зважаючи на це, у випадку застосування фотокаталізу вже через 3 год процесу розчин не виявляє токсичності (ступінь

мінералізації в межах 40-70 %). Це наочно демонструє те, що лише фотокаталітичний процес є ефективним в процесах деградації та мінералізації розчину антибіотика. Можна зробити висновок, що фотокаталізатори на основі TiO_2 продемонстрували ефективне видалення антибактеріальної активності антибіотика, що буде корисним у застосуваннях для підготовки питної води та очищення стічних вод.

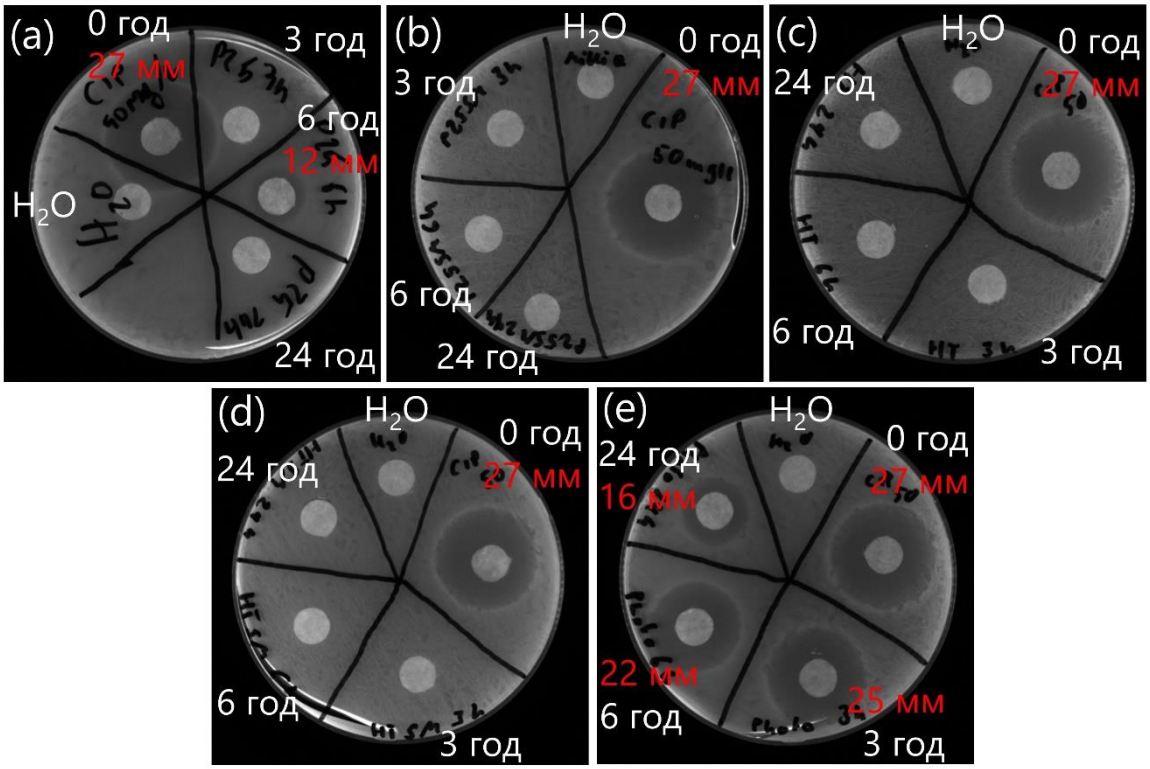


Рис. 4.7 Гало інгібування *E. coli* в результаті різної тривалості фотокаталітичного процесу над (a) P25 TiO_2, (b) P25 Sm 1%, (c) HT TiO_2, (d) HT Sm 1% та (e) фотолітичного процесу

Таблиця 4.2

Значення діаметрів гало інгібування *E. coli* у різні проміжки часу фотолітичного та фотокаталітичного процесів на різних фотокаталізаторах

Зразок	Час, год	Діаметр гало, мм
-	0	27
	3	25
	6	22
	24	16
P25 TiO_2	3	0
	6	12
	24	0
P25 Sm 1%	3	0
	6	0
	24	0
HT TiO_2	3	0
	6	0
	24	0
2HT Sm 1%	3	0
	6	0
	24	0

4.4 Фотокаталітична активність TiO_2-Sm_2O_3 по відношенню до сульфаметоксазолу

Кінетичні дослідження фотокаталітичної деградації сульфаметоксазолу були проведені під штучним сонячним світлом із використанням наступних обраних фотокаталізаторів: P25 TiO_2, P25 Sm 1%, HT TiO_2 та 2HT Sm 1%. Кінетика фотокаталітичної деградації SMX предаставлена на рисунку 4.8.

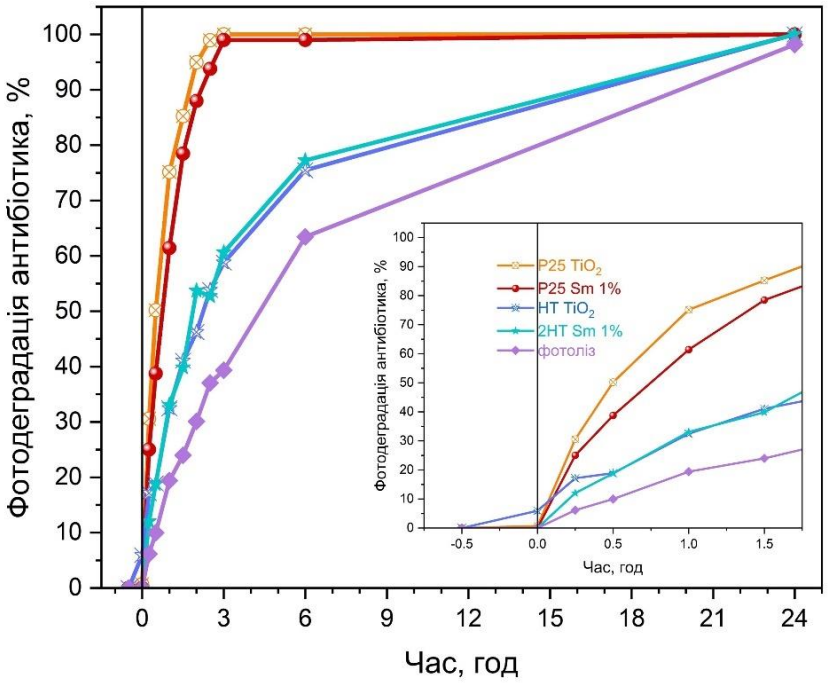


Рис. 4.8 Фотокаталітична деградація сульфаметоксазолу

Фотокаталітична деградація відбувається відносно стрімко тільки зразками серії P25: за 1 год видалено 75 % антибіотика зразком P25 TiO_2 і 61 % зразком P25 Sm 1%. За 3 год видалено 100% антибіотика. Зразки серії HT демонструють низьку ефективність у видаленні сульфаметоксазолу: за 1 год видалено лише 33 % антибіотика, за 3 год – 60 %. Зразки цієї серії повністю видаляють антибіотик лише через 24 год фотокаталітичного процесу. Адсорбція антибіотику зразками не відбувається, окрім зразка HT TiO_2 (6 %). Сульфаметоксазол також розкладається під дією світла: за 24 год фотолізу було видалено 98% антибіотика. Очевидно, що аналогічний результат можна одержати після 3 год фотокаталізу.

Кінетика мінералізації SMX обраними фотокаталізаторами представлена на рисунку 4.9.

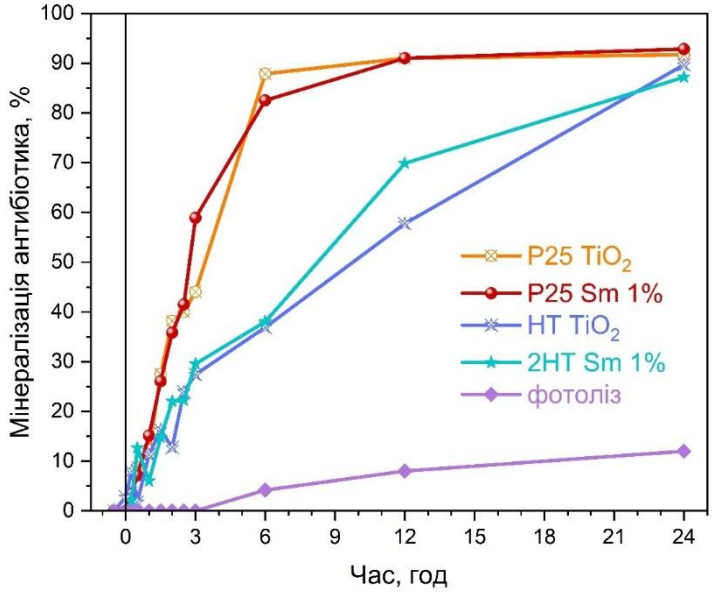


Рис. 4.9 Мінералізація сульфаметоксазолу

З рисунку 4.9 видно, що найефективнішими у мінералізації сульфаметоксазолу є фотокаталізатори серії P25. Хоча через 24 год процесу всі зразки фотокаталізаторів дозволяють досягти 90 % мінералізації антибіотика, зразки серії P25 дозволяють це зробити набагато швидше. Так, через 3 год процесу зразком P25 TiO_2 мінералізовано 88 % сульфаметоксазолу, зразком P25 Sm 1% – 83 %, а зразком HT TiO_2 лише 37 % і зразком HT Sm 1% – 38%. У процесі фотолізу мінералізація відбувається дуже слабко: 12 % після 24 год процесу. Це яскраво демонструє переваги фотокаталітичного процесу.

4.5 Енергії забороненої зони зразків

На рисунках 4.10-4.11 представлені криві відбиття зразків TiO_2, недопованих та допованих оксидами рідкісноземельних металів.

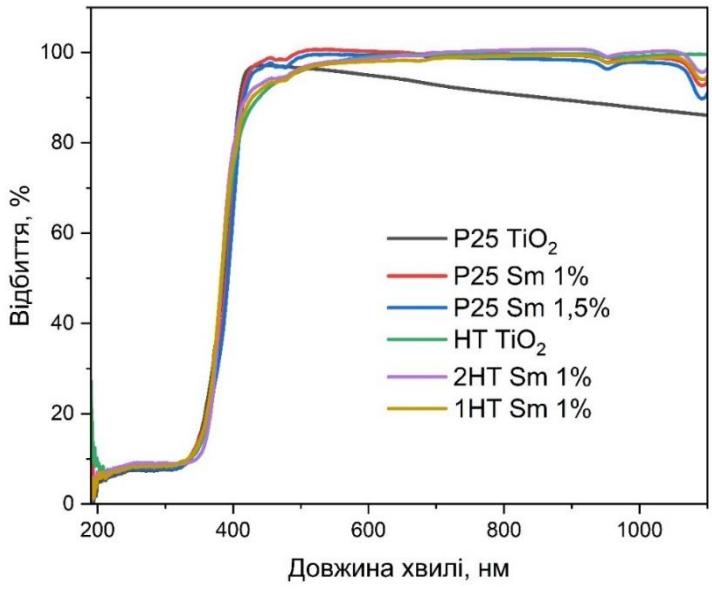


Рис. 4.10 Криві відбиття зразків TiO_2, недопованих та допованих Sm_2O_3

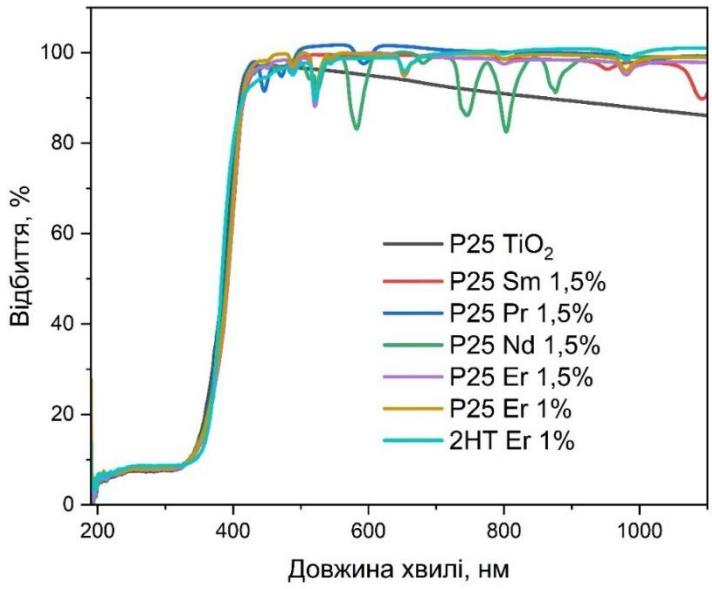


Рис. 4.11 Криві відбиття зразків TiO_2, недопованих та допованих оксидами рідкісноземельних металів

На рисунках 4.12-4.13 показано залежність функції Кубелки–Мунка від *hv* (*E*, еВ) – криві Тауца і відповідні лінії тренда. Точка перетину лінії тренда із горизонтальною віссю показує значення енергії забороненої зони для недопованих та допованих оксидами рідкісноземельних металів зразків TiO_2.

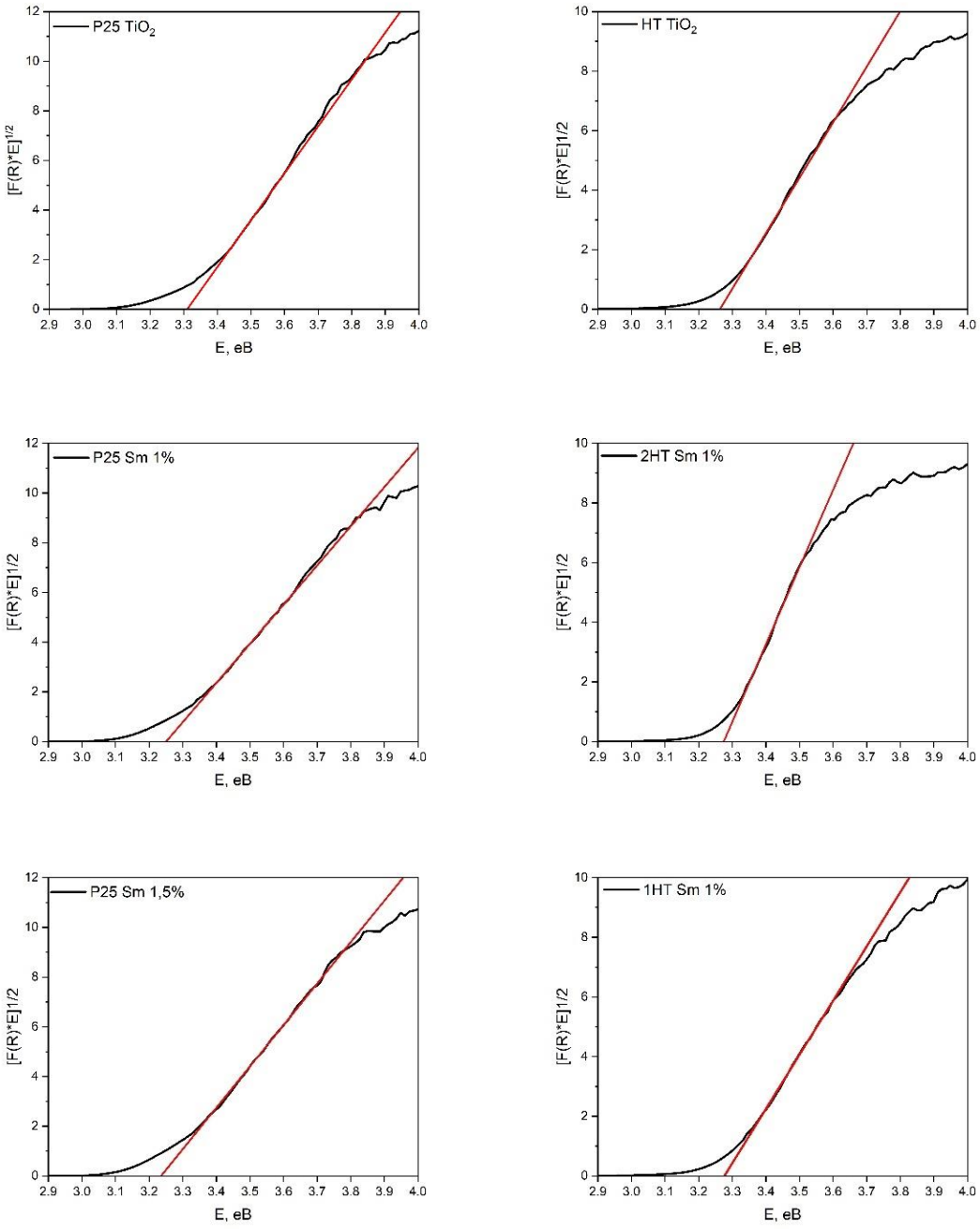


Рис. 4.12 Криві Тауца і відповідні лінії тренда недопованих та допованих зразків TiO_2

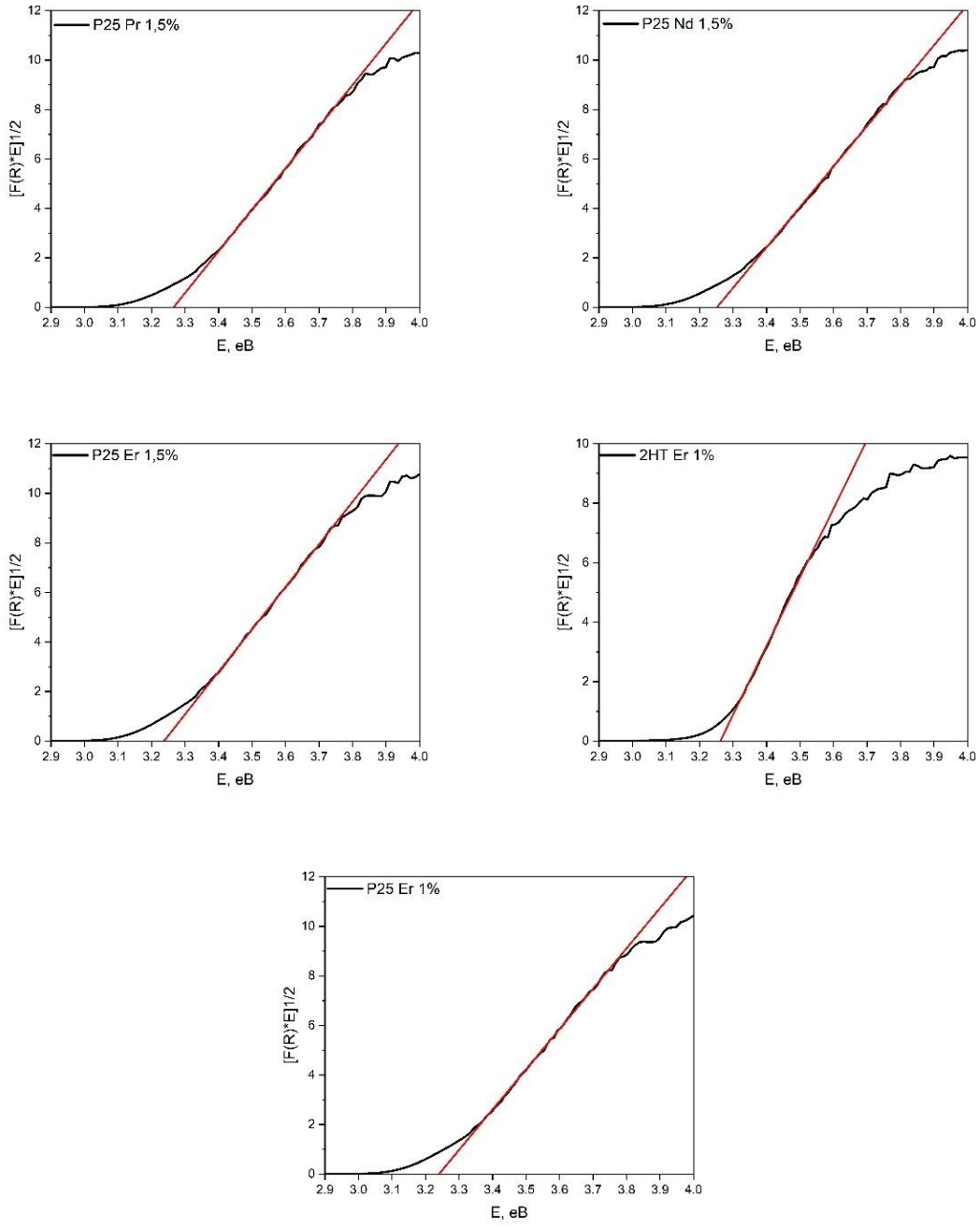


Рис. 4.13 Криві Тауца і відповідні лінії тренда допованих зразків TiO_2

У свою чергу, в таблиці 4.3 наведено одержані значення енергій забороненої зони E_g досліджуваних фотокаталізаторів. З таблиці 4.3 видно, що енергії забороненої зони зразків P25 TiO_2, допованих оксидами рідкісноземельних металів, дещо нижчі порівняно з енергією ЗЗ чистого P25 TiO_2 (3,33 еВ). Також, якщо порівняти зразки з різним вмістом допанту (P25 Sm та P25 Er), видно, що зразки доповані 1,5 % рідкісноземельного металу мають нижчу енергію ЗЗ на 0,01 еВ порівняно зі зразком,

який містить 1 % допанта.

Таблиця 4.3

Значення енергій забороненої зони зразків TiO_2

Зразок	Енергія забороненої зони E_g, еВ
Серія P25	
P25 TiO_2	3,33
P25 Sm 1%	3,25
P25 Er 1%	3,25
P25 Sm 1,5%	3,24
P25 Pr 1,5%	3,27
P25 Nd 1,5%	3,26
P25 Er 1,5%	3,24
Серія HT	
HT TiO_2	3,27
2HT Er 1%	3,27
2HT Sm 1%	3,28
1HT Sm 1%	3,27

Синтезований зразок титану (IV) оксиду HT TiO_2 має меншу енергію ЗЗ (3,27 еВ) порівняно з комерційним зразком P25 TiO_2, але ЗЗ допованих зразків цієї серії не змінюються або дещо вищі. В цілому, значна різниця у значеннях енергій забороненої зони відсутня, що віповідає дослідженням у [114–116].

4.6 Рентгенофлуоресцентний аналіз

У таблиці 4.4 наведено вміст допантів-рідкісноземельних металів, розрахований теоретично та визначений за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу. Як видно, реальні значення вмісту допантів подібні або дуже близькі до теоретично розрахованих. Це свідчить про те, що обрані умови синтезу є коректними та дозволяють отримати матеріал заданого складу.

Таблиця 4.4

Вміст допантів в досліджуваних зразках

Зразок	Допант	Теоретичний вміст допанту, мас.%	Реальний вміст допанту, мас.%
Серія P25			
P25 Sm 0,7%	Sm	0,7	0,7
P25 Sm 1%	Sm	1,0	1,0
P25 Sm 1,5%	Sm	1,5	1,4
P25 Sm 2%	Sm	2,0	2,0
P25 Pr 1,5%	Pr	1,5	1,6
P25 Nd 1,5%	Nd	1,5	1,6
P25 Er 1,5%	Er	1,5	1,3
P25 Er 1%	Er	1,0	0,9
Серія HT			
2HT Er 1%	Er	1,0	1,0
2HT Sm 1%	Sm	1,0	1,0
1HT Sm 1%	Sm	1,0	0,8

4.7 Рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз

На рисунку 4.14 показані дифрактограми зразків чистого та допованого самарію (III) оксидом TiO_2. Їх фазовий склад і середні розміри кристалітів наведені в таблиці 4.5.

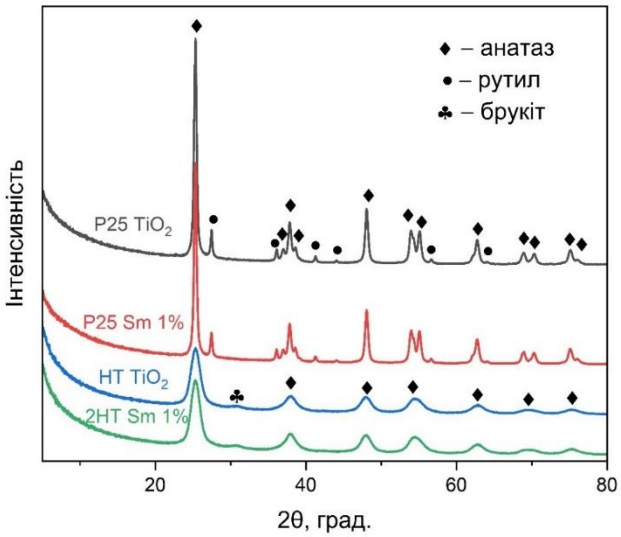


Рис. 4.14 Рентгенівські дифрактограми зразків чистого TiO_2 та TiO_2, допованого Sm_2O_3

Зразки серії Р25 складаються з фаз анатазу (82-90 %) і рутилу, при чому при збільшенні вмісту допанту незначно зростає вміст рутилу (з 10 до 12 %) і його розмір кристалітів (з 19 до 23 нм). Зразки серії НТ складаються з фаз анатазу і брукіту, причому фазовий склад і розмір кристалітів зразка чистого НТ TiO_2 і допованого самарієм зразка 1НТ Sm 1%, синтезованого одностадійним синтезом, є майже ідентичними: вміст анатазу складає 82,2-83 %. Зразок допованого самарієм TiO_2, синтезованого двостадійним методом (2НТ Sm 1%), має дещо вищий вміст анатазу (90,8 %) і нижчий вміст брукіту (9,2 %). Видно, що в допованих самарієм зразках вищий вміст анатазу порівняно з чистим TiO_2, що свідчить про стабілізацію цієї фази рідкісноземельним металом згідно з літературними даними [116].

Якщо порівнювати серії зразків, то вміст анатазу в обох серіях дуже близький за значенням (82-90 %), але розмір кристалітів відрізняється досить сильно. Зразки серії Р25 характеризуються великим розміром кристалітів анатазу (15-18 нм), в той час як розмір кристалітів анатазу зразків серії НТ втричі менший – 5 нм.

Таблиця 4.5

Фазовий склад та середній розмір кристалітів недопованих та допованих Sm_2O_3 зразків TiO_2

Зразок	Фазовий склад, %			Середній розмір кристалітів, нм		
	Анатаз	Рутил	Брукіт	Анатаз	Рутил	Брукіт
Серія Р25						
Р25 TiO_2	82,4	17,6	-	18,2		-
Р25 Sm 1%	90,1	9,9	-	15	20	-
Р25 Sm 1,5%	88,7	11,3	-	17	22	-
Р25 Sm 2%	87,8	12,2	-	17	23	-
Серія НТ						
НТ TiO_2	82,2	1,1	16,8	5	-	4
2НТ Sm 1%	90,8	-	9,2	5	-	7
1НТ Sm 1%	83,0	1,2	15,9	5	-	5

4.8 Морфологія та розмір частинок

На рисунку 4.15 представлені СЕМ-зображення зразків чистого та допованого самарію (III) оксидом TiO_2. З рисунку видно, що зразки серії Р25 мають більш однорідну і пухкішу структуру без агрегатів та агломератів із розмірами частинок 20-40 нм, а зразки серії НТ представлені агрегатами і агломератами різного розміру (4,5-10 мкм). Однак, розмір неагломерованих частинок дуже малий і складає до 8 нм. Допування зразків TiO_2 самарієм не змінює морфологію матеріалів, що відповдає літературним даним [117].

На рисунку 4.16 представлені СЕМ-зображення допованих зразків TiO_2 із результатами енергодисперсійного рентгенівіського мапування з метою детектування самарію.

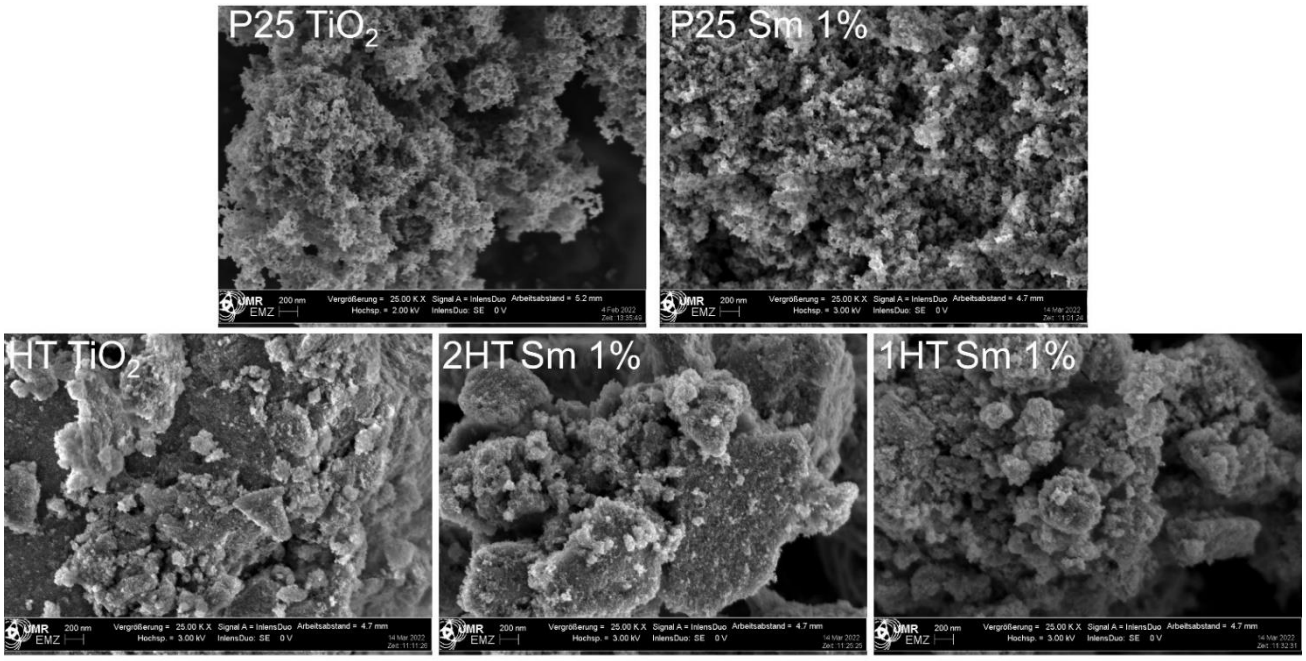


Рис. 4.15 СЕМ-зображення зразків фотокаталізаторів (збільшення ×25000)

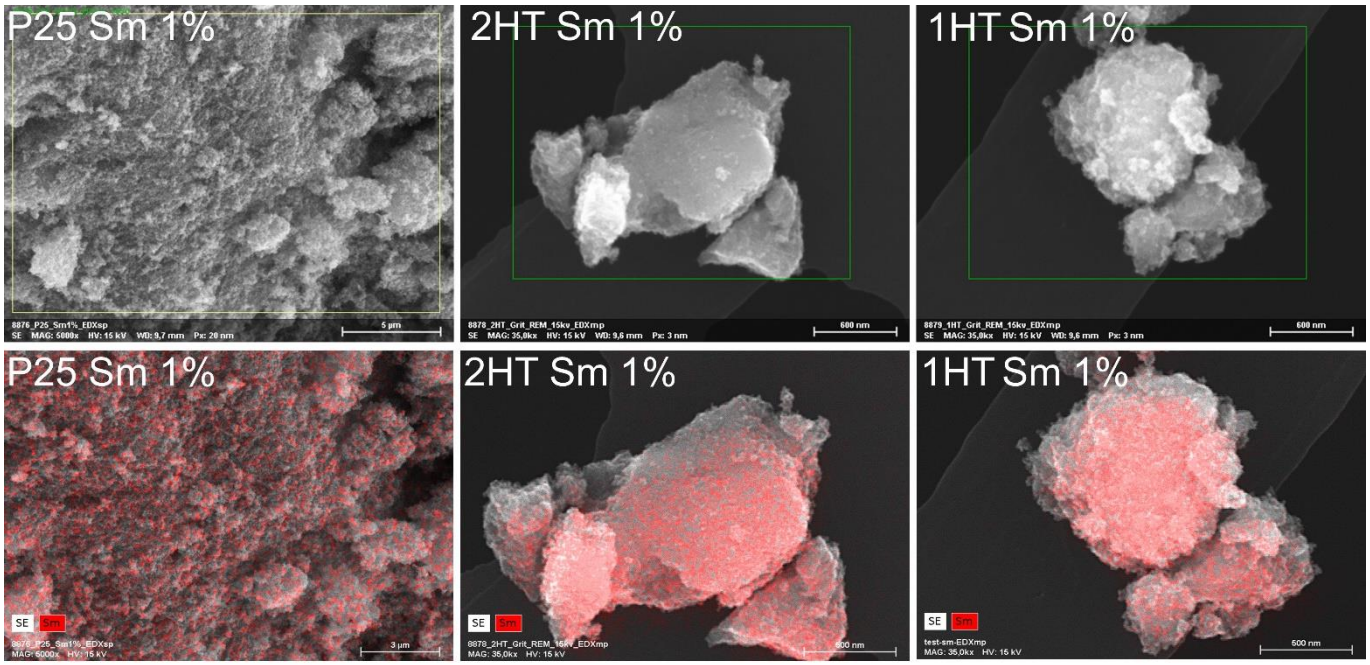


Рис. 4.16 СЕМ-зображення допованих зразків TiO_2 із результатами енергодисперсійного рентгенівіського мапування

Як видно з рисунка 4.16, самарій рівномірно розповсюджений по поверхні в досліджуваних зразках. Відомо, при допуванні титану (IV) оксиду рідкісноземельними металами, допант може займати різне положення в залежності від його іонного радіусу [117]. Рідкісноземельний метал може вбудовуватися у кристалічну ґратку TiO_2, займаючи проміжну ділянку ґратки або заміщуючи Ti^{4+}, або накопичуватися на поверхні TiO_2 у вигляді оксидного шару. Як правило, заміщення Ti^{4+} або розташування іону рідкісноземельного металу у міжвузлі має місце, якщо іонний розмір іонів допанту дорівнює або менше іонного розміру Ti^{4+} у TiO_2. Якщо ж іонний радіус допанта більший, то утворюється оксидний шар допанта на поверхні TiO_2. Оскільки іони самарію мають більший іонний радіус (1,04 Å [118]) порівняно з Ti^{4+} (0,605 Å [88]), то при допуванні ним TiO_2 варто очікувати утворення зв'язків Ti-O-Sm на поверхні і, як наслідок, оксидного шару Sm_2O_3 [117,118], що і можна підтвердити в даній роботі.

На рисунку 4.17-4.18 представлені ПЕМ-зображення зразків допованого самарієм НТ TiO_2.

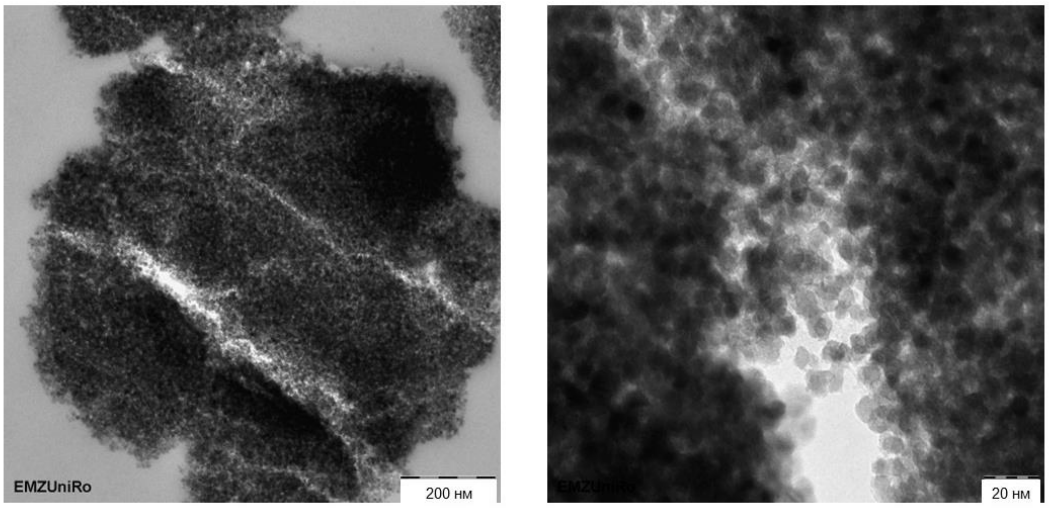


Рис. 4.17 ПЕМ-зображення зразка 2HT Sm 1%

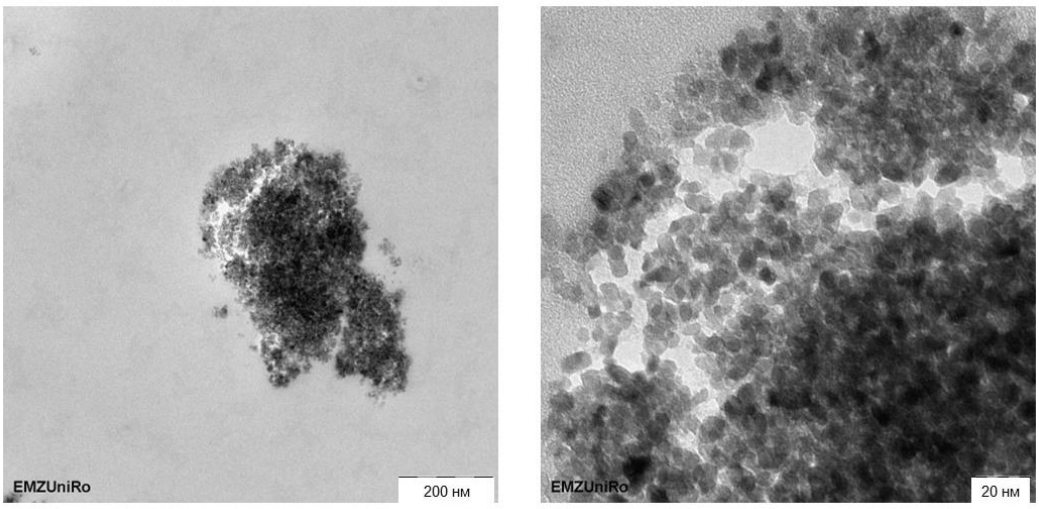


Рис. 4.18 ПЕМ-зображення зразка 1HT Sm 1%

Порівняння ПЕМ-зображень показує, що структура зразків досить компактна, зразки складаються з досить дрібних кристалів з розміром в діапазоні 5-6 нм. Отримані дані про розміри частинок для обох зразків добре узгоджуються з розмірами кристалітів, розрахованими за формулою Шерера.

4.9 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

РФЕС було використано для дослідження хімічного складу поверхні допованих самарієм зразків TiO_2. Результати показані на рисунках 4.19-4.21. Як видно, сигнали Ti 2p, O 1s, C 1s та Sm 4d присутні у випадку кожного фотокаталізатора, тоді як Sm 3d найкраще спостерігається у зразку P25 Sm 1%, гірше у зразку 2HT Sm 1% і є зовсім відсутнім у випадку зразка 1HT Sm 1%. Тим не менш, результати свідчать про успішне допування TiO_2 самарію (III) оксидом.

На рисунку 4.19 спектр TiO_2 показує два основних піки Ti 2p при 464,2 еВ і 458,6 еВ, які асоціюються з Ti $2p_{3/2}$ і Ti $2p_{1/2}$, відповідно, що свідчить про існування Ti^{4+} [119]. Пік при 529,8 еВ належить кисню кристалічної ґратки (O^{2-}) [119], пік при 530,9 еВ відповідає кисню у Ti–O зв'язку [120], а пік близько 531,9 еВ – поверхневому гідроксильному кисню [120]. Основні піки C1s при 284,8 еВ, 286,3 еВ та 288,7 еВ слід віднести до C–C, –C–OH та –OC=O, відповідно [121], які зумовлені використанням органічних речовин у синтезі матеріалів, а також самим приладом РФЕС. Аналогічна картина спостерігається і для двох інших зразків: 2HT Sm 1% і 1HT Sm 1%, представлених на рисунках 4.20 і 4.21.

На рисунку 4.19 видно, що піки Sm 3d яскраво виражені у зразку P25 Sm 1%: піки при 1083,4 еВ (Sm $3d_{5/2}$) і 1110,6 еВ (Sm $3d_{3/2}$) відповідають Sm^{3+} і Sm^{2+}, відповідно. Як відомо, порожня орбіта Sm^{3+} може захоплювати фотогенеровані електрони і перетворюватися на Sm^{2+} [121], але Sm^{2+} нестабільний, і електрони дуже легко захоплюються O_2 на поверхні каталізатора. Цей процес перешкоджає рекомбінації фотогенерованих пар «електрон-дірка», що покращує фотокаталітичні характеристики. У зразку також наявний пік при 131,5 еВ, що відповідає Sm^{3+} і енергії зв'язку Sm 4d в Sm_2O_3 [120]. У зразку 2HT Sm 1% (рис. 4.20) пік при 1083,3 еВ незначний (Sm^{3+}), але наявний чіткий пік при 1108,2 еВ (Sm^{2+}) і при 132,0 еВ (Sm^{3+}). У випадку зразка 1HT Sm 1% (рис. 4.21) наявний лише пік Sm 4d при 132,0 еВ (Sm^{3+}), а пік Sm 3d відсутній (відповідний Sm^{2+}), що може призводити до рекомбінації фотогенерованих зарядів і, як наслідок, пояснювати гіршу фотокаталітичну активність, порівняно зі зразками P25 Sm 1% і 2HT Sm 1%. Результати РФЕС

демонструють, що Sm_2O_3 розповсюджений по поверхні TiO_2, що добре узгоджується з результатами енергодисперсійного рентгенівіського мапування.

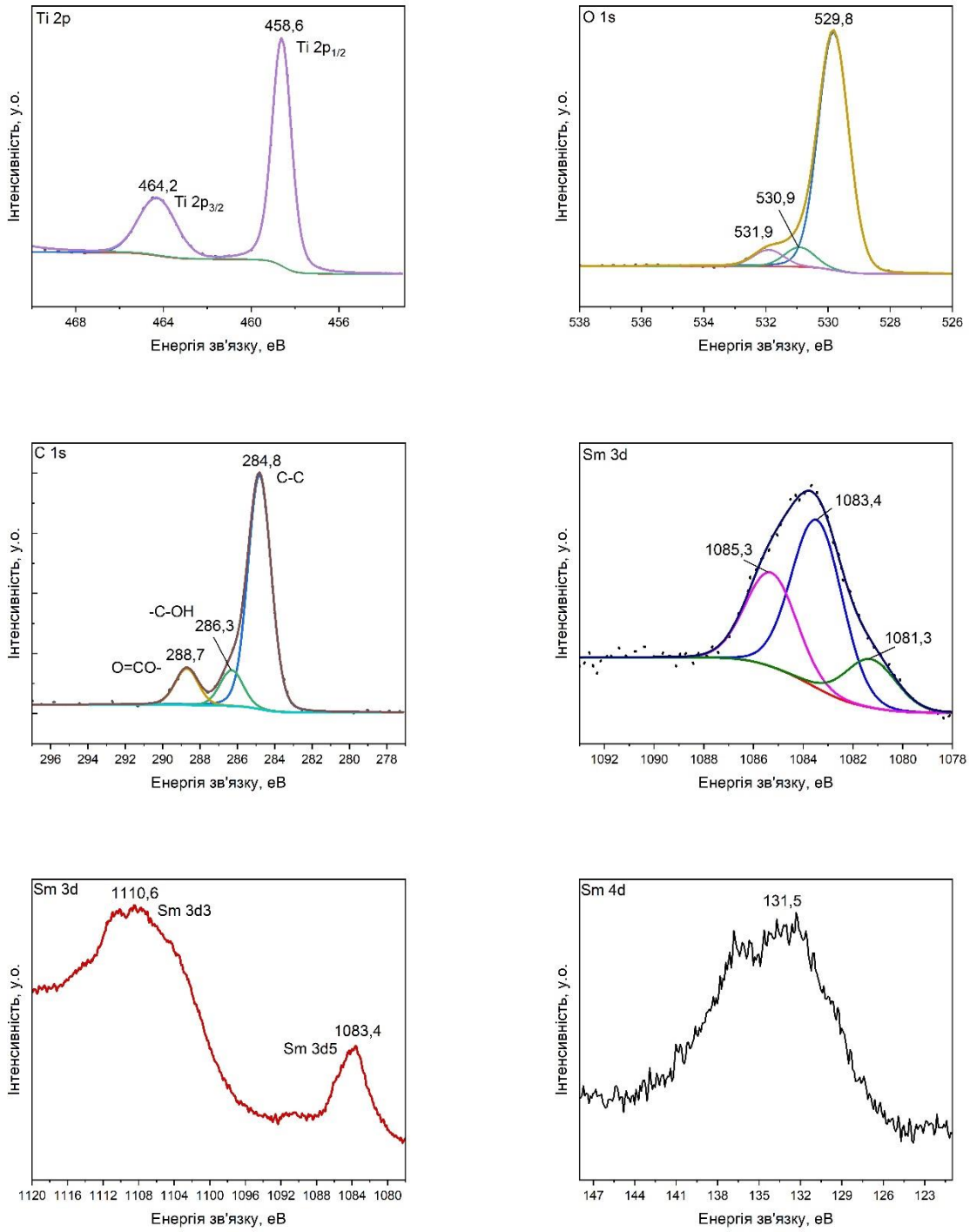


Рис. 4.19 Спектри РФЕС зразка P25 Sm 1%

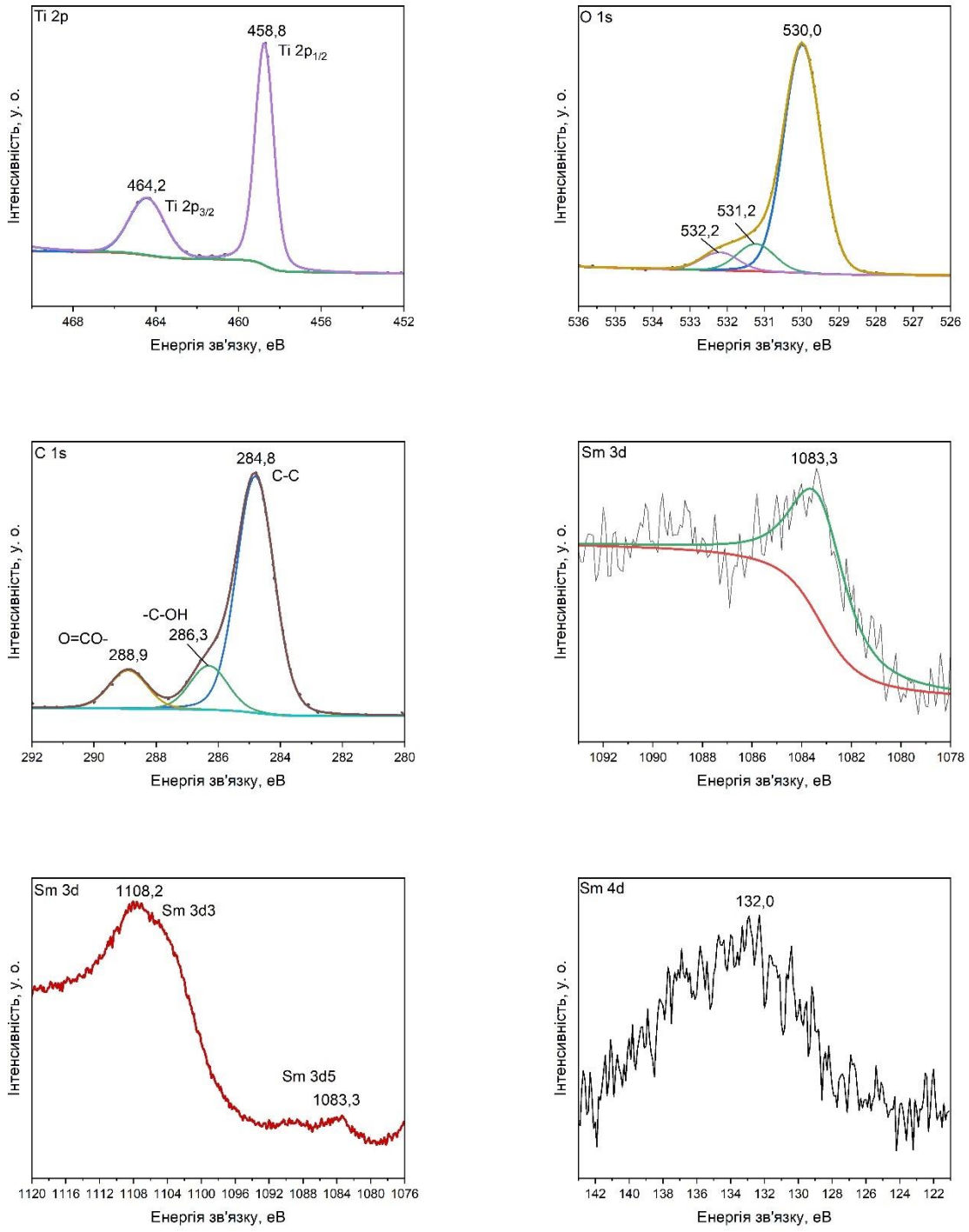


Рис. 4.20 Спектри РФЕС зразка 2НТ Sm 1%

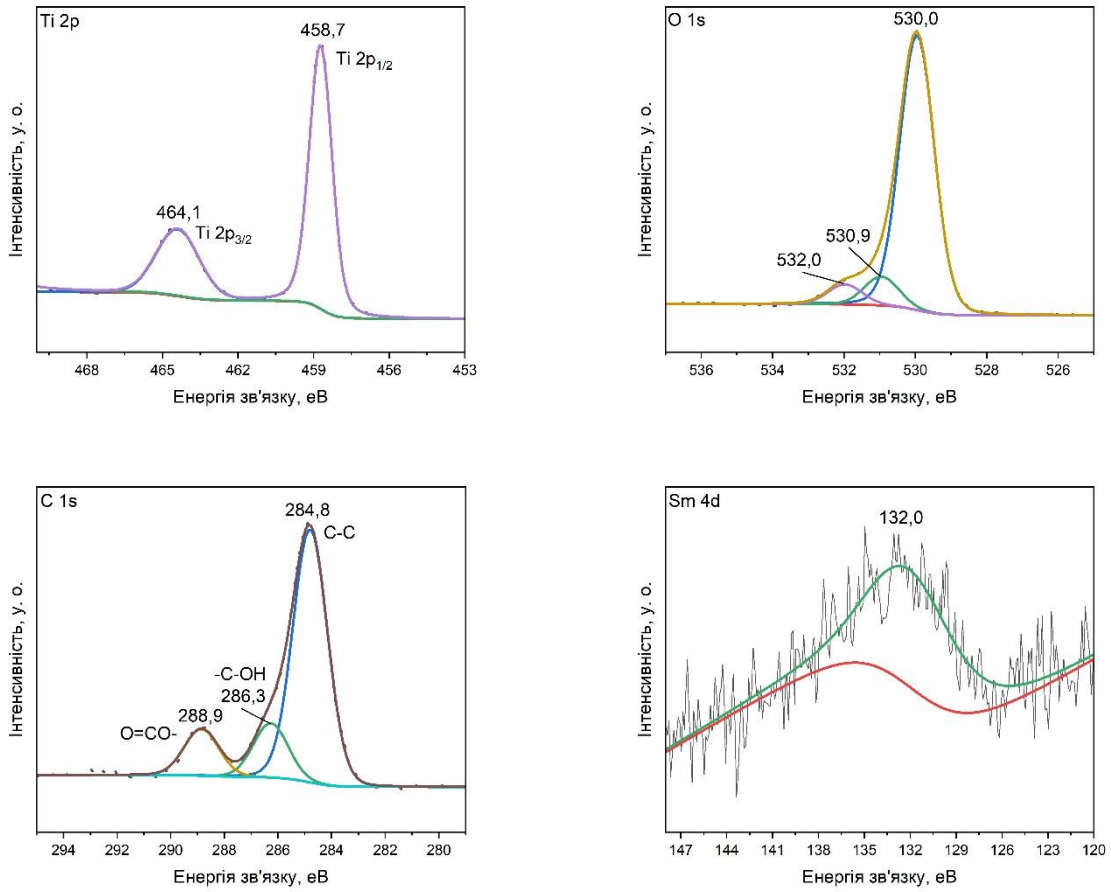


Рис. 4.21 Спектри РФЕС зразка 1HT Sm 1%

4.10 Структурно-адсорбційні характеристики

На рисунках 4.22-4.23 показані ізотерми адсорбції-десорбції азоту недопованих та допованих самарію (III) оксидом зразків TiO_2; їх структурні та пористі властивості наведені в таблиці 4.6. Відповідно до класифікації IUPAC [112], усі представлені ізотерми належать до типу IVa. Такий тип ізотерми є ознакою мезопористого адсорбенту. Однак, у випадку зразків серії P25 (рис. 4.22) кінцеве плато насичення ізотерми редуковане до точки перегину. Усі ізотерми мають петлі гістерезису, які є ознакою капілярної конденсації в порах. Очевидно, що ізотерми зразків з серій P25 (рис. 4.22) та HT (рис. 4.23) мають різну форму петель гістерезису. Це свідчить про те, що зразки з цих серій мають різну пористість та різні механізми адсорбції.

Зразки серії P25 демонструють петлю гістерезису типу H1, що вказує на вузький діапазон однорідних мезопор. Ця одночасно крута і вузька петля є ознакою

затримки конденсації на адсорбційній гілці. Зразки серії НТ мають тип петлі гістерезису H2(b), притаманний структурам, в яких велику роль відіграють мережеві ефекти (наприклад, пляшкоподібні пори, заблоковані на одному кінці) [109,112].

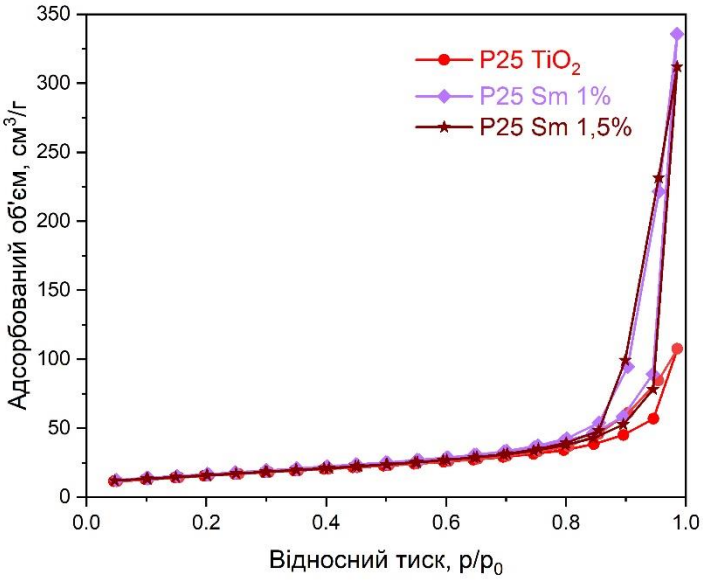


Рис. 4.22 Ізотерми адсорбції-десорбції азоту зразків серії P25

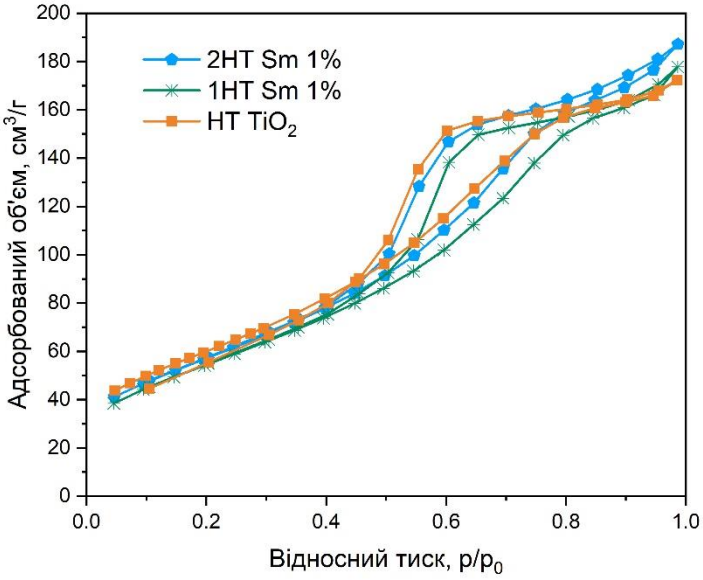


Рис. 4.23 Ізотерми адсорбції-десорбції азоту зразків серії НТ

Як видно з таблиці 4.6, при допуванні P25 TiO_2 самарію (III) оксидом його питома поверхня дещо збільшується, тоді як загальний об’єм пор збільшується вдвічі, а середній радіус пор – майже втричі. Навпаки, коли зразок HT TiO_2 допований Sm_2O_3, його питома поверхня дещо зменшується, тоді як загальний об’єм пор залишається майже незмінним, а середній радіус пор збільшується лише незначно. Отже, ефект допування більше проявляється у випадку зразків серії P25 і майже немає впливу у випадку серії HT. Крім того, при варіюванні вмісту Sm (1,0–1,5%) ця зміна майже не впливає на структурні та пористі властивості матеріалів.

Порівнюючи структурні і пористі властивості двох серій зразків, видно що питома площа зразків серії HT майже в 3,5 рази перевищує це значення зразків серії P25 і сягає 220 $м^2/г$ у випадку зразка HT TiO_2. При цьому, загальний об‘єм пор та середній радіус пор допованих зразків серії P25 значно перевищує відповідні значення зразків серії HT (майже в 2 рази і в 6 разів, відповідно).

Таблиця 4.6

Структурні та пористі властивості недопованих та допованих Sm_2O_3 зразків TiO_2

Зразок	**Питома площа поверхні, $м^2/г$**	**Загальний об‘єм пор, $см^3/г$**	**Середній радіус пор, нм**
Серія P25			
P25 TiO_2	56	0,17	5,9
P25 Sm 1%	61	0,52	17,0
P25 Sm 1,5%	57	0,48	17,0
Серія HT			
HT TiO_2	220	0,27	2,4
2HT Sm 1%	211	0,29	2,8
1HT Sm 1%	202	0,28	2,8

4.11 Термогравіметричний аналіз

Термогравіметричний аналіз проводили для зразків фотокаталізаторів P25 TiO_2, P25 Sm 1%, HT TiO_2 і 2HT Sm 1% з метою визначення їх стабільності перед кальцинацією і наступним їх застосуванням в процесі відновлення CO_2. Криві зміни маси зразків фотокаталізаторів, одержані в результаті аналізу, представлені на рисунку 4.24.

З рисунку видно, що кінцеві маси зразків (за температури 600 ℃) становлять P25 TiO_2 – 97,89 %, P25 Sm 1% – 98,39 %, HT TiO_2 – 93,66 % і 2HT Sm 1% – 94,44 %. За температури 400 ℃ (температура кальцинації) маси зразків становлять P25 TiO_2 – 98,50 %, P25 Sm 1% – 98,62 %, HT TiO_2 – 94,29 % і 2HT Sm 1% – 94,86 %.

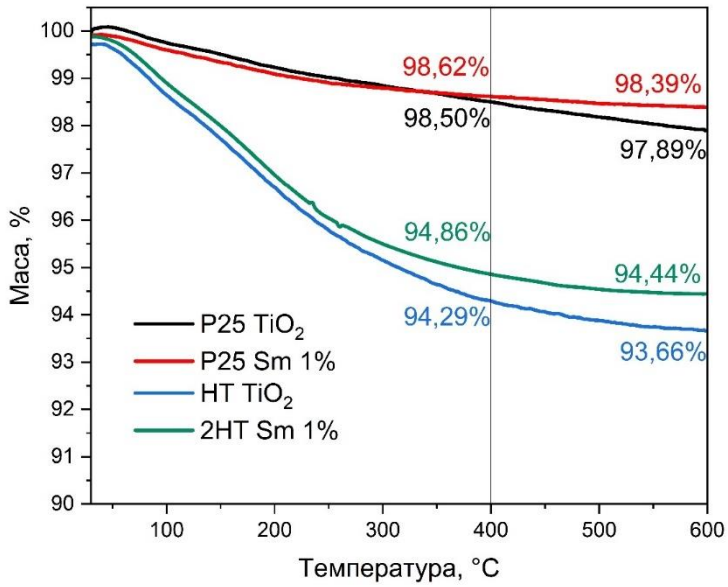


Рис. 4.24 Результати термогравіметричного аналізу зразків

Більша втрата маси зразками серії HT у порівнянні із зразками серії P25 пояснюється умовами синтезу: зразки серії HT було синтезовано із використанням органічного прекурсору титану (IV) оксиду та органічного розчинника, залишки яких не було повністю видалено під час висушування одержаних матеріалів. Але під час нагрівання за високих температур залишки органічних речовин було видалено, як і воду та кисень, адсорбовані на поверхні. У випадку зразків серії P25, втрата маси

зразками пояснюється десорбцією адсорбованих води та кисню. Усі зразки можна вважати стабільними за температури 400 °C, оскільки подальша втрата маси не перевищує 1,5 %.

Висновки до розділу 4

1. Комерційний P25 TiO_2 та синтезований титану (IV) оксид були доповані оксидами рідкісноземельних металів (Sm, Er, Pr, Nd) в ході гідротермального методу. Найбільш фотокаталітично активними зразками виявились зразки TiO_2, що містять 1 мас.% Sm. Найбільш активним у фотокаталітичній деградації ципрофлоксацину в штучному сонячному світлі виявився зразок 2HT Sm 1%, у мінералізації ципрофлоксацину – зразок P25 Sm 1%. Обидва продемонстрували кращі результати за комерційний зразок P25 TiO_2. Продукти фотокаталітичного процесу із застосуванням зразків TiO_2, допованих самарію (III) оксидом, не продемонстрували токсичність щодо бактерій *E. coli* на відміну від комерційного зразка P25 TiO_2.

2. Методом спектроскопії дифузного відбиття в ультрафіолетовому і видимому світлі було встановлено, що енергія забороненої зони допованих оксидами рідкісноземельних металів зразків P25 TiO_2 менша на 0,06-0,09 еВ за енергію забороненої зони чистого зразка P25 TiO_2 (3,33 еВ). При цьому зразок синтезованого гідротермальним методом TiO_2 та доповані зразки на його основі мають меншу енергію забороненої зони (3,27 еВ), яка не змінюється при допуванні.

3. Ренгенофазовий і рентгеноструктурний аналіз зразків чистого TiO_2 і TiO_2, допованого Sm_2O_3, показав, що одержані матеріали є нанокристалічними. Фазовий склад зразків на основі P25 TiO_2 представлений сумішшю анатазу і рутилу з великим розміром кристалітів (15-23 нм), зразки на основі HT TiO_2 складаються з суміші анатазу і брукіту з малим розміром кристалітів (4-7 нм).

4. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено, що зразки на основі P25 TiO_2 мають однорідну і пухку структуру, в той час як зразки на основі HT TiO_2 представлені агрегатами і агломератами різного розміру. СЕМ-фотографії свідчать про те, що допування рідкісноземельними металами не змінює морфологію

TiO_2, і на поверхні TiO_2 дійсно утворюється шар Sm_2O_3. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії підтверджено наявність шару Sm_2O_3 на поверхні титану (IV) оксиду.

5. Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту досліджено структурно-адсорбційні характеристики зразків і встановлено, що всі досліджені зразки є мезопористими адсорбентами. Зразки на основі НТ TiO_2 мають більшу питому площу поверхні (202-220 $м^2/г$), ніж зразки на основі Р25 TiO_2 (57-61 $м^2/г$) і, як наслідок, кращі адсорбційні властивості.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведно в таких публікаціях:

Статті:

1. **Kutuzova. A.**, Dontsova T., Davydova M. Elimination of antibiotics by photocatalytic methods. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*, 2021. Vol. 29. № 1 (2021). P. 59-65. doi:10.20535/2218-930012021235229. Фахове видання, Україна. ISSN 2218-9300. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, аналітичний огляд за темою дослідження, написання статті*.

Матеріали конференцій:

2. Karashchuk O., **Kutuzova A.**, Dontsova T. Photocatalytic Activity of P25-TiO_2 Modified with Yttrium Oxide Towards Ciprofloxacin. *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2021. P. 1-4. doi:10.1109/NAP51885.2021.9568624. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, аналітичний огляд за темою дослідження, написання статті.*

Тези доповідей на конференціях:

3. **Кутузова А.С.**, Донцова Т.А. (2019). Дослідження поверхневої структури нанокомпозитів на основі TiO_2. *Збірник тез доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів» ТРМ-2019.* Львів, С. 90. *Особистий внесок здобувача – проведення*

експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.

4. **Kutuzova A.S.** (2019). Sorption and photocatalytic TiO_2 properties. *Book of Abstracts of the International Scientific and Technical Conference of Young Scientists "Innovation Materials and Technologies"*. Мінськ, С. 165-166. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

РОЗДІЛ 5
ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ TiO_2-ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ, ДОПОВАНИХ ОКСИДАМИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ТА/АБО SnO_2 ДО ЦИПРОФЛОКСАЦИНУ

5.1 Синтезовані зразки

Згідно методик, описаних в пунктах 2.2.2, було синтезовано серію зразків TiO_2, допованих стануму (IV) оксидом. Вся інформація, що стосується особливостей синтезу одержаних зразків, наведена в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Синтезовані зразки допованого стануму (IV) оксидом TiO_2

Зразок	Назва	Особливості синтезу
1	P25 Sn(II)	Гідротермальний метод. $SnCl_2 \times 2H_2O$, 150 ℃
2	P25 Sn(IV)	Гідротермальний метод. $SnCl_4 \times 5H_2O$, 150 ℃
3	P25 SnIPP	Гідротермальний метод. $Sn(OC_3H_7)_4 \times C_3H_7OH$, 150 ℃

Згідно методик, описаних в пунктах 2.2.2 і 2.2.3, було синтезовано серію зразків TiO_2, допованих стануму (IV) оксидом та зразків TiO_2, допованих стануму (IV) оксидом і самарію (III) оксидом. Вся інформація, що стосується особливостей синтезу одержаних зразків, наведена в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Синтезовані зразки допованого стануму (IV) оксидом та стануму (IV) оксидом і самарію (III) оксидом TiO_2

Зразок	Назва	Особливості синтезу
1	P25 Sn	Гідротермальний метод. P25 TiO_2, $SnCl_2 \times 2H_2O$, 110 ℃
2	2HT Sn	Гідротермальний метод. HT TiO_2, $SnCl_2 \times 2H_2O$, 110 ℃
3	3 P25 Sn Sm	Гідротермальний метод. P25 Sn, $Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$, 110 ℃
4	3 HT Sn Sm	Гідротермальний метод. 2HT Sn, $Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$, 110 ℃

5.2 Фотокаталітична активність TiO_2, допованого SnO_2 з різних прекурсорів

З метою дослідження впливу прекурсору стануму на фотокаталітичну активність титану (IV) оксиду були проведені фотокаталітичні експерименти із трьома фотокаталізаторами: P25 Sn(II), P25 Sn(IV) і P25 SnIPP. На рисунку 5.1 наведено фотокаталітичну деградацію ципрофлоксацину протягом двох годин в установці індивідуальної конструкції (LED джерело УФ-світла).

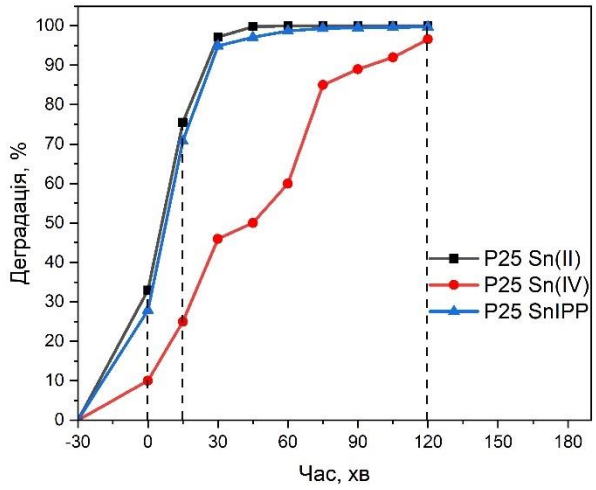


Рис. 5.1 Фотокаталітична деградація ципрофлоксацину фотокаталізаторами P25 TiO_2, допованими стануму (IV) оксидом (C_{CIP} = 10 мг/дм^3; C_{cat} = 1 г/дм^3)

Як видно, найефективнішим фотокаталізатором є P25 Sn(II), який деградує 98,5 % ципрофлоксацину за 60 хв і 100 % антибіотика – за 105 хв. Йому дещо поступається фотокаталізатор P25 SnIPP, який максимально за заданий час видаляє 99,7 % полютанта. Фотокаталітичний процес при використанні обох матеріалів відбувається досить стрімко – так, за 15 хв процесу видалено 70 % ципрофлоксацину. Фотокаталізатор P25 Sn(IV) виявився найменш активним у даному процесі, досягаючи 96,5 % деградації CIP після двох годин реакції. Видно, що фотокаталізатори P25 Sn(II) і P25 SnIPP мають кращі адсорбційні властивості – ~30 % антибіотика адсорбується за 30 хв процесу у темряві. Зважаючи на одержані результати, подальші експерименти доцільно проводити із використанням фотокаталізатору P25 Sn(II), одержаного із використанням прекурсору $SnCl_2 \times 2H_2O$.

5.3 Фотокаталітична активність TiO_2, допованого Sm_2O_3 та/або SnO_2

Для продовження дослідження впливу допантів на фотокаталітичну активність титану (IV) оксиду було доповано зразки P25 TiO_2 і HT TiO_2 стануму (IV) оксидом, а також одночасно стануму (IV) оксидом і самарію (III) оксидом з метою дослідження активності таких ко-допованих матеріалів. Визначення фотокаталітичної активності досліджуваних матеріалів визначали за ефективністю мінералізації ципрофлоксацину впродовж 3 годин фотокаталітичого процесу у видимому або УФ-видимому світлі із застосуванням обраних фотокаталізаторів: чистого титану (IV) оксиду, TiO_2, допованого SnO_2 або Sm_2O_3, та TiO_2, допованого SnO_2 і Sm_2O_3 (рис. 5.2).

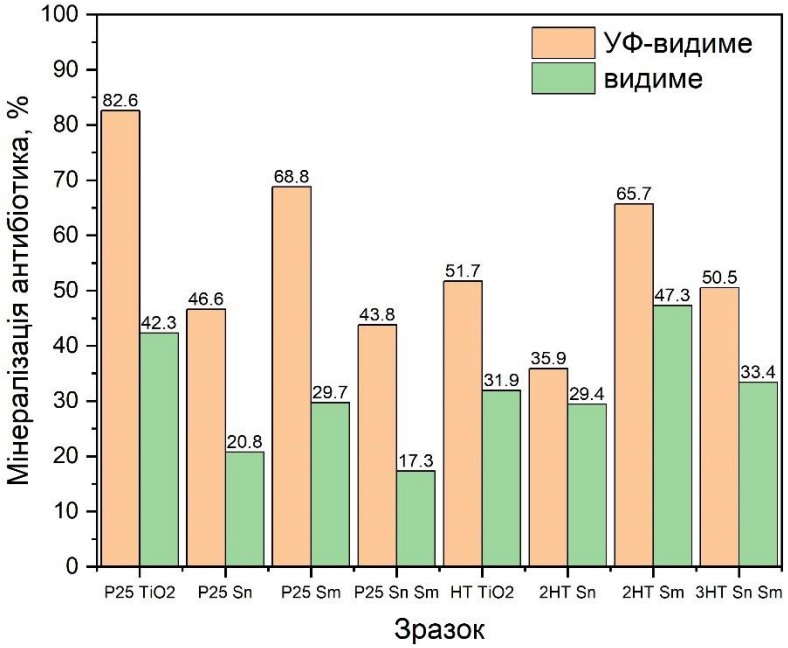


Рис. 5.2 Ефективність мінералізації ципрофлоксацину обраними фотокаталізаторами

Як видно з рисунку 5.2, допування комерційного фотокаталізатору P25 TiO_2 стануму (IV) оксидом або самарію (IV) оксидом, а також обома допантами одночасно знижує ефективність вихідного матеріалу щодо мінералізації ципрофлоксацину у штучному сонячному світлі та у видимому світлі. Допування синтезованого титану (IV) оксиду стануму (IV) оксидом не змінює ефективність каталізатору, а допування самарію (IV) оксидом покращує ефективність приблизно на 15 %. Ефективність фотокаталізатора на основі синтезованого титану (IV) оксиду, допованого одночасно SnO_2 та Sm_2O_3, не змінюється в УФ-видимому світлі і є дещо вищою у видимому світлі, найбільш вірогідно, через позитивний ефект допування самарію (III) оксидом. Допування титану (IV) оксиду стануму (IV) оксидом не покращує ефективність мінералізації антибіотика ципрофлоксацину.

5.4 Рентгенофлуоресцентний аналіз

У таблиці 5.3 наведено вміст допантів, розрахований теоретично та визначений за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу.

Таблиця 5.3

Вміст допантів в зразках

Зразок	Допант	Теоретичний вміст допанту, мас.%	Реальний вміст допанту, мас.%
Серія P25			
P25 Sn	Sn	10,0	17,7
P25 Sn Sm	Sn	10,0	21,1
	Sm	1,0	0,8
Серія HT			
2HT Sn	Sn	10,0	16,1
3HT Sn Sm	Sn	10,0	13,0
	Sm	1,0	0,9

Як видно, реальні значення вмісту самарію подібні або дуже близькі до теоретично розрахованих. Однак, вміст стануму в зразках серії P25 майже вдвічі перевищує теоретично розрахований вміст. Це свідчить про те, що обрані умови синтезу є коректними у випадку допування самарієм і частково коректні у випадку допування станумом. Зменшення вмісту стануму у зразку 3HT Sn Sm (13,0 %) порівняно зі зразком 2HT Sn, можливо, відбувається через заміщення стануму самарієм.

5.5 Рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз

На рисунку 5.3 показані дифрактограми зразків чистого титану (IV) оксиду і допованого SnO_2 та SnO_2-Sm_2O_3 титану (IV) оксиду. Їх фазовий склад і середні розміри кристалітів наведені в таблиці 5.4.

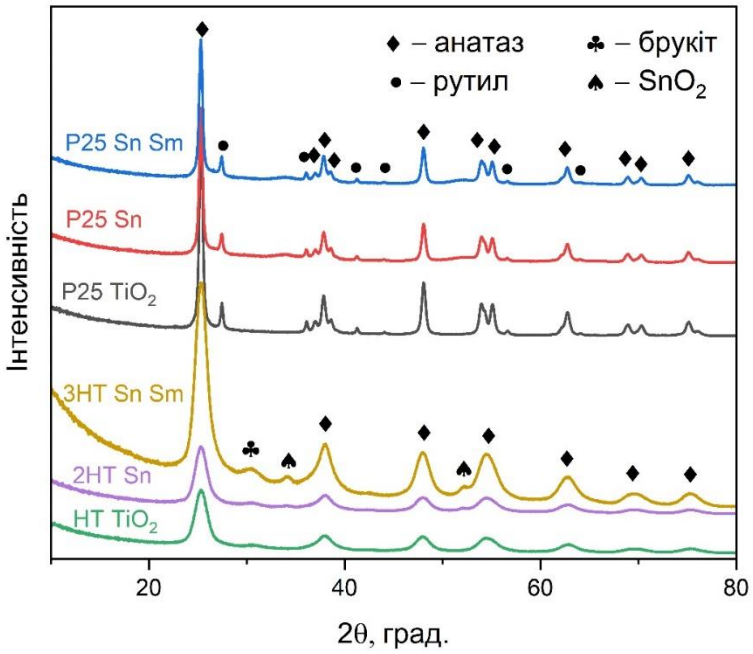


Рис. 5.3 Рентгенівські дифрактограми зразків чистого титану (IV) оксиду і титану (IV) оксиду, допованого SnO_2 та SnO_2-Sm_2O_3

Зразки серії P25 складаються з фаз анатазу (~80 %) і рутилу, при чому при допуванні станумом вміст анатазу майже не змінюється, а вміст рутилу зменшується з 17,6 % до ~10 %. Вміст стануму дещо вищий у зразку P25 Sn Sm (10,0 %) порівняно зі зразком P25 Sn (7,3 %) – теоретичний вміст стануму складає 10 %. Розмір кристалітів анатазу при допуванні змінюється незначно, а розмір кристалітів рутилу зростає до 27 нм. Розмір кристалітів стануму становить лише 2 нм. Розмір кристалітів не змінюється при допуванні зразків самарієм. Також, чутливість рентгеноструктурного аналізу не дозволила виявити наявність самарію в зразках через його дуже низький вміст.

Зразки серії НТ складаються з фаз анатазу (66-82 %) і брукіту (16-31 %), при чому при допуванні станумом вміст анатазу зменшується з 82,2 % до 66,6% (2НТ Sn) та до 74,9 % при допуванні станумом і самарієм (3НТ Sn Sm), а вміст брукіту зростає з 16,8 % до 31,1% (2НТ Sn) та до 21,3 % (3НТ Sn Sm), відповідно. Вміст стануму складає ~ 2,5 % в обох допованих зразках, а самарій виявлено не було. Розмір кристалітів анатазу та брукіту при допуванні не змінюється і становить 5 нм і 3-4 нм, відповідно. Розмір кристалітів стануму становить 5-6 нм.

Таблиця 5.4

Зразок	**Фазовий склад, %**				**Середній розмір кристалітів, нм**			
	Анат.	Рут.	Брук.	SnO_2	Анат.	Рут.	Брук.	SnO_2
P25 TiO_2	82,4	17,6	-	-	18,2		-	-
P25 Sn	82,7	9,9	-	7,3	17	27	-	2
P25 Sn Sm	80,3	9,7	-	10,0	17	27	-	2
НТ TiO_2	82,2	1,1	16,8	-	5	-	4	-
2НТ Sn	66,6	-	31,1	2,3	5	-	3	5
3НТ Sn Sm	74,9	1,3	21,3	2,5	5	-	4	6

При порівнянні серій зразків видно, що розмір кристалітів у випадку серії Р25 великий (17-27 нм, але розмір кристалівтів стануму найменший – 2 нм), в той час як розмір кристалітів всіх трьох фаз зразків серії НТ дуже малий і однорідний (3-6 нм).

Відповідно до результатів, методика синтезу дозволила одержати заданий вміст SnO_2 (10 мас.%) в зразках серії Р25, але не в зразках серії НТ (2,5 мас.%).

Висновки до розділу 5

1. Зразки TiO_2, доповані стануму (IV) оксидом або стануму (IV) оксидом і самарію (III) оксидом, були одержані гідротермальним методом синтезу. Фотокаталізатор TiO_2-SnO_2, одержаний із використанням прекурсору $SnCl_2 \times 2H_2O$, у порівнянні з фотокаталізаторами TiO_2-SnO_2, одержаними з прекурсорів $SnCl_4 \times 2H_2O$

та $Sn(OC_3H_7)_4 \times C_3H_7OH$ під час синтезу, має найвищу ефективність у фотокаталітичній деградації антибіотика ципрофлоксацину.

2. Допування комерційного зразка фотокаталізатора P25 TiO_2 стануму (IV) оксидом або самарію (IV) оксидом або обома оксидами одночасно не приводить до зростання ефективності мінералізації антибіотика ципрофлоксацину. Навпаки, допування синтезованого титану (IV) оксиду самарію (IV) оксидом або стануму (IV) оксидом та самарію (IV) оксидом одночасно приводить до зростання ефективності мінералізації ципрофлоксацину, особливо у видимому діапазоні світла.

3. Ренгенофазовий і рентгеноструктурний аналіз зразків чистого і допованого TiO_2 показав, що всі одержані матеріали є нанокристалічними. Фазовий склад допованих зразків на основі P25 TiO_2 представлений сумішшю анатазу, рутилу і каситериту з великим розміром кристалітів титану (IV) оксиду (17-27 нм) і дуже малим розміром кристалітів каситериту – 2 нм. Доповані зразки на основі НТ TiO_2 складаються з суміші анатазу, брукіту і каситериту з малим однорідним розміром кристалітів (4-7 нм).

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведно в таких публікаціях:

Статті:

1. **Kutuzova A.**, Dontsova T., Kwapinski W. TiO_2–SnO_2 Nanocomposites: Effect of Acid–Base and Structural-Adsorption Properties on Photocatalytic Performance. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020. Vol. 30(8). P. 3060–3072. doi:10.1007/s10904-020-01467-z. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті*.

2. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. Characterization and properties of TiO_2–SnO_2 nanocomposites, obtained by hydrolysis method. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 2019. Vol. 9 (5). P. 873-880. doi:10.1007/s13204-018-0754-4. Журнал цитується

наукометричною базою SCOPUS. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті*.

Матеріали конференцій:

3. **Kutuzova A.**, Dontsova T. TiO_2-SnO_2 Nanocomposites Obtained by Hydrothermal Method. *2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*, 2018. P. 1-5. doi: 10.1109/NAP.2018.8914747. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті*.

Тези доповідей на конференціях:

4. Донцова Т.А., Нагирняк С.В., **Кутузова А.С.** (2019). Влияние структуры поверхности на свойства TiO_2 и SnO_2. *Тези доповідей VIII міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Сучасний рух науки»*. Дніпро, С. 581-585. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

5. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. (2019). Structure study of TiO_2-SnO_2 nanocomposites. *Book of Abstracts of the XX International Conference for Students and PhD Students "Modern Chemistry Problems"*. Київ, С. 66. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

6. **Kutuzova A.**, Dontsova T. (2018). Photocatalytic activity of TiO_2-SnO_2 nanocomposites. *Book of Abstracts of the Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference 2018.* Львів, С. 57. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

7. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A. (2018). Features of TiO_2-SnO_2 nanocomposites creation. *Book of abstracts of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2018).* Київ, С. 232. *Особистий внесок*

здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.

8. **Kutuzova A.S.**, Dontsova T.A., Krymets G.V. (2018). Sorption properties of TiO_2-SnO_2 nanocomposites. *Збірка тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*. Київ, С. 28. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

РОЗДІЛ 6
ЗАПРОПОНОВАНІ ТЕХНОЛОГІЯ І СХЕМА ОДЕРЖАННЯ НАНОКОМПОЗИТУ ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ-САМАРІЮ (III) ОКСИДУ

6.1 Опис принципової схеми

На рисунку 6.1 наведено принципову схему технологічного процесу одержання нанокомпозиту титану (IV) оксиду-самарію (III) оксиду гідротермальним методом.

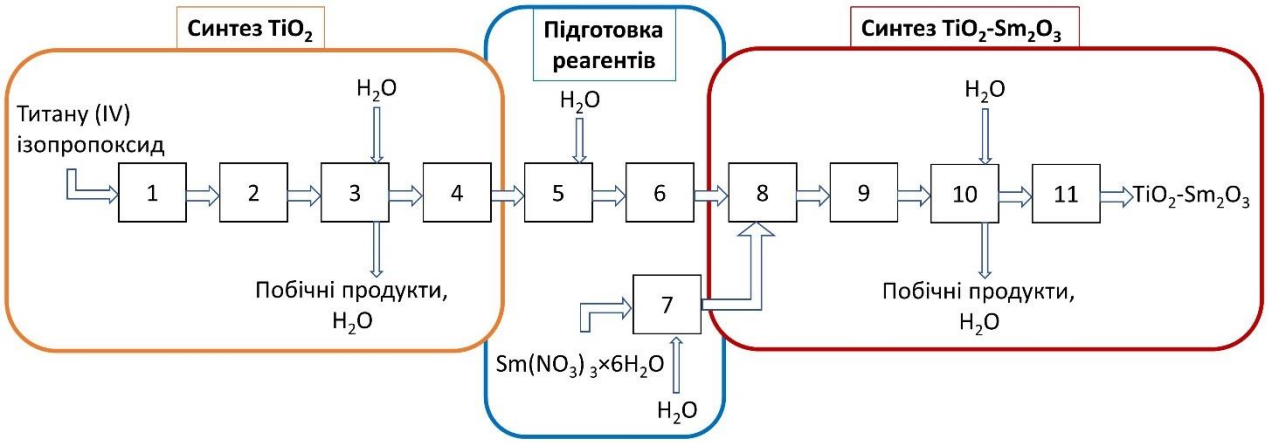


Рис. 6.1 Принципова схема процесу одержання нанокомпозиту TiO_2-Sm_2O_3: 1 – змішування реагентів для синтезу TiO_2; 2 – гідротермальний синтез TiO_2; 3 – відокремлення синтезованого TiO_2; 4 – сушіння одержаного TiO_2; 5 – приготування суспензії TiO_2; 6 – ультразвукова обробка суспензії TiO_2; 7 – змішування реагентів для синтезу Sm_2O_3; 8 – змішування реагентів для синтезу TiO_2-Sm_2O_3; 9 – гідротермальний синтез композиту TiO_2-Sm_2O_3; 10 – відокремлення синтезованого TiO_2-Sm_2O_3; 11 – сушіння одержаного TiO_2-Sm_2O_3

Згідно запропонованої схеми для синтезу титану (IV) оксиду розчин титану (IV) ізопропоксиду змішують з деіонізованою водою, 2-пропанолом і азотною кислотою у баку з мішалкою *1*, внаслідок чого відбувається випадіння осаду титану (IV) оксиду; перемішування продовжують до утворення однорідної суспензії. Одержана суспензія подається в гідротермальний реактор високого тиску *2*, який нагрівається до температури 383 K, і витримується в ньому протягом 24 годин. Після охолодження

гідротермального реактору суспензія продукту подається у центрифугу *3* для промивання деіонізованою водою і відокремлення одержаного титану (IV) оксиду від розчину. Осад TiO_2 висушують в сушильній шафі *4* за температури 353 К.

Одержаний порошок титану (IV) оксиду змішують з деіонізованою водою у баку з мішалкою *5*. Одержану суспензію зливають в резервуар *6* для ультразвукової обробки. Паралельно кристалогідрат $Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$ змішують з деіонізованою водою у баку з мішалкою *7* для утворення розчину.

Суспензію TiO_2 з резервуару *6* зливають в бак з мішалкою *8*, куди також додають розчин NH_4OH і зливають розчин $Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$ з баку *7*, після чого продовжують перемішування до утворення однорідної суспензії. Одержана суспензія подається в гідротермальний реактор високого тиску *9*, який нагрівається до температури 383 К, і витримується в ньому протягом 24 годин. Після охолодження гідротермального реактору *9* суспензія продукту TiO_2-Sm_2O_3 подається у центрифугу *10* для промивання деіонізованою водою і відокремлення одержаного титану (IV) оксиду-самарію (III) оксиду від розчину. Осад TiO_2-Sm_2O_3 висушують в сушильній шафі *11* за температури 353 К.

6.2 Матеріальний баланс

Синтез нанокомпозиту TiO_2-Sm_2O_3 гідротермальним методом перебігав за реакціями (2.4) і (2.6), які представлені в пунктах 2.1.1 і 2.2.1.1. Молярні маси компонентів наведено в таблиці 6.1:

Таблиця 6.1

Молярні маси компонентів

Сполука	Молярна маса, г/моль	Сполука	Молярна маса, г/моль
$C_{12}H_{28}O_4Ti$	284	$Sm(NO_3)_3$	336
H_2O	18	Sm_2O_3	349
TiO_2	80	Sm	150
C_3H_7OH	60	NO_2	46
$Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$	444	O_2	32

Розрахунок матеріального балансу проводили на 1 кг нанокомпозиту TiO_2-Sm_2O_3 (таблиця 6.2). Оскільки частка Sm в Sm_2O_3 становить:

$$w(Sm) = \frac{M(Sm)\cdot 2}{M(Sm_2O_3)} = \frac{150\cdot 2}{349} = 0{,}86,$$

то склад композиту можна розраховувати на вміст Sm_2O_3 1 мас.%, а не на вміст Sm 1 мас.% через одержання майже ідентичних значень. Вихід TiO_2 становив 97 %, вихід Sm_2O_3 становив 98 %. Чистота реагенту титану (IV) ізопропоксиду становить 97 %, реагенту самарію (III) нітрату гексагідрату – 0,99 %.

Розрахунки матеріального балансу за рівняннями реакцій (2.4) і (2.6):

$$m(C_{12}H_{28}O_4\text{Ti}) = \frac{m(TiO_2)\cdot M(C_{12}H_{28}O_4\text{Ti})}{M(TiO_2)\cdot \Phi(TiO_2)} = \frac{990\cdot 284}{80\cdot 0{,}97} = 3623{,}2 \text{ г};$$

$$m(C_{12}H_{28}O_4\text{Ti})^* = \frac{m(C_{12}H_{28}O_4\text{Ti})}{0{,}97} = \frac{3617{,}34}{0{,}97} = 3735{,}25 \text{ г};$$

$$m(H_2O) = \frac{m(TiO_2)\cdot \nu(H_2O)\cdot M(H_2O)}{M(TiO_2)\cdot \Phi(TiO_2)} = \frac{990\cdot 2\cdot 18}{80\cdot 0{,}97} = 459{,}28 \text{ г};$$

$$m(C_3H_7OH) = \frac{m(C_{12}H_{28}O_4\text{Ti})\cdot \nu(C_3H_7OH)\cdot M(C_3H_7OH)}{M(C_{12}H_{28}O_4\text{Ti})} = \frac{3623{,}2\cdot 4\cdot 60}{284} =$$
$$= 3061{,}86 \text{ г};$$

$$m(Sm(NO_3)_3) = \frac{m(Sm_2O_3)\cdot \nu(Sm(NO_3)_3)\cdot M(Sm(NO_3)_3)}{M(Sm_2O_3)\cdot \nu(Sm_2O_3)\cdot \Phi(Sm_2O_3)} = \frac{10\cdot 4\cdot 336}{348\cdot 2\cdot 0{,}98} =$$
$$= 19{,}7 \text{ г};$$

$$m(Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O) = \frac{m(Sm(NO_3)_3) \cdot M(Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O)}{M(Sm(NO_3)_3) \cdot 0{,}999} = \frac{19{,}7 \cdot 444}{336 \cdot 0{,}999} =$$

$$= 26{,}06 \text{ г};$$

$$m(NO_2) = \frac{m(Sm(NO_3)_3) \cdot \nu(NO_2) \cdot M(NO_2)}{M(Sm(NO_3)_3) \cdot \nu(Sm(NO_3)_3)} = \frac{19{,}7 \cdot 12 \cdot 46}{336 \cdot 4} = 8{,}09 \text{ г};$$

$$m(O_2) = \frac{m(Sm(NO_3)_3) \cdot \nu(O_2) \cdot M(O_2)}{M(Sm(NO_3)_3) \cdot \nu(Sm(NO_3)_3)} = \frac{19{,}7 \cdot 3 \cdot 32}{336 \cdot 4} = 1{,}41 \text{ г};$$

$$m(H_2O) = \frac{m(TiO_2) \cdot \nu(H_2O) \cdot M(H_2O)}{M(TiO_2) \cdot \Phi(TiO_2)} = \frac{990 \cdot 2 \cdot 18}{80 \cdot 0{,}97} = 459{,}28 \text{ г.}$$

Таблиця 6.1

Розрахунок матеріального балансу

Прихід			Витрата		
Компонент	г	%	Компонент	г	%
$C_{12}H_{28}O_4Ti$* в т.ч.:	3735,25	88,5	TiO_2-Sm_2O_3	1000	23,69
чистий $C_{12}H_{28}O_4Ti$	3623,2	85,85			
домішки	112,06	2,66			
H_2O	459,28	10,88	C_3H_7OH	3061,86	72,55
$Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$, в т.ч.:	26,06	0,62	NO_2	8,09	0,19
$Sm(NO_3)_3$	19,7	0,47			
H_2O	6,33	0,15			
домішки	0,03	0,0006			
			O_2	1,41	0,03
			H_2O (пара)	6,33	0,15
			Домішки	112,08	2,66
			Втрати	30,82	0,73
Всього	**4220,59**	**100,00**	**Всього**	**4220,59**	**100,00**

6.3 Енергетичний баланс

Тепловий баланс розраховували за даними матеріального балансу для нанокомпозиту TiO_2-Sm_2O_3, одержаного гідротермальним методом за температури 383 К.

Прихід теплоти, Дж:

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{реаг}} + Q_{\text{підв}}, \quad (6.1)$$

де $Q_{\text{реаг}}$ – кількість теплоти, що вноситься реагентами, Дж;

$Q_{\text{підв}}$ – кількість теплоти, підведеної в реактор ззовні (за рахунок електроенергії), Дж.

Витрата теплоти, Дж:

$$Q_{\text{витр}} = Q_{\text{реаг}} + Q_{\text{втрат}} + Q_{\text{відв}}, \quad (6.2)$$

де $Q_{\text{реаг}}$ – кількість теплоти, що виноситься з продуктами реакції, Дж;

$Q_{\text{втрат}}$ – втрати теплоти в навколишнє середовище (5 % приходу теплоти), Дж;

$Q_{\text{відв}}$ – кількість відведеної теплоти, Дж.

Кількість теплоти для кожного реагенту, Дж:

$$Q_{\text{реаг}} = G \cdot C_p \cdot t, \quad (6.3)$$

де G – кількість речовини, моль;

C_p – середня теплоємність речовини, Дж/(моль·К);

t – температура, К.

Середні теплоємності компонентів наведено в таблиці 6.3.

Таблиця 6.3

Середні теплоємності компонентів

Сполука	**Середня теплоємність C_p, Дж/(моль·К)**	**Сполука**	**Середня теплоємність C_p, Дж/(моль·К)**
TiO_2	54,43	Sm_2O_3	103,15
H_2O (пара)	35,93	NO_2	43,94
H_2O	75,35	O_2	29,378

Теплоємність інших компонентів розраховували за значеннями атомних теплоємностей згідно правилу адитивності:

$$C_p = \sum nC_p', \tag{6.4}$$

де n – доля елементу в даній сполуці;

C_p' – атомна теплоємність даного елементу, Дж/(моль·К).

Отже, теплоємності інших компонентів становлять:

$$\mathrm{C}_p(C_{12}H_{28}O_4Ti) = 12 \cdot 8{,}52 + 28 \cdot 14{,}42 + 4 \cdot 14{,}69 + 1 \cdot 25{,}06 =$$
$$= 589{,}72 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$\mathrm{C}_p(C_3H_8O) = 3 \cdot 8{,}52 + 8 \cdot 14{,}42 + 1 \cdot 14{,}69 = 155{,}58 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$\mathrm{C}_p(Sm(NO_3)_3) = 1 \cdot 29{,}54 + 3 \cdot (1 \cdot 14{,}56 + 3 \cdot 14{,}69) = 205{,}43 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$\mathrm{C}_p(Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) = \mathrm{C}_p(Sm(NO_3)_3) + 6\mathrm{C}_p(H_2O) = 205{,}43 + 6 \cdot 75{,}35 =$$
$$= 657{,}53 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Теплоти компонентів:

$$Q(C_{12}H_{28}O_4Ti) = \frac{m(C_{12}H_{28}O_4Ti)}{M(C_{12}H_{28}O_4Ti)} \cdot \mathrm{C}_p(C_{12}H_{28}O_4Ti) \cdot T = \frac{3735,25}{284} \cdot 589,72 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = 2311,36 \text{ кДж};$$

$$Q(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} \cdot \mathrm{C}_p(H_2O) \cdot T = \frac{459,28}{18} \cdot 75,35 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = = 7,9 \text{ кДж};$$

$$Q(Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) = \frac{m(Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)}{M(Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)} \cdot \mathrm{C}_p(Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) \cdot T = = \frac{26,06}{444} \cdot 657,53 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = 11,5 \text{ кДж}.$$

З урахуванням потужності печі 1100 Вт в процесі синтезу та тривалості синтезу 24 години, теплота підведення становить:

$$Q_{\text{підв}} = Q_{\text{печі}} = P \cdot \tau = 1100 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 10^{-3} = 95040 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{прих}} = Q(C_{12}H_{28}O_4Ti) + Q(H_2O) + Q(Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) + Q_{\text{підв}} = 2311,36 + +7,9 + 11,5 + 95040 = 97935,79 \text{ кДж};$$

$$Q(TiO_2 - Sm_2O_3) = Q(TiO_2) + Q(Sm_2O_3) = \frac{m(TiO_2)}{M(TiO_2)} \cdot \mathrm{C}_p(TiO_2) \cdot T + \frac{m(Sm_2O_3)}{M(Sm_2O_3)} \cdot \cdot \mathrm{C}_p(Sm_2O_3) \cdot T = (\frac{990}{80} \cdot 54,44 \cdot 383 + \frac{10}{348} \cdot 103,15 \cdot 383) \cdot 10^{-3} = 259,15 \text{ кДж};$$

$$Q(C_3H_8O) = \frac{m(C_3H_8O)}{M(C_3H_8O)} \cdot \mathrm{C}_p(C_3H_8O) \cdot T = \frac{3061,86}{60} \cdot 155,58 \cdot 383 \cdot 10^{-3} = = 3040,87 \text{ кДж};$$

$$Q(NO_2) = \frac{m(NO_2)}{M(NO_2)} \cdot \mathrm{C}_p(NO_2) \cdot T = \frac{8{,}09}{46} \cdot 43{,}94 \cdot 383 \cdot 10^{-3} = 2{,}96 \text{ кДж};$$

$$Q(O_2) = \frac{m(O_2)}{M(O_2)} \cdot \mathrm{C}_p(O_2) \cdot T = \frac{1{,}41}{32} \cdot 29{,}38 \cdot 383 \cdot 10^{-3} = 0{,}49 \text{ кДж};$$

$$Q\left(H_2O_{\text{пара}}\right) = \frac{m\left(H_2O_{\text{пара}}\right)}{M\left(H_2O_{\text{пара}}\right)} \cdot \mathrm{C}_p\left(H_2O_{\text{пара}}\right) \cdot T = \frac{6{,}33}{18} \cdot 35{,}93 \cdot 383 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 4{,}84 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{втрат}} = 0{,}05 \cdot Q_{\text{прих}} = 0{,}05 \cdot 97935{,}79 = 4896{,}79 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{витр}} = Q(TiO_2 - Sm_2O_3) + Q(C_3H_8O) + Q(NO_2) + Q(O_2) + Q\left(H_2O_{\text{пара}}\right) +$$

$$+Q_{\text{втрат}} = 259{,}15 + 3040{,}87 + 2{,}96 + 0{,}49 + 4{,}84 + 4896{,}79 = 8205{,}1 \text{ кДж};$$

Кількість теплоти, яку необхідно відвести:

$$Q_{\text{відв}} = Q_{\text{прих}} - Q_{\text{витр}} = 97935{,}79 - 8205{,}1 = 89730{,}69 \text{ кДж}.$$

Результати розрахунків зведено в таблиці 6.4.

Таблиця 6.4

Розрахунок теплового балансу синтезу TiO_2

Прихід			Витрата		
Компонент	кДж	%	Компонент	кДж	%
$C_{12}H_{28}O_4Ti$	2311,36	2,36	TiO_2-Sm_2O_3 в т.ч.	259,15	0,26
			TiO_2	258,02	0,26
			Sm_2O_3	1,14	0,001
H_2O	572,93	0,59	C_3H_7OH	3040,87	3,10
$Sm(NO_3)_3\times6H_2O$ в т.ч.	11,5	0,011	NO_2	2,96	0,003
$Sm(NO_3)_3$	3,59	0,003			
H_2O	7,90	0,008			
$Q_{підв}$	95040	97,04	O_2	0,49	0,0005
			$H_2O_{пара}$	4,84	0,005
			$Q_{втрат}$	4896,79	5
			$Q_{відв}$	89730,69	91,62
Всього	**97935,79**	**100,00**	**Всього**	**97935,79**	**100,00**

Висновки до розділу 6

Запропоновано принципову схему процесу одержання нанокомпозитів TiO_2-Sm_2O_3 гідротермальним методом синтезу. Одержані дані свідчать про простоту принципової схеми та її реалізації.

Розраховано матеріальний та енергетичний баланси процесу одержання нанокомпозитів TiO_2-Sm_2O_3 гідротермальним методом. На синтез 1 кг фотокаталізатору необхідно: 3,7 кг титану (IV) ізопропоксиду, 0,46 $дм^3$ води та 0,026 кг самарію (III) нітрату гексагідрату, а також 95 тис кДж енергії. Найбільша частка енергії (97 %) витрачається на проведення гідротермального синтезу в реакторі високого тиску.

ВИСНОВКИ

1. Вперше синтезовано модифікований оксидами рідкісноземельних металів (Sm^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}) та/або стануму (IV) оксидом титану (IV) оксид та досліджено вплив параметрів (pH, температура, тип розчинника, тип прекурсору) різних методів синтезу (золь-гель, гідротермальний, комбінований золь-гель-гідротермальний, сольвотермальний) на фотокаталітичну активність одержаних матеріалів.

2. Дифракційними методами аналізу встановлено фазовий склад синтезованих матеріалів, що налічує як індивідульні поліморфні модифікації титану (IV) оксиду (анатаз), так і їх суміші (анатаз-рутил, анатаз-брукіт). Одержані композити є нанокристалічними матеріалами із розміром кристалітів в діапазоні 2-27 нм. Методами електронної спектроскопії встановлено, що розмір синтезованих частинок чистого TiO_2 та допованого TiO_2 коливається в діапазоні від кількох одиниць до кількох сотень нанометрів. Визначені методом низькотемпературною адсорбції-десорбції азоту структурно-адсорбційні характеристики зразків свідчать, що вони є мезопористими адсорбентами із площею поверхні в межах 23-315 $м^2/г$.

3. По відношенню до антибіотика ципрофлоксацину найвищу активність у фотокаталітичній деградації полютанта як у штучному сонячному світлі, так і у видимому світлі проявив синтезований гідротермальним методом зразок TiO_2, допований 1 мас.% самарію, який за одну годину досяг 100 %-вого видалення антибіотика. Найвищу активність у мінералізації ципрофлоксацину проявив комерційний зразок TiO_2 P25, допований 1 мас.% самарію, який за 24 години досяг 98 % мінералізації полютанта. Обидва зразки проявили вищу ефективність за комерційний зразок EVONIK AEROXIDE TiO_2 P25.

4. По відношенню до антибіотика сульфаметоксазолу найвищу активність у фотокаталітичній деградації полютанта у штучному сонячному світлі проявив комерційний зразок EVONIK AEROXIDE TiO_2 P25, який за три години досяг 100 %-вого видалення антибіотика. Найвищу активність у мінералізації ципрофлоксацину також проявив комерційний зразок.

5. Продукти фотокаталітичної деградації ципрофлоксацину із застосуванням зразків TiO_2, допованих самарію (III) оксидом, продемонстрували відсутність токсичності щодо бактерій *E. coli* на відміну від комерційного зразка EVONIK AEROXIDE TiO_2 P25, за умови використання якого токсичність розвинулась через 6 годин процесу, та фотолітичного процесу, за якого токсичність зберігалась постійно. Це наочно демонструє те, що лише фотокаталітичний процес є ефективним в процесах деградації та мінералізації розчину антибіотика. Фотокаталізатори на основі TiO_2 показали зниження антибактеріальної активності антибіотика, що є необхідною умовою у застосуваннях для підготовки питної води та очищення стічних вод.

6. Продукти фотокаталітичної деградації сульфаметоксазолу із застосуванням зразків TiO_2, допованих самарію (III) оксидом, продемонстрували відсутність токсичності щодо бактерій *E. coli.* Зважаючи на те, що модельний розчин антибіотика сульфаметоксазолу також не продемонстрував токсичності щодо бактерій *E. coli*, можна вважати, що даний штам бактерій має розвинену резистентність до сульфаметоксазолу.

7. Серед усіх досліджених матеріалів, найбільш ефективними і універсальними фотокаталізаторами є зразки синтезованого гідротермальним методом титану (IV) оксиду та комерційного титану (IV) оксиду EVONIK AEROXIDE TiO_2 P25, доповані 1 мас.% самарію, які здатні ефективно деградувати і мінералізувати антибіотики різних класів (ципрофлоксацин і сульфаметоксазол) під дією штучного сонячного світла.

8. Для синтезованого гідротермальним методом зразка титану (IV) оксиду, допованого 1 мас.% самарію, розроблено просту в реалізації приципову схему одержання. Розраховано матеріальний та енергетичний баланси та показано, що на синтез 1 кг нанокомпозитного фотокаталізатору TiO_2-Sm_2O_3 необхідно витратити 3,7 кг титану (IV) ізопропоксиду, 0,46 $дм^3$ води та 0,026 кг самарію (III) нітрату гексагідрату, а також 95 тис кДж енергії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. OECD. Pharmaceutical Residues in Freshwater: Hazards and Policy Responses [Internet]. OECD Studies on Water. Paris: OECD Publishing; 2019. Available from: https://doi.org/10.1787/c936f42d-en
2. Chavoshani A, Hashemi M, Mehdi Amin M, Ameta SC. Pharmaceuticals as emerging micropollutants in aquatic environments. In: Micropollutants and Challenges [Internet]. Elsevier Inc.; 2020. p. 35–90. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-818612-1.00002-7
3. aus der Beek T, Weber FA, Bergmann A, Hickmann S, Ebert I, Hein A, et al. Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives. Environmental Toxicology and Chemistry. 2016;35(4):823–35.
4. Carvalho IT, Santos L. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. Environment International [Internet]. 2016;94:736–57. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.06.025
5. Bungau S, Tit DM, Behl T, Aleya L, Zaha DC. Aspects of excessive antibiotic consumption and environmental influences correlated with the occurrence of resistance to antimicrobial agents. Current Opinion in Environmental Science and Health [Internet]. 2021;19:100224. Available from: https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.10.012
6. Zainab SM, Junaid M, Xu N, Malik RN. Antibiotics and antibiotic resistant genes (ARGs) in groundwater: A global review on dissemination, sources, interactions, environmental and human health risks. Water Research [Internet]. 2020;187:116455. Available from: https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116455
7. Kümmerer K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. Journal of Environmental Management. 2009;90(8):2354–66.
8. Szymańska U, Wiergowski M, Sołtyszewski I, Kuzemko J, Wiergowska G, Woźniak MK. Presence of antibiotics in the aquatic environment in Europe and their analytical monitoring: Recent trends and perspectives. Microchemical Journal [Internet].

2019;147(December 2018):729–40. Available from: https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.003

9. Bilal M, Mehmood S, Rasheed T, Iqbal HMN. Antibiotics traces in the aquatic environment: persistence and adverse environmental impact. Current Opinion in Environmental Science and Health [Internet]. 2020;13:68–74. Available from: https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.11.005
10. Kutuzova A, Dontsova T, Kwapinski W, Leahy JJ, Strunk J. Photocatalytic activity to ciprofloxacin and physico-chemical properties of TiO2 synthesized by different methods. Molecular Crystals and Liquid Crystals [Internet]. 2022 May 16;1–13. Available from: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15421406.2022.2073526
11. Felis E, Kalka J, Sochacki A, Kowalska K, Bajkacz S, Harnisz M, et al. Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic environment - occurrence and environmental implications. European Journal of Pharmacology [Internet]. 2020;866(August):172813. Available from: https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2019.172813
12. Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. Chemosphere [Internet]. 2009;75(4):417–34. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086
13. Danner MC, Robertson A, Behrends V, Reiss J. Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects. Science of the Total Environment [Internet]. 2019;664:793–804. Available from: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.406
14. Menz J, Olsson O, Kümmerer K. Antibiotic residues in livestock manure: Does the EU risk assessment sufficiently protect against microbial toxicity and selection of resistant bacteria in the environment? Journal of Hazardous Materials [Internet]. 2019;379(May):120807. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120807
15. Singh R, Singh AP, Kumar S, Giri BS, Kim KH. Antibiotic resistance in major rivers in the world: A systematic review on occurrence, emergence, and management

strategies. Journal of Cleaner Production [Internet]. 2019;234:1484–505. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.243

16. Rodriguez-Mozaz S, Vaz-Moreira I, Varela Della Giustina S, Llorca M, Barceló D, Schubert S, et al. Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment. Environment International [Internet]. 2020;140(April):105733. Available from: https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105733
17. Kovalakova P, Cizmas L, McDonald TJ, Marsalek B, Feng M, Sharma VK. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. Chemosphere [Internet]. 2020;251:126351. Available from: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351
18. Sabri NA, van Holst S, Schmitt H, van der Zaan BM, Gerritsen HW, Rijnaarts HHM, et al. Fate of antibiotics and antibiotic resistance genes during conventional and additional treatment technologies in wastewater treatment plants. Science of the Total Environment [Internet]. 2020;741:140199. Available from: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140199
19. Prashanth V, Jayasree P, Rajput P, Remya N. Solar photocatalysis and its application for emerging contaminant removal from wastewater. In: Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants [Internet]. Elsevier Inc.; 2021. p. 69–85. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-821011-6.00004-9
20. Majumder A, Gupta B, Gupta AK. Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation. Environmental Research [Internet]. 2019;176(January):108542. Available from: https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108542
21. Kutuzova A, Dontsova T, Davydova M. ELIMINATION OF ANTIBIOTICS BY PHOTOCATALYTIC METHODS. WATER AND WATER PURIFICATION TECHNOLOGIES SCIENTIFIC AND TECHNICAL NEWS. 2021 Jul 30;29(1):59–65.

22. Karashchuk O, Kutuzova A, Dontsova T. Photocatalytic Activity of P25-TiO2 Modified with Yttrium Oxide Towards Ciprofloxacin. In: 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP). Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.; 2021. p. 1–4.
23. Johnson AC, Keller V, Dumont E, Sumpter JP. Assessing the concentrations and risks of toxicity from the antibiotics ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin in European rivers. Science of the Total Environment [Internet]. 2015;511:747–55. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.055
24. Kötke D, Gandrass J, Xie Z, Ebinghaus R. Prioritised pharmaceuticals in German estuaries and coastal waters: Occurrence and environmental risk assessment. Environmental Pollution. 2019;255:113161.
25. Fekadu S, Alemayehu E, Dewil R, van der Bruggen B. Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. Science of the Total Environment [Internet]. 2019;654:324–37. Available from: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.072
26. Sarafraz M, Sadeghi M, Yazdanbakhsh A, Amini MM, Sadani M, Eslami A. Enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin by black Ti3+/N-TiO2 under visible LED light irradiation: Kinetic, energy consumption, degradation pathway, and toxicity assessment. Process Safety and Environmental Protection [Internet]. 2020;137:261–72. Available from: https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.030
27. Prasannamedha G, Kumar PS. A review on contamination and removal of sulfamethoxazole from aqueous solution using cleaner techniques: Present and future perspective. Journal of Cleaner Production [Internet]. 2020;250:119553. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119553
28. Szymańska U, Wiergowski M, Sołtyszewski I, Kuzemko J, Wiergowska G, Woźniak MK. Presence of antibiotics in the aquatic environment in Europe and their analytical monitoring: Recent trends and perspectives. Microchemical Journal. 2019;147(December 2018):729–40.

29. Ryan CC, Tan DT, Arnold WA. Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent. Water Research [Internet]. 2011;45(3):1280–6. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.005
30. Oros-Ruiz S, Zanella R, Prado B. Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO2-P25. Journal of Hazardous Materials [Internet]. 2013;263:28–35. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.010
31. Paul T, Dodd MC, Strathmann TJ. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity. Water Research [Internet]. 2010;44(10):3121–32. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.002
32. Jia A, Wan Y, Xiao Y, Hu J. Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. Water Research [Internet]. 2012;46(2):387–94. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.055
33. Haddad T, Kümmerer K. Characterization of photo-transformation products of the antibiotic drug Ciprofloxacin with liquid chromatography-tandem mass spectrometry in combination with accurate mass determination using an LTQ-Orbitrap. Chemosphere [Internet]. 2014;115(1):40–6. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.013
34. Kumar M, Jaiswal S, Sodhi KK, Shree P, Singh DK, Agrawal PK, et al. Antibiotics bioremediation: Perspectives on its ecotoxicity and resistance. Environment International. 2019;124(December 2018):448–61.
35. Girardi C, Greve J, Lamshöft M, Fetzer I, Miltner A, Schäffer A, et al. Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. Journal of Hazardous Materials [Internet]. 2011;198:22–30. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.004
36. Vella K. COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) 2018/840 of 5 June 2018. Off J Eur Union. 2018;141(June):9–12.

37. Cortes LG, Marinov D, Sanseverino I, Cuenca AN, Niegowska M, Rodriguez EP, et al. Selection of substances for the 3rd Watch List under the Water Framework Directive. Luxembourg; 2020.
38. Mezzelani M, Gorbi S, Regoli F. Pharmaceuticals in the aquatic environments: Evidence of emerged threat and future challenges for marine organisms. Marine Environmental Research [Internet]. 2018;140(May):41–60. Available from: https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2018.05.001
39. Savin M, Bierbaum G, Hammerl JA, Heinemann C, Parcina M, Sib E, et al. Antibiotic-resistant bacteria and antimicrobial residues in wastewater and process water from German pig slaughterhouses and their receiving municipal wastewater treatment plants. Science of the Total Environment [Internet]. 2020;727:138788. Available from: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138788
40. Bartolomeu M, Neves MGPMS, Faustino MAF, Almeida A. Wastewater chemical contaminants: remediation by advanced oxidation processes. Photochemical and Photobiological Sciences. 2018;17(11):1573–98.
41. Li LG, Huang Q, Yin X, Zhang T. Source tracking of antibiotic resistance genes in the environment — Challenges, progress, and prospects. Water Research [Internet]. 2020;185:116127. Available from: https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116127
42. Prieto-Rodriguez L, Miralles-Cuevas S, Oller I, Agüera A, Puma GL, Malato S. Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO2 concentrations. Journal of Hazardous Materials [Internet]. 2012;211–212:131–7. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.008
43. Baran W, Adamek E, Ziemiańska J, Sobczak A. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health. Journal of Hazardous Materials. 2011;196:1–15.
44. Cheng D, Ngo HH, Guo W, Chang SW, Nguyen DD, Liu Y, et al. A critical review on antibiotics and hormones in swine wastewater: Water pollution problems and

control approaches. Journal of Hazardous Materials [Internet]. 2020;387(August 2019):121682. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121682

45. Miranda-García N, Suárez S, Sánchez B, Coronado JM, Malato S, Maldonado MI. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO2 in a solar pilot plant. Applied Catalysis B: Environmental. 2011;103(3–4):294–301.
46. Chaturvedi P, Giri BS, Shukla P, Gupta P. Recent advancement in remediation of synthetic organic antibiotics from environmental matrices: Challenges and perspective. Bioresource Technology [Internet]. 2021;319(September 2020):124161. Available from: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124161
47. Phoon BL, Ong CC, Mohamed Saheed MS, Show PL, Chang JS, Ling TC, et al. Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. Journal of Hazardous Materials [Internet]. 2020;400:122961. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122961
48. Taoufik N, Boumya W, Janani FZ, Elhalil A, Mahjoubi FZ, barka N. Removal of emerging pharmaceutical pollutants: A systematic mapping study review. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020;8(5):104251.
49. Majumdar A, Pal A. Recent advancements in visible-light-assisted photocatalytic removal of aqueous pharmaceutical pollutants. Clean Technologies and Environmental Policy [Internet]. 2020;22(1):11–42. Available from: https://doi.org/10.1007/s10098-019-01766-1
50. Varma KS, Tayade RJ, Shah KJ, Joshi PA, Shukla AD, Gandhi VG. Photocatalytic degradation of pharmaceutical and pesticide compounds (PPCs) using doped TiO2 nanomaterials: A review. Water-Energy Nexus [Internet]. 2020;3:46–61. Available from: https://doi.org/10.1016/j.wen.2020.03.008
51. Lu ZY, Ma YL, Zhang JT, Fan NS, Huang BC, Jin RC. A critical review of antibiotic removal strategies: Performance and mechanisms. Journal of Water Process Engineering [Internet]. 2020;38(July):101681. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101681

52. Fawzi Suleiman Khasawneh O, Palaniandy P. Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals Using TiO2 Based Nanocomposite Catalyst-Review. Civil and Environmental Engineering Reports. 2019;29(3):1–33.
53. Hiller CX, Hübner U, Fajnorova S, Schwartz T, Drewes JE. Antibiotic microbial resistance (AMR) removal efficiencies by conventional and advanced wastewater treatment processes: A review. Science of the Total Environment [Internet]. 2019;685:596–608. Available from: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.315
54. Anjali R, Shanthakumar S. Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes. Journal of Environmental Management [Internet]. 2019;246(January):51–62. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.090
55. Lee CM, Palaniandy P, Dahlan I. Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by TiO2 heterogeneous photocatalysis: a review. Environmental Earth Sciences. 2017;76(17):611.
56. Wang J, Zhuan R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. Science of the Total Environment [Internet]. 2020;701:135023. Available from: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023
57. Serhiienko AO, Dontsova TA, Yanushevska OI, Nahirniak S v., Hosseini-Bandegharaei A. Ceramic Membranes: New Trends and Prospects. WATER AND WATER PURIFICATION TECHNOLOGIES SCIENTIFIC AND TECHNICAL NEWS. 2020;27(2):4–31.
58. Chen D, Cheng Y, Zhou N, Chen P, Wang Y, Li K, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO2-based photocatalysts: A review. Journal of Cleaner Production [Internet]. 2020;268:121725. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725
59. Ribeiro AR, Nunes OC, Pereira MFR, Silva AMT. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. Environment International [Internet]. 2015;75:33–51. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027

60. Byrne C, Subramanian G, Pillai SC. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2018;6(3):3531–55.
61. Wei Z, Liu J, Shangguan W. A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: Pollutant degradation and hydrogen production. Chinese Journal of Catalysis [Internet]. 2020;41(10):1440–50. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63448-0
62. Giwa A, Yusuf A, Balogun HA, Sambudi NS, Bilad MR, Adeyemi I, et al. Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review. Process Safety and Environmental Protection [Internet]. 2021;146:220–56. Available from: https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.015
63. Kutuzova A, Dontsova T. Synthesis, characterization and properties of titanium dioxide obtained by hydrolytic method. In: IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2017. Odessa, Ukraine: IEEE; 2017. p. 01NNPT02-1-01NNPT02-5.
64. Sviderskyi A, Nahirniak S, Yashchenko T, Dontsova T, Kalinowski S. Properties of TiO2 and SnO2 in a State of Different Dispersion and Morphology. In: IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). Zatoka, Ukraine: IEEE; 2018. p. 1–4.
65. Dontsova TA, Kutuzova AS, Bila KO, Kyrii SO, Kosogina I v., Nechyporuk DO. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO2/SnO2Binary Nanocomposites. Journal of Nanomaterials. 2020;2020:1–13.
66. Kutuzova AS, Dontsova TA. Characterization and properties of TiO2–SnO2 nanocomposites, obtained by hydrolysis method. Applied Nanoscience. 2019;9(5):873–80.
67. Gopinath KP, Madhav NV, Krishnan A, Malolan R, Rangarajan G. Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. Journal of Environmental Management [Internet].

2020;270(June):110906. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906

68. Wen J, Li X, Liu W, Fang Y, Xie J, Xu Y. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO2 nanomaterials. Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis [Internet]. 2015;36(12):2049–70. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60999-8
69. Kumar A, Khan M, He J, Lo IMC. Recent developments and challenges in practical application of visible–light–driven TiO2–based heterojunctions for PPCP degradation: A critical review. Water Research [Internet]. 2020;170:115356. Available from: https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115356
70. Kutuzova A, Dontsova T, Kwapinski W. TiO2–SnO2 Nanocomposites: Effect of Acid–Base and Structural-Adsorption Properties on Photocatalytic Performance. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2020;30(8):3060–72.
71. Byrne C, Subramanian G, Pillai SC. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. Journal of Environmental Chemical Engineering [Internet]. 2018;6(3):3531–55. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080
72. Abdurahman MH, Abdullah AZ, Shoparwe NF. A comprehensive review on sonocatalytic, photocatalytic, and sonophotocatalytic processes for the degradation of antibiotics in water: Synergistic mechanism and degradation pathway. Chemical Engineering Journal [Internet]. 2020;(October):127412. Available from: https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127412
73. Kutuzova A, Dontsova T. TiO2-SnO2 Nanocomposites Obtained by Hydrothermal Method. In: IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties. Zatoka, Ukraine: IEEE; 2018. p. 1–5.
74. Bila K, Dontsova T, Kutuzova A. Effect of Precursor Type on Physico-chemical and Photocatalytic Properties of TiO2-SnO2 Nanocomposites. In: IEEE 10th International

Conference on “Nanomaterials: Applications and Properties”, NAP 2020. Sumy, Ukraine: IEEE; 2020. p. 02NEE01-1-02NEE01-4.

75. Fagan R, McCormack DE, Dionysiou DD, Pillai SC. A review of solar and visible light active TiO2 photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. Materials Science in Semiconductor Processing [Internet]. 2016;42:2–14. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.052
76. Dong H, Zeng G, Tang L, Fan C, Zhang C, He X, et al. An overview on limitations of TiO2-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. Water Research [Internet]. 2015;79:128–46. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038
77. Wetchakun K, Wetchakun N, Sakulsermsuk S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO2- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. Journal of Industrial and Engineering Chemistry [Internet]. 2019;71:19–49. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025
78. Shehzad N, Tahir M, Johari K, Murugesan T, Hussain M. A critical review on TiO2 based photocatalytic CO2 reduction system: Strategies to improve efficiency. Journal of CO2 Utilization. 2018;26(April):98–122.
79. Lopes Colpani G, Zanetti M, Carla Frezza Zeferino R, Luiz Silva L, Maria Muneron de Mello J, Gracher Riella H, et al. Lanthanides Effects on TiO2 Photocatalysts. In: Photocatalysts - Applications and Attributes. 2019. p. 81–98.
80. Prakash J, Samriti, Kumar A, Dai H, Janegitz BC, Krishnan V, et al. Novel rare earth metal–doped one-dimensional TiO2 nanostructures: Fundamentals and multifunctional applications. Materials Today Sustainability [Internet]. 2021;13:100066. Available from: https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100066
81. Reszczyńska J, Grzyb T, Wei Z, Klein M, Kowalska E, Ohtani B, et al. Photocatalytic activity and luminescence properties of RE3+-TiO2 nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods. Applied Catalysis B: Environmental. 2016;181:825–37.

82. Javaid S, Farrukh MA, Muneer I, Shahid M, Khaleeq-Ur-Rahman M, Umar AA. Influence of optical band gap and particle size on the catalytic properties of Sm/SnO2-TiO2 nanoparticles. Superlattices and Microstructures. 2015;82:234–47.
83. Liang CH, Li FB, Liu CS, Lü JL, Wang XG. The enhancement of adsorption and photocatalytic activity of rare earth ions doped TiO2 for the degradation of Orange I. Dyes and Pigments. 2008;76(2):477–84.
84. Gratzel M, Rotzinger FP. THE INFLUENCE OF THE CRYSTAL LATTICE STRUCTURE ON THE CONDUCTION BAND ENERGY OF OXIDES OF TITANIUM (IV). Chemical Physics Letters. 1985;118(5):474–7.
85. Zerjav G, Zizek K, Zavasnik J, Pintar A. Brookite vs. rutile vs. anatase: What's behind their various photocatalytic activities? Journal of Environmental Chemical Engineering. 2022 Jun 1;10(3):107722.
86. Maver K, Arčon I, Fanetti M, al Jitan S, Palmisano G, Valant M, et al. Improved photocatalytic activity of SnO2-TiO2 nanocomposite thin films prepared by low-temperature sol-gel method. Catalysis Today [Internet]. 2022 Aug;397–399:540–9. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586121002856
87. di Paola A, Bellardita M, Palmisano L. Brookite, the least known TiO2 photocatalyst. Vol. 3, Catalysts. MDPI AG; 2013. p. 36–73.
88. Patil SM, Dhodamani AG, Vanalakar SA, Deshmukh SP, Delekar SD. Multi-applicative tetragonal TiO2/SnO2 nanocomposites for photocatalysis and gas sensing. Journal of Physics and Chemistry of Solids [Internet]. 2018 Apr;115(December 2017):127–36. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369717317857
89. Kavitha S, Jayamani N, Barathi D. Investigation on SnO2/TiO2 nanocomposites and their enhanced photocatalytic properties for the degradation of methylene blue under solar light irradiation. Bull Mater Sci [Internet]. 2021;44(26):1–9. Available from: https://doi.org/10.1007/s12034-020-02291-4S

90. Mannaa MA, Hassan SM, Ahmed AI. Enhancement the Photocatalytic activity of the SnO2/TiO2 Nanocrystals under UV-visible Light. International Journal of Modern Chemistry. 2017;9 (1):84–92.
91. Borowska E, Gomes JF, Martins RC, Quinta-Ferreira RM, Horn H, Gmurek M. Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by TiO2 modified with noble metals. Catalysts. 2019;9(6):500.
92. Durán-Álvarez JC, Avella E, Ramírez-Zamora RM, Zanella R. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au-Ag and Au-Cu) metallic nanoparticles supported on TiO2 under UV-C and simulated sunlight. Catalysis Today [Internet]. 2016;266:175–87. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.033
93. Zheng K, Zheng X, Yu F, Ma J. Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using long TiO2 nanotubes with a high specific surface area. RSC Advances. 2016;6(5):3625–31.
94. Cai Q, Hu J. Decomposition of sulfamethoxazole and trimethoprim by continuous UVA/LED/TiO2 photocatalysis: Decomposition pathways, residual antibacterial activity and toxicity. Journal of Hazardous Materials [Internet]. 2017;323:527–36. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.006
95. Gan Y, Wei Y, Xiong J, Cheng G. Impact of post-processing modes of precursor on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous TiO2 nanocrystallite aggregates towards ciprofloxacin removal. Chemical Engineering Journal [Internet]. 2018;349(January):1–16. Available from: https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.051
96. Gong H, Chu W. Determination and toxicity evaluation of the generated products in sulfamethoxazole degradation by UV/CoFe2O4/TiO2. Journal of Hazardous Materials [Internet]. 2016;314:197–203. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.052
97. Kim JR, Kan E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO2 photocatalyst. Journal of Environmental

Management [Internet]. 2016;180:94–101. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.016

98. Ioannidou E, Frontistis Z, Antonopoulou M, Venieri D, Konstantinou I, Kondarides DI, et al. Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole over tungsten – Modified TiO2. Chemical Engineering Journal [Internet]. 2017;318:143–52. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.012
99. Nasuhoglu D, Yargeau V, Berk D. Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation (λmax=254nm). Journal of Hazardous Materials [Internet]. 2011;186(1):67–75. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.080
100. Silva AR, Martins PM, Teixeira S, Carabineiro SAC, Kuehn K, Cuniberti G, et al. Ciprofloxacin wastewater treated by UVA photocatalysis: Contribution of irradiated TiO2 and ZnO nanoparticles on the final toxicity as assessed by Vibrio fischeri. RSC Advances. 2016;6(98):95494–503.
101. Yang CC, Huang CL, Cheng TC, Lai HT. Inhibitory effect of salinity on the photocatalytic degradation of three sulfonamide antibiotics. International Biodeterioration and Biodegradation [Internet]. 2015;102:116–25. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.01.015
102. Xing X, Du Z, Zhuang J, Wang D. Removal of ciprofloxacin from water by nitrogen doped TiO2 immobilized on glass spheres: Rapid screening of degradation products. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry [Internet]. 2018;359:23–32. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.03.026
103. Wei J, Ostadhossein A, Li S, Ihme M. Kinetics for the hydrolysis of Ti(OC3H7)4: A molecular dynamics simulation study. Proceedings of the Combustion Institute [Internet]. 2021;38(1):1433–40. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1540748920304387
104. Mustapha S, Ndamitso MM, Abdulkareem AS, Tijani JO, Shuaib DT, Ajala AO, et al. Application of TiO2 and ZnO nanoparticles immobilized on clay in wastewater

treatment: a review. Applied Water Science [Internet]. 2020 Jan 4;10(1):49. Available from: http://link.springer.com/10.1007/s13201-019-1138-y

105. Karmaoui M, Lajaunie L, Tobaldi DM, Leonardi G, Benbayer C, Arenal R, et al. Modification of anatase using noble-metals (Au, Pt, Ag): Toward a nanoheterojunction exhibiting simultaneously photocatalytic activity and plasmonic gas sensing. Applied Catalysis B: Environmental. 2017;218:370–84.
106. Mohammadinasab R, Tabatabaee M, Aghaie H, Seyed Sadjadi MA. A simple method for synthesis of nanocrystalline Sm2O3 powder by thermal decomposition of samarium nitrate. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry. 2014 Oct 15;45(3):451–4.
107. Leite ER, Lee EJH, Giraldi TR, Pontes FM, Longo E. A simple and novel method to synthesize doped and undoped SnO2 nanocrystals at room temperature. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2004 Sep;4(7):774–8.
108. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J Am Chem Soc. 1938;60(2):309–19.
109. Rouquerol J, Rouquerol F, Llewellyn P, Maurin G, Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2nd ed. London: Academic Press; 2013.
110. Rietveld HM. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. J Appl Cryst. 1969;2:65.
111. Dontsova T, Kutuzova A, Hosseini-Bandegharaei A. CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF TITANIUM(IV) OXIDE, SYNTHESIZED BY DIFFERENT ROUTES. Chem Chem Technol. 2021;15(4):465–74.
112. Thommes M, Kaneko K, Neimark A v., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. 2015;87(9–10):1051–69.
113. Evonik Operations Gmbh. Product information AEROXIDE® TiO2 P25 [Internet]. 2021 Apr. Available from: www.aerosil.jp

114. di Paola A, Bellardita M, Marcì G, Palmisano L, Parrino F, Amadelli R. Preparation of Sm-loaded brookite TiO2 photocatalysts. Catalysis Today [Internet]. 2011 Mar 17;161(1):35–40. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586110007571
115. Villabona-Leal EG, López-Neira JP, Pedraza-Avella JA, Pérez E, Meza O. Screening of factors influencing the photocatalytic activity of TiO2:Ln (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) in the degradation of dyes. Computational Materials Science [Internet]. 2015 Sep 30;107:48–53. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025615003274
116. Cerrato E, Gaggero E, Calza P, Paganini MC. The role of Cerium, Europium and Erbium doped TiO2 photocatalysts in water treatment: A mini-review. Chemical Engineering Journal Advances [Internet]. 2022 May 15;10:100268. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666821122000291
117. Prakash J, Samriti, Kumar A, Dai H, Janegitz BC, Krishnan V, et al. Novel rare earth metal–doped one-dimensional TiO2 nanostructures: Fundamentals and multifunctional applications. Materials Today Sustainability [Internet]. 2021 Sep 1;13:100066. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589234721000075
118. Arévalo-Pérez JC, Cruz-Romero D de la, Cordero-García A, Lobato-García CE, Aguilar-Elguezabal A, Torres-Torres JG. Photodegradation of 17 α-methyltestosterone using TiO2 -Gd3+ and TiO2-Sm3+ photocatalysts and simulated solar radiation as an activation source. Chemosphere [Internet]. 2020 Jun 1;249:126497. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653520306901
119. Liu L, Xu K, Su S, He L, Qing M, Chi H, et al. Efficient Sm modified Mn/TiO2 catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH3 at low temperature. Applied Catalysis A: General [Internet]. 2020 Feb 25;592:117413. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X20300065

120. Jiang H, Wang Q, Zang S, Li J, Wang Q. Enhanced photoactivity of Sm, N, P-tridoped anatase-TiO2 nano-photocatalyst for 4-chlorophenol degradation under sunlight irradiation. Journal of Hazardous Materials [Internet]. 2013 Oct 5;261:44–54. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389413004950
121. Peng H, Guo R, Lin H. Photocatalytic reduction of CO2 over Sm-doped TiO2 nanoparticles. Journal of Rare Earths [Internet]. 2020 Dec 1;38(12):1297–304. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002072119307318

ДОДАТОК А

Акти випробувань

Товариство з обмеженою відповідальністю «ФЛЮІД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС»
04070, м. Київ, вул. Боричів тік, буд. 35, літера А
Код ЄДРПОУ 41738211

ВИХ № 2 18 ЛИП 2022

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Директор
ТОВ «ФЛЮІД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС»
_____ Пащенко Т.Ю.
«18» липня 2022 р.

АКТ ВИПРОБУВАНЬ
нанокомпозитного фотокаталізатору

Ми, що нижче підписались, завідувач кафедри технології неорганічних ресовин, водоочищення та загальної хімічної технології (ТНР В та ЗХТ) д.т.н., доцент Донцова Т.А., аспірант кафедри ТНР В та ЗХТ Кутузова А.С., старший викладач кафедри, к.т.н. Кримець Г.В. від Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту імені Ігоря Сікорського» (КПІ ім. Ігоря Сікорського) та директор Пащенко Т.Ю, завідувач лабораторії Мельничук О.В. від ТОВ «ФЛЮІД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС», склали цей акт про те, що було проведено випробування нанокомпозитного фотокаталізатору марки TiO_2-Sm_2O_3 на реальних водах фармацевтичного виробництва ТОВ «УМЕДО ГРУП». Результати випробувань наведено у таблиці.

Таблиця – Результати випробувань TiO_2-Sm_2O_3

Полютант	Показник до очищення	Показник після очищення	Норматив «Правила приймання стічних вод абонентів у ситему каналізації міста Києва» (розпорядження 1879 від 20.12.2021 р.
Антибіотик ципрофлоксацин	4,6 мг/дм^3	0,01 мг/дм^3	-
ХСК	506	112	500

Результати випробування нанокомпозитного фотокаталізатору марки TiO_2-Sm_2O_3 свідчать про високу активність до антибіотику та є ефективним для знешкодження очищення стічних вод фармацевтичних виробництв з метою їх скиду у каналізацію.

Висновок: вважати, що дослідний нанокомпозитного фотокаталізатору марки TiO_2-Sm_2O_3 протестовано на реальних стічних водах фармацевтичного виробництва та може бути рекомендовано для розширеного впровадження для фотокаталітичного очищення від антибіотиків.

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського
_____ (Т.А. Донцова)
_____ (А.С. Кутузова)
_____ (Г.В. Кримець)

Від ТОВ«ФЛЮІД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС»
_____ (Мельничук О.В.)

Товариство з обмеженою відповідальністю «ФЛЮІД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС»
04070, м. Київ, вул. Боричів тік, буд. 35, літера А
Код ЄДРПОУ 41738211

ВИХ № 11 05 СЕР 2021

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Директор
ТОВ «ФЛЮІД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС»
_____ Пащенко Т.Ю.
«05» серпня 2021р.

АКТ ВИПРОБУВАНЬ
фотокаталітичного матеріалу на основі титану (IV) оксиду

Ми, що нижче підписались, завідувач кафедри технології неорганічних ресовин, водоочищення та загальної хімічної технології (ТНР В та ЗХТ) д.т.н., доцент Донцова Т.А., аспірант кафедри ТНР В та ЗХТ Кутузова А.С., старший викладач кафедри, к.т.н. Кримець Г.В. від Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту імені Ігоря Сікорського» (КПІ ім. Ігоря Сікорського) та директор Пащенко Т.Ю, завідувач лабораторії Мельничук О.В. від ТОВ «ФЛЮІД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС», склали цей акт про те, що було проведено випробування фотокаталітичного матеріалу на основі титану (IV) оксиду марки $TiO_2(II)SnO_2$ на реальних водах фармацевтичного виробництва ТОВ «УМЕДО ГРУП». Результати випробувань наведено у таблиці.

Таблиця – Результати випробувань $TiO_2(II)SnO_2$

Полютант	Показник до очищення	Показник після очищення	Норматив «Правила приймання стічних вод абонентів у ситему каналізації міста Києва» (розпорядження 1879 від 20.12.2021 р.
Антибіотик Бісептол	11 мг/дм^3	0,06 мг/дм^3	-
ХСК	877	347	500

Як видно з результатів, що представлені у таблиці, випробування фотокаталітичного матеріалу на основі титану (IV) оксиду марки $TiO_2(II)SnO_2$ проявляє достатню ефективність для знешкодження очищення стічних вод фармацевтичних виробництв з метою їх скиду у каналізацію.

Висновок: вважати, що дослідний фотокаталітичного матеріалу на основі титану (IV) оксиду марки $TiO_2(II)SnO_2$ протестовано на реальних стічних водах фармацевтичного виробництва та може бути рекомендовано для розширеного впровадження для фотокаталітичного очищення від антибіотиків.

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського
_____(Т.А. Донцова)
_____(А.С. Кутузова)
_____(Г.В. Кримець)

Від ТОВ«ФЛЮІД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС»
_____(Мельничук О.В.)