

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ

DOI: 10.20535/kpissn.2024.1-4.314898

УДК 544.2/.6:664:665.5

Г.В. Сокольський

КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

Відповідальний автор: g.sokolsky@kpi.ua

ПРО МОЖЛИВОСТІ ЗАЛУЧЕННЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ МЕТОДІВ ДО ПІСЛЯВОЄННОЇ РЕМЕДІАЦІЇ ТЕРИТОРІЙ УКРАЇНИ

Проблематика. Фотокаталітичні (ФК) методи мають перспективи застосування в очищенні та знезараженні довкілля від органічних сполук, які забруднюють територію України внаслідок воєнних дій – вибухових речовин, бойових отруйних речовин хімічної зброї, паливно-мастильних матеріалів, збудників хвороб у воді та у ґрунті; для деградації мікропластику тощо.

Мета дослідження. Метою роботи було систематизувати наявні дані щодо можливості застосування ФК-методів для повоєнної ремедіації та відновлення територій України.

Методика реалізації. Досліджено стан проблеми й використано власний доробок для оцінювання можливостей прогресивних методів окиснення, таких як ФК, у відновленні екосистем після воєнних дій.

Результати дослідження. Показано здатність фотокаталізаторів на основі TiO_2 до повної мінералізації тринітротолуолу, нервово-паралітичних агентів та їх модельних сполук, поліароматичних вуглеводнів, мікропластику, знешкодження небезпечних мікроорганізмів. Виокремлено перспективність технології відмивання ґрунтів розчинами поверхнево-активних речовин (ПАР) і комплексонів (хелатуючих агентів) із наступною послідовною ФК-мінералізацією органічних забруднювачів та адсорбційним видаленням важких металів. Виділено інші варті уваги методи – процеси на основі реакції Фентона (звичайний, електрокаталітичний, фотокаталітичний та фотоелектрокаталітичний її варіанти або електро-, фото-, фотоелектро-Фентон), дані, дотичні до проблематики відновлення територій після воєнних дій.

Висновки. Накопичено значний експериментальний матеріал використання фотокаталізу та інших передових процесів окиснення в лабораторних умовах, однак практичне застосування просувається досить повільно. Потребують вирішення проблеми економіки та енерговитрат на створення випромінювання. Утім, ефективність у процесах знешкодження вибухових речовин та отруйних речовин хімічної зброї довели такі фотокаталізатори, як титан діоксид та композити на його основі. Серед умов успішного застосування є відносно низький ступінь забруднення (менше 2 г/л) стічних вод, тому застосування ФК-методів для ремедіації територій є доцільним на стадіях доочищення. Треба здійснити оптимізацію підкладки для фотокаталізаторів, що допоможе вирішити проблеми стабільності й масштабування технології.

Ключові слова: післявоєнне відновлення територій; фотокаталіз; TiO_2 .

Вступ

Війна має руйнівний вплив на навколишнє середовище, зокрема відбувається руйнування промислових підприємств, будинків, інфраструктури, сільськогосподарських угідь тощо унаслідок використання зброї масового ураження. Це спричиняє аномальні забруднення та екологічні катастрофічні явища, що можуть зберігатися ще довго після закінчення воєнних дій. Довготермінові ефекти та впливи для війни в Україні наразі залишаються невідомими [1]. Відновлення

територій нашої держави, постраждалих від активних воєнних дій, вимагає ретельного аналізу наявного досвіду, його опрацювання та впровадження нових підходів. У час активної уваги до стану навколишнього середовища, розвитку парадигми зеленої економіки методологія заходів має відповідати сучасним вимогам.

Постановка задачі

Виокремлення передових окиснювальних процесів (ПОП), зокрема ФК, є відносно новим

Пропозиція для цитування цієї статті: Г.В. Сокольський, “Про можливості залучення фотокаталітичних методів до післявоєнної ремедіації територій України”, *Наукові вісті КПІ*, № 1–4, с. 69–80, 2024. doi: 10.20535/kpissn.2023.1-4.314898

Offer a citation for this article: G.V. Sokolsky, “On possibility of involving photocatalytic methods in post-war remediation of territories of Ukraine”, *KPI Science News*, no. 1–4, pp. 69–80, 2024. doi: 10.20535/kpissn.2024.1-4.314898

явищем у науці й технологіях. Відомо, що використання сонячного світла як відновлювального джерела енергії має низку беззаперечних переваг. Утім, натепер опубліковано недостатню кількість робіт із проблематики ремедіації територій методами ПОП. Актуальним є узагальнення можливостей фотокаталізу із сучасної наукової точки зору. Залучення фотокаталізу для знешкодження забруднень після припинення воєнних дій є новітнім та перспективним підходом.

Під час застосування ПОП використовують екологічно чисті, однак відносно дорогі реагенти (озон, гідроген пероксид, Fe(II) тощо). Переваги ФК-варіанта ПОП полягають у можливості багаторазового використання та регенерації каталізатора. При цьому необхідно забезпечити відповідність позицій енергетичних зон провідності та валентної зони фотокаталізатора і редокс-потенціалів деградації органічної речовини-забруднювача, що уможливує направлений синтез або вибір фотокаталізатора для деградації конкретного продукту-забруднювача.

Таким чином, **мета дослідження** – систематизувати наявні дані щодо можливості застосування ФК-методів для повоєнної ремедіації та відновлення територій України.

Методи дослідження. У межах цієї роботи досліджено стан проблеми та використано власний доробок у сфері фотокаталізу для оцінювання можливостей прогресивних методів окиснення, таких як ФК, у відновленні екосистем після воєнних дій. Таким чином, використано теоретичні методи системного аналізу, синтезу, індукції та дедукції для виконання поставлених у роботі завдань.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Фотокаталіз відносять до ПОП. Перевагою та відмінною рисою останніх є нешкідливість для навколишнього середовища, оскільки вони не переносять забруднювальні речовини з однієї фази в іншу (як під час хімічного осадження та адсорбції), а також не утворюють величезної кількості небезпечного осаду. Є досить багато публікацій із фотокаталізу, однак кількість досліджень з використання фотокаталізу для післявоєнної ремедіації територій є дуже обмеженою й потребує систематизації та узагальнення.

1. Передові окиснювальні процеси

Передові окиснювальні процеси здатні перетворювати майже всі типи органічних забруднень на нешкідливі продукти, майже всі

вони засновані на генерації реакційно здатних гідроксильних радикалів ($\bullet\text{OH}$) з окисно-відновним потенціалом 2,8 В (відносно стандартного водневого електроду). Вони атакують більшість молекул органічних забруднювачів з константами швидкості у межах $10^6\text{--}10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ та ініціюють серію реакцій окиснення: Фентона, озонування, соноліз, фотокаталіз, ультрафіолетовий фотокаталіз та окиснення вологим повітрям.

Як і інші перспективні ПОП, електро-Фентон також вважають методом високоякісного очищення ґрунтових промивних розчинів без утворення мулу. Додавання солі заліза та H_2O_2 може не знадобитися, оскільки сполуки заліза можна отримати безпосередньо із ґрунту, а гідроген пероксид генерується на електроді.

Під час застосування ПОП для очищення стічних вод слід враховувати, що використовуються доволі дорогі реагенти, такі як H_2O_2 та/або O_3 . Очевидно, що їх варто замінювати, коли це можливо, методами з більш економічними реагентами для очищення, такими як біологічна деградація [3]. Потенціал ПОП може бути використаний під час інтеграції з біологічною обробкою *окисної деградації токсичних або тугоплавких речовин, які надходять або залишають біологічну стадію.*

Інший аспект застосування ПОП належить до забруднюючого навантаження відходів, яке зазвичай виражається як хімічна потреба у кисні (ХПК). *Лише відходи з відносно невеликою ХПК (вміст кисню менше 2 г/л) можуть бути належним чином оброблені за допомогою цих методів, оскільки більш висока ХПК вимагатиме споживання занадто великої кількості дорогих реагентів.* Відходи з високим вмістом забруднюючих речовин можна більш зручно обробляти за допомогою мокрого окиснення або спалювання. Особливий інтерес становлять системи ПОП, в яких можна використовувати природне сонячне УФ-випромінення: гетерогенний фотокаталіз із TiO_2 та гомогенний – за допомогою процесу фото-Фентона [4].

1.1. Фотокаталітичні методи

Дієвий спосіб отримати вільні радикали й прискорити процес деградації – це ФК-механізм, що перебігає на поверхні напівпровідників (наприклад, діоксиду титану). У ФК-процесі радикали утворюються після поглинання фотокаталізатором кванта світла з енергією, достатньою для трансферу електрона у зону провідності

напівпровідника-каталізатора та окремого контакту учасників утвореної електрон-діркової пари з поверхнею. Згідно з визначенням IUPAC, фотокаталіз – це «зміна швидкості хімічної реакції або її ініціація під дією ультрафіолетового, видимого або інфрачервоного випромінювання за наявності речовини – фотокаталізатора, який поглинає світло і бере участь у хімічних перетвореннях учасників реакції». Відомі спроби комерціалізації методу, проте вони нечисленні [4].

Після того, як Фуджішіма та Хонда [6] у 1972 році відкрили явище фотоелектрокаталітичного розкладу води на TiO_2 -електроді, опромінену ультрафіолетом, розпочались поглиблене дослідження ФК-властивостей діоксиду титану та інших сполук, розроблення методів синтезу наноматеріалів, пошук нових сфер використання фотокаталізу. Нині діоксид титану широко використовують як фотокаталізатор завдяки його високій активності, нетоксичності, низькій вартості, екологічності, хімічній інертності та каталітичній стабільності [7]. Діоксид титану – широкозонний напівпровідник *n*-типу з шириною забороненої зони для анатазу – 3,2 еВ, для рутилу – 3,0 еВ, для брукіту – 3,3 еВ, а також 3,34 еВ – для метастабільної TiO_2 рамсделітної модифікації та 3,6 еВ – для метастабільної голандитної форми [8].

Валентна зона TiO_2 утворена зовнішніми *p*-електронами кисню, а дно зони провідності переважно утворене збудженими іонами титану. Особливе значення для прояву електронних властивостей діоксиду титану має наявність в його складі частково відновленого титану Ti^{3+} , який міститься приблизно на 0,2–0,8 еВ нижче зони провідності та виступає донором електрона. Наявність Ti^{3+} в багатьох випадках визначає провідність TiO_2 . Питомий опір чистих анатазу і рутилу перебуває в діапазоні 10^{-4} – 10^{-7} $\Omega \cdot \text{см}$, але під час формування Ti^{3+} він зменшується до 10^{-1} $\Omega \cdot \text{см}$ для анатазу і до 10^{-2} $\Omega \cdot \text{см}$ для рутилу [9].

Комерційний фотокаталізатор TiO_2 P25 («Evonik Industrials», Німеччина), що складається з аморфної фази і суміші анатазу/рутил у пропорції 80/20, у деяких реакціях проявляє більшу активність, ніж чисті кристалічні фази. Активність каталізатора P25 підвищується в результаті ефективного поділу носіїв заряду завдяки багатофазній природі частинок [1].

Наноматеріали, зокрема нанотрубки, нанодропи, нановолокна, нанострижні, нанопори

та наностінки, відіграють особливу роль і перебувають у центрі уваги дослідників через:

- їх велику площу поверхні;
- квантові або розмірні ефекти;
- чудові електронно-транспортні можливості;
- знижену електронно-діркову рекомбінацію [11].

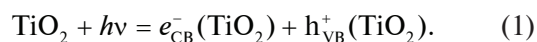
Використання наноструктурованого TiO_2 значно збільшує його ФК-активність. Безперечною перевагою наночастинок порівняно з мікрочастинками є велика ймовірність виходу зарядів на поверхню каталізатора. Оскільки глибина проникнення УФ-світла в частинки TiO_2 обмежена (близько 100 нм), то активною є тільки зовнішня поверхня [12]. Зменшення розмірів частинок до нанорозмірних значень сприяє поглинанню світла у всьому об'ємі діоксиду титану. Отже, використання TiO_2 у процесах гетерогенного фотокаталізу пов'язане з необхідністю отримати нанорозмірні частинки. У наш час наночастинки TiO_2 отримують з різною морфологією, переважно це нанотрубки, нанодропи, нанострижні й мезопористі структури [13].

Для синтезу наночастинок TiO_2 використовують такі методи, як гідротермальний, сольво-термічний, золь-гель, методи прямого окиснення, хімічне осадження з парової фази (CVD), електроосадження, сонохімічний та мікрохвильовий методи.

1.2. Механізм фотокаталітичної деградації органічних сполук

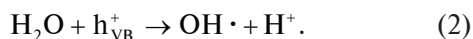
Схематично механізм фотоактивації і фотокаталізу на поверхні TiO_2 УФ-випромінюванням зображено на рис. 1. Механізм утворення фотоактивної поверхні каталізатора включає утворення дірок у валентній зоні (h_{VB}^+) та електронів у зоні провідності (e_{CB}^-) за рахунок поглинання фотона енергії, більшої або рівної ширині забороненої зони ($\geq E_{\text{BG}}$) напівпровідника. Для ширини забороненої зони 3,2 еВ довжина хвилі має бути меншою за 390 нм.

Сформована електрон-діркова пара має яскраво виражені окисно-відновні властивості й вступає в реакції з молекулами різноманітних сполук, що містяться поблизу або на поверхні діоксиду титану [14]:

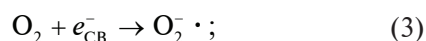


Електрон і дірка можуть рекомбінувати, виділяючи поглинену енергію у вигляді тепла, або

мігрувати до поверхні напівпровідника й ініціювати окисно-відновні реакції з адсорбованими на ньому молекулами води, органічних та інших забруднюючих сполук, що викликає їх мінералізацію. Позитивно заряджені дірки валентної зони можуть окиснювати молекули води або аніони OH^- з утворенням радикалів $\text{OH}\cdot$ [15]:



Електрони зони провідності на поверхні TiO_2 швидко захоплюються адсорбованим молекулярним киснем з утворенням супероксид радикала, який може реагувати з катіоном H^+ з утворенням гідропероксид радикала $\text{OON}\cdot$:



Супероксид і гідропероксид радикали, як і гідроксид радикал, мають високий окисний потенціал і здатні мінералізувати органічні сполуки до CO_2 і H_2O :

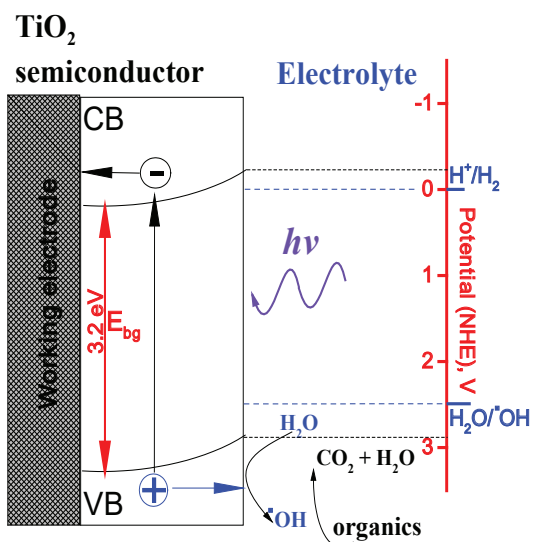
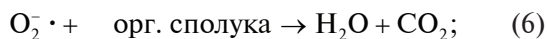
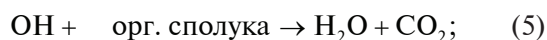


Рис. 1. Схематичне зображення механізму фотоактивації і фотокаталізу на поверхні TiO_2 [14]

Таким чином, утворення в матеріалі електрон-діркових пар (екситонів) під дією світлового випромінювання та стимульований пере-

біг на поверхні TiO_2 окисно-відновних реакцій за участю адсорбованих гідроксильних груп, молекул води, кисню приводить до утворення суперіонів $\text{O}_2^- \cdot$, радикалів $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, які здатні активно деструктувати органічні речовини [12, 14].

Діоксид титану як фотокаталізатор працює тільки в УФ-діапазоні, що становить лише 4 % сонячного спектру. Більш привабливо використати видимий діапазон випромінювання. Для вирішення цієї проблеми застосовують багато методів, серед них використання напівпровідникових матеріалів з більш вузькою шириною забороненої зони (близько 2 eV) – «band gap engineering», використання «coupling effects» або гетеропереходів для розділення зарядів генерованих електронів і дірок [12].

Деякі природні окисно-відновні системи можуть виконувати ФК-функції, зокрема в живих організмах. Як відомо, кластер CaMn_4O_4 входить у систему фотосинтезу рослин. Високу каталітичну активність діоксиду мангану пояснюють, крім іншого, його здатністю підтримувати ФК-процеси в діапазоні як видимого світла, так і УФ-випромінювання для деградації органічних сполук, приміром барвників [16]. Важкорозчинний, діоксид мангану не становить екологічної небезпеки. Нами розроблено підходи до синтезу сполук оксидів мангану та його реалізації у фото-, електро- та фотоелектрокаталітичних процесах. Показано високу каталітичну активність MnO_2 в окисненні CO , водорозчинної форми нафтопродуктів, електрокаталітичного знешкодження фенолу і барвників [17, 18].

Є й інші перспективні напівпровідникові матеріали щодо ефективної ФК-деградації органічних сполук, задокументовані в літературі:

- оксиди металів (ZnO , CeO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3);
- сульфід металів (ZnS , CdS , MoS_2 , Bi_2S_3 , CuS / ZnS);
- тринарні сполуки (BaTiO_3 , SrTiO_3 , BiVO_4 , Bi_2WO_6);
- неметалічні напівпровідники (C_3N_4 , графен);
- багатокомпонентні та доповані матеріали тощо [19].

2. Можливі напрями застосування ФК-процесів

Основна перевага ФК-процесів, основаних на окисненні – це можливість ефективно використовувати сонячне світло або УФ-випромінювання як джерело енергії.

Вкрай важливою проблемою для навколишнього середовища в результаті воєнних дій є забруднення води, зокрема можливість розвитку інфекцій чи хвороб. Забруднення ґрунтів, їх ерозія, втрата родючості є наступним великим викликом для України. Ремедіація території після припинення воєнних дій вимагає інноваційних підходів. Наприклад, досліджено технологію, що поєднує промивання ґрунту та фотокаталіз – для видалення й розкладання ароматичних сполук, наявних у війнятих ґрунтах забрудненого промислового майданчика. Показано зменшення вмісту токсичних сполук через зниження концентрації органіки у відходах [20]. Фотоелектрокаталітичне окиснення позитивно оцінене для дезінфекції води і стічних вод [14].

За результатами аналізу літературних даних нами виділено цільові щодо залучення ФК та інших ПОП методів об'єкти деградації воєнного призначення: *вибухові речовини, компоненти хімічної зброї, поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВВ), продукти неповного згорання; пластик, зокрема мікропластик* тощо.

Результатом інтенсивних досліджень основних причин забруднення води стали ідентифікація та розуміння впливу нових забруднювачів, моніторинг яких став можливим лише завдяки останнім досягненням у технологіях виявлення та стандартах. Нові забруднювачі розділяють на класи залежно від мети, для якої вони служать, і їх походження; щоб упорядкувати аналіз їх наявності та методи їх видалення, їх поділяють на такі категорії:

- стійкі органічні забруднювачі;
- фармацевтичні препарати та засоби особистої гігієни;
- хімічні речовини, що порушують роботу ендокринної системи;
- сільськогосподарські хімікати (пестициди, гербіциди) [21].

Фотокаталітичні процеси набули широкого розвитку в технологіях самознезаражувальних/самоочисних поверхонь. Майже всі застосування фотокаталізу спрямовані на окиснювальну мінералізацію небезпечних, екологічно шкідливих молекул, а також мікроорганізмів (бактерій, вірусів, спор тощо). Використання водної суспензії фотокаталізатора має низку недоліків, тому в деяких роботах пропонуються варіанти іммобілізації фотокаталізаторів, зокрема біополімерами [22].

3. Фотокаталітична деградація активних компонентів хімічної зброї, вибухових та інших продуктів

Більшість хімічних отруювальних та вибухових речовин є органічними сполуками, що зазвичай важко піддаються біологічній деградації, тому можна використовувати методи ПОП, зокрема ФК, для більш ефективної ремедіації ґрунтів і забруднених вод. Вище зазначалося про необхідність дотримання економічних критеріїв доцільності обробки, концентраційних діапазонів, що відповідають вмісту менше 2 г/л, для успішного використання ПОП та переваги поєднання з біологічними стадіями.

Розглянемо наявні літературні дані щодо деяких вибухових речовин (тротил) та отруйних компонентів хімічної зброї (зарин, зоман, VX). Через високу токсичність і низьку здатність до біологічного розкладання 2,4,6-тринітро-толуол (ТНТ, тротил) є однією з найбільш небезпечних вибухонебезпечних сполук, які впливають на систему підземних вод та ґрунтів на територіях активних бойових дій Першої та Другої світових воєн і не тільки [23]. За даними армії США, понад 1,2 млн тонн ґрунту було забруднено вибуховими речовинами, і вплив такого забруднення в інших країнах є не меншим за масштабами [24]. Концентрація ТНТ у забрудненому ґрунті може досягати 50 г/кг ґрунту [25] з найвищим рівнем забруднення на поверхні ґрунту або поблизу нього. Як наслідок, Агентство з охорони навколишнього середовища США (USEPA) встановило мету рекультиваци – 17,2 мг · кг⁻¹ ТНТ у ґрунтах, критерій для навколишнього середовища – 0,06 мг · л⁻¹ [26], для питної води – 2 мкг/л.

Ділліерт та ін. [27] вивчали деградацію ТНТ в опромінених ($\lambda = 320$ нм) розчинах, а також у суспензіях TiO₂, змінюючи концентрацію H₂O₂ та рН, вони показали, що в нейтральному та лужному розчинах (без H₂O₂) 78 % і 57 % початкового тротилу прореагували протягом 2 год. за рН 7 і 11 відповідно. Утім, у суспензіях TiO₂ швидкість розкладання значно підвищується порівняно з гомогенними розчинами за всіх досліджених рівнів рН. Шмеллінг і Грей [28] досліджували ФК-мінералізацію тротилу (ТНТ = 0,22 мМ, O₂ = 40,0 мг · л⁻¹ та $\lambda > 340$ нм) у 250 мг · л⁻¹ суспензії TiO₂. Результати демонструють, що у забруднених тротилом водах досягається майже повна мінералізація цієї речовини.

Також Son та ін. [29] досліджували вплив різних параметрів, таких як вихідна концентрація ТНТ і початковий рН, на швидкість деградації за наявності УФ-випромінення і TiO_2 -катализатора. Вони зробили висновок, що швидкість реакції описується псевдопершим порядком за кінетичною моделлю Ленгмюра–Хіншельвуда. Ступінь перетворення ТНТ унаслідок фотолізу і ФК-реакції, що проводилися протягом 150 хв, становили 72 % і 100 % відповідно (після такого ж періоду часу зниження загальної концентрації органічних сполук становило 40 % і 80 %).

Хармон [30] дослідив ФК-деметилування тротилу за допомогою тетрафенілпорфіринсульфонату (TPPS). Справді, освітлення TPPS, CuTPPS і FeTPPS у розчині з 0,53 М тротилу з рН = 7 за кімнатної температури за допомогою вольфрамової лампи розкладає ТНТ до тринітробензойної кислоти і тринітробензолу. Швидкість деградації тротилу відповідає серії $\text{TPPS} > \text{FeTPPS} > \text{CuTPPS}$.

Знищення арсеналів або запасів хімічної зброї є важливою умовою успішного виконання Конвенції про хімічну зброю, яка була відкрита для підписання у 1993 році. У випадках унеможливленого транспортування або віддаленої локалізації такої зброї для знезараження території пропонується як економічно доцільний варіант використовувати методи ПОП, зокрема ФК [30, 32].

Фотокаталітичний метод деградації бойових отруйних речовин – компонентів хімічної зброї описано в роботі [31]. У додатках статті на основі досвіду США детально описано традиційні стратегії до демілітаризації хімічної зброї (окрім базової технології спалювання). Перша стратегія включає низькотемпературну рідкофазну детоксикацію та окиснення вологим повітрям (WAO). Другою стратегією є мінералізація. У цю категорію включено окиснення у надкритичній воді (SCWO), низькотемпературні процеси окиснення та за низького тиску і високотемпературні процеси піролізу та під тиском.

Досліджено деструкцію аналога відомих нервово-паралітичних агентів методом фотокаталізу [32]. Показано, що активоване вугілля (5–25 мас. %) активізує легований азотом діоксид титану щодо деградації. Запропоновано пояснення, що переважне утворення активних форм кисню відбувається на фотокаталізаторі, а адсорбція молекули бойового хімічного агента – на вуглі. Ефективне ФК-розкладання бойових хімічних речовин є процесом, який може

бути застосований у доочистці після деградації іншими методами, у надзвичайних ситуаціях або для контрольованого знищення запасів бойових хімічних речовин. Ряд гетерогенних фотокаталізаторів, що містять композити TiO_2 -активоване вугілля або N- TiO_2 -активоване вугілля, демонструють чудову фотокаталітичну активність для повного розкладання іприту, зоману та VX у високих концентраціях. Така активність виникає унаслідок синергізму між адсорбцією на активному вугіллі та фотоактивністю діоксиду титану. Азотування робить композит також активним під впливом видимого світла.

Дослідження щодо дезактивації бойового хімічного іприту мають декілька цілей, зокрема нейтралізацію знайдених боєприпасів, очищення уражених районів, а також розробку захисного обладнання чи інструментів. Нейтралізація пухирчастого сірчаного іприту передбачає різні хімічні шляхи, такі як гідроліз, дегідрохлорування, окиснення або повну мінералізацію [33].

Повідомляється про мезопористий композитний матеріал MIL-101(Cr) з молекулами порфірину (позначено як TCPP@MIL-101(Cr), TCPP = тетра(4-карбоксіфеніл)порфірин), який можна використовувати як гетерогенний фотокаталізатор для детоксикації симуляторів іприту 2-хлоретил етилсульфіду до 2-хлоретил етилсульфоксиду з періодом напіврозпаду 1 хв. Каталітичні характеристики TCPP@MIL-101(Cr) можна порівняти з характеристиками гомогенного молекулярного порфірину. Механістичні дослідження показують, що як $^1\text{O}_2$, так і $\text{O}_2^{\cdot-}$ ефективно генеруються та відіграють життєво важливу роль у реакції окиснення. Наночастинки золота (AuNP) приєднували до TCPP@MIL-101(Cr) для посилення каталітичної активності з контрольним періодом напіврозпаду 45 с, що на сьогодні є рекордом.

Поліциклічні ароматичні вуглеводні є повсюдними забруднювачами навколишнього середовища, оскільки є побічними продуктами переробки або спалювання вихлопного палива. Через гідрофобні та стійкі властивості ПАВВ легко адсорбуються на твердих частинках, є нелеткими й не піддаються біологічному розкладанню. Відомі переваги ПОП у видаленні ПАВВ із забруднених ґрунтів.

Проведено роботи з модифікації та збільшення поверхні TiO_2 . Вивчено фотокаталітичну деградацію суміші 16 ПАВВ у забрудненому ґрунті, після використання катализатора TiO_2 на великій площі поверхні досягнуто 93–99 %

їх вилучення. *Нанорозмірний (10–30 нм) анатаз* TiO_2 *здатний до рекультивациі забруднених стійкими органічними забруднювачами ґрунтів* [34]. Згодом у дослідженнях було підтверджено підвищення швидкості ФК-деградації ПАВВ завдяки додаванню H_2O_2 .

Прикладом інших перспективних ФК-матеріалів є композити $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$. Завдяки забороненій зоні MnO_2 у межах 0,26–2,7 еВ вони можуть поглинати видиме світло та, теоретично, навіть ІЧ-випромінення. Композитні матеріали $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ успішно синтезували у вигляді вертикально орієнтованих самоорганізованих масивів нанотрубок за допомогою одноетапного анодного окиснення сплавів Ti-Mn_2 у розчині електроліту на основі етиленгліколю [35]. Досліджували вплив прикладеного потенціалу (30–50 В), вміст мангану у сплаві (5–15 мас. %) і вміст води в електроліті (2–10 об. %) на морфологію та фотокаталітичні властивості. Фотоактивність оцінювали в реакції видалення толуолу у видимому світлі, використовуючи малопотужні світлодіоди як джерело опромінення ($\lambda_{\text{max}} = 465$ нм). Морфологічний аналіз показав, що нанотрубки на поверхні сплаву мають діаметр 76–118 нм, довжину 1,0–3,4 мкм, а товщину стінки 8–11 нм. Усі зразки були фотоактивними під впливом видимого світла, найвищий рівень досягнутої деградації становив 43 % після 60 хв опромінення. Є повідомлення про окреме використання мезопористих допованих Ce/Zr каталізаторів на основі $\delta\text{-MnO}_2$ для мінералізації активних компонентів хімічної зброї (зарін, зоман, VX) [36].

4. Технології відмивання ґрунтів для ремедіації територій

Методи відмивання ґрунтів є досить продуктивними для видалення важких металів [37] – типових забруднювачів мілітарного походження, що не настільки успішно видаляються ФК-методами. Проте фотокаталіз може успішно розкласти стічні води з «відмитими» із ґрунту важкими металами за допомогою хелатних агентів (чи інших речовин/сполук) для вирішення аналогічного завдання. Наприклад, Satigo та ін. [38] для вилучення важких металів із забрудненого ґрунту використовували етилендіамін- $\text{N,N}'$ -діянтарну кислоту (ЕДДЯК). Стічні води від промивання ґрунту очищали за допомогою послідовності ФК та адсорбційних процесів, щоб знизити концентрацію металів (Cu,

Zn, Fe й Mn) нижче гранично допустимої концентрації для скидання в муніципальну каналізацію й видалення ЕДДЯК. Результати контролювали з використанням живих організмів (*Daphnia magna*, *Vibrio fischeri*, *Pseudokirchneriella subcapitata* та *Lepidium sativum*) на стоках промивання ґрунту до та після обробки, щоб оцінити вплив запропонованого комбінованого процесу.

Відмивання ґрунтів основане на використанні водних розчинів ПАР з можливістю солюбілізації міцел та зменшення поверхневого натягу між промивною рідиною та частинками ґрунту, і, таким чином, на десорбцію розчиненої речовини та її вихід із пор ґрунту. Не-іонні ПАР пропонуються через низьку критичну концентрацію міцелуутворення (ККМ) та високу здатність до солюбілізації [20]. Утім, до цього часу широко застосовували аніонні ПАР, що мають значно вищі значення ККМ та залишкові концентрації. Водні розчини, що містять неіоногенний ПАР Brij 35, використовували для вилучення забруднювальних речовин із зразків ґрунту. Фотокаталітична обробка отриманих відходів промивання, виконана за наявності суспензій TiO_2 , опромінені імітованим сонячним світлом, показала повільне зменшення токсичних сполук через відповідні концентрації органіки у відходах. Суттєве покращення продуктивності процесу отримали за наявності доданого $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [20].

ґрунти колишніх промислових і воєнних об'єктів забруднені вуглеводневими сполуками нафти, ПАВВ, поліхлорбіфенілами або хлорованими розчинниками та іншими гідрофобними органічними сполуками. У роботі [39] розроблено процес промивання ґрунту, посилений використанням екстрагентів (ПАР або циклодекстрини). Утім, використання великої кількості екстрагентів також є критичним недоліком, зокрема й щодо економічної ефективності. Додаткова стадія очищення розчинів відмитих ґрунтів може здійснюватися з допомогою деградації методами ПОП, зокрема ФК, або анодним окисненням.

Досліджено фотодеградацію пентахлорфенолу у складній системі, що містить одиночні або змішані ПАР з використанням фотокаталізатора графен- TiO_2 , щоб краще зрозуміти поведінку ПАР у ФК-системі із графеном для відновлення ґрунту, забрудненого гідрофобними органічними сполуками [31]. Випробування із промивання ґрунту/фотокаталізатора довели, що промивання ґрунту аніонно-неіонними змішаними ПАР в поєднанні з фотокаталізом

на графен- TiO_2 може бути однією з перспективних технологій для рекультивації ґрунту, забрудненого ГОС.

Гетерогенний фотокаталіз має низку переваг для обробки відходів після промивання ґрунту. Цей процес дозволяє не тільки здійснювати ефективну деградацію великої кількості органічних забруднювачів, *наявних у помірних концентраціях у водних відходах, але в більшості випадків приводить до повної мінералізації таких сполук* [32]. Отже, принципово можливо за допомогою описаних ФК-підходів і технологій відмивання ґрунтів видаляти комбіновані забруднювачі на основі важких металів та органічних сполук, і вони можуть бути моделями щодо мілітарних об'єктів.

5. Фотокаталіз у боротьбі із пластиком і мікропластиком

За останнє століття використання пластикових матеріалів експоненціально зросло, а пластикові відходи стали однією з найпоширеніших форм забруднення у світі. Негативна роль мікропластику в навколишньому середовищі стає очевидною проблемою [41, 42]. Руйнування різних об'єктів унаслідок воєнних дій на території України за останні два роки спричиняє значні масштаби забруднення полімерними матеріалами. Виробництво й використання виробів на основі пластику, таких як упаковка для продуктів харчування та витратні матеріали, значно зростає, щоб задовольнити потреби військових. Крім того, утилізація пластикових відходів стає проблемою через порушення систем управління відходами та руйнування інфраструктури.

Найбільш поширеними способами утилізації пластику, зокрема поліетилену, є механічна, хімічна переробка та піроліз. Ці методи, окрім переваг, мають дуже вагомні недоліки, серед яких варто зазначити високі енергетичні потреби процесу утилізації, що може зробити його економічно недоцільним, також використання токсичних реагентів чи генерування небезпечних побічних продуктів може чинити негативний вплив на довкілля та на здоров'я людини. Застосування ФК-методів для деградації полімерних плівок описано в літературі [43, 44]. Нами раніше показано ефективність механічних сумішей оксидів мангану/титану для ФК-деградації ПЕ-плівок [45]. MnO_2 повільно розкладає пластик навіть у темряві й активує дію TiO_2 анатазу під дією УФ-випромінювання і сонячного світла.

6. Знешкодження мікроорганізмів

Найкращу антимікробну активність демонструє нанорозмірний TiO_2 [46], його можна використовувати у воді як дезінфікуючий матеріал. Іммобілізація TiO_2 усуває потребу у відновленні та регенерації каталізатора, але також пов'язана зі зниженням фотокаталітичної ефективності порівняно зі звичайними суспензіями [4]. *Salmonella typhimurium* і *Listeria monocytogenes* були розщеплені фотокаталізатором під дією УФ-випромінювання. Утім, *Listeria monocytogenes* виявилася більш стійкою до деградації порівняно з *Salmonella typhimurium*. Механізм включав пошкодження клітинної стінки й мембрани, що призвело до розливу внутрішнього вмісту. Концентрація наночастинок TiO_2 значною мірою впливала на каталітичну реакцію, при цьому *концентрація 1 г/л давала найкращі результати* [47]. Доведено, що допування азотом викликає посилену інактивацію бактерій *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* та *Bacillus cereus*. Допування проводили з використанням різних азотовмісних сполук, таких як сечовина, аміак і триетиламін.

7. Фотокаталіз для стійкого сільського господарства

Кінцевою метою ремедіації, рекультивації середовища уражених воєнними діями територій є відновлення й повернення цих ресурсів, зокрема до ведення сільського господарства. Утім, роль фотокаталізу не обмежується стадією рекультивації/ремедіації. Відомо, що ФК-матеріали привертають увагу як нові ресурси для сільського господарства. Наявні розробки щодо використання ФК-наноматеріалів на основі біосумісного TiO_2 для вирішення проблем сільського господарства (зростання врожаю і його збору тощо).

Додаткове залучення біологічних підходів і ретельний аналіз структурних пошкоджень мають сприяти прискоренню практичного внеску TiO_2 у стає сільське господарство [48]. Також додавання TiO_2 і плазмова фіксація азоту будуть корисні на підприємствах, де обробляють, фасують чи пророщують насіння рослин. Використання TiO_2 з розміром наночастинок 40 нм (менше 10 мкг/л) сприяє проростанню насіння та додатковому подовженню коренів. Утім, лише приблизно 5 % поточних досліджень було проведено в реальних сільськогосподарських умовах [32].

Пророщування насіння для досягнення економічно ефективного процесу збирання врожаю може бути ускладнене через можливе зараження насіння під час зберігання грибками або бактеріями, які можуть пошкодити проростання або розвиток рослин чи їх коренів, впливаючи на якість продукції. Крім того, добрива є джерелами мікробного й токсичного забруднення, яке має згубний вплив. Використання ФК-матеріалів TiO_2 для цілей стійкого сільського господарства позитивно впливатиме на харчовий цикл людини, а також допоможе долати сільськогосподарську кризу, спричинену перенаселенням світу, яка виникає внаслідок кліматичних змін.

8. Промислове застосування й перспективи

Фотокаталізатори, описані в літературі, є досить різноманітними, їх вибір залежить від природи забруднювача (вибухові, отруйні речовини, ПАВВ тощо). Фотокаталіз з використанням діоксиду титану є широко дослідженою реакцією зі значним потенціалом, про що свідчить велика кількість публікацій та експериментів, проведених на промислових та інших стічних водах, вимитих із ґрунтів водах з використанням ПАР, фотокаталізаторів й адсорбентів. *Синтезовані матеріали на основі TiO_2 мають переваги – можливість повторного використання та ефективну деградацію.* На відміну від інших варіантів, для цілей фотокаталізу нанорозмірні матеріали виявилися найбільш ефективними результатами модифікації TiO_2 . Відомо, що наноструктури значно активніше мінералізують органічні сполуки за більш м'яких умов експлуатації. Вони також більш економічні (після синтезу), і тому кращі для використання у великих масштабах і промислового застосування.

Утім, фактичне застосування TiO_2 у промислових масштабах для очищення стічних вод наразі є незначним. Ймовірно, це пов'язано з тим, що TiO_2 є відносно дорогим. Забезпечення нанорозмірності, а також виготовлення композитів, допованих, модифікованих матеріалів на його основі

є досить складним процесом. Значні енергетичні витрати пов'язані із забезпеченням освітлення в УФ-діапазоні.

Висновки

Проведений аналіз літератури свідчить про значне оновлення знань у сфері ПОП, про необхідність їх детального вивчення та практичного використання. За результатами проведеного огляду зазначимо, що заслуговує на увагу процес електро-Фентона. Повної мірою це стосується й ФК-процесів. Вимоги відповідності параметрів енергетичної забороненої зони напівпровідника-фотокаталізатора термодинамічним характеристикам деградації цільового процесу, мінімізація рекомбінації носіїв заряду дозволяють прогнозувати й обирати ефективні матеріали та область випромінювання, умови реакції. Ефективність у процесах знешкодження вибухових речовин, отруйних речовин хімічної зброї та ПАВВ довели такі фотокаталізатори, як титан діоксид та композити на його основі.

Накопичено значний експериментальний матеріал використання фотокаталізу та інших передових процесів окиснення в лабораторних умовах, однак практичне застосування просувається досить повільно. Потребують вирішення проблеми економіки та енерговитрат на створення випромінювання. *Лише відходи з відносно низькою гранично допустимою концентрацією (менше 2 г/л) можуть бути належним чином оброблені. Застосування ФК-методів для ремедіації є доцільними внаслідок їх унікальних можливостей на стадіях доочищення.*

Маючи великі екологічні переваги, гетерогенні відпрацьовані фотокаталізатори легко розділяються з очищеною від забруднювачів водною фазою, однак для найбільш ефективних нанорозмірних фотокаталізаторів процедура буде технічно складнішою. Для уникнення подібних проблем слід вибрати оптимальну підкладку для фотокаталізаторів. Це також допоможе вирішити проблеми стабільності та масштабування лабораторної установки.

References

- [1] D. Rawtani, G. Gupta, N. Khatri, P. K. Rao and C. M. Hussain, "Environmental damages due to war in Ukraine: A perspective", *Sci. Total Environ.*, vol. 850, pp. 157932, 2022.
- [2] S. Lacombe, N. Keller, "Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 19, no. 9, pp. 3651–3654, 2011.
- [3] S. Kuppusamy, P. Thavamani, K. Venkateswarlu, Y.B. Lee, R. Naidu and M. Megharaj, "Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions", *Chemosphere*, 168, pp. 944–968, 2017.

- [4] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, & C. Richter, “Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 37 (1), pp. 1–15, 2002. doi:10.1016/s0926-3373(01)00315-0.
- [5] Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). Pure and Applied Chemistry, vol. 3, Pure and Applied Chemistry, 293 p., 2007.
- [6] A. Fujishima, K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [7] M.A. Irshad, R. Nawaz, Ur. Rehman, M. Adrees, M. Rizwan, S. Ali, S. Ahmad and S. Tasleem, “Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: A review”, *Ecotoxicology and environmental safety*, vol. 212, 111978 p., 2021.
- [8] R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo and F. Lřvy, “Electronic structure of anatase TiO₂ oxide”, *Journal of Applied Physics*, vol. 75 (6), pp. 2945–2951, 1994.
- [9] A. Velichenko, V. Kordan, O. Shmychkova, V. Knysh and P. Demchenko, “The effect of Ti/TiO₂ treatment on morphology, phase composition and semiconductor properties”, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, no. 4, pp. 18–23, 2022.
- [10] W.R. Siah, H.O. Lintang, M. Shamsuddin and L. Yuliaty, “High photocatalytic activity of mixed anatase-rutile phases on commercial TiO₂ nanoparticles” *INOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 107, no. 1, 012005 p., 2016.
- [11] G.G. Bessegato, T.T. Guaraldo, J.F. de Brito, M.F. Brugnera and M.V. Zanoni, “Achievements and trends in photoelectrocatalysis: from environmental to energy applications” *Electrocatalysis*, Sep, vol. 6, pp. 415–441, 2015.
- [12] A.I. Крюков, O.I. Стрюк, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко, “Нанопотокаталіз”, *Ін-т фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Монограф., К.: Академперіодика*, 2013.
- [13] X. Chen, S.S. Mao, “Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications”, *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 2891–2959, 2007.
- [14] M. Zahornyi and G. Sokolsky, “Nanosized titania composites for reinforcement of photocatalysis and photoelectrocatalysis”, *Monograph, Cambridge Scholars Publishing*, 2022.
- [15] L. Ding, “The vital role of surface Brønsted acid/base sites for the photocatalytic formation of free OH· radicals”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 266, pp.118634, 2020.
- [16] M. Zhong, M. Li, Z. Fan, W. Huang, H. Hao, Z. Xia, Q. Zhang, H. Peng, and Y. Zhang, “Tuning the crystallinity of MnO₂ oxidant to achieve highly efficient pollutant degradation”, *Chin. Chem. Lett.*, P. S1001841722000985, 2022.
- [17] N.D. Ivanova, S.V. Ivanov, E.I. Boldyrev, G.V. Sokol’skii and I.S. Makeeva, “High-Performance Manganese Oxide Catalysts for CO Oxidation”, *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 75, no. 9, pp. 1420–1423, 2022.
- [18] G.V. Sokol’skii, S.V. Ivanov, N.D. Ivanova, E.I. Boldyrev, T.F. Lobunets and T.V. Tomila, “Doped manganese (IV) oxide in processes of destruction and removal of organic compounds from aqueous solutions”, *Journal of Water Chemistry and Technology*, vol. 34, pp. 227–233, 2012.
- [19] J. Bedia, V. Muelas-Ramos, M. Pecas-Garzyn, A. Gımez-Avilııs, J.J. Rodrıguez, C.A. Belver, “Review on the Synthesis and Characterization of Metal Organic Frameworks for Photocatalytic Water Purification”, *Catalysts*, vol. 9 (1), 52 p., 2019. <https://doi.org/10.3390/catal9010052>.
- [20] D. Fabbri, A.B. Prevot, V. Zelano, M. Ginepro and E. Pramauro, “Removal and degradation of aromatic compounds from a highly polluted site by coupling soil washing with photocatalysis”, *Chemosphere*, vol. 71, no. 1, pp. 59–65, 2008.
- [21] K.P. Gopinath, N.V. Madhav, A. Krishnan, R. Malolan and G. Rangarajan, “Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review”, *Journal of Environmental Management*, vol. 270, 110906 p., 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906>.
- [22] E.P. Ivanova, K. Bazaka, and R.J. Crawford, “2-Natural polymer biomaterials: advanced applications”, in *New Functional Biomaterials for Medicine and Healthcare*, Woodhead Publishing, pp. 32–70, 2014.
- [23] K. Ayoub, E. D. van Hullebusch, M. Cassir and A. Bermond, “Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 178, no. 1–3, pp. 10–28, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.042>.
- [24] T.A. Lewis, D.A. Newcombe and R.L. Crawford, “Bioremediation of soils contaminated with explosives”, *Journal of Environmental Management*, vol. 70, no. 4, pp. 291–307, 2004.
- [25] J.M. Conder, T.W. La Point, A.T. Bowen, “Preliminary kinetics and metabolism of 2,4,6-trinitrotoluene and its reduced metabolites in an aquatic oligochaete”, *Aquat. Toxicol.*, vol. 69, pp. 199–213, 2004.
- [26] R. Alnaizy, A. Akkgerman, “Oxidative treatment of high explosives contaminated wastewater”, *Water Res.* Vol. 33, pp. 2021–2030, 1999.
- [27] R. Dillert, I. Fornefett, U. Siebers and D. Bahnemann, “Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: influence of hydrogen peroxide”, *J. Photochem. Photobiol. A*, vol. 94, pp. 231–236, 1996.
- [28] D.C. Schmelling, K.A. Gray, “Photocatalytic transformation and mineralization of 2,4,6 trinitrotoluene in TiO₂ Slurries”, *Water Res.*, vol. 29, pp. 2651–2662, 1995.

- [29] H. Son, S. Lee, I. Cho, K. Zoh, “Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO₂ photocatalysis”, *Chemosphere*, vol. 57, pp. 309–317, 2004.
- [30] H.J. Harmon, “Photocatalytic demethylation of 2,4,6-trinitrotoluene by porphyrins”, *Chemosphere*, vol. 63, pp. 1094–1097, 2006.
- [31] M.L. Hitchman, R.A. Spackman, F.J. Yusta and B. Morel “A feasibility study of the destruction of chemical weapons by photocatalytic oxidation”, *Science & Global Security*, vol. 6, no. 2, pp. 205–237, 1997. doi: 10.1080/08929889708426438.
- [32] K. Kim, D.A. Atwood and D.G. Churchill, “Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents”, *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 9, pp. 5345–5403, 2011. <https://doi.org/10.1021/cr100193y>.
- [33] E. Oheix, E. Gravel and E. Doris, “Catalytic Processes for the Neutralization of Sulfur Mustard”, *Chem. Eur. J.*, vol. 27, 54 p., 2021.
- [34] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, and Y. Liu, “Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review”, *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 582–598, 2016.
- [35] M.C. Nevbregz-Martinez, M.P. Kobylański, P. Mazierski, J. Wyłkiewicz, G. Trykowski, A. Malankowska, M. Kozak, P.J. Espinoza-Montero and A. Zaleska-Medynska, “Self-organized TiO₂–MnO₂ nanotube arrays for efficient photocatalytic degradation of toluene”, *Molecules*, vol. 22, no. 4, 564 p., 2017.
- [36] L. Wu, X.L. Kong, G. Yueting, S. Yaxin, Z. Chonglin, C. Wenming, Z. Yanjun and L. Congju, “Mesoporous Mn-based multi-component metal oxide for fast chemical warfare agent degradation”, *AIP Advances*, vol. 12, no. 3, 2022. 12. 035038. [10.1063/5.0083018](https://doi.org/10.1063/5.0083018).
- [37] G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier and M. Richer-Laflèche, “Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–31, 2008. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.043.
- [38] S. Satyro, M. Race, F. Di Natale, A. Erto, M. Guida and R. Marotta, “Simultaneous removal of heavy metals from field-polluted soils and treatment of soil washing effluents through combined adsorption and artificial sunlight-driven photocatalytic processes”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 1484–1493, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.039>.
- [39] C. Trellu, Y. Pechaud, N. Oturan, E. Mousset, E.D. van Hullebusch, D. Huguenot et al, “Remediation of soils contaminated by hydrophobic organic compounds: How to recover extracting agents from soil washing solutions?”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 404, Part A, 124137 p., 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124137>.
- [40] Y. Zhang, X. He, G. Zeng, T. Chen, Z. Zhou, H. Wang and W. Lu, “Enhanced photodegradation of pentachlorophenol by single and mixed nonionic and anionic surfactants using graphene-TiO₂ as catalyst”, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 22, no. 22, pp. 18211–18220, 2015. doi: 10.1007/s11356-015-4785-z.
- [41] M. Ghanadi, L.P. Padhye, “Revealing the long-term impact of photodegradation and fragmentation on HDPE in the marine environment: Origins of microplastics and dissolved organics” *J. Hazard. Mater.*, vol. 465, 133509 p., 2024.
- [42] Z. Lin, T. Jin, T. Zou, L. Xu, B. Xi, D. Xu et al, “Current progress on plastic/microplastic degradation: Fact influences and mechanism”, *Environm. Pollution*, vol. 304, 119159 p., 2022.
- [43] G. Liu, S. Liao, D. Zhu, J. Cui and W. Zhou, “Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene film with manganese oxide OMS-2”, *Solid st. Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 88–94, 2011.
- [44] S.S. Ali, I.A. Qazi, M. Arshad, Z. Khan, T.C. Voice and C.T. Mehmood, “Photocatalytic degradation of low density polyethylene (LDPE) films using titania nanotubes”, *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, vol. 5, pp. 44–53, 2016.
- [45] I. Kovinchuk, N. Haiuk, G. Lazzara, G. Cavallaro, and G. Sokolsky, “Enhanced photocatalytic degradation of PE film by anatase/γ-MnO₂”, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 210, 110295 p., 2023.
- [46] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima and H. Wake, “Photoelectrochemical Sterilization of Microbial-Cells by Semiconductor Powders” *FEMS Microbiology Letters*, vol. 29, pp. 211–214, 1985. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1574-6968.1985.tb00864.x>
- [47] M. Long, J. Wang, H. Zhuang, Y. Zhang, H. Wu and J. Zhang, “Performance and mechanism of standard nano- TiO₂ (P-25) in photocatalytic disinfection of foodborne microorganisms—Salmonella typhimurium and Listeria monocytogenes”, *Food Control*, vol. 39, pp. 68–74, 2014.
- [48] X. Lei, H. Cheng, L. Nie, Y. Xian, and X. Lu, “Plasma-catalytic NO_x production in a three-level coupled rotating electrodes air plasma combined with nano-sized TiO₂”, *J of Phys. D: Applied Physics*, vol. 55, no. 11, 115201 p., 2021.
- [49] V. Rodríguez-González, C. Terashima and A. Fujishima, “Applications of photocatalytic titanium dioxide-based nanomaterials in sustainable agriculture”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 40, pp. 49–67, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2019.06.001>.

G.V. Sokolsky

ON POSSIBILITY OF INVOLVING PHOTOCATALYTIC METHODS IN POST-WAR REMEDIATION OF TERRITORIES OF UKRAINE

Background. Photocatalytic methods have prospects for use in cleaning and decontamination against organic compounds polluting the territory of Ukraine as a result of military operations – explosives, chemical weapons, fuel and lubricants, pathogens in water and soil; for the degradation of microplastics, etc.

The purpose of the work was to systematize the available data on the possibility of using photocatalytic methods for post-war remediation and restoration of the territories of Ukraine.

Objective. This work is dedicated to systematic analysis of the available data on the possibility of photocatalytic methods application in post-war remediation and restoration of the Ukrainian territories.

Methods. The state-of-the-art in post-war remediation was investigated together with author experience to evaluate prospectives of advanced oxidation methods, such as photocatalytic ones, in the restoration of ecosystems after war.

Results. The ability of photocatalysts based on TiO_2 to complete mineralization of trinitrotoluene, nerve agents and their model compounds, polyaromatic hydrocarbons, microplastics, and disinfection of pathogens is shown. The perspective of the technology of soil washing by solutions of surfactants and complexones (chelating agents) with subsequent sequential photocatalytic mineralization of organic pollutants and adsorption removal of heavy metals is highlighted. Other data related to the issue of restoration of territories after military operations were discussed. Another noteworthy method - the electro-Fenton process – has been pointed out.

Conclusions. Considerable experimental material has been accumulated on the use of photocatalysis and other advanced oxidation processes in laboratory conditions, but practical application is progressing rather slowly. There is a need to solve the problem of economics and energy consumption to create radiation. Nevertheless, such photocatalysts as titanium dioxide and composites based on it have proven their effectiveness in the process of neutralizing explosives and poisonous substances of chemical weapons. Among the conditions of successful application is a relatively low degree of pollution (<2 g/l) of wastewater, therefore the use of photocatalytic methods for the remediation of territories is appropriate at the stages of post-treatment. It is necessary to optimize the support immobilisation. This will help solve the problems of stability and scalability of the technology.

Keywords: post-war restoration of territories; photocatalysis; TiO_2 .

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
25 квітня 2024 року

Прийнята до публікації
2 жовтня 2024 року