

УДК 542.924:541.127:546.26

**А. С. Труба, Т. Л. Ракитська, Д. А. Гергега, Г. М. Джига**  
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна, E-mail: truba@onu.edu.ua

### **ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ У ПРИСУТНОСТІ АЦИДОКОМПЛЕКСІВ 3d-МЕТАЛІВ, НАНЕСЕНИХ НА ПРИРОДНИЙ БЕНТОНІТ**

Методом РФА та ІЧ-спектроскопії досліджено фазовий склад природного бентоніту Дашуковського родовища та показано, що при закріпленні хлоридів Cu(II), Co(II) і Mn(II) на природному бентоніті спостерігається збільшення базальної відстані фази монтморілоніту, що свідчить про входження іонів металів в міжшаровий простір та узгоджується з розмірами відповідних іонів ( $r_{Co}$  (0,65 Å) <  $r_{Cu}$  (0,72 Å) <  $r_{Mn}$  (0,83 Å)). Вперше досліджена кінетика низькотемпературного розкладання озону закріпленими на природному бентоніті хлорокомплексами Cu(II), Co(II) і Mn(II) та отримано ряди їх каталітичної активності.

**Ключові слова:** бентоніт, фазовий склад, розкладання озону.

Одним з недоліків відомих каталізаторів розкладання озону є наявність в їх складі дорогих носіїв [1, 2]. У зв'язку з цим пошук природних матеріалів, потенційних носіїв металокомплексних каталізаторів розкладання озону, є актуальним завданням в галузі створення каталізаторів екологічного призначення. В роботах [3-5] представлено дані про використання в якості носіїв металокомплексних сполук деяких природних алюмосилікатів, проте інформація про застосування природних бентонітів дуже обмежена.

Природні та модифіковані бентоніти широко використовуються в якості кислотних каталізаторів або для закріплення оксидів та солей d-металів, що використовуються в реакціях органічного синтезу [6], деструкції органічних сполук [7-9] і для очищення води від барвників та гербіцидів [8-11]. Проте застосування природного та модифікованого бентоніту у якості носія каталізаторів редокс-реакцій за участю токсичних газоподібних речовин обмежене. Лише в деяких роботах представлені результати каталітичної активності бентонітів, модифікованих іонами паладію(II) і купруму(II), в реакціях окиснення монооксиду вуглецю [12-14] і діоксиду сульфуру [15] та розкладання озону [16].

Мета роботи – дослідити фазовий склад та каталітичні властивості композицій  $MeCl_2/П$ -Бент (Me = Cu, Co, Mn) в реакції низькотемпературного розкладання озону.

### **МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ**

*Синтез закріплених металокомплексних сполук.* В якості носія металокомплексного каталізатора використовували природний бентоніт Дашуківського родовища України, що відповідає технічним умовам ТУ У 14.2-00223941-006: 2010 наступного хімічного складу, в мас. %:  $SiO_2$  – 49,6;  $Al_2O_3$  – 13,5;  $Fe_2O_3$  – 7,2;  $MgO$  – 2,0. рН водної суспензії дорівнює 8,97.

Наважку носія 10 г попередньо сушили при 110 °С протягом 3 годин, потім просочували 4 мл водно-спиртового розчину, отриманого змішуванням заданих кількостей водного розчину, що містить  $\text{MeCl}_2$ , та етилового спирту. Пухкі зразки сушили до сталої маси в повітряному середовищі при 110 °С.

*Рентгенофазове дослідження* зразків виконано на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні ( $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ )), з графітовим монохроматором на вторинному пучку. Зразок після розтирання в ступці розміщували в скляну кювету з робочим об'ємом  $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$  для реєстрації дифрактограми. Дифрактограма отримана в інтервалі кутів  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$  з кроком  $0,03^\circ$  та часом накопичення 60 секунд у кожній точці.

*ІЧ спектри зразків* реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System ( $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ ) із спектральною роздільною здатністю  $4 \text{ см}^{-1}$ . Спектри отриманих зразків знімали в пресованих таблетках з КВг.

*Методика тестування зразків в реакції розкладання озону.* Озоно-повітряну суміш (ОПС) із заданою концентрацією озону отримували в озонаторі марки ІГ-1Ш дією тихого електричного розряду на кисень повітря. Подачу ОПС регулювали за показаннями реометра. Відносна вологість ОПС становила 72%. Початкову ( $C_{\text{O}_3}^n$ ) і кінцеву ( $C_{\text{O}_3}^k$ ) концентрації озону в діапазоні від 1 до  $1000 \text{ мг/м}^3$  аналізували за допомогою оптичного газоаналізатора (модель «Циклон-реверс») з межею виявлення  $0,1 \text{ мг/м}^3$ .

Кінетику розкладання озону зразками  $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$  вивчали в проточній за газом термостатованій ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) установці при сталих умовах (розміри реактора, лінійна швидкість ОПС), коли впливом макрокінетичних факторів на швидкість реакції можна знехтувати.

Активність зразків оцінювали за такими параметрами:

– *константа швидкості* першого порядку по озону, яку розраховували на початковому етапі реакції

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{O}_3}^n}{C_{\text{O}_3}^k}, \text{ с}^{-1},$$

– *константа швидкості* реакції першого порядку ( $k_{1/2}$ ) за часом напівперетворення озону ( $t_{1/2}$ ) – розраховували за формулою:

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ с}^{-1}.$$

– *дослідна кількість озону* ( $Q_{1/2}$ , моль  $\text{O}_3$ ) на час напівперетворення озону, розрахунок якої здійснювали по площі відповідних озонограм, побудованих в координатах  $\Delta C_{\text{O}_3} - t$ .

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

*Фазовий склад.* На рис. 1 представлені дифрактограми природного бентоніту та зразків  $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$ . У складі природного бентоніту ідентифіковані фази

монтморілоніту (М),  $\alpha$ -кварцу (Q) і домішок фази кальциту (К), що не суперечить раніше отриманим даним для природного бентоніту Дашуковського родовища [17]. Видно, що при формуванні каталізаторів  $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$  (рис. 1) суттєвих структурних змін і утворення нових фаз за рахунок компонентів каталізатора не відбувається. Незначні зміни спостерігаються лише в положенні та інтенсивності першого рефлексу (001) фази монтморілоніту ( $2\theta = 6,098^\circ$ ), що спостерігали автори [14] при кислотному модифікуванні бентонітів і закріпленні на їх поверхні  $\text{Pd(II)}$ - $\text{Cu(II)}$ -каталізаторів.

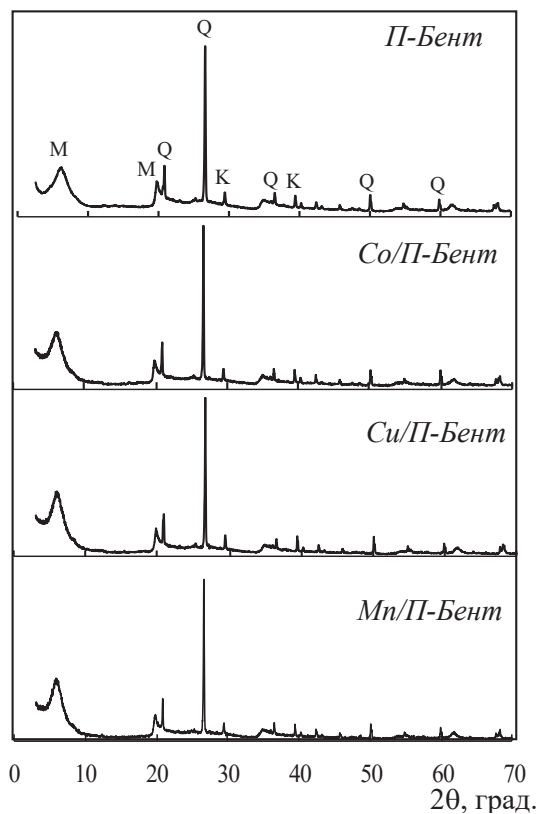


Рис. 1. Дифрактограми природного бентоніту та зразків  $\text{MeCl}_2/\text{П-Бент}$

Значення базальної відстані  $d_{001}$  для природного бентоніту більше за величину міжпакетного простору (9,6 Å), що вказує на гідратацію поверхні бентоніту (табл. 1). При закріпленні хлоридів металів спостерігається збільшення базальної відстані фази монтморілоніту  $d_{001}$ , що свідчить про входження йонів металів у міжшаровий простір та узгоджується з розмірами відповідних йонів ( $r_{\text{Co}} (0,65 \text{ \AA}) < r_{\text{Cu}} (0,72 \text{ \AA}) < r_{\text{Mn}} (0,83 \text{ \AA})$ ). Розрахунки за формулою Шерера для першого відбиття показали, що розмір кристалітів змінюється при закріпленні  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Mn(II)}$ .

Таблиця 1

Рентгеноспектральні характеристики зразків П-Бент і MeCl<sub>2</sub>/П-Бент

Зразок	2θ, град	d <sub>001</sub> , Å	Δd = d <sub>001</sub> - 9,6, Å	D, нм
П-Бент	6,098	14,482	4,882	39
CoCl <sub>2</sub> /П-Бент	5,950	14,842	5,242	56
CuCl <sub>2</sub> /П-Бент	5,938	14,872	5,272	26
MnCl <sub>2</sub> /П-Бент	5,879	15,021	5,421	28

ІЧ-спектральні характеристики. ІЧ-спектральні дослідження підтвердили поліфазність природного бентоніту (рис. 2, табл. 2) і каталізаторів на його основі.

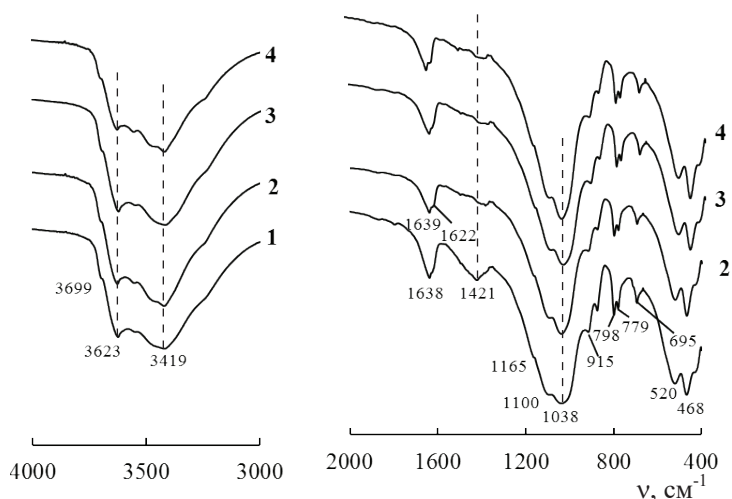


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків П-Бент (1), CoCl<sub>2</sub>/П-Бент (2), CuCl<sub>2</sub>/П-Бент (3) та MnCl<sub>2</sub>/П-Бент (4)

При аналізі ІЧ-спектру природного бентоніту можна виділити дві основні області: в області 4000-3000 см<sup>-1</sup> проявляються смуги валентних коливань ОН-груп, зв'язаних з октаедричними катіонами (М-ОН), та молекул води, асоційованих за допомогою водневих зв'язків; в області 1400-400 см<sup>-1</sup> зосереджені смуги поглинання силікатної структури. При 1421 см<sup>-1</sup> проявляється смуга валентних коливань карбонат-іону, що підтверджує наявність кальциту в зразку природного бентоніту. При закріпленні на поверхні природного бентоніту хлоридів Cu(II), Co(II), Mn(II) суттєвих змін в ІЧ-спектрах не спостерігається (рис. 2, табл. 2), крім смуги валентних коливань карбонат-іону, яка проявляється у вигляді слабого вигину і зміщується в низькочастотну область на 35-45 см<sup>-1</sup>.

Таблиця 2

Хвильові числа (см<sup>-1</sup>) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах природного бентоніту та зразків MeCl<sub>2</sub>/П-Бент

Коливання	Структурні групи					
	М-ОН	Al-Al-ОН	Al-Fe-ОН	H <sub>2</sub> O	Si-O-Si	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<b>П-Бент</b>						
ν	3699 пл.	-	-	3419; 3548 пл.	1165 пл.; 1100 пл.; 1038	1421
δ	-	915 виг.	875 виг.	1638	798; 779; 695; 520; 468	-
<b>CuCl<sub>2</sub>/П-Бент</b>						
ν	3698 пл.	3622	-	3418; 3549 пл.	1163 пл.; 1099 пл.; 1039	1384сл.
δ	-	915 виг.	876 виг.	1639; 1624 пл.	799; 780; 695; 520; 468	-
<b>CoCl<sub>2</sub>/П-Бент</b>						
ν	3699 пл.	3623	-	3416; 3554 пл.; 3477 пл.	1166 пл.; 1100 пл.; 1039	1375сл.
δ	-	916 виг.	876 виг.	1639; 1622 пл.	799; 779; 695; 522; 469	-
<b>MnCl<sub>2</sub>/П-Бент</b>						
ν	3697 виг.	3623	-	3415; 3549 пл.; 3473 пл.	1166 пл.; 1097 пл.; 1039	1379сл.
δ	-	917 виг.	876 виг.	1639; 1620 пл.	798; 779; 695; 520; 468	-

Тестування зразків в реакції розкладання озону. На рис. 3 представлені кінетичні криві розкладання озону в присутності композицій MeCl<sub>2</sub>/П-Бент (Me = Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) при однаковому вмісті MeCl<sub>2</sub> (1,2·10<sup>-6</sup> і 2,4·10<sup>-4</sup> моль/г).

З представлених кінетичних залежностей видно, що найменшу активність проявляє CuCl<sub>2</sub>/П-Бент, що пояснюється термодинамічною заборороною окиснення купруму(II) озonom, тобто більш високим значенням редокс-потенціалу пари Cu(III)/Cu(II) (φ<sub>Cu<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup><sup>0</sup> = 2,4 В) ніж для озону (φ<sub>O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub><sup>0</sup> = 2,07 В) [18]. Активність зразків MnCl<sub>2</sub>/П-Бент та CoCl<sub>2</sub>/П-Бент визначається концентрацією металу. На початковому етапі реакції зразки MnCl<sub>2</sub>/П-Бент, за умови C<sub>MnCl<sub>2</sub></sub> = 1,2·10<sup>-6</sup> і 2,4·10<sup>-4</sup> моль/г, більш ефективно розкладають озон та протягом 3 хв. і 100 хв., відповідно, забезпечують 100 % розкладання озону. У разі CoCl<sub>2</sub>/П-Бент на кінетичній кривій з'являються стаціонарні ділянки та навіть через 30 годин C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>к</sup> < 0,5C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>н</sup>.</sub></sub>

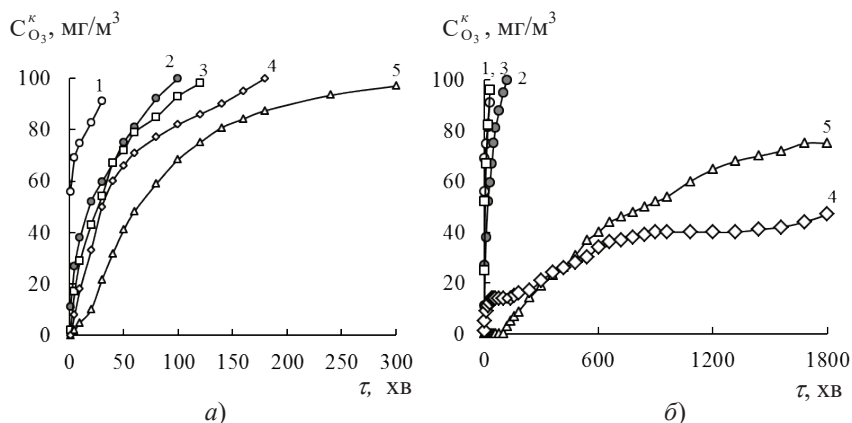


Рис. 3. Зміна  $C_{O_3}^k$  у часі при розкладанні озону зразками П-Бент (1),  $C_2H_5OH$ /П-Бент (2) та  $MeCl_2$ /П-Бент ( $Me = Cu$  (3),  $Co$  (4),  $Mn$  (5)) ( $m_{sp} = 10$  г,  $C_{O_3}^n = 100$  мг/м<sup>3</sup>)  
 а)  $C_{MeCl_2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$  моль/г; б)  $C_{MeCl_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$  моль/г

Таблиця 3

Вплив  $C_{Me(II)}$  на кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону зразками  $MeCl_2$ /П-Бент ( $C_{O_3}^n = 100$  мг/м<sup>3</sup>)

Зразок	$C_{Me} \cdot 10^5$ , моль/г	$k_1 \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}$ , хв	$k_{1/2} \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$Q_{1/2} \cdot 10^5$ , моль $O_3$
П-Бент	0	0,5	1	17,3	1,08*
$C_2H_5OH$ /П-Бент	0	2,6	18	0,64	2,09
$CuCl_2$ /П-Бент	0,12	2,6	25	0,46	3,30
	24,0	3,8	4	2,88	0,28
$MnCl_2$ /П-Бент	0,12	5,0	62	0,19	14,90
	24,0	—	1020	0,011	121,0
$CoCl_2$ /П-Бент	0,12	4,4	30	3,8	3,24
	24,0	6,5	> 1800**	< 0,06	236,0

\* – кількість розкладеного озону до моменту закінчення дослідження ( $C_{O_3}^k = C_{O_3}^n$ ).

\*\* – дослід закінчили при  $C_{O_3}^k < 0,5C_{O_3}^n$ .

На підставі даних табл. 3 встановлено, що каталітична активність зразків  $MeCl_2$ /П-Бент в реакції розкладання озону за умови  $C_{MeCl_2} 1,2 \cdot 10^{-6}$  (I) та  $2,4 \cdot 10^{-4}$  моль/г (II) змінюється наступним чином:

П-Бент <  $C_2H_5OH$ /П-Бент <  $CuCl_2$ /П-Бент <  $CoCl_2$ /П-Бент <  $MnCl_2$ /П-Бент (I),  
 П-Бент <  $C_2H_5OH$ /П-Бент <  $CuCl_2$ /П-Бент <<  $MnCl_2$ /П-Бент <  $CoCl_2$ /П-Бент (II).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А.* Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вісник ОНУ. Хімія. – 2002. – Т. 6, № 7-8. – С. 13-22. [http://liber.onu.edu.ua/pdf/vestniki/Chem\\_6\\_7-8\\_2002.pdf](http://liber.onu.edu.ua/pdf/vestniki/Chem_6_7-8_2002.pdf)
2. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Litvinskaya V.V.* Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // Adv. Environ. Research. – 2000. – Vol. 3, N 4. – P. 472-487.
3. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Давтян А.С., Березина Л.В.* Каталитическая активность закрепленных на базальтовом туфе хлорокомплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II) // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 12-13. – С. 10-16. [http://liber.onu.edu.ua/pdf/vest\\_chem\\_2010\\_12\\_13.pdf](http://liber.onu.edu.ua/pdf/vest_chem_2010_12_13.pdf)
4. *Ракитська Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Еннан А.А.* Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клиноптилолит в реакции разложения озона // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297-304. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/khphtp\\_2013\\_4\\_3\\_10](http://nbuv.gov.ua/UJRN/khphtp_2013_4_3_10)
5. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А.* Катализаторы низкотемпературного разложения озона на основе хлоридов 3d-металлов и природных сорбентов // Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Біологія, хімія. – 2013. – Т. 26 (65), № 4. – С. 358-371.
6. *Centi G., Parathonor S.* Catalysis by layered materials: A review // Micropor. Mesopor. Mater. – 2008. – Vol. 107, N 1-2. – P. 3-15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>
7. *Nogueira F.G.E., Lopes J.H., Silva A.C., Lago R.M., Fabris J.D., Oliveira L.C.A.* Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene // Appl. Clay Sci. – 2011. – Vol. 51, N 3. – P. 385-389. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.007>
8. *Wan D., Li W., Wang G., Chen K., Lu L., Hu Q.* Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material. // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol. 349. – P. 988-996. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.05.004
9. *Chandera K., Kumar S., Sharma J., Ameta R., Punjabi P.B.* Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as photo-Fenton like reagent. // Arabian J. Chem. – 2017. – Vol. 10. – P. S205-S211 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.023>
10. *Vinuth M., Naik H.S.B., Vinoda B.M., Gururaj H., Thomas N., Arunkumar G.* Enhanced removal of methylene blue dye in aqueous solution using eco-friendly Fe(III)-montmorillonite. // Materials Today: Proceedings. – 2017. – Vol. 4, N 2A. – P. 424-433. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.041>
11. *Hong R., Guo Z., Gao J., Gu C.* Rapid degradation of atrazine by hydroxyl radical induced from montmorillonite templated subnano-sized zero-valent copper // Chemosphere. – 2017. – Vol. 180. – P. 335-342. [10.1016/j.chemosphere.2017.04.025](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.025)
12. *Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R., Centeno M.A.* Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction // Appl. Catal. B: Environ. – 2007. – Vol. 72, N 1-2. – P. 157-165. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.018>
13. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y.* Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200. – P. 299-304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.200.299>
14. *Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M., Volkova V.Y.* Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation // Chem. Met. Alloys. – 2015. – Vol. 8, N 1-2. – P. 32-38. <http://chemetal-journal.org/>
15. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y.* Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen // Acta Phys. Polon. A. – 2018. – Vol. 133, N 4. – P. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1074>
16. *Ракитська Т.Л., Джига Г.М., Труба А.С.* Композиції на основі сполук паладію(II), купрум(II), галогенід-іонів та бентонітів для розкладання озону // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 2 (62). – С. 6-14. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2\(62\).94707](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2(62).94707)
17. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах – К.: Наукова думка, 1975. – 352 с.
18. *Stanbury D.M.* Reduction Potentials Involving Inorganic Free Radicals in Aqueous solutions // Adv. Inorg. Chem. – 1989. – Vol. 33. – P. 69-138. [https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60194-4](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60194-4)

Стаття надійшла до редакції 15.02.2019

**А. С. Труба, Т. Л. Ракитская, Д. А. Герега, А. М. Джига**  
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина, E-mail: truba@onu.edu.ua

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА В ПРИСУТСТВИИ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ПРИРОДНЫЙ БЕНТОНИТ**

Методом РФА и ИК-спектроскопии исследованы фазовый состав природного бентонита Дашуковского месторождения и показано, что при закреплении хлоридов Cu(II), Co(II) и Mn(II) на природном бентоните наблюдается увеличение базального расстояния фазы монтмориллонита, что свидетельствует о вхождении ионов металлов в межслоевое пространство и согласуется с размерами соответствующих ионов ( $r_{Co}$  (0,65 Å) <  $r_{Cu}$  (0,72 Å) <  $r_{Mn}$  (0,83 Å)). Впервые исследована кинетика низкотемпературного разложения озона закрепленными на природном бентоните хлорокомплексами Cu (II), Co (II) и Mn (II) и получены ряды их каталитической активности.

**Ключевые слова:** бентонит, фазовый состав, разложение озона.

**A. S. Truba, T. L. Rakitskaya, D. A. Gerega, G. M. Dzhyga**  
I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry  
and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. Ukraine,  
E-mail: truba@onu.edu.ua

## **SOME REGULARITIES OF OZONE DECOMPOSITION OVER NATURAL BENTONITE ANCHORED 3d METAL ACIDO COMPLEXES**

Polyphasicity of both natural bentonite and catalysts based on the latter has been found by X-ray phase analysis and IR spectroscopy. In natural bentonite, the identified phases were montmorillonite,  $\alpha$ -quartz and calcite as an impurity. The formation of  $MCl_2/N$ -Bent catalysts ( $M = Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , and  $Mn^{2+}$ ) does not lead to significant structural changes or to the formation of new phases from the catalyst components. However, an increase in a basal distance  $d_{001}$  for montmorillonite observed in this case can be evidence of the metal ion entering into its interlayer space because this increase agrees with the sizes of the metal ions ( $r_{Co} < r_{Cu} < r_{Mn}$ ). In the IR spectrum of natural bentonite, the bands assigned to stretching vibrations of OH groups bound with octahedral cations (M-OH) and to water molecules associated through hydrogen bonds are situated in the region 4000-3000  $cm^{-1}$ , the absorption bands of the silicate structure are concentrated in the region 1400-400  $cm^{-1}$ . The absorption band at 1421  $cm^{-1}$  assigned to stretching vibrations of carbonate ion confirms calcite presence in this natural bentonite. Anchoring of Cu(II), Co(II) or Mn(II) chlorides onto natural bentonite results in a low-frequency shift of this absorption band. For the first time, the kinetics of the low-temperature ozone decomposition over the  $MCl_2/N$ -Bent compositions was investigated. It has been found that the  $CuCl_2/N$ -Bent sample shows the lowest activity that can be explained



by the thermodynamic forbiddenness of Cu(II) oxidation with ozone. The activity of the MnCl<sub>2</sub>/N-Bent and CoCl<sub>2</sub>/N-Bent samples depends on metal ion concentrations. Ozone decomposition over the MnCl<sub>2</sub>/N-Bent samples with C<sub>MnCl<sub>2</sub></sub> of 1.2·10<sup>-6</sup> and 2.4·10<sup>-4</sup> mol/g was effective only at the initial stage of the ozone-air mixture, OAM, passage through the sample, whereas, for CoCl<sub>2</sub>/N-Bent samples, the kinetic curve portions parallel to x-axis indicated that the steady state mode was settled. At C<sub>CoCl<sub>2</sub></sub> = 2.4·10<sup>-4</sup> mol/g, C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>f</sup> was 47 mg/m<sup>3</sup> (C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>in</sup> = 100 mg/m<sup>3</sup>) even in 30 h of the OAM passage. Thus, it has been found that the catalytic activity of the MCl<sub>2</sub>/N-Bent samples towards the ozone decomposition changes in the orders:

at C<sub>MnCl<sub>2</sub></sub> = 1.2·10<sup>-6</sup> mol/g: N-Bent < CuCl<sub>2</sub>/N-Bent < CoCl<sub>2</sub>/N-Bent < MnCl<sub>2</sub>/N-Bent (I),

at C<sub>MnCl<sub>2</sub></sub> = 2.4·10<sup>-6</sup> mol/g: N-Bent < CuCl<sub>2</sub>/N-Bent << MnCl<sub>2</sub>/N-Bent < CoCl<sub>2</sub>/N-Bent (II).

**Keywords:** bentonite, phase composition, ozone decomposition.

## REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Bandurko O.Yu., Raskola L.A. *Katalizatoryi nizkotemperaturnogo razlozheniya ozona: sostoyanie i perspektivy razrabotki*. Visn. Odes. nac. univ., Him, 2002, vol. 6, no 7-8, pp. 13-22. [http://liber.onu.edu.ua/pdf/vestniki/Chem\\_6\\_7-8\\_2002.pdf](http://liber.onu.edu.ua/pdf/vestniki/Chem_6_7-8_2002.pdf) (in Russian)
2. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Litvinskaya V.V. *Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials*. Adv. Environ. Research. 2000, vol. 3, no 4, pp. 472-487.
3. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Davtyan A.S., Berezina L.V. *Kataliticheskaya aktivnost' zakreplennykh na bazal'tovom tufe khlorokompleksov Cu(II), Co(II), i Mn(II)*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2010, vol. 15, no 12-13, pp. 10-16. [http://liber.onu.edu.ua/pdf/vest\\_chem\\_2010\\_12\\_13.pdf](http://liber.onu.edu.ua/pdf/vest_chem_2010_12_13.pdf) (in Russian)
4. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. *Modifitsirovannyi khloridom margantsa(II) prirodnyy klinoptilolit v reaktsii razlozheniya ozona*. Himiya, fizika ta tekhnologiya poverkhnii. 2013. Vol. 4, no 3, pp. 297-304. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/khphtp\\_2013\\_4\\_3\\_10](http://nbuv.gov.ua/UJRN/khphtp_2013_4_3_10). (in Russian)
5. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A. *Katalizatory nizkotemperaturnogo razlozheniya ozona na osnove khloridov 3d-metallov i prirodnykh sorbentov*. Vcheni zapysky Tavriys'koho natsional'noho universytetu imeni V.I. Vernads'koho. Seriya: Biolohiya, khimiya, 2013, vol. 26(65), no 4, pp. 358-371. (in Russian)
6. Centi G., Parathonor S. *Catalysis by layered materials: A review*. Micropor. Mesopor. Mater., 2008, vol. 107, no 1-2, pp. 3-15. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>
7. Nogueira F.G.E., Lopes J.H., Silva A.C., Lago R.M., Fabris J.D., Oliveira L.C.A. *Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene*. Appl. Clay Sci., 2011, vol. 51, no 3, pp. 385-389. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.007>
8. Wan D., Li W., Wang G., Chen K., Lu L., Hu Q. *Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material*. Appl. Surf. Sci., 2015, vol. 349, pp. 988-996. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.004>
9. Chanderia K., Kumar S., Sharma J., Ameta R., Punjabi P.B. *Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as photo-Fenton like reagent*. Arabian J. Chem., 2017, vol. 10, pp. S205-S211 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.023>
10. Vinuth M., Naik H.S.B., Vinoda B.M., Gururaj H., Thomas N., Arunkumar G. *Enhanced removal of methylene blue dye in aqueous solution using eco-friendly Fe(III)-montmorillonite*. Materials Today: Proceedings, 2017, vol. 4, no 2A, pp. 424-433. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.041>
11. Hong R., Guo Z., Gao J., Gu C. *Rapid degradation of atrazine by hydroxyl radical induced from montmorillonite templated subnano-sized zero-valent copper*. Chemosphere, 2017, vol. 180, pp. 335-342. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.025>
12. Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R., Centeno M.A. *Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction* Appl. Catal. B: Environ., 2007, vol. 72, no 1-2, pp. 157-165. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.018>
13. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshouk G.V., Volkova V.Y. *Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for*

- low-temperature carbon monoxide oxidation*. Solid State Phenomena, 2013, vol. 200, pp. 299-304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.200.299>
14. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M., Volkova V.Y. *Catalytic activity of natural and pre-modified bentonite anchored Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation*. Chem. Met. Alloys, 2015, vol. 8, no 1-2, pp. 32-38. <http://chemetal-journal.org/>
  15. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen*. Acta Phys. Polon. A, 2018, vol. 133, no 4, pp. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1074>
  16. Rakyts'ka T.L., Dzhyga G.M., Truba A.S. *Kompozytsiyi na osnovi spoluk paladiyu(II), kuprumu(II), halohehidioniv ta bentonitiv dlya rozkladannya ozonu*. Visn. Odes. nac. univ., Him, 2017, vol. 22, no 2 (62), pp. 6-14. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2\(62\).94707](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.2(62).94707) (in Russian)
  17. Tarasevich Y.I., Ovcharenko F.D. *Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh*. K.: Naukova Dumka, 1975, 352 p. (in Russian)
  18. Stanbury D.M. *Reduction Potentials Involving Inorganic Free Radicals in Aqueous solutions*. Adv. Inorg. Chem., 1989, vol. 33, pp. 69-138. [https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60194-4](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60194-4)