

М. В. Дидик, Р. М. Деветiarова

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Ключевые слова: диоксид титана, азокрасители, фотоокисление, фотокатализ.

В работе представлены результаты исследования процесса фотоокисления пищевых красителей в присутствии диоксида титана в водных растворах с использованием фотоминерализатора МУФ-3. Все использованные для эксперимента пищевые красители, являющиеся пищевыми добавками E102, E110, E122, E124, E129, E151, относятся к азокрасителям, т.е. содержат в своем составе азогруппу, связанную с ароматическими кольцами. В качестве фотокатализатора был выбран диоксид титана в фазе анатаза, полученный щелочным гидролизом тетрахлорида титана с последующей сушкой и обжигом образца при 600°C. Установлено, что в отсутствие катализатора собственная светостойкость красителей неодинакова - наиболее устойчив к УФ-воздействию тартразин, наименее - кармуазин - в течение получаса он разрушается более, чем на 40%. Добавление TiO₂ к растворам красителей приводит к деструкции органических молекул, о чем свидетельствует отсутствие оптической активности растворов после 30 мин контакта с катализатором. В нейтральных средах удается достичь наибольшего разложения кармуазина, желтого «солнечного заката» и бриллиантового черного - на 90-95%. Считая, что реакция каталитического окисления красителей описывается уравнением первого порядка, определены константы скорости реакции. По скорости фотодеструкции под действием УФ-облучения красители можно расположить в ряд E102 < E124 < E129 < E110 < E151 < E122. Показано, что в течение 10-15 мин практически все изученные красители в большей степени и быстрее минерализуются в кислой среде, однако увеличение длительности фотоокисления до получаса нивелирует эти отличия - влияние pH среды становится не таким заметным и достигаются высокие значения степени разложения. ИК-спектроскопия исходных образцов красителей и подвергнутых фотодеструкции, свидетельствует о том, что в первые 15 минут происходит разрушение связей -N-C- в молекулах изученных азокрасителей, и далее образующиеся фрагменты окисляются с образованием оксипродуктов фотодеструкции. Каталитическое окисление органических веществ из водных сред может служить альтернативой сорбционным технологиям очистки стоков.

M. V. Didik, R. M. Devetiarova

PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF FOOD DYES IN THE PRESENCE OF TITANIUM DIOXIDE

Keywords: titanium dioxide, azo-dyes, photooxidation, photocatalysis.

The paper presents the results of a study of the photooxidation process of food dyes in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions using the MUF-3 photomineralizer. All food dyes used for the experiment, which are food additives E102, E110, E122, E124, E129, E151, are azo dyes, i.e. they contain an azo group associated with aromatic rings. Titanium dioxide in the anatase phase, obtained by alkaline hydrolysis of titanium tetrachloride with subsequent drying and calcination of the sample at 600°C, was chosen as a photocatalyst. It has been established that in the absence of a catalyst, the intrinsic lightfastness of the dyes is not the same - tartrazine is the most resistant to UV exposure, while carmoisine is the least resistant - it is destroyed by more than 40% within half an hour. Adding TiO₂ to dye solutions leads to the destruction of organic molecules, as evidenced by the absence of optical activity of the solutions after 30 minutes of contact with the catalyst. In neutral environments, it is possible to achieve the greatest decomposition of carmoisine, sunset yellow and brilliant black - by 90-95%. Considering that the reaction of catalytic oxidation of dyes is described by a first-order equation, the reaction rate constants are determined. According to the rate of photodestruction under UV irradiation, the dyes can be arranged in the following series: E102 < E124 < E129 < E110 < E151 < E122. It is shown that within 10-15 minutes almost all the studied dyes are mineralized to a greater extent and faster in an acidic medium, however, increasing the duration of photooxidation to half an hour levels out these differences - the effect of the pH of the medium becomes less noticeable and high values of the degree of decomposition are achieved. IR spectroscopy of the original dye samples and samples subjected to photodestruction indicates that in the first 15 minutes, the -N-C- bonds in the molecules of the studied azo dyes are destroyed, and then the resulting fragments are oxidized with the formation of oxo products of photodestruction. Catalytic oxidation of organic substances from aqueous media can serve as an alternative to sorption technologies for wastewater treatment.

Введение

Среди многочисленных поллютантов окружающей среды обширную группу составляют органические вещества - ПАВ, комплексоны, красители, пестициды. В настоящее время более 60 видов синтетических красителей применяются в пищевой, фармацевтической отрасли, косметологии и парфюмерии. Согласно решению Совета ЕЭК от 27.02.2024 г. в России и странах ЕС разрешены к использованию в качестве пищевых добавок 37 красителей. Синтетическое происхождение и

сложная молекулярная структура делают их стабильными, трудно поддающимися биологическому разложению, а также одними из самых распространенных аллергенов и мутагенов. Очистка сточных и природных вод от этих компонентов является весьма трудоемкой задачей, требующей временных и материальных затрат. Чаще всего применяют сорбционное извлечение красителей из водных сред, используя для этого пенополиуретаны, оксид алюминия, силикагели, полистиролы и другие твердые сорбенты.

Другим вариантом решения проблемы может быть использование фотоокислительных каталитических процессов ввиду их простоты, дешевизны и высокой эффективности. Наиболее распространенным фотокатализатором является диоксид титана, обладающий химической стабильностью, приемлемой стоимостью и низкой токсичностью. Общеизвестно, что возможность минерализации органических веществ до воды и CO₂ на поверхности TiO₂ обусловлена полупроводниковыми свойствами этого оксида, а именно, наличием запрещенной зоны, благодаря которой возможно создание электронов и дырок, обладающих высокими окислительно-восстановительными свойствами [1, 2]. Диоксид титана хорошо зарекомендовал себя в качестве фотокатализатора в процессах минерализации комплексонов, антибиотиков, текстильных красителей, ПАВ [3-8].

Целью данной работы было исследование процесса фотоокисления ряда пищевых красителей под действием диоксида титана в качестве катализатора.

Экспериментальная часть

Диоксид титана получали щелочным гидролизом хлорида титана (IV). Аморфный осадок титановой кислоты многократно промывали дистиллированной водой для удаления хлорид-ионов, затем сутки высушивали на воздухе и прокаливали 3 часа при температуре 600°C. Рентгенофазовый анализ образца (на дифрактометре ДРОН-3,0 в Fe-Kα излучении в диапазоне брэгговских углов 25-100°, с шагом съёмки 0,1°) установил его принадлежность к фазе анатаза (рис.1).

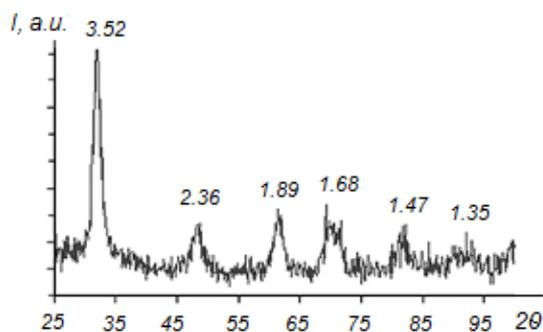


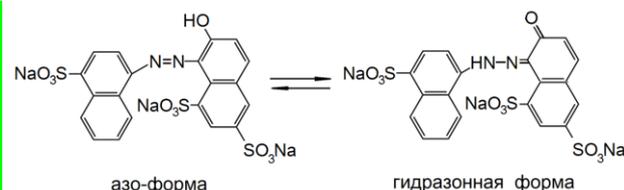
Рис. 1 – Дифрактограмма образца диоксида титана

Fig. 1 – Diffractogram of titanium dioxide sample

Рабочими растворами во всех фотохимических экспериментах были растворы пищевых красителей, представленных в таблице 1, в концентрациях 10-16 мг/дм³.

Все эти вещества являются азосоединениями, в молекулах имеется довольно длинная цепочка сопряженных связей, свободные электронные пары атомов азота также вовлекаются в сообщество легко возбуждающихся делокализованных электронов, благодаря чему все эти вещества ярко окрашены. Пять изученных красителей очень близки по

структуре, отличаются лишь количеством ароматических циклов и расположением в них -SO₃Na-групп, а азогруппа тартразина связана с пиразольной группой. Сульфогруппы, обеспечивая растворимость этих веществ в воде, придают отрицательный заряд молекулам; OH-группа, как правило, находящаяся в орто-положении по отношению к азогруппе, является причиной возникновения таутомерии, в результате которой, возможно существование как азо(OH)- так и гидразо(NH)-форм:



Обе формы стабильны за счет сильной внутримолекулярной водородной связи [9].

Таблица 1 – Структура пищевых красителей

Table 1 – Structure of food dyes

Название красителя	Строение
Тартразин E102	
Желтый "солнечный закат" E110	
Азорубин (кармуазин) E122	
Понсо 4R E124	
Красный очаровательный АС E129	
Бриллиантовый черный ВН E151	

Фотоокисление красителей проводили в фотоминерализаторе МУФ-3 (мощность 11 Вт, длина волны 250 нм), при содержании диоксида титана

1 г/дм³, после чего раствор центрифугировали 10-15 мин со скоростью 2000 оборотов/мин для осаждения диспергированных частиц TiO₂. Контроль за содержанием красителя в растворе вели спектрофотометрическим методом, степень разложения красителя *R* высчитывали по формуле (1):

$$R, \% = \frac{(A_0 - A_{\text{ост}})}{A_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где *A*₀ – оптическая плотность исходного раствора красителя; *A*_{ост} – оптическая плотность раствора после фотоокисления.

Кислотность растворов красителей регулировали растворами KOH и HNO₃.

Для изучения динамики изменения структуры изучаемых азокрасителей в ходе фотодеструкции регистрировались ИК-спектры образцов после удаления растворителя (таблетирование с KBr) на разных стадиях минерализации (ИК-Фурье спектрометр ФСМ-2201, диапазон волновых чисел 4000 – 400 см⁻¹, число сканов 40, разрешение по волновому числу 4 см⁻¹, режим пропускания). Обработка спектров проводилась в программе FSPEC 4.3.0.9.

Результаты и их обсуждение

В отсутствие катализатора наибольшая светостойкость в нейтральной среде была выявлена у E102, остальные красители в большей мере подвержены деструкции под действием УФ-облучения (рис. 2).

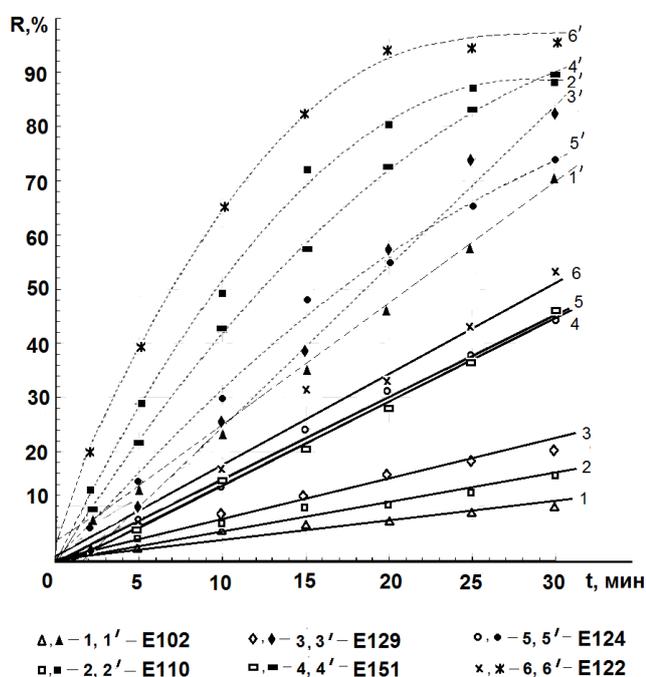


Рис. 2 – Кинетические кривые фотоокисления красителей без (1-6) и в присутствии диоксида титана (1'-6') в нейтральной среде

Fig. 2 – Kinetic curves of photooxidation of dyes without (1-6) and in the presence of titanium dioxide (1'-6') in neutral medium

При введении диоксида титана в раствор красителя наряду с процессами фотоокисления следует ожидать адсорбции органических молекул на твердой поверхности, из-за чего может усиливаться действие фотокатализатора. Серией предварительных экспериментов установлено, что при введении в раствор красителей минерального оксида TiO₂ в нейтральной и щелочной среде не наблюдается значимой сорбции красителей на поверхности катализатора в течение получаса, на что указывают постоянные, близкие к первоначальным, значения оптических плотностей их растворов. На 20-30% уменьшается оптическая плотность растворов Понсо и Тартразина в кислой среде. По-видимому, протонированная форма этих азосоединений незначительно сорбируется на поверхности диоксида титана. Возможно, в этом случае играет роль электростатическое взаимодействие между положительно заряженной поверхностью диоксида титана (точка нулевого заряда рН_{ТНЗ} = 6,0 – 6,2 [10]), и отрицательно заряженными молекулами красителей, находящихся в кислой среде в протонированной форме, но за счет большого количества сульфогрупп имеющих общий отрицательный заряд.

При совместном действии УФ и TiO₂ происходит деструкция органических молекул. Об этом свидетельствуют спектры поглощения растворов красителей в УФ и видимой области спектра (рис. 3). Критерием полной деструкции азокрасителей в процессе фотокаталитического окисления можно считать отсутствие оптической активности растворов в диапазоне 200 – 900 нм.

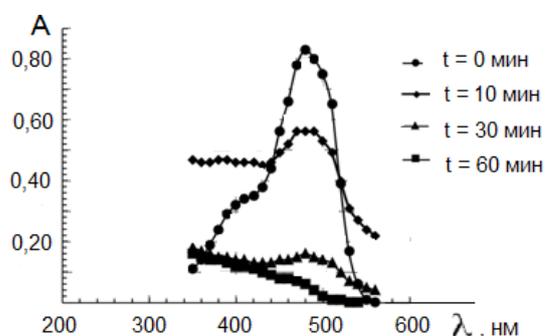


Рис. 3 – Электронные спектры поглощения раствора красителя E110 в присутствии TiO₂ в зависимости от времени УФ-облучения

Fig. 3 – Electronic absorption spectra of E110 dye solution in the presence of TiO₂ as a function of UV-irradiation time

Наибольшее каталитическое действие диоксид титана оказывает на красители желтого цвета – тартразин и «солнечный закат» – степень разложения этих красителей в течение получаса меняется с 10-15% до 70-90%, наименьшее же влияние диоксида титана наблюдается для красителя Понсо 4R – эффективность его деструкции возрастает всего лишь на 30%. За 30 мин контакта TiO₂ с растворами красителей удается достичь наибольшего разложения кармуазина, желтого «солнечного заката» и бриллиантового черного – на 90-95%.

Таким образом, если сравнить эффективность фотоокисления изученных красителей по величине R, то она увеличивается в следующем ряду:

$$E102 < E124 < E129 < E110 \approx E151 < E122.$$

Предполагая, что процесс фотокаталитического разложения красителей описывается реакцией первого порядка (2):

$$k = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) \quad (2)$$

кинетические кривые были перестроены в линейных координатах $\ln(A_0/A) = f(t)$, при этом тангенс угла наклона прямых соответствует константе скорости процесса (табл.2).

Введение в растворы всех изученных красителей диоксида титана ускоряет процесс их минерализации – в 6-8 раз быстрее происходит фотоокисление тартразина и желтого «солнечного заката», в 3-4 раза – кармуазина, красного очаровательного и бриллиантового черного, в 2 раза – Понсо 4R. При этом наибольшая скорость каталитического окисления, судя по значениям k_1 , характерна для кармуазина, а наименьшая – для тартразина. По скорости фотодеструкции красителей под действием УФ-облучения, их можно расположить в ряд **E102 < E124 < E129 < E110 < E151 < E122**, совпадающий с рядом изменения степени деструкции красителей, т.е. чем быстрее идет процесс, тем выше степень разложения красителя.

Таблица 2 – Константы скорости разложения изучаемых красителей без и в присутствии диоксида титана

Table 2 – Rate constants of decomposition of the studied dyes without and in the presence of titanium dioxide

Краситель	k, мин ⁻¹ (УФ)	k ₁ , мин ⁻¹ (УФ + TiO ₂)
E110 Желтый «солнечный закат»	0,012	0,076
E122 Кармуазин	0,031	0,102
E102 Тартразин	0,005	0,041
E124 Понсо 4R	0,024	0,045
E129 Красный очаровательный AC	0,016	0,057
E151 Бриллиантовый чёрный BN	0,021	0,087

Скорость и эффективность фоторазложения изучаемых красителей зависит от кислотности раствора. Исходя из кинетических кривых и рассчитанных значений констант скоростей процесса фотоокисления красителей (табл. 3), можно сказать, что практически все изученные красители в большей степени и быстрее минерализуются в кислой среде (pH = 2), кармуазин примерно с одинаковой скоростью и эффективностью разлагается в широком диапазоне pH.

Более наглядно влияние pH показано на рис. 4. Можно видеть, что в первые 10 мин совместного воздействия УФ и катализатора кислотность среды заметно влияет на эффективность окисления красителей – в кислой и щелочной среде процесс

проходит эффективнее, чем в нейтральной. Однако увеличение длительности фотоокисления до получаса нивелирует эти отличия – влияние pH среды становится не таким заметным и достигаются высокие значения R.

Таблица 3 – Значение констант скоростей фотокаталитического окисления красителей в разных средах

Table 3 – Value of rate constants of photocatalytic oxidation of dyes in different media

Краситель	E11	E12	E10	E12	E12	E15
0	0	4	2	2	9	1
pH = 2	0,16	0,16	0,87	0,08	0,13	0,12
3	3	3	8	0	3	7
pH = 7	0,07	0,04	0,04	0,10	0,05	0,08
6	6	5	1	2	7	7
pH=1	0,05	0,07	0,06	0,13	0,09	0,11
1	8	3	0	7	4	5

В литературе также отмечается неоднозначная зависимость эффективности минерализации азокрасителей от pH среды – во многих случаях представленные разными исследователями данные очень противоречивы [10]. Причиной такого явления является влияние многих факторов, каждый из кото-

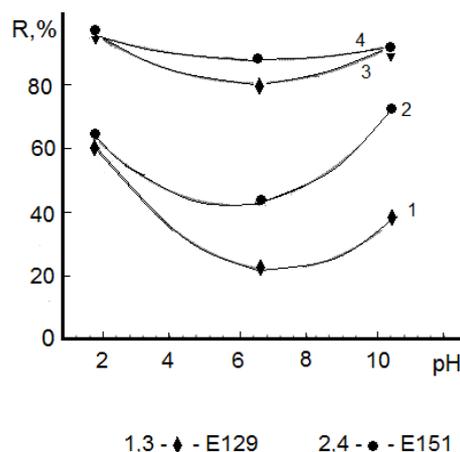


Рис. 4 – Эффективность фотоокисления красителей E151 и E 129 под действием диоксида титана и УФ при различных значениях кислотности раствора в течение: 1, 2 – 10 мин; 3, 4 – 30 мин

Fig. 4 – Efficiency of photooxidation of dyes E151 and E 129 under the action of titanium dioxide and UV at different values of solution acidity during: 1, 2 - 10 min; 3, 4 - 30 min

рых по-своему чувствителен к изменению кислотности среды. В частности, среди таковых указываются амфотерный характер самого диоксида титана и, как следствие, меняющийся в зависимости от pH среды заряд его поверхности, различный заряд молекул красителей в разных средах, разная концентрация гидроксильных радикалов, участвующих в процессе фотокатализа и др. Например, в [10, 12] такое неоднозначное влияние pH на эффективность минерализации азокрасителя Acid

Orange 7 объясняют тем, что в кислой среде положительную роль играет более выраженная сорбция отрицательно заряженного азокрасителя на положительно заряженной поверхности диоксида титана, в щелочной среде эффективность минерализации растет за счет большей концентрации OH^- -ионов, облегчающих фотогенерацию участвующих в полуреакциях окисления-восстановления OH -радикалов, а минимум на кривых при $\text{pH} = 6-7$ объясняют попаданием в $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} \text{TiO}_2$, что уменьшает взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом.

Большинство исследователей сходятся во мнении, что оптимальным для процесса фотодеструкции является диапазон $\text{pH} = 2 - 6$, при этом константы скоростей имеют разброс значений от 0,001 до 0,1 мин^{-1} [13].

Для доказательства структурных изменений молекул изученных азокрасителей в ходе фотоокисления были сняты ИК-спектры исходных образцов красителей и образцов, подвергнутых фотодеструкции в течение 15 и 30 минут. Результаты сопоставленных профилей спектральных полос представлены на рисунке 5.

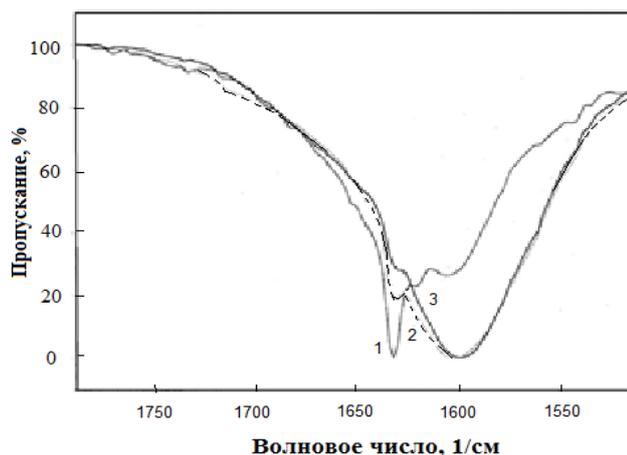


Рис. 5 – Фрагменты ИК-спектров красителя E102 после совместного воздействия УФ и TiO_2 (1г/л) в течение: 1 - 0 мин, 2 - 15 мин, 3 – 30 мин)

Fig. 5 – Fragments of IR spectra of dye E102 after combined exposure to UV and TiO_2 (1 g/L) for: 1 - 0 min, 2 - 15 min, 3 - 30 min)

Общим структурным элементов азокрасителей является азогруппа $-\text{N}=\text{N}-$, при этом полоса валентных колебаний $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ ($1600-1400 \text{ см}^{-1}$) часто ослаблена, трудноотносима и перекрывается более интенсивными сигналами. В связи с чем, изучение процессов фотодеструкции на основе данных ИК-спектроскопии проводилось анализом полос в области $1630-1580 \text{ см}^{-1}$, относимых к продуктам первичного распада азокрасителей [14].

В спектре тартазина (Рис. 5) четко фиксируемая полоса 1645 см^{-1} относится по данным [15] к колебаниям $\text{N}=\text{N}$ -группы пиразольного кольца. По мере протекания процесса фотоокисления интенсивность данной полосы закономерно снижается, что подтверждает деструкцию красителя в ходе его минерализации. Усиление сигналов в

области $1630-1575 \text{ см}^{-1}$, относимых к валентным колебаниям $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ и $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, свидетельствует о накоплении продуктов деструкции.

Аналогичная картина изменения профиля спектральных полос наблюдается для четырех других структурно-близких красителей – E110, E122, E124 и E129. Таким образом, можно утверждать, что генерируемые под действием света носители заряда на поверхности диоксида титана вызывают сначала разрыв $-\text{C}-\text{N}-$ связей в молекулах красителей, далее появляются бесцветные оксопродукты деструкции, впоследствии окисляющиеся до углекислого газа и воды. Идентификация органических продуктов, образующихся при фотоокислении красителей в присутствии диоксида титана, проведена в ряде работ с использованием ГХ, ВЭЖХ и масс-спектрометрии – на промежуточных стадиях процесса доказано образование бензолсульфокислот, нафтохинонов, бензойной и фталевых кислот [13,16,17].

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в течение получаса при совместном действии УФ и TiO_2 (анатаз, 1г/л) в нейтральных и кислых средах удается достичь практически полного разложения пищевых азокрасителей E122, E110, E102, E151, E124 и E129. Минерализация органических веществ из водных сред может служить альтернативой сорбционным технологиям очистки стоков.

Литература

1. M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, Chemical Reviews, 95, 1, 69-96 (1995). DOI:10.1021/CR00033A004.
2. A. Mills, S. L. Hunte, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108, 1, 1-35 (1997). DOI:10.1016/S1010-6030(97)00118-4.
3. T. Kimura, N. Yoshikawa, N. Matsumura, N. Matsumura, Y. Kawase, Journal of Environmental Science and Health Part A, 39, 11-12, 2867-2881 (2004). DOI:10.1081/LESA-200034072.
4. M. Malakootian, K. Yaghmaeian, R. Momenzadeh, Koomesh, 16, 4, 648-654 (2015).
5. M. Abdennouri, M. Baálala, A. Galadi, M.E. Makhfouk, M. Bensitel, K. Nohair, M. Sadiq, B. Abdelghani, Noureddine Barka, Arabian Journal of Chemistry, 54, 1, 313-318 (2016). DOI:10.1016/J.ARABJC.2011.04.005.
6. A. Wani, J. Bhasarkar, R. W. Gaikwad, J. Inst. Eng. India Ser. E, 103, 79–86 (2022). DOI: 10.1007/s40034-020-00190-1.
7. Thurgadewi Krishnan, Wan Salida Wan Mansor, Letters in Applied NanoBioScience, 9, 4, 1502-1512 (2020). DOI:10.33263/LIANBS94.15021512.
8. G. Safari, M. Hoseini, M.Seyedsalehi, H. Kamani, J. Jaafari, A. Mahvi, International journal of Environmental Science and Technology, 12, 2, 603- 616 (2015). DOI:10.1007/s13762-014-0706-9.
9. M. R. Almeida, Rodrigo Stephani, H. D. Dos Santos, L. D. de Oliveira, Journal of Physical Chemistry A, 14, 1, 526-534. (2009). DOI:10.1021/jp907473d.
10. T. Preocanin, N. Kallay, Croatica Chemica Acta, 79, 1, 95-106 (2006).
11. T. Zhang, Z. Wang, Q.-F. Fan, Q. Yang, Z. Lu, X.-X. Li, Imaging Science and Photochemistry, 27, 4, 248-255 (2009).
12. F. Kiriakidou, D. Kondarides, X.E Verykios, Catal Today, 54, 119–130 (1999). DOI:10.1016/S0920-5861(99)00174-1.

13. B. Viswanathan, *Current Catalysis*, 7, 1, 1-31 (2018). DOI:10.2174/2211544707666171219161846.
14. X. Hu, C. Hu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 5, 1522-1527 (2010). DOI:10.1002/jctb.2462.
15. M. Leulescu, A. Rotaru, I. Palarie, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134, 209–231 (2018). DOI:10.1007/s10973-018-7663-3.
16. M. Olya, A. Pirkarami. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 8-22 (2015). DOI:10.1007/s11814-014-0380-0
17. M. Rao, J. Wu, A. Asiri, S. Anandan, *Water Sci Technol.*, 5, 1421-1430 (2017). DOI: 10.2166/wst.2017.008.
6. A. Wani, J. Bhasarkar, R. W. Gaikwad, *J. Inst. Eng. India Ser. E*, 103, 79–86 (2022). DOI: 10.1007/s40034-020-00190-1.
7. Thurgadewi Krishnan, Wan Salida Wan Mansor, *Letters in Applied NanoBioScience*, 9, 4, 1502-1512 (2020). DOI:10.33263/LIANBS94.15021512.
8. G. Safari, M. Hoseini, M.Seyedsalehi, H. Kamani, J. Jaafari, A. Mahvi, *International journal of Environmental Science and Technology*, 12, 2, 603- 616 (2015). DOI:10.1007/s13762-014-0706-9.
9. M. R. Almeida, Rodrigo Stephani, H. D. Dos Santos, L. D. de Oliveira, *Journal of Physical Chemistry A*, 14, 1, 526-534. (2009). DOI:10.1021/jp907473d.
10. T. Preocanin, N. Kallay, *Croatica Chemica Acta*, 79, 1, 95-106 (2006).
11. T. Zhang, Z. Wang, Q.-F. Fan, Q. Yang, Z. Lu, X.-X. Li, *Imaging Science and Photochemistry*, 27, 4, 248-255 (2009).
12. F. Kiriakidou, D. Kondarides, X.E Verykios, *Catal Today*, 54, 119–130 (1999). DOI:10.1016/S0920-5861(99)00174-1.
13. B. Viswanathan, *Current Catalysis*, 7, 1, 1-31 (2018). DOI:10.2174/2211544707666171219161846.
14. X. Hu, C. Hu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 5, 1522-1527 (2010). DOI:10.1002/jctb.2462.
15. M. Leulescu, A. Rotaru, I. Palarie, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134, 209–231 (2018). DOI:10.1007/s10973-018-7663-3.
16. M. Olya, A. Pirkarami. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 8-22 (2015). DOI:10.1007/s11814-014-0380-0
17. M. Rao, J. Wu, A. Asiri, S. Anandan, *Water Sci Technol.*, 5, 1421-1430 (2017). DOI: 10.2166/wst.2017.008.

References

1. M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chemical Reviews*, 95, 1, 69-96 (1995). DOI:10.1021/CR00033A004.
2. A. Mills, S. L. Hunte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 1, 1-35 (1997). DOI:10.1016/S1010-6030(97)00118-4.
3. T. Kimura, N. Yoshikawa, N. Matsumura, N. Matsumura, Y. Kawase, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 39, 11-12, 2867-2881 (2004). DOI:10.1081/LESA-200034072.
4. M. Malakootian, K. Yaghmaeian, R. Momenzadeh, *Koomesh*, 16, 4, 648-654 (2015).
5. M. Abdennouri, M. Baâlala, A. Galadi, M.E. Makhfouk, M. Bensitel, K. Nohair, M. Sadiq, B. Abdelghani, Noureddine Barka, *Arabian Journal of Chemistry*, 54, 1, 313-318 (2016). DOI:10.1016/J.ARABJC.2011.04.005.
6. A. Wani, J. Bhasarkar, R. W. Gaikwad, *J. Inst. Eng. India Ser. E*, 103, 79–86 (2022). DOI: 10.1007/s40034-020-00190-1.
7. Thurgadewi Krishnan, Wan Salida Wan Mansor, *Letters in Applied NanoBioScience*, 9, 4, 1502-1512 (2020). DOI:10.33263/LIANBS94.15021512.
8. G. Safari, M. Hoseini, M.Seyedsalehi, H. Kamani, J. Jaafari, A. Mahvi, *International journal of Environmental Science and Technology*, 12, 2, 603- 616 (2015). DOI:10.1007/s13762-014-0706-9.
9. M. R. Almeida, Rodrigo Stephani, H. D. Dos Santos, L. D. de Oliveira, *Journal of Physical Chemistry A*, 14, 1, 526-534. (2009). DOI:10.1021/jp907473d.
10. T. Preocanin, N. Kallay, *Croatica Chemica Acta*, 79, 1, 95-106 (2006).
11. T. Zhang, Z. Wang, Q.-F. Fan, Q. Yang, Z. Lu, X.-X. Li, *Imaging Science and Photochemistry*, 27, 4, 248-255 (2009).
12. F. Kiriakidou, D. Kondarides, X.E Verykios, *Catal Today*, 54, 119–130 (1999). DOI:10.1016/S0920-5861(99)00174-1.
13. B. Viswanathan, *Current Catalysis*, 7, 1, 1-31 (2018). DOI:10.2174/2211544707666171219161846.
14. X. Hu, C. Hu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 5, 1522-1527 (2010). DOI:10.1002/jctb.2462.
15. M. Leulescu, A. Rotaru, I. Palarie, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134, 209–231 (2018). DOI:10.1007/s10973-018-7663-3.
16. M. Olya, A. Pirkarami. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 8-22 (2015). DOI:10.1007/s11814-014-0380-0
17. M. Rao, J. Wu, A. Asiri, S. Anandan, *Water Sci Technol.*, 5, 1421-1430 (2017). DOI: 10.2166/wst.2017.008.

© **М. В. Дидик** – кандидат химических наук, доцент, кафедра Фундаментальной и прикладной химии (ФПХ), Институт естественных наук (ИЕН), Удмуртский государственный университет (УГУ), Ижевск, Россия, chemscience@yandex.ru;
Р. М. Деветiarова – магистр 2 курса, кафедра ФПХ, ИЕН, УГУ, devetiarovaruzana@gmail.com

© **М. V. Didik** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Departments of Fundamental and Applied Chemistry, Udmurt State University (USU), Izhevsk, Russia, chemscience@yandex.ru; **R. M. Devetiarova** – Master-Student, the Departments of Fundamental and Applied Chemistry, USWU, devetiarovaruzana@gmail.com.

Дата поступления рукописи в редакцию – 22.11.24.

Дата принятия рукописи в печать – 16.03.25.