УДК 544.032.72+544.478-03

DOI: 10.14529/chem220214

# ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГРАНУЛИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ОКСИДОВ TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> В РЕАКЦИЯХ ДЕСТРУКЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ

В.В. Авдин, А.В. Буланова, А.В. Уржумова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В окружающей среде органические загрязнения подвергаются разложению при помощи микроорганизмов: происходит деструкция загрязнений на простые вещества - углекислый газ, воду и др. Органические поллютанты можно подразделить по происхождению на природные и искусственные. К природным относятся загрязнениям естественного происхождения: продукты метаболизма живых существ, остатки растений, животных и др. Эти вещества микроорганизмами, живущими в окружающей среде, разлагаются вполне успешно. Искусственные загрязнения образуются в результате различных технологических процессов или используются на предприятиях. Это фенол и его производные, красители, продукты нефтехимических производств. Данные загрязнения имеют синтетический характер, поэтому природная микрофлора к ним не приспособлена. Разложение таких загрязнений происходит очень медленно, иногда в течение нескольких десятков лет. В результате происходит накопление органических поллютантов в лучшем случае на специальных полигонах, в худшем - в окружающей среде (почва, озёра, реки). Существующие методы очистки - сорбция, ионный обмен, мембранная очистка - не разлагают загрязнения, а лишь концентрируют, что в глобальном смысле приводит к их накоплению. В ряде стран существуют целые озёра и даже реки, окрашенные во все цвета радуги из-за накопленных органических загрязнений.

В данной работе исследованы фотокаталитические свойства композитных гранулированных фотокатализаторов, в которых наноразмерные фотокаталитически активные частицы на основе анатаза внедрены в объём гранулы силикагеля. Показано, что композитные гранулы успешно окисляют модельные органические загрязнения — красители метиленовый голубой, метиловый оранжевый и метиловый фиолетовый.

Ключевые слова: диоксид титана, анатаз, диоксид кремния, композитные фотокатализаторы, фотокаталитическая активность, фотокаталитические тесты, красители.

### Введение

Фотокаталитические технологии являются природоподобными технологиями, так как фотокатализаторы, сами не вступая в реакцию, способствуют разложению трудноокисляемых загрязнений на простые вещества, аналогично действию микрофлоры, в процессах восстановления окружающей среды [5-7]. Наиболее часто в качестве фотокатализаторов применяют оксид титана. Методам получения синтетических наноструктурированных материалов на основе TiO2 с оптимальными свойствами и адаптированной морфологией посвящено большое количество исследований в связи с возможностью их широкого применения в области не только фотокатализа, а и в производстве солнечного топлива [1-4], в самоочищающихся покрытиях [8-10] и материалах обладающих антимикробным действием [11–15]. Проблемы их широкого внедрения заключается в том, что коммерческие фотокатализаторы представлены в виде наноразмерных частиц диаметром около 50 нм, что не позволяет их извлечь из очищенной воды. В литературе предлагается композитный фотокатализатор – инертные гранулы с фотокаталитически активными зёрнами. Но при таком способе работают только активные частицы на поверхности гранул, поэтому время разложения загрязнений увеличивается на порядок. Нами предложен фотокатализатор, в пять раз более активный, чем существующие коммерческие аналоги мирового уровня. На основе данного фотокатализатора разработана методология получения новых композитных гранул на основе диоксида кремния, насыщенных фотокаталитически активными частицами на основе диоксида ти-

тана. За счёт большей активности применённого фотокатализатора время разложения модельных загрязнений (красителей) сопоставимо с временем их разложения на коммерческих фотокатализаторах.

Идея поместить фотокаталитически активные зёрна в инертные гранулы или разместить на инертной подложке не нова. В работе Cui и др. [16] фотокаталитическую активность нановолокон SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> оценивали путем отслеживания концентраций метилового оранжевого (MO) в зависимости от времени облучения ультрафиолетовым светом. Сравнивали образцы с различным количеством TiO<sub>2</sub> в комплексном фотокатализаторе SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> без легирования и Evonik P25. Навеску приготовленного катализатора добавляли к водному раствору MO (40 мг/л) в кварцевом стакане, так как в отличие от стеклянного стакана он пропускает ультрафиолет. Перед облучением смесь диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 10 мин и перемешивали в течение 20 мин в темноте для установления равновесия адсорбции/десорбции. Во время облучения в качестве источников света для инициирования фотокаталитической реакции использовали ксеноновую лампу и с интервалом в 20 мин отбирали около 1 мл суспензии для записи динамической концентрации MO с помощью спектрофотометра. Результаты фотодеградации показывают, что образец с количественным соотношением Si/Ti = 2 % обладает в 3,5 раза более высокой эффективностью фоторазложения, чем немодифицированный образец. Также полученные образцы в 2 раза эффективнее коммерческого аналога Evonik P25.

В работе Parale и др. [17] также был проведен фотокаталитический тест — сравнивали  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  без допирования и  $SiO_2/TiO_2$ . В качестве источника ультрафиолета использована УФ-лампа (40 Вт) с пиком интенсивности 370 нм, а в качестве модельного загрязнителя использовали метиленовый голубой (МГ). Процент разложения МГ, полученный для композитных аэрогелей  $TiO_2$  и  $TiO_2/SiO_2$ , увеличивается с 57 и 87 % после 90 мин УФ-облучения до 63 и 89 % соответственно после 120 мин облучения.  $SiO_2$  не оказывает влияния на разложение МС и может выступать только в роли носителя. Композитный фотокатализатор  $TiO_2/SiO_2$  обладает наибольшей фотокаталитической активностью и практически на 90 % разрушает МГ, что говорит о возможности его использования для очистки вод от трудноокисляемых загрязнений.

В работе Hedayat и др. [18] определена возможность повторного использования синтезированного композитного фотокатализатора. После 4 циклов применения фотокатализатора деградация 2,4-динитрофенола снизилась с 88,84 % в цикле 1 до 72,26 % в цикле 4. Тагіgh и др. [19] получили 80 % эффективности деградации после 6 циклов восстановления, производительность снизилась только на 10 %. Из этого можно сделать вывод, что композитный фотокатализатор SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> обладает высокой фотокаталитической активностью и при неоднократном использовании не меняет своих фотокаталитических свойств.

Исследований свойств композитных гранул, являющихся непосредственным аналогом проведённых нами, в литературе не найдено. В данной работе представлено исследование фотокаталитических свойства композитных гранулированных фотокатализаторов, в которых наноразмерные фотокаталитически активные частицы на основе анатаза внедрены в объём гранулы силикагеля. Сделано сравнение с такими же частицами без носителя. Показано, что композитные гранулы успешно окисляют модельные органические загрязнения — красители метиленовый голубой, метиловый оранжевый и метиловый фиолетовый.

#### Экспериментальная часть

Для исследований применяли реактивы, имеющие квалификацию не ниже «ХЧ». Дополнительной очистке реактивы не подвергали. Фотокаталитически активные частицы на основе  $TiO_2/SiO_2$  получали по пероксидной методике, описанной в работе [20]. К 50 мл оксисульфата титана добавляли 50 мл силиката натрия 0,05 М и гидролизовали гидроксидом натрия до рН 3,2. Гелеобразный осадок центрифугировали (3000 об/мин) и отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей. На следующей стадии к гидрогелю приливали 4 мл  $H_2O_2$ , рН доводили с помощью водного аммиака (3 М) до значения 7,0. Вскоре образовывался прозрачный оранжевый раствор, содержащий пероксокомлекс титана и кремниевую кислоту. Затем добавляли азотную кислоту  $HNO_3$  до достижения рН 2. Раствор переносили в автоклав с саморегулирующимся давлением объёмом 50 мл и осуществляли гидротермальную обработку при 180 °C в течение 48 часов. После гидротермальной обработки осадок отделяли

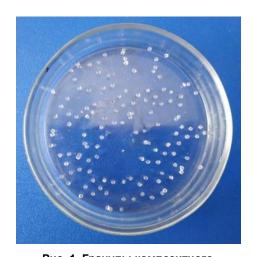
центрифугированием при 3000 об/мин, отмывали дистиллированной водой и сушили при 60 °C в течение 24 часов, затем помещали в вакуумный сушильный шкаф и сушили при 60 °C в течение трёх суток под вакуумом 8 мБар.

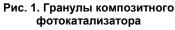
Золь кремниевой кислоты получали по оригинальной ионообменной методике. Через бюретку с катионитом КУ-2-8 массой 30 г пропускали 50 мл раствора ортосиликата натрия с концентрацией 0,28 г/л. Первые 5 мл фильтрата отбрасывали, остальной объём золя кремниевой кислоты использовали для получения гранулированного фотокатализатора. pH полученного золя кремниевой кислоты варьировали в интервале 2,5...3,3.

Распределение частиц под действием УЗ-воздействия осуществляли с использованием УЗ-ванны. В 50 мл золя кремниевой кислоты вводили навеску (5...50 мг) нанодисперсного  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  и подвергали УЗ-воздействию в течение 120 минут.

Гранулирование фотокатализатора осуществлялось по оригинальной методике. Предварительно нашли условия гранулирования: сорт иммерсионного масла, способ введения капель, длительность предварительного созревания золя в бюретке и др. В делительную воронку наливали смешанный золь кремниевой кислоты с фотокаталитически активными частицами на основе  ${\rm TiO_2}$ , по каплям вводили в ёмкость с иммерсионным маслом и выдерживали 24 часа под слоем иммерсионного масла до полного созревания гранул. Полученные гранулы фотокатализатора отмывали от масла толуолом в аппарате Сокслета и высушивали в сушильном шкафу при 100 °С до постоянной массы. Условия отмывки и сушки предварительно подобрали, контролируя наличие органической фазы, физически и химически связанной воды методами ТГ-ДСК. Полученные гранулы (рис. 1) использовали для проведения фотокаталитического теста.

Фотокаталитический тест проводили при помощи специально разработанного оригинального облучателя (рис. 2). Конструкция основана на применении  $30~\mathrm{У\Phi}$ -светодиодов с максимальной электрической мощностью  $3~\mathrm{Bt}$ . Длина волны  $-395~\mathrm{hm}$ , полуширина пика излучения  $-2~\mathrm{hm}$ . Максимальная освещённость в реакторе, определённая методом актинометрии [21, 22], составила  $1800~\mathrm{Bt/m}^2$ , регулировка в диапазоне  $50...1800~\mathrm{Bt/m}^2$ , исследования проводили при освещённости  $600~\mathrm{Bt/m}^2$ . Облучатель с реактором помещали на магнитную мешалку. Реактор представлял собой кварцевый стакан  $100~\mathrm{mn}$ , вставляемый внутрь облучателя, с якорьком магнитной мешалки.





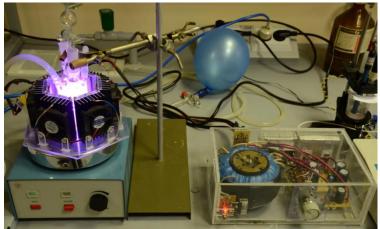


Рис. 2. УФ-облучатель с реактором на магнитной мешалке

Фотокаталитическую активность полученных образцов тестировали в реакции разложения органического красителя метиленового синего, метилового оранжевого и метилового фиолетового. Для эксперимента брали навеску образца и помещали её в кварцевый реактор с 50 мл водного раствора красителя с концентрацией 5 мг/л. Суспензию перемешивали на магнитной мешалке в темноте до достижения адсорбционного равновесия в течение 30 минут. После завершения адсорбции суспензию облучали ультрафиолетом. В течение 30 мин с интервалом 15 мин отбирали аликвоту 5 мл и измеряли оптическую плотность на максимальном пике поглощения с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-2700. Нанодисперсный SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> перед измерением оптической плотности раствор отделяли от фотокатализатора центрифугированием при 5000

об/мин в течение 3 минут. После измерения катализатор возвращали обратно в реактор и продолжали облучение.

Навески реагентов брали на весах Sartorius серии СРА, 5 знак точности (0,01 мг). рН контролировали при помощи рН-метра Sartorius PP-25. Синтез проводили при помощи магнитной мешалки BIOSAN MSH-300, вакуумного сушильного шкафа Binder VD 115 и центрифуги Hermle LaborTechnic Z383. Термическое поведение изучали на синхронном термическом анализаторе Netzsch F1. Кривые термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии регистрировали в диапазоне от комн. до 1000 °С в атмосфере воздуха в тиглях из корунда со скоростью нагрева 10°С/мин и скоростью продувочного газа 70 мл/мин.

Физико-химические исследования проведены на оборудовании научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета.

#### Обсуждение результатов

Исследование фотодеструкции метилового оранжевого.

Метиловый оранжевый (МО) в нейтральной среде подвергается деструкции очень слабо. Облучение в течение 2 часов незначительно, на уровне нескольких процентов, снижало концентрацию при введении разных количеств фотокатализатора как наноразмерного, так и гранулированного при разной освещённости. Процесс фотодеструкции значительно ускорился при понижении рН. Это может быть связано со снижением адсорбции красителя на поверхности фотокатализатора, что необходимо для осуществления фотодеструкции. В нейтральной среде МО находится в недиссоциированной форме [23]. При понижении образуется ионная форма:

$$(CH_3)_2$$
N — N = N — SO<sub>3</sub>H  $\leftrightarrow$   $(CH_3)_2$ N — N-NH — SO<sub>3</sub>-. кислая среда

Поверхность диоксида титана в кислой среде также представлена в ионной форме:

$$TiOH + H^+ \leftrightarrow TiOH_2^+, pH < pH_{T.H.3}.$$

В кислой среде происходит адсорбция ионной формы МО на поверхности анатаза, что способствует его фотодеградации. На рис. 3 показаны кинетические кривые деструкции МО в кислой среде в исходной и линеаризованной форме; константы реакции посчитаны для уравнения псевдопервого порядка. Константа деструкции для нанодисперсного фотокатализатора более чем в 2 раза выше, чем для гранулированного, но деструкция в обоих случаях идёт достаточно хорошо (обе константы представлены на рис. 36). По данным работы [24], в фотокаталитической реакции МО разлагается до простых веществ:  $CO_2$ ,  $H_2O$  и т. д.

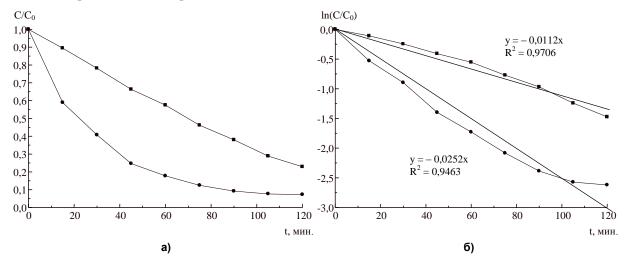


Рис. 3. Деструкция метилового оранжевого: а) исходные кривые, б) линеаризованная форма;
———— – нанодисперсный, ———— – гранулированный фотокатализаторы

Фотокаталитическое разложение метиленового голубого (МГ) на нанодисперсном фотокатализаторе на основе анатаза нами подробно изучено ранее [20]. Там же показано, что деструкция протекает до образования простых веществ, что согласуется с данными, представленными в более позднем исследовании авторами работы [25]. На рис. 4 показаны кинетические зависимости фотодеструкции МГ на нанодисперсном и гранулированном фотокатализаторе. Константы деструкции вычислены для уравнения псевдопервого порядка и представлены на рисунках. Неожиданной особенностью является факт, что константы для нанодисперсного и гранулированного фотокатализатора практически равны. Возможно, причина данного факт также в адсорбции красителя. Адсорбция МО и МГ на нанодисперсном фотокатализаторе примерно одинакова, а на гранулированном МГ адсорбируется более чем в 1,5 раза лучше, чем МО.

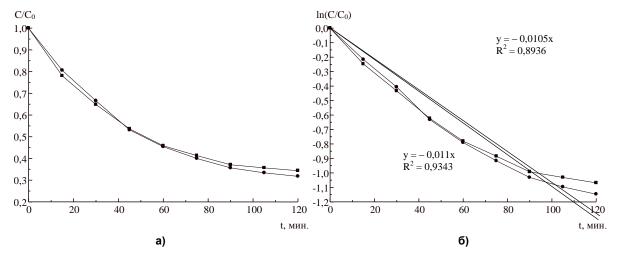


Рис. 4. Деструкция метиленового голубого: a) исходные кривые, б) линеаризованная форма;
———— – нанодисперсный, ——— – гранулированный фотокатализаторы

Наиболее эффективными фотокатализаторы показали себя в разрушении метилового фиолетового (МФ). На рис. 5 показаны кинетические зависимости в исходной и линеаризованной форме, а также уравнения псевдопервого порядка. Нанодисперсный фотокатализатор разлагает данный краситель с константой в 1,5 раза большей, чем для МГ и в три раза большей, чем для МО.

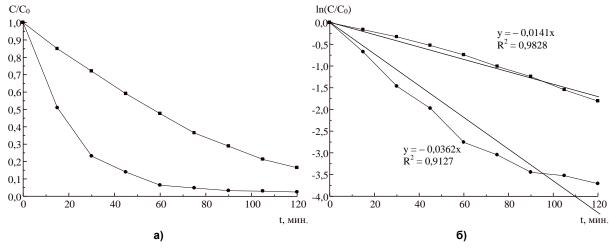


Рис. 5. Деструкция метилового фиолетового: a) исходные кривые, б) линеаризованная форма;
———— – нанодисперсный, ———— – гранулированный фотокатализаторы

Таким образом, в целом гранулированный фотокатализатор примерно в 2 раза менее эффективный, чем нанодисперсный. Но он обладает высокой гидравлической крупностью и легко отделяется от раствора. Даже в лабораторных экспериментах отбор проб для анализа был значи-

тельно проще при работе с гранулированным фотокатализатором, чем с нанодисперсным, так как последний приходилось отделять центрифугированием.

#### Заключение

Разработана оригинальная методика формирования силикозоля, насыщенного фотокаталитически активными частицами анатаза с последующим формированием механически устойчивых гранул. Гранулирование осуществляется без использования крупногабаритных установок и дорогостоящих иммерсионных жидкостей.

Гранулы композитного фотокатализатора  ${\rm TiO_2/SiO_2}$  показали высокую эффективность в окислении красителей. В среднем для гранулированного композитного катализатора константа реакции окисления красителей в 2 раза меньше, чем для нанодисперсного, но за счёт высокой гидравлической крупности гранулированный фотокатализатор легко извлекается из воды после завершения очистки, что позволяет применять его в производственных условиях.

#### Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-43-740021).

#### Литература/References

- 1. Herrmann J.-M. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous pollutants. *Catal. Today*, 1999, vol. 53, pp. 115–129. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8..
- 2. Zangeneh H., Zinatizadeh A.A.L., Habibi M., Akia M., Hasnain Isa M. Photocatalytic Oxidation of Organic Dyes and Pollutants in Wastewater Using Different Modified Titanium Dioxides: a Comparative Review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, vol. 26, pp. 1–36. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.10.043
- 3. Reddy P.A.K., Reddy P.V.L., Kwon E., Kim K.-H., Akter T., Kalagara S. Recent Advances in Photocatalytic Treatment of Pollutants in Aqueous Media. *Environ. Int*, 2016, vol. 91,pp. 94–103. DOI:10.1016/j.envint.2016.02.012
- 4. Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, pp. 253–278. DOI: 10.1039/B800489G
- 5. Kho Y.K., Iwase A., Teoh W.Y., Mädler L., Kudo A., Amal R. Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution Over TiO2 Nanoparticles. The Synergistic Effect of Anatase and Rutile. *J. Phys. Chem.*, 2010, vol.114, pp. 2821–2829. DOI: 10.1021/jp910810r
- 6. Habisreutinger S.N., Schmidt-Mende L., Stolarczyk J.K. Photocatalytic Reduction of CO2 on TiO2 and Other Semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, vol. 52, pp. 7372–7408. DOI: 10.1002/anie.201207199.
- 7. Mori K., Yamashita H., Anpo M. Photocatalytic Reduction of CO2 with H2O on Various Titanium Oxide Photocatalysts. *RSC Adv.* 2012, vol. 2, p. 3165. DOI: 10.1039/c2ra01332k.
- 8. Banerjee S., Dionysiou D.D., Pillai S.C. Self-cleaning Applications of TiO2 by Photoinduced Hydrophilicity and Photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.*, 2015, vol. 176, pp. 396–428. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.03.058.
- 9. Seabra M.P., Pires R.R., Labrincha J.A., Ceramic Tiles for Photodegradation of Orange II Solutions. *Chem. Eng. J.*, 2011, vol. 171, pp. 692–702. DOI: 10.1016/j. cej.2011.04.028
- 10. Gurbuz M., Atay B., Dogan A. Synthesis of High-Temperature-Stable TiO2 and its Application on Ag+-activated Ceramic Tile. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2015, vol. 12, pp. 426–436. DOI: 10.1111/ijac.12165
- 11. Sreeja S., Shetty K V. Photocatalytic Water Disinfection Under Solar Irradiation by Ag@TiO Core-shell Structured Nanoparticles. *Sol. Energy*, 2017, vol. 157, pp. 236–243. DOI: 10.1016/j.solener.2017.07.057.
- 12. Wang G., Feng H., Jin W., Gao A., Peng X., Li W., Wu H., Li Z., Chu P.K., Long-term Antibacterial Characteristics and Cytocompatibility of Titania Nanotubes Loaded with Au Nanoparticles without Photocatalytic Effects, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 414, pp. 230–237. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.053

- 13. Guo L., Shan C., Liang J., Ni J., Tong M., Bactericidal Mechanisms of Au@TNBs Under Visible Light Irradiation. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 2015, vol. 128, pp. 211–218. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2015.01.013
- 14. Zhang J., Suo X., Zhang J., Han B., Li P., Xue Y., Shi H., One-pot Synthesis of Au/TiO2 Heteronanostructure Composites with SPR Effect and its Antibacteria Activity, *Mater. Lett.*, 2016, vol. 162, pp. 235–237. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.09.136.
- 15. Wang G., Feng H., Gao A., Hao Q., Jin W., Peng X., Li W., Wu G., Chu P.K., Extracellular electron transfer from aerobic bacteria to Au loaded TiO<sub>2</sub> semiconductor without light: a new bacteria killing mechanism other than localized surface plasmon resonance or microbial fuel cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 24509–24516. DOI: 10.1021/acsami. 6b10052.
- 16. Li J., Qiao H., Du. Y., Chen C., Li X., Cui J., Kumar D., Wei Q. Electrospinning Synthesis of SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Hybrid Nanofibers With arge Surface Area and Excellent Photocatalytic Activity. *Sci. World J.*, 2012, pp. 1–7.
- 17. Parale V.G., Kim T., Lee K.Y., Phadtare V.D., Dhavale R.P., Park H.H. Hydrophobic TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> Composite Aerogels Synthesized Via in Situ Epoxy-ring Opening Polymerization and Sol-gel Process for Enhanced Degradation Activity. *Ceramics International*, 2020. vol. 46, № 4, pp. 4939–4946.
- 18. Hedayat B.M., Noorisepehr M., Dehghanifard E., Esrafili A., Norozi R. Evaluation of Photocatalytic Degradation of 2,4-Dinitrophenol from Synthetic Wastewater Using Fe3O4@SiO2@TiO2/rGO Magnetic Nanoparticles. *J. Mol. Liq.*, 2018, vol. 264, pp. 571–578.
- 19. Tarigh G.D., Shemirani F., Maz'hari N.S. Fabrication of a Reusable Magnetic Multiwalled Carbon Nanotube–TiO2 Nanocomposite by Electrostatic Adsorption: Enhanced Photodegradation of Malachite Green. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 35070–35079.
- 20. Krivtsov I., Ilkaeva M., Avdin V., Khainakov S., Garcia J. R., Ordóñez S., Diaz E., Faba L. A Hydrothermal Peroxo Method for Preparation of Highly Crystalline Silica-Titania Photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 444, pp. 87–96.
- 21. Galbavy E.S., Ram K., Anastasio C. 2-Nitrobenzaldehyde as a Chemical Actinometer for Solution and Ice Photochemistry. *J. Photochem. Photobiol.*, 2010, vol. 209, pp. 186–192.
- 22. Willett K.L., Hites R.A. Chemical Actinometry: Using O-Nitrobenzaldehyde to Measure Lamp Intensity in Photochemical Experiments. *Journal of Chemical Education*, 2000, vol. 77, № 7, p. 900.
- 23. Guettaï N., Ait Amar H. Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange in Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspension. Part I: Parametric Study., *Desalination*, 2005, vol. 185, pp. 427–437.
- 24. Shan R., Lu L., Gu J., Zhang Y., Yuan H., Chen Y., Luo B. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Ag/TiO<sub>2</sub>/biochar Composite Catalysts in Aqueous Solutions. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, vol. 114, p. 105088.
- 25. Tichapondwa S.M., Newman J.P., Kubheka O. Effect of TiO<sub>2</sub> Phase on the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2020, vol. 118, p. 102900.

**Авдин Вячеслав Викторович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: avdinvv@susu.ru

**Буланова Александра Владимировна** — научный сотрудник НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: bulanovaav@susu.ru

**Уржумова Анна Викторовна** – магистрант кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: anna.urzhumova7@yandex.ru

Поступила в редакцию 17 февраля 2022 г.

DOI: 10.14529/chem220214

## PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF GRANULAR COMPOSITE TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> OXIDES IN DESTRUCTION REACTIONS OF DYES

V.V. Avdin, avdinvv@susu.ru

A.V. Bulanova, bulanovaav@susu.ru

A.V. Urzhumova, anna.urzhumova7@yandex.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Organic pollutants in the environment undergo decomposition with the help of microorganisms: pollutants are subjected to destruction into simple substances – carbon dioxide, water, etc. Organic pollutants can be divided into natural and synthetic according to their origin. Natural pollutants are of natural origin: metabolic products of living beings, remains of plants, animals, etc. These substances are successfully decomposed by microorganisms living in the environment. Synthetic pollutants are formed as a result of various technological processes or themselves are used in industry. These are phenol and its derivatives, dyes, petrochemical products. These pollutants are synthetic in nature, so the natural microflora is not adapted to them. Decomposition of such compounds proceeds very slowly, sometimes over several decades. As a result, the accumulation of these pollutants occurs, at best, in special landfills, or simply in the environment (soil, lakes, rivers). Existing treatment methods – such as sorption, ion exchange, membrane treatment – do not decompose pollutants, only concentrate them, which leads to their global accumulation. In a number of countries, there are entire lakes and even rivers, rainbow-coloured due to accumulated organic pollution.

In the present paper the photocatalytic properties of composite granular photocatalysts have been investigated, in which photocatalytically active nanoscale particles, based on anatase, are embedded in the bulk of a silica gel granule. It has been shown that composite granules successfully oxidize model organic impurities: dyes like methylene blue, methyl orange, and methyl violet.

Keywords: titania, anatase, silica, composite photocatalysts, photocatalytic activity, photocatalytic tests, dyes.

Received 17 February 2022

#### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Авдин, В.В. Фотокаталитическая активность гранулированных композитных оксидов  $TiO_2/SiO_2$  в реакциях деструкции красителей / В.В. Авдин, А.В. Буланова, А.В. Уржумова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». — 2022. — Т. 14, № 2. — С. 135—142. DOI: 10.14529/chem220214

#### FOR CITATION

Avdin V.V., Bulanova A.V., Urzhumova A.V. Photocatalytic activity of Granular Composite  $TiO_2/SiO_2$  Oxides in Destruction Reactions of Dyes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022, vol. 14, no. 2, pp. 135–142. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220214