

EDN: NMWONV

УДК 544.526.2

Photochemical Destruction of Methyl Orange Azo Dye in a Combined Iron-Persulfate System

Marina R. Sizykh*,
Agniya A. Batoeva and Denis G. Aseev
*Baikal Institute of Nature Management SB RAS
Ulan-Ude, Russian Federation*

Received 13.04.2023, received in revised form 30.06.2023, accepted 25.07.2023

Abstract. Regularities of oxidative degradation of bioresistant organic compounds were studied, using the methyl orange azo dye (MO) as the target, in oxidative systems initiated by natural solar irradiation. According to the conversion degree of MO and the efficiency of solution discoloration, the considered oxidative systems can be arranged in the following order: $\{Fe_0/S_2O_8^{2-}/Solar\} > \{S_2O_8^{2-}/Solar\} > \{Fe_0/S_2O_8^{2-}\} > \{Solar\}$. It has been established that only in the Solar-induced Fenton-like oxidative system $\{Fe_0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$, not only complete conversion of the MO occurs, but also its mineralization (43–72 %). In a real water matrix (in the natural surface water of the Selenga River), inhibition of oxidative processes is observed, which is mainly due to the influence of hydrocarbonates. The obtained results indicate the prospects of using the oxidative system $\{Fe_0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$ in the development of innovative technologies for deep treatment of wastewater containing bioresistant organic compounds.

Keywords: azo dye, persulfate, Advanced Oxidation Processes, natural water matrix, solar irradiation, Fenton-like oxidative systems.

Acknowledgments. This work was supported by the Basic Research Program of Baikal Institute of Nature Management SB RAS (no. FWSU-2021–0006) using the equipment of the CCU BINM SB RAS (Ulan-Ude, Russia).

Citation: Sizykh M. R., Batoeva A. A., Aseev D. G. Photochemical destruction of Methyl Orange azo dye in a combined iron-persulfate system. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2023, 16(3), 426–437. EDN: NMWONV



Фотохимическая деструкция азокрасителя метилового оранжевого в комбинированной железо-персульфатной системе

М. Р. Сизых, А. А. Батоева, Д. Г. Асеев

*Байкальский институт природопользования СО РАН
Российская Федерация, Улан-Удэ*

Аннотация. Изучены закономерности окислительной деструкции биорезистентных органических соединений, на примере азокрасителя метилового оранжевого (МО), в инициированных естественным солнечным излучением окислительных системах. По степени превращения МО и эффективности обесцвечивания раствора рассмотренные окислительные системы можно выстроить в ряд: $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\} > \{S_2O_8^{2-}/Solar\} > \{Fe^0/S_2O_8^{2-}\} > \{Solar\}$. Установлено, что лишь в Solar-индуцированной Фентон-подобной окислительной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$ происходит не только полное превращение МО, но и его минерализация (43–72 %). В реальной водной матрице (в природной поверхностной воде р.Селенга) наблюдается ингибирование окислительных процессов, что обусловлено преимущественно влиянием гидрокарбонатов. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования окислительной системы $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$ при разработке инновационных технологий глубокой очистки сточных вод, содержащих биорезистентные органические соединения.

Ключевые слова: азокраситель, персульфат, усовершенствованные окислительные процессы, природная водная матрица, солнечное излучение, Фентон-подобные окислительные системы.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (проект FWSU-2021–0006) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Цитирование: Сизых М. Р., Батоева А. А., Асеев Д. Г. Фотохимическая деструкция азокрасителя метилового оранжевого в комбинированной железо-персульфатной системе. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(3). С. 426–437. EDN: NMWONV

Введение

Фотолитические процессы уже несколько десятилетий используются в практике водоподготовки и водоочистки. Одним из ключевых параметров, обеспечивающих эффективность процесса, является диапазон длин волн используемого излучения, при этом в большинстве случаев необходимо использование УФ-излучения [1]. Особые успехи достигнуты в процессах обеззараживания, благодаря способности УФ-излучения эффективно разрушать молекулы ДНК бактерий, вирусов, водорослей и многих других видов микроорганизмов, присутствующих в природных и сточных водах [1, 2]. Большинство химических акватороксикантов фотостойчивы и при прямом

фотолизе их удаление малоэффективно, однако при сочетании с химической обработкой удается достичь полного превращения органических соединений. Особое место при этом занимают фотоиницированные усовершенствованные окислительные процессы (AOPs – Advanced Oxidation Processes), суть которых заключается в деструкции акватоксикантов формирующимися в растворе *in situ*, при фотоактивации окислителей (прекурсоров), активными формами кислорода (АФК) [3–7]. При сочетании фото- и химически стимулированных процессов возможна существенная интенсификация окислительной деструкции органических соединений, позволяющая добиться глубокой их минерализации, исключить образование токсичных продуктов реакции за счёт формирования дополнительных АФК в растворе и фотосенсибилизации [4, 8].

В фотоиницированных AOPs применяют искусственные источники излучения с различными спектральными характеристиками. Так, для активации окислителей в системах УФ/ H_2O_2 , УФ/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и УФ/ O_3 используют коротковолновое УФ-С излучение [5, 9–12]. В гетерогенных фотокаталитических системах с TiO_2 и другими полупроводниковыми материалами используют УФ-А излучение [13–15]. Отдельно стоит отметить комбинированные Фентон-подобные системы $\text{Fe}^{2+}/\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Fe}^{2+}/\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, в которых применяют как УФ-С, так и УФ-А излучение [9, 16, 17]. В качестве источников излучения используются в основном ртутные лампы, недостатками которых являются низкая энергоэффективность и потенциальная возможность ртутного загрязнения экосистемы при их утилизации. В последние годы, с развитием производства светодиодов, возрос интерес исследователей к изучению возможности их применения в фото-AOPs [1, 7, 18, 19], однако процессы их производства и утилизации не являются экологичными [20, 21]. Перспективным, с экономической и экологической точек зрения, является использование естественного солнечного излучения – возобновляемого источника энергии, так как около 6–7 % света, достигающего земной поверхности, находится в УФ-диапазоне (в основном УФ-А) [22–24], особенно в регионах со значительным количеством солнечных дней в году.

Ранее нами были изучены кинетические закономерности деструкции азокрасителя метилового оранжевого (МО) в фотоиницированной окислительной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^0\}$ с использованием в качестве источника квазисолнечного излучения ксеноновой лампы. Изучено влияние основных факторов (продолжительности экспозиции, концентраций реагирующих веществ, pH и температуры реакционной среды) на степень конверсии МО и минерализацию общего органического углерода (ООУ)[25].

Настоящая работа является логичным продолжением проведённых ранее исследований и направлена на выявление закономерностей окислительной деструкции биорезистентных органических соединений, на примере азокрасителя метилового оранжевого, в фотоиницированной Фентон-подобной системе $\{\text{Fe}^0/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Solar}\}$ с использованием полихроматического естественного солнечного излучения.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на растворах кислотного азокрасителя метилового оранжевого ([4-(4-диметиламинофенилазо) бензолсульфонат натрия]) с концентрацией 30 мкМ, приготовленных на различных водных матрицах:

- дистиллированной воде (pH 5.7 ± 0.2 , УЭП 2 мкСм/см);

– природной поверхностной воде р. Селенга (рН 7.96 ± 0.2 , HCO_3^- 122 ± 14.6 мг/л, Cl^- 1.87 ± 0.24 мг/л, NO_3^- < 0.1 мг/л, SO_4^{2-} 2.77 ± 1.66 мг/л; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0.12 ± 0.02 мг/л, ХПК 11.0 ± 2.7 мгО/л, ООУ 7.16 ± 0.86 мг/л).

Натурные исследования («open-air») проводили без термостатирования в солнечные дни с мая по сентябрь в г. Улан-Удэ ($51^\circ 48' 47.747''$ с.ш. $107^\circ 7' 19.536''$ в.д.) на экспериментальной установке, подробно описанной ранее [26]. Скорость потока обрабатываемого раствора составляла 1 л/мин, объём – 1 л. Значения интенсивности солнечного излучения в диапазоне УФ-А (315–400 нм) составляли 30–40 Вт/м², УФ-В (280–315 нм) – 2.3–3.3 Вт/м², УФ-С (200–280 нм) – 2.1–2.8 Вт/м². Температура обрабатываемого раствора при проведении эксперимента постепенно увеличивалась и к окончанию эксперимента составляла 40 ± 2 °С.

В работе использовали метиловый оранжевый (99.9 %, Merck, Germany), пероксидисульфат калия (>99 %, Sigma–Aldrich, USA), железо металлическое Fe⁰ (100 %, Panreac, Spain). Для измерения рН применяли портативный прибор Multi 3410 с электродом SenTix®940 (WTW, Germany).

Эксперименты проводили при мольном соотношении окислителя к окисляемому веществу $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{MO}] = 36$, установленном ранее для полной деструкции и глубокой минерализации метилового оранжевого в окислительной системе $\{\text{UV-Vis}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^0\}$, с использованием в качестве источника квазисолнечного излучения ксеноновой лампы [25].

Изменение концентрации красителя в растворе контролировали методом ВЭЖХ (Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным УФ детектором, колонка Zorbax SB-C 18 4.6x150 мм). Объем пробы 50 мкл, температура 35 °С, элюент – ацетонитрил : 75 мМ раствор уксусной кислоты (40:60). Скорость потока 0.5 мл/мин. Перед анализом пробы доводили до рН 7–8 0.1 % раствором NaOH и фильтровали через мембранные фильтры ФМПТФЭ-0.45 мкм (ЗАО «Владисарт», Россия).

Степень минерализации органических субстратов оценивали по изменению содержания общего органического углерода (ООУ), определяемого на анализаторе Shimadzu TOC–L CSN (предел обнаружения 50 мкг/л). Калибровку прибора проводили по стандартным образцам бифталата калия и двууглекислого натрия.

Изменение спектров поглощения водных растворов в УФ и видимой областях контролировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800.

Эффективность процесса окисления оценивали по степени превращения метилового оранжевого и общего органического углерода в обрабатываемом растворе по формулам:

$$E(\%) = \left(1 - \frac{C_\tau}{C_0}\right) \cdot 100,$$

$$\text{Минерализация}(\%) = \left(1 - \frac{C_{(\text{ООУ})\tau}}{C_{(\text{ООУ})0}}\right) \cdot 100,$$

где C_0 и C_τ исходная и в момент времени τ (мин) концентрации МО, а $C_{(\text{ООУ})0}$ и $C_{(\text{ООУ})\tau}$ исходная и в момент времени τ (мин) концентрации ООУ.

Степень обесцвечивания раствора оценивали по изменению оптической плотности (D), измеренной на характеристической длине волны красителя МО ($\lambda = 463$ нм), до и после обработки.

Результаты и обсуждение

Азокраситель метиловый оранжевый фотоустойчив к солнечному излучению и при прямом фотоллизе его трансформация идёт медленно, после 120 минут экспозиции степень превращения МО составила 29 %, а обесцвечивание раствора – 17 % (табл. 1, рис. 1). Полученные данные хорошо согласуются с исследованиями других авторов, установивших фотоустойчивость сложных органических молекул при воздействии естественного солнечного излучения. Так, например, удаление триметоприма и карбамазепина в процессе солнечного фотоллиза составило 5 % и 32 % соответственно [27, 28].

В окислительной системе $\{S_2O_8^{2-}/Solar\}$ полная конверсия МО происходит за 120 минут экспозиции, эффективность обесцвечивания при этом составила 97 %, однако концентрация ООУ изменилась незначительно (9 %). Учитывая, что скорость взаимодействия между персульфатом и МО в «темновых» условиях крайне низкая, после 120 минут реакции конверсия красителя не превышала 5 %, высокая степень превращения МО при воздействии солнечного

Таблица 1. Деструкция и минерализация МО в различных окислительных системах при $C(Fe^0) = 100$ мг/л, $\tau = 120$ мин

Table 1. Destruction and mineralization of MO in different oxidative systems at $C(Fe^0) = 100$ mg/l, $\tau = 120$ min

Окислительная система	W_0^* , мкМ/мин	Степень превращения красителя, %	Эффективность обесцвечивания раствора, %	Минерализация, %
Solar	0,37	29	17	0
$Fe^0/S_2O_8^{2-}$	3,54	96	73	1
$S_2O_8^{2-}/Solar$	3,59	100	97	9
$Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar$	4,45	100	61	

* W_0 – начальная скорость реакции окисления МО.

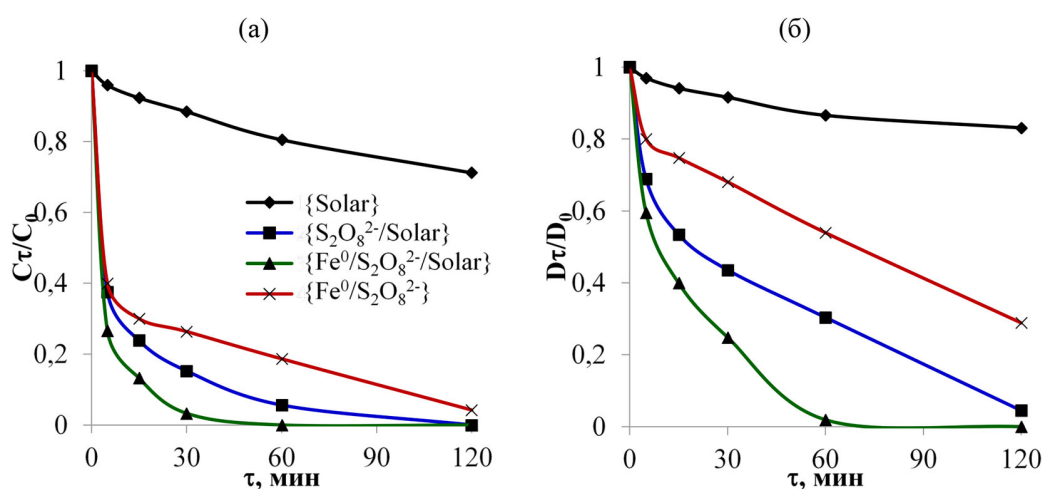
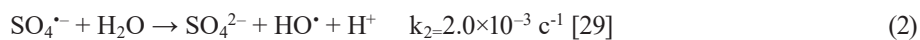


Рис. 1. Кинетика превращения МО (а) и обесцвечивания раствора (б) в различных окислительных системах при $C(Fe^0) = 100$ мг/л

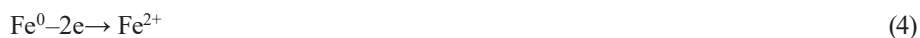
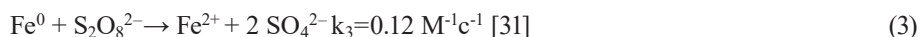
Fig. 1. Kinetics of MO conversion (a) and solution discoloration (b) in different oxidative systems at $C(Fe^0) = 100$ mg/l

излучения обусловлена образованием в растворе АФК, сульфатных анион-радикалов и гидроксильных радикалов, в результате фотоактивации персульфата (реакции 1, 2):



Подобный эффект был обнаружен при окислении атразина персульфатом, активированным солнечным излучением. После 120 минут экспозиции также достигалась полная конверсия атразина (при мольном соотношении $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{атразин}]=42$), а минерализации ООУ не наблюдалось [30].

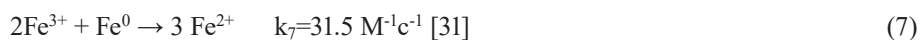
В Фентон-подобной системе $\{\text{Fe}^0/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ (в «темновых» условиях) окислительная деструкция МО протекает с высокой начальной скоростью. Конверсия красителя составила 96 %, а эффективность обесцвечивания раствора – 73 %, через 120 минут реакции. В данном случае происходит каталитическая активация персульфата ионами Fe^{2+} , поступающими в раствор в результате взаимодействия Fe^0 с персульфатами и коррозионных процессов (реакции 3–6):



Кроме того, возможно дополнительное образование сульфатных анион-радикалов в результате прямого переноса электронов между Fe^0 и персульфатом (реакция 6) [32]:



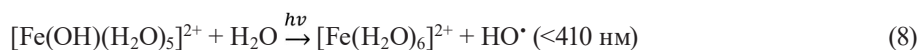
Способствует поддержанию радикально-цепного механизма процесса окисления красителя циркуляция ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ на поверхности Fe^0 (реакция 7) [33]:



Однако при окислении МО в системе $\{\text{Fe}^0/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ минерализации ООУ также была незначительной (1 %).

В фотоиндуцированной солнечным излучением окислительной системе $\{\text{Fe}^0/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Solar}\}$ скорость реакции окисления МО существенно возрастает. При этом полная конверсия МО и обесцвечивание раствора происходят уже после 60 минут экспозиции, а минерализация ООУ достигает 61 %.

В фотоиндуцированных Фентон-подобных окислительных системах повышение эффективности деструкции органических соединений обусловлено дополнительной фотоактивацией персульфата (реакции 1–2), регенерацией Fe^{2+} из гидроксокомплексов и органических комплексов (реакции 8–10), а также образованием дополнительных радикалов, участвующих в реакциях инициирования радикально-цепных превращений [9, 34, 35]:





Кроме того, комплексы железа могут выступать в качестве сенсбилизаторов в реакциях фотохимического окисления органических соединений [26, 36].

Таким образом, в комбинированной окислительной системе $\{\text{Fe}^0/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Solar}\}$ происходит более глубокая деструкция МО, что подтверждается изменением ООУ в растворе после обработки, а также анализом 3D-хроматограмм (рис. 2).

Изучено влияние концентрации Fe^0 на кинетику окисления МО и минерализацию ООУ в системе $\{\text{Fe}^0/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Solar}\}$ (табл. 2, рис. 3). Установлено, что с увеличением концентрации Fe^0 с 50 мг/л до 200 мг/л начальная скорость реакции окисления МО возросла в 1.3 раза, время полной конверсии снизилось в 4 раза, (с 60 до 15 минут), полное обесцвечивание раствора наблюдается при 60 минутах экспозиции, при этом минерализация ООУ увеличилась с 43 % до 72 %. Существенная интенсификация окислительного процесса прежде всего обусловлена дополнительным формированием АФК в растворе, вследствие увеличения концентрации растворённого железа.

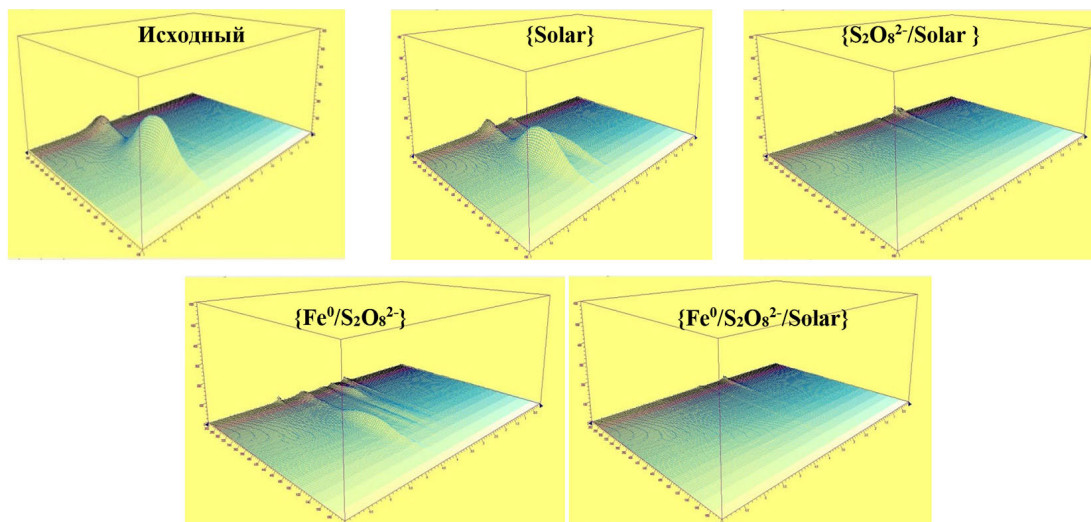


Рис. 2. 3D-хроматограммы исходного раствора МО и после обработки в различных окислительных системах при $C(\text{Fe}^0) = 100 \text{ мг/л}$, $\tau = 120 \text{ мин}$

Fig. 2. 3D-chromatograms of MO solutions before and after treatment in different oxidative systems at $C(\text{Fe}^0) = 100 \text{ mg/l}$, $\tau = 120 \text{ min}$

Таблица 2. Деструкция и минерализация МО в комбинированной системе $\{\text{Fe}^0/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Solar}\}$ при $\tau = 120 \text{ мин}$

Table 2. Destruction and mineralization of MO in combined oxidative system $\{\text{Fe}^0/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Solar}\}$ at $\tau = 120 \text{ min}$

$C(\text{Fe}^0)$, мг/л	W_0 , мкМ/мин	$\text{Fe}_{\text{общ}}$ в растворе, мг/л	Минерализация, %
50	4.45	4.25 ± 0.47	43
100	4.48	9.56 ± 0.76	61
200	5.64	14.17 ± 1.13	72

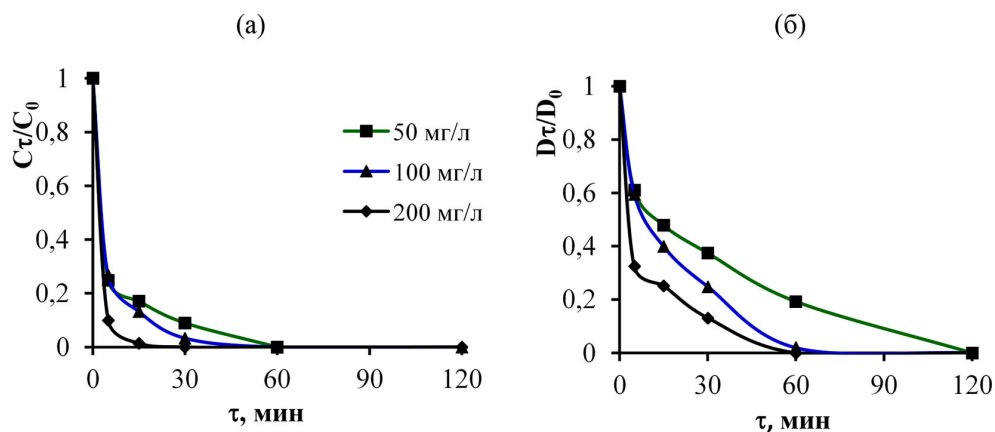


Рис. 3. Влияние концентрации Fe^0 на кинетику превращения МО (а) и обесцвечивание раствора (б) в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$

Fig. 3. Effect of Fe^0 concentration on the MO conversion kinetics (a) and solution discoloration (b) in $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$ oxidative system

Одним из факторов, определяющих возможность применения фото-АОПс в практике водочистки и водоподготовки, является степень влияния компонентов реальных водных матриц (анионов, катионов, природного органического вещества) на протекание окислительных процессов [37]. Изучено влияние водной матрицы (поверхностной природной воды р. Селенга) на кинетику окисления МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$. Установлено, что процесс окисления МО в реальной водной матрице замедляется. Полная конверсия МО достигается после 120 минут экспозиции, при этом обесцвечивание раствора не превышает 70 %, а минерализация ООУ практически отсутствует (рис. 4, табл. 3). Анализ спектров поглощения растворов МО (рис. 5), приготовленных на разных водных матрицах, до и после обработки

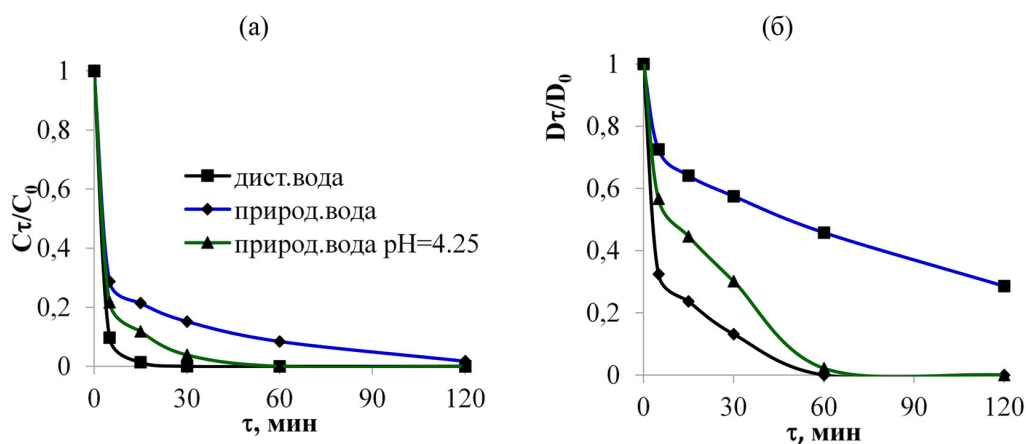
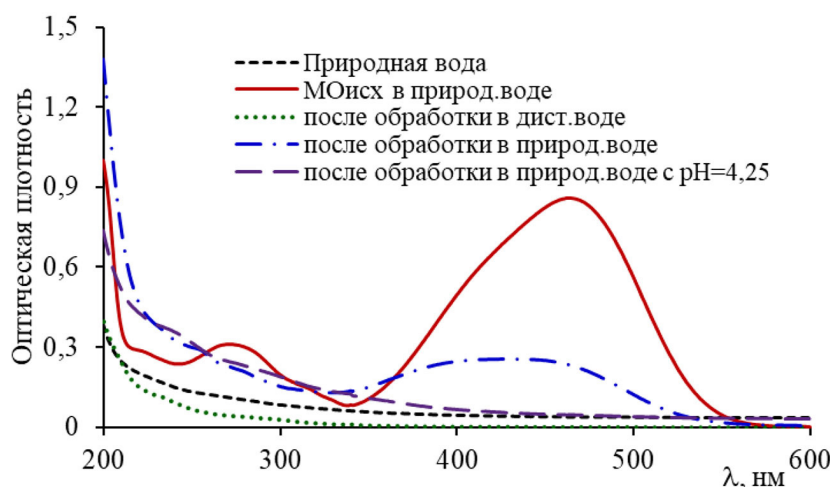


Рис. 4. Влияние водных матриц на конверсию МО (а) и обесцвечивание раствора (б) в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$ при $C(Fe^0)=200$ мг/л

Fig. 4. Influence of aqueous matrices on MO conversion (a) and solution discoloration (b) in $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$ oxidative system at $C(Fe^0)=200$ mg/l

Таблица 3. Окисление МО в различных водных матрицах в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$ при $C(Fe^0) = 200$ мг/л, $\tau = 120$ минTable 3. MO oxidation in various aqueous matrices in $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$ at $C(Fe^0) = 200$ mg/l, $\tau = 120$ min

Водная матрица	W_0 , мкМ/мин	$Fe_{общ}$ в растворе, мг/л	Степень превращения красителя, %	Эффективность обесцвечивания раствора, %	Минера- лизация, %
Природная вода (pH=7.96)	4.07	3.40 ± 0.37	98	70	1
Природная вода (pH=4.25)	4.90	11.58 ± 0.92	100	100	48
Дист. вода (pH=5.95)	5.64	14.17 ± 1.13	100	100	72

Рис. 5. Спектры поглощения растворов до и после обработки в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$ при $C(Fe^0) = 200$ мг/л; $\tau = 120$ минFig. 5. Absorption spectra of solutions before and after treatment in $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$ oxidative system at $C(Fe^0) = 200$ mg/l, $\tau = 120$ min

в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$ также свидетельствует о накоплении продуктов реакции неполного окисления МО, в том числе окрашенных. В большей степени ингибирование окислительных процессов – деструкции МО и минерализации ООУ может быть обусловлено присутствием гидрокарбонатов (122 мг/л), создающих щелочной резерв и «эффект буферизации» (pH=7.5–8.0). В результате уменьшается количество растворённого железа в растворе (табл. 3) и происходит его дезактивация, быстрое окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} и образование гидроксосоединений.

Для нивелирования ингибирующего влияния гидрокарбонатов были выполнены эксперименты с корректировкой pH природной воды до 4.25. В результате увеличилась скорость реакции окисления МО, раствор полностью обесцветился, а минерализация ООУ составила 48 % (табл. 3, рис. 4–5).

Заключение

Установлено, что в фотоиндуцированных системах $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/Solar\}$ и $\{S_2O_8^{2-}/Solar\}$ достигаются полная конверсия МО и обесцвечивание раствора. В Фентон-подобной комбинированной окислительной системе $\{S_2O_8^{2-}/Fe^0/Solar\}$ минерализация ООУ составляет 43–72 %.

В реальной водной матрице (в природной поверхностной воде р. Селенга) окислительные процессы существенно замедляются, преимущественно за счёт присутствующих в ней гидрокарбонатов, ингибирующих деструкцию промежуточных продуктов реакции окисления красителя.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности окислительной системы $\{\text{Fe}^0/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Solar}\}$ и могут быть использованы в процессах очистки природных и сточных вод в регионах с повышенной солнечной инсоляцией.

Список литературы / References

[1] Martín-Sómer M., Molina-Ramírez M.D., Perez-Araujo M.L., van Grieken R., et al. Comparing the efficiency of solar water treatment: Photovoltaic-LED vs compound parabolic collector photoreactors. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2023. 11, 109332.

[2] Sun Z., Li M., Li W., Qiang Z. A review of the fluence determination methods for UV reactors: Ensuring the reliability of UV disinfection. *Chemosphere* 2022. 286, 131488.

[3] Foschi J., Turolla A., Antonelli M. Artificial neural network modeling of full-scale UV disinfection for process control aimed at wastewater reuse. *Journal of Environmental Management* 2021. 300, 113790.

[4] Dong C., Fang W., Yi Q., Zhang J. A comprehensive review on reactive oxygen species (ROS) in advanced oxidation processes (AOPs). *Chemosphere* 2022. 308, 136205.

[5] Zhang Y.-L., Wang W.-L., Lee M.-Y., Yang Z.-W., et al. Promotive effects of vacuum-UV/UV (185/254 nm) light on elimination of recalcitrant trace organic contaminants by UV-AOPs during wastewater treatment and reclamation: A review. *Science of The Total Environment* 2022. 818, 151776.

[6] Scaria J., Nidheesh P. V. Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes. *Current Opinion in Chemical Engineering* 2022. 36, 100830.

[7] Wang L., Zhang Q., Chen B., Bu Y., et al. Some issues limiting photo(cata)lysis application in water pollutant control: A critical review from chemistry perspectives. *Water Research* 2020. 174, 115605.

[8] Dewil R., Mantzavinos D., Poulios I., Rodrigo M. A. New perspectives for advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management* 2017. 195, 93–99.

[9] Yang J., Zhu M., Dionysiou D. D. What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? *Water Research* 2021. 189, 116627.

[10] Lim S., Shi J. L., von Gunten U., McCurry D. L. Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. *Water Research* 2022. 213, 118053.

[11] Попова С.А., Матафонова Г.Г., Батоев В.Б. Генерация радикалов в железо-персульфатной системе с использованием KrCl-эксилампы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* 2019. 62, 118–123. [Popova S. A., Matafonova G. G., Batoev V. B. Generation of radicals in the iron-persulfate system using KrCl-excilamps. *Izv. vuzov. Himiya i him. tekhnologiya* 2019. 62, 118–123. (In Russ.)]

[12] Устинова М.Н., Лебедева О.Е., Курдупова В.И. Фотодеструктивные превращения бензойной кислоты и ее производных. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2017. 7, 16–23. [Ustinova M. N., Lebedeva O. E., Kurdupova V. I. Photodestructive transformations of

benzoic acid and its derivatives. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya himiya i biotekhnologiya*. 2017. 7, 16–23. (In Russ.)]

[13] Paumo H.K., Dalhatou S., Katata-Seru L.M., Kamdem B. P., et al. TiO₂ assisted photocatalysts for degradation of emerging organic pollutants in water and wastewater. *Journal of Molecular Liquids* 2021. 331, 115458.

[14] Anand S., Mahajan D., Kataki S., Chatterjee S., et al. Conceptualizing a novel Hybrid Decontamination System (HDS) based on UV/H₂O₂ treatment for the enhanced decontamination and reuse of N 95 FFRs. *Environmental Challenges* 2021. 5, 100276.

[15] Palmas S., Mais L., Mascia M., Vacca A. Trend in using TiO₂ nanotubes as photoelectrodes in PEC processes for wastewater treatment. *Current Opinion in Electrochemistry* 2021. 28, 100699.

[16] Khan J.A., He X., Khan H. M., Shah N. S., et al. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ and UV/HSO₅⁻/Fe²⁺ processes: A comparative study. *Chemical Engineering Journal* 2013. 218, 376–383.

[17] Oller I., Malato S. Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2021. 29, 100458.

[18] Ioannidi A., Frontistis Z., Mantzavinos D. Destruction of propyl paraben by persulfate activated with UV-A light emitting diodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2018. 6, 2992–2997.

[19] Попова С.А., Центер И. М., Гаркушева Н. М., Матафонова Г. Г. и др. Очистка и обеззараживание воды УФ излучением светодиодной матрицы (365 нм) в железо-персульфатной системе. *Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология* 2022. 65, 134–143. [Popova S. A., Center I. M., Garkusheva N. M., Matafonova G. G., et al. Purification and disinfection of water by UV radiation of an LED matrix (365 nm) in an iron-persulfate system. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya: himiya i himicheskaya tekhnologiya* 2022. 65, 134–143. (In Russ.)]

[20] Галушчак В.С., Копейкина Т. Экологические аспекты применения светодиодных осветительных приборов. *Известия Волгоградского государственного технического университета* 2012. 88, 29–32. [Galushchak V. S., Kopeikina T.. Environmental aspects of the use of LED lighting devices. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* 2012. 88, 29–32. (In Russ.)]

[21] Батайлоу Б., Рочева В. Планета светодиодов: цена промедления. *Полупроводниковая светотехника* 2018. 52, 76–79. [Batailou B., Rocheva V. Planet of LEDs: the price of delay. *Poluprovodnikovaya svetotekhnika* 2018. 52, 76–79. (In Russ.)]

[22] Wang J., Liu H., Wang Y., Ma D., et al. A new UV source activates ozone for water treatment: Wavelength-dependent ultraviolet light-emitting diode (UV-LED). *Separation and Purification Technology* 2022. 280, 119934.

[23] Zhang Y., Sivakumar M., Yang S., Enever K., et al. Application of solar energy in water treatment processes: A review. *Desalination* 2018. 428, 116–145.

[24] Malato S., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P., Oller I., et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2016. 42, 15–23.

[25] Munkoeva V.A., Sizykh M.R., Batoeva A. A. Photo Degradation of Methyl Orange by Persulfate Activated with Zero Valent Iron. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2017. 262, 012178.

[26] Khandarkhaeva M., Batoeva A., Aseev D., Sizykh M., et al. Oxidation of atrazine in aqueous media by solar- enhanced Fenton-like process involving persulfate and ferrous ion. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2017. 137, 35–41.

[27] Martínez-Costa J.I., Rivera-Utrilla J., Leyva-Ramos R., Sánchez-Polo M., et al. Individual and simultaneous degradation of the antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim in aqueous solutions by Fenton, Fenton-like and photo-Fenton processes using solar and UV radiations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2018. 360, 95–108.

[28] Kowalska K., Maniakova G., Carotenuto M., Sacco O., et al. Removal of carbamazepine, diclofenac and trimethoprim by solar driven advanced oxidation processes in a compound triangular collector based reactor: A comparison between homogeneous and heterogeneous processes. *Chemosphere* 2020. 238, 124665.

[29] Fang G.-D., Dionysiou D. D., Zhou D.-M., Wang Y., et al. Transformation of polychlorinated biphenyls by persulfate at ambient temperature. *Chemosphere* 2013. 90, 1573–1580.

[30] Khandarkhaeva M., Aseev D., Sizykh M., Batoeva A. Oxidation of atrazine by photoactivated potassium persulfate in aqueous solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 2016. 90, 2177–2182.

[31] Kusic H., Peternel I., Ukić S., Koprišanac N., et al. Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix. *Chemical Engineering Journal* 2011. 172, 109–121.

[32] Oh S.-Y., Kang S.-G. Degradation of 2,4-Dinitrotoluene by Persulfate and Steel Waste Powder. *Geosystem Engineering* 2010. 13, 105–110.

[33] Liang C., Guo Y. Mass Transfer and Chemical Oxidation of Naphthalene Particles with Zerovalent Iron Activated Persulfate. *Environmental Science & Technology* 2010. 44, 8203–8208.

[34] Ahmed M.M., Chiron S. Solar photo-Fenton like using persulphate for carbamazepine removal from domestic wastewater. *Water Research* 2014. 48, 229–236.

[35] Pozdnyakov I., Glebov E., Plyusnin V., Grivin V., et al. Hydroxyl radical formation upon photolysis of the $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ complex in aqueous solution. *Mendeleev Communications* 2000. 10, 185–186.

[36] Krutzler T., Fallmann H., Maletzky P., Bauer R., et al. Solar driven degradation of 4-chlorophenol. *Catalysis Today* 1999. 54, 321–327.

[37] Li X., Jie B., Lin H., Deng Z., et al. Application of sulfate radicals-based advanced oxidation technology in degradation of trace organic contaminants (TrOCs): Recent advances and prospects. *Journal of Environmental Management* 2022. 308, 114664.