

УДК 554.526.5, 54.057+544.77.051

DOI: 10.25140/2411-5363-2020-1(19)-272-279

Маргарита Скиба, Вікторія Воробйова

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ МОДИФІКОВАНОГО НАНОЧАСТИНКАМИ СРІБЛА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ТЕКСТИЛЬНИХ ВИРОБНИЦТВ

**Актуальність теми дослідження.** Екологічні проблеми водних екосистем України пов'язані з безповоротним водозабором і скидом забруднюючих речовин у водні об'єкти. Тому актуальним є дослідження спрямовані на удосконалення відомих методів та засобів очищення стічних вод виробництв для запобігання шкідливого впливу на довкілля та життєдіяльності людини.

**Постановка проблеми.** На сьогодні не достатньо наукової інформації про підвищення ефективності фотокаталізаторів (діоксиду титану) нанорозмірними металами та їх використання для розкладання барвників, тому необхідно здійснення досліджень в цьому напрямку.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Були розглянуті останні вітчизняні та закордонні публікації у відкритому доступі, щодо модифікування фотокаталізатору титану (IV) оксиду наночастинками срібла, одержаними різними способами, та їх ефективність до розкладання поллютантів (барвників).

**Виділення недосліджених частин загальної проблеми.** Інформація про допущення фотокаталізатора (титану (IV) оксиду) плазмохімічно одержаними наночастинками срібла та вивчення його ефективності щодо розкладання барвників є дуже обмеженою.

**Постановка завдання.** Дослідження ефективності використання плазмохімічно одержаних дисперсій срібла в якості допуючої складової фотокаталізатора та дослідження його ефективності очищення стічних вод від барвників.

**Виклад основного матеріалу.** Одержано модифікований плазмохімічно одержаними наночастинками срібла титан (IV) оксид. Фазовий склад модифікованого фотокаталізатора (2% Ag НЧ) було досліджено рентгеноструктурним аналізом. Аналіз морфології поверхні зразків проаналізовано із використанням скануючої і просвічуючої мікроскопії. Оцінено можливість застосування композитного фотокаталізатора для видалення барвника катіонного барвника метиленового синього. Встановлено, що одержаний композитний фотокаталізатор виявляти більшу фотокаталітичну активність щодо барвника, в порівнянні з промисловим  $TiO_2$ . Досліджено вплив домішок  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$  на ефективність фотокаталітичного розкладання барвника.

**Висновки відповідно до статті.** Серед багатьох поллютантів особливу увагу привертають барвники. Модифікування промислових зразків фотокаталізатора металевими наночастинками, одержаними плазмовим способом є перспективним способом для підвищення ефективності промислових зразків титан (IV) оксиду.

**Ключові слова:** фотокаталізатор; наночастинки срібла; модифікування; розкладання; метиленовий синій; модельні стічні води.

Рис.: 6. Бібл.: 19.

**Актуальність теми дослідження.** Однією з найважливіших екологічних проблем світового масштабу є забруднення водних середовищ поллютантами, а саме барвниками внаслідок роботи промислових підприємств. У зв'язку з цим пошук шляхів ефективного вилучення барвників зі стічної води є нині актуальним питанням.

**Постановка проблеми.** Очищення стічних вод від поллютантів є найважливішим завданням відновлення водних ресурсів [1-2]. Серед багатьох поллютантів особливу увагу привертають барвники, оскільки більшість із них є токсичними та небезпечними для навколишнього середовища. Основними джерелами забруднення барвниками є підприємства легкої (текстильної), хімічної, целюлозно-паперової та фармацевтичної промисловості, оскільки вагома частка таких підприємств скидає відпрацьовані води до водойм без належного очищення. Серед зазначених вище, текстильна промисловість є основним генератором кольорових стічних вод, оскільки вона використовує близько 80 % барвників, що виробляється. На сьогодні в усьому світі використовується близько 10 000 різних видів барвників, загальний обсяг виробництва яких становить приблизно  $8 \times 10^6$  тонн на рік [3] і близько 10–15 % з них потрапляють у стічні води [4]. На сьогодні розроблено й використовується на практиці широкий перелік методів очищення стічних вод від барвників [5; 6]. Проте недосконалість наявних технологій зумовлює необхідність пошуку нових і вдосконалення відомих способів, які б забезпечували необхідний ступінь вилучення барвника. Одним із перспективних методів очищення стічних вод від барвників нині вважається метод очищення фотокаталізаторами.

Сьогодні спостерігається зростаючий інтерес до фотокаталізаторів-напівпровідників на основі титану (IV) оксиду ( $TiO_2$ ) [5-8]. Це пов'язано із значною його фото, високою хімічною стабільністю, низькою вартістю та відсутністю токсичності. Проте ширина

## TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

забороненої зони (зона каталізатора, що відповідає за здатність поглинати світло і діяти як типовий фотокаталізатор 3,0-3,2 eV; область поглинання світла лежить в УФ-частині спектра, тому ефективність роботи під дією видимого опромінення становить менше 10 %. Тому підвищення фотокаталітичної активності фотокаталізатора титан (IV) оксиду є актуальним завданням як із теоретичного, так і з практичного погляду.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Досягти підвищення ефективності титан (IV) оксиду можна шляхом допування йонами, наночастинками (НЧ) металів або неметалами, що впливає на процеси рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду [5–7; 9–11]. Аналіз вітчизняних та закордонних публікацій свідчить, що для модифікації  $\text{TiO}_2$  наночастинками металевих металів бажано використовувати нанометали дорогоцінних металів, а саме: Au та Ag [4–8; 12]. Для останніх характерно наявне оптичне поглинання у видимій області, за рахунок наявного плазмонного резонансу дорогоцінних металів в нанорозмірному стані. Відтак, реакційна здатність модифікованого титан (IV) оксиду є комплексною функцією концентрації допantu, його електронної структури, положення енергетичних рівнів допantu в забороненій зоні напівпровідника, розподілу допantu на поверхні або в об'ємі матеріалу. Також вагомий вклад у цьому випадку відіграють фізико-хімічних властивостей самого матеріалу-допantu, що, у свою чергу, залежить, як відомо, від способу одержання. На сьогодні використовують різні методи синтезу наночасток для допування на поверхню композиційних матеріалів. Осадження здійснюють або з попередньо сформованих колоїдних розчинів НЧ або безпосереднім відновленням на поверхні. Наявні результати свідчать про ефективність одержаних фотокаталізаторів для розкладання полютантів широкого генезису.

**Виділення недосліджених частин загальної проблеми.** Сучасними, екологічно безпечними та високоефективними є короткотривалі плазмові розряди [13]. Проте, у більшості опублікованих закордонних роботах [5; 7; 13–15] формування/осадження допуючої/легуєної складової здійснюється із використанням різних видів опромінення: УЗ, гамма-, мікрохвильове опромінення і майже відсутня інформація про формування НЧ із використанням короткотривалих плазмових розрядів і їх використання як металу-модифікатора. Одним із перспективних газорідних плазмохімічних розрядів є контактна нерівноважна низькотемпературна плазма (КНП). Розряд КНП формується між електродом, що знаходиться в газовій фазі, і поверхнею рідини, в об'ємі якої розташований другий електрод і є ефективним способом формування стабільних дисперсій срібла [16–18].

**Постановка завдання.** Метою цієї роботи було дослідження ефективності використання плазмо-хімічно одержаних дисперсій срібла в якості допуючої складової фотокаталізатора та дослідження його ефективності при очищенні стічних вод від барвників.

**Експериментальна частина.** Проста одностадійна реакція була використана для синтезу Ag НЧ. Наночастинки срібла синтезували за допомогою плазмохімічного реактора синтезу (рис. 1). Наважку  $\text{AgNO}_3$  розчиняли у подвійній дистильованій воді, отримуючи розчин фіксованої концентрації (3,0 ммоль/л). Альгінат натрію (як стабілізатор) розчиняли у подвійній дистильованій воді для отримання розчину 5,0 г/л і додавали до 40 мл розчину  $\text{AgNO}_3$  при мольному співвідношенні (1:1) при перемішуванні 1,0 хв. Отриману реакційну суміш обробляли в реакторі з розрядом контактної нерівноважної низькотемпературної плазми з фіксованими параметрами (тиск, сила струму). Параметри плазми  $I = 120$  мА,  $P = 0,08$  МПа.

Для характеристики сформованих наночастинок срібла реакційну суміш після отримання аналізували за допомогою спектрофотометрії. Спектри колоїдних розчинів отримували на спектрофотометрі UV-5800PC з використанням кварцових кювет в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 300\text{--}700$  нм. Піки при  $\lambda = 260\text{--}335$  нм свідчать про формування кластерів срібла різної структури, а пік при  $\lambda = 400\text{--}440$  нм про формування НЧ Ag.

Серія композиційного  $\text{TiO}_2$ , модифікованого наноматеріалом ( $\text{Ag}$  НЧ), була отримана шляхом просочення комерційного порошку  $\text{TiO}_2$  плазмохімічно синтезованими наночастинками срібла (перемішування 1 год та наступне статичне відстоювання 10 год, фільтрування та висушування при кімнатній температурі). Були одержані  $\text{TiO}_2$ , допувані  $\text{Ag}$  НЧ з вмістом 2,0 %. Фазова структура та морфологія зразків характеризувались рентгенографією, скануючою (SEM) та просвічуючою (ПЕМ) електронною мікроскопією.

Фотокаталітичну активність синтезованих зразків досліджували в статичних умовах і оцінювали за ступенем знебарвлення розчину основного (катионного) органічного барвника метиленового синього структурна формула якого представлені на рис. 2. 3D-модель молекули барвника метиленового блакитного, побудовану із використанням програмного забезпечення Nureg Chem. Лабораторна установка для дослідження фотокаталітичної активності складалась із магнітної мішалки, скляного стакана ємністю  $70 \text{ cm}^3$  та УФ лампи, що знаходиться безпосередньо над скляним стаканом. Захисний екран з алюмінієвої фольги слугував для захисту реактора із досліджуваною системою від сонячного світла.

Вихідна концентрація модельного розчину барвника становили  $\sim 0,1 \text{ г/дм}^3$ . Ступінь знебарвлення розчину барвника визначали за відносною зміною оптичної густини розчину за довжини хвилі  $664 \text{ nm}$ ,  $\%(1)$ :

$$X = (A_0 - A_t)/A_0, \quad (1)$$

де  $A_0$  – оптична густина вихідного розчину барвника;  $A_t$  – оптична густина розчину після експерименту.

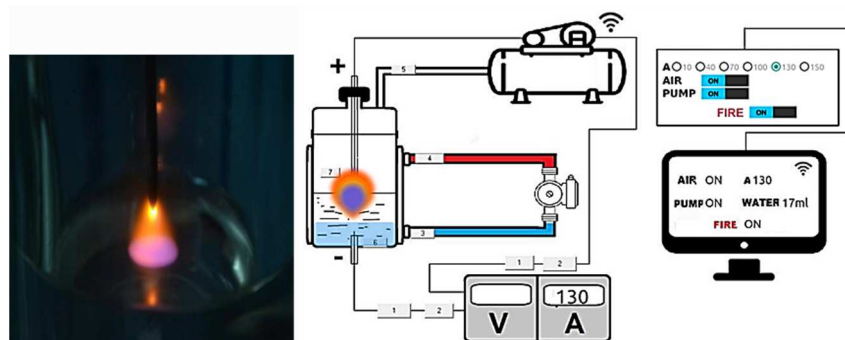


Рис. 1. Схема плазмохімічної установки та фото розряду плазми над оброблюваним розчином

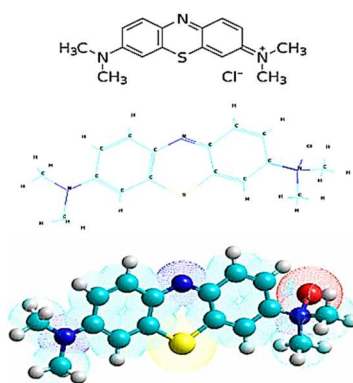


Рис. 2. Структурна формула молекули метиленового блакитного та 3D-модель молекули барвника метиленового блакитного

**Результати досліджень.** На рис. 3 представлено характерні спектри плазмохімічно одержаного колоїдного розчину наночастинок срібла  $\text{Ag}$  НЧ. Видно, що при досліджуваній початковій концентрації нітрату аргентуму ( $3,0 \text{ ммоль/л}$ ) у результаті дії плазмового розряду від 10 с до 7 хв на розчин нітрату срібла/ $\text{AlgNa}$  утворюються нано-

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

частинки срібла. Наночастинки характеризуються наявністю максимуму поглинання ППР ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) в діапазоні 400–425 нм, що, відповідає НЧ срібла переважно сферичної форми до 50 нм. В попередніх дослідженнях авторів [16–19] представлено детальну характеристику плазмохімічно одержаних наночастинок срібла. Одержана дисперсія срібла є стабільною, наночастинки сферичні із середнім розміром часток 26,0 нм (рис. 4).

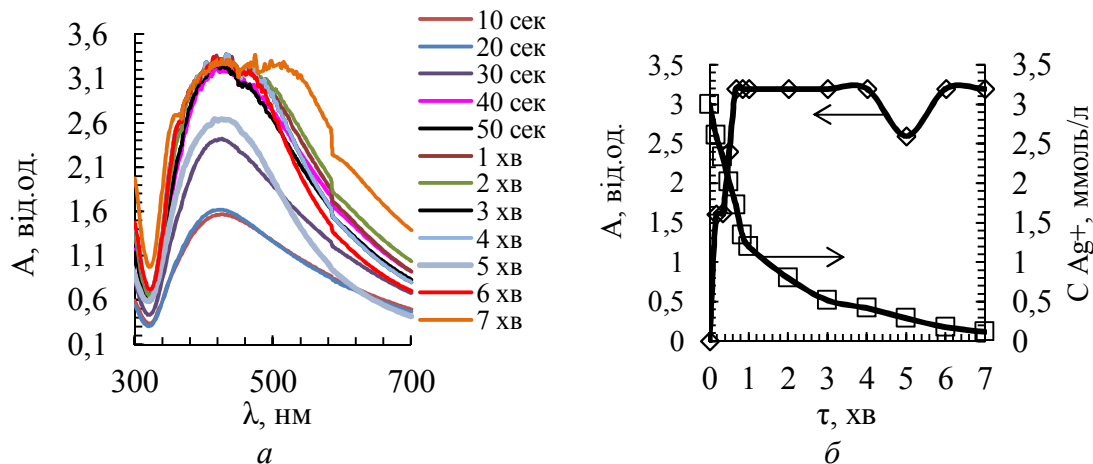


Рис. 3. Залежність спектрів одержаних нанодисперсій срібла від тривалості дії розряду плазми на вихідний розчин при концентрації  $\text{AgNO}_3$  3,0 ммоль/л (а) та зміна концентрації  $\text{Ag}^+$  від дії розряду плазми

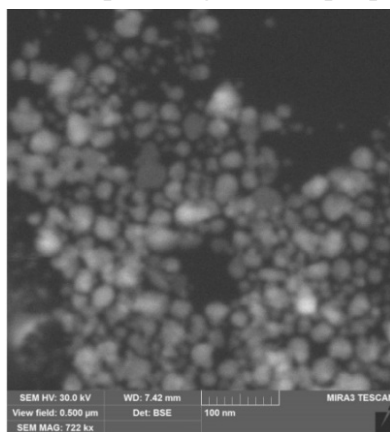


Рис. 4. СЕМ-зображення одержаної нанодисперсії срібла

На рис. 5 зображено результати рентгеноструктурного та мікроскопічного аналізу модифікованого зразка  $\text{Ag НЧ/TiO}_2$ . Аналіз результатів свідчить, що модифікований фотокатализатор складаються з рутильної фази та металевих наночастинок срібла. Основні піки, характерні рутильній фазі  $2\theta$ : (110)  $27,4^\circ$ ; (101)  $36^\circ$ ; (111)  $41,2^\circ$ ; (210)  $44,2^\circ$ . Піки при  $2\theta$ :  $32,16^\circ$ ;  $38,1^\circ$ ;  $46,4^\circ$ ;  $66,74^\circ$  і  $76,84^\circ$  відповідають 122, 111, 200, 220 і 311 кристалічним площинам для кубічної кристалічної структури срібла (карта JCPDS № 04-0783).

Для характеристики морфології поверхні та елементного складу одержаного композитного фотокатализатора було використано комплекс мікроскопічних досліджень (скануючу (СЕМ) та просвічуючу (ПЕМ) мікроскопію). Аналіз одержаних результатів свідчить, що на поверхні модифікованого зразка  $\text{TiO}_2$  спостерігається присутність рівномірно розподілених, не агрегованих нанорозмірних частинок срібла.

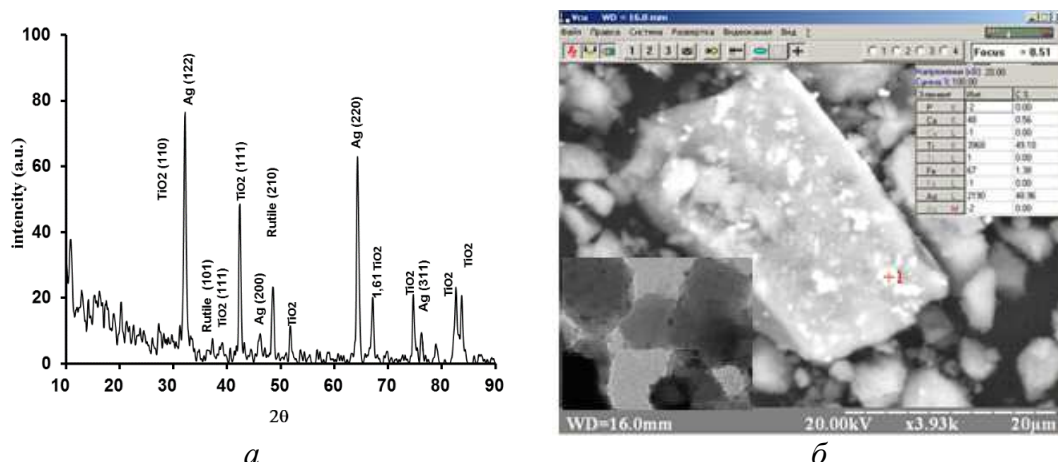


Рис. 5. Рентгенограма (а) та СЕМ-зображення (ПЕМ-зображення вставка) (б) зразка фотокаталізатора, модифікованого плазмохімічно одержаними наночастками срібла

Досліджено фотокаталітичну ефективність модифікованого зразка титан (IV) оксиду. Зміни концентрації МБ контролювались шляхом визначення зменшення інтенсивності піку поглинання МБ при  $\lambda = 664$  нм, як зображено на рис. 6, а. Отже, пік поглинання поступово зменшувався зі збільшенням часу опромінення до 60 хв, що свідчить про фотокаталітичну деградацію барвника. Ступінь розкладання на рівні 94,0–99,0 % досягається за 30–60 хв. Отримані результати перевищують ефективність не модифікованого зразка фотокаталізатора, ефективність якого за аналогічний період становить 65–75 %.

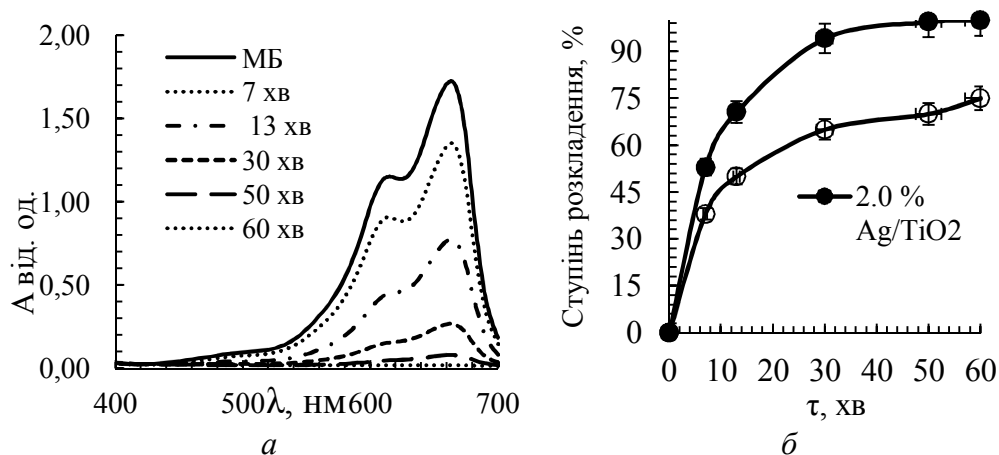


Рис. 6. Залежність інтенсивності спектрів поглинання барвника метиленового блакитного (а) та ступінь фотокаталітичного розкладання від тривалості опромінення (б) при використанні модифікованого фотокаталізатора  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$

Було досліджено ефективність одержаного модифікованого каталізатора у присутності домішок:  $\text{Cl}^-$  (0–1000 мкг/л),  $\text{NO}_3^-$  (0–1000 мкг/л),  $\text{CO}_3^{2-}$  (0–1000 мкг/л),  $\text{Fe}^{3+}$  (0–400 мкг/л) (рис. 7). Аналіз отриманих залежностей свідчить про сприятливий вплив різної кількості аніонних домішок на деградацію барвника МБ. Сприятливий ефект аніонів може бути обумовлений утворенням неорганічних радикальних аніонів за рахунок реакції гідроксильних радикалів з аніонами. У свою чергу, утворені радикальні аніони можуть викликати деградацію барвника. Слід зазначити, що присутність катіонних домішок знижує ступінь фотокаталітичного очищення за рівних умов.

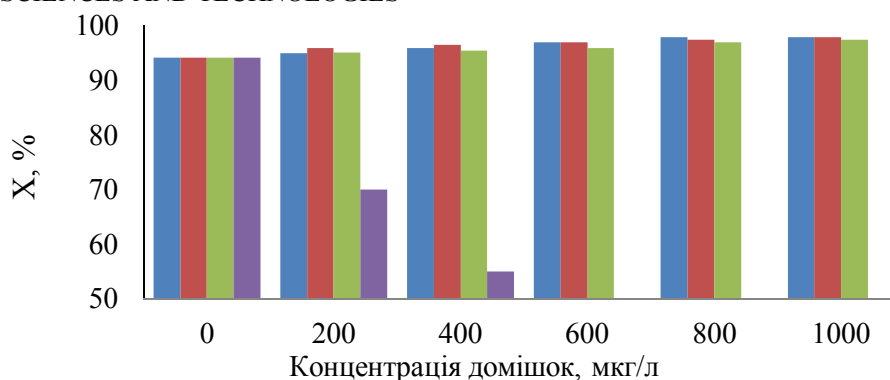


Рис. 7. Вплив домішок на ступінь фотокаталітичного розкладання барвника при використанні модифікованого фотокаталізатора ( $C_{MB}=0,1$  г/л, тривалість опромінення 60 хвилин) ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$ ) відповідно

**Висновки відповідно до статті.** Одержано модифікований плазмохімічно одержаними наночастками срібла титан (IV) оксид. Фазовий склад модифікованого фотокаталізатора (2% Ag НЧ) було досліджено рентгеноструктурним аналізом. Аналіз морфології поверхні зразків проаналізовано із використанням скануючої і просвічуючої мікроскопії. Оцінено можливість застосування композитного фотокаталізатору для видалення барвника катіонного барвника метиленового блакитного. Встановлено, що одержаний композитний фотокаталізатор виявляє більшу фотокаталітичну активність щодо барвника, в порівнянні з промисловим  $TiO_2$ . Досліджено вплив домішок  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$  на ефективність фотокаталітичного розкладання барвника. Домішки  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  сприяють незначному збільшенню ступеня розкладання барвника, в той час як 200–400 мкг/л  $Fe^{3+}$  суттєво знижують ефективність фотокаталіза на понад 50 %. Встановлено, що фотокаталітична ефективність модифікованого зразка за рівних умов вище за промисловий зразок на 20-25 %.

#### Список використаних джерел

1. Bakardjieva S. Photoactivity of anatase–rutile  $TiO_2$  nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. *Appl. Catal. B*. 2005. № 58. P. 193–202.
2. Chen X., Mao S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* 2007. № 107. P. 2891–2959.
3. Ahmed S., Rasul M. G., Martens, W. N. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2011. Vol. 215. P. 27–31.
4. Sahoo C., Gupta A. K., Sasidharan Pillai I. M. Photocatalytic degradation of methylene blue dye from aqueous solution using silver ion-doped  $TiO_2$  and its application to the degradation of real textile wastewater. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2012. № 47(10). P. 1428–1438.
5. Ko S., Banerjee C. K., Sankar, J. Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped  $TiO_2$  nanoparticle composite. *Composites Part B: Eng.* 2011. Vol. 42, No. 3. P. 579–583.
6. Bouhadjar S. I., Deowan S. A., Galiano F., Figoli A., Hoinkis J., Djennad M. Performance of commercial membranes in a side-stream and submerged membrane bioreactor for model textile wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*. 2015. Vol. 57(12), P. 5275–5285.
7. Kaur Aulakh M., Sharma R., Pal B., Prakash R. Photo-induced oxidation and reduction by plasmonic Ag- $TiO_2$  nanocomposites under UV/sunlight. *Solar Energy*. 2020. Vol. 196, P. 427–436.
8. Haider A. J., AL-Anbari R. H., Kadhim G. R., Salame C.T. Exploring potential environmental applications of  $TiO_2$  Nanoparticle. *Energy Procedia*. 2017. Vol. 119. P. 332–345.
9. Ghosh M., Mondal M., Mandal S., Roy A., Chakrabarty S., Chakrabarti G., Pradhan S. K. Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of mechanothesized  $TiO_2$ -Ag nanocomposite in wastewater treatment. *Journal of Molecular Structure*. 2020. Vol. 1211. P. 128076.
10. Ivanenko I. N., Dontsova T. A., Astrelin I. M., Trots V. V. Low-temperature synthesis, structure-sorption characteristics and photocatalytic activity of  $TiO_2$  nanostructures. *J. Water Chem. Technol.* 2016. Vol. 37 (1). P. 14–20.



11. Ohno T., Mitsui T., Matsumura M. Photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light. *Chemistry letters*. 2003. Vol. 32(4). P. 364–365.
12. Sobana N., Muruganadham M., Swaminathan M. Nano-Ag particles doped TiO<sub>2</sub> for efficient photodegradation of Direct azo dyes'. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. Vol. 258 (1–2). P. 124–132.
13. Mahmoudabadi Z. D., Eslami E., Narimisa M. Synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite via plasma liquid interactions: Improved performance as photoanode in dye-sensitized solar cell. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 529. P. 538–546.
14. Chen Q., Li J., Li Y. A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2015. Vol. 48(42). P. 1–27.
15. Dong P., Yang F., Cheng X., Huang Z., Nie X., Xiao Y., Zhang X. Plasmon enhanced photocatalytic and antimicrobial activities of Ag-TiO<sub>2</sub> nanocomposites under visible light irradiation prepared by DBD cold plasma treatment. *Materials Science and Engineering: C*. 2018. Vol. 96. P. 197–204.
16. Pivovarov O. A., Skiba M. I., Makarova A. K., Vorobyova V. I., Pasenko O. O. Plasma-chemical obtaining of silver nanoparticles in the presence of sodium alginate. *Вопросы химии и химической технологии*. 2017. Vol. 6, Issue 115. P. 82–88.
17. Skiba M., Pivovarov A., Makarova A., Vorobyova V. Plasma-Chemical Synthesis of Silver Nanoparticles in the Presence of Citrate. *Chemistry Journal of Moldova*. 2018. Vol. 13, № 1. P. 7–14.
18. Skiba M. I., Vorobyova V. I., Pivovarov O. A., Makarshenko N. P. Green synthesis of silver nanoparticles in the presence of polysaccharide: Optimization and characterization. *Journal of Nanomaterials*. 2020. Vol. 2020. P. 1–10.
19. Skiba M. I., Vorobyova V. I. Synthesis of Silver Nanoparticles Using Orange Peel Extract Prepared by Plasmachemical Extraction Method and Degradation of Methylene Blue under Solar Irradiation. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 2019. P. 1–8.

### References

1. Bakardjieva, S. (2005). Photoactivity of anatase–rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. *Appl. Catal. B*, 58, 193–202.
2. Chen, X. Mao, S.S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.*, 107, 2891–2959.
3. Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N. (2011). Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 215, 27–31.
4. Sahoo, C., Gupta, A. K., Sasidharan Pillai, I. M. (2012). Photocatalytic degradation of methylene blue dye from aqueous solution using silver ion-doped TiO<sub>2</sub> and its application to the degradation of real textile wastewater. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(10), 1428–1438.
5. Ko, S., Banerjee, C.K. Sankar, J. (2011). Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite'. *Composites Part B: Eng.*, 42 (3), 579–583.
6. Bouhadjar, S. I., Deowan, S. A., Galiano, F., Figoli, A., Hoinkis, J., Djennad, M. (2015). Performance of commercial membranes in a side-stream and submerged membrane bioreactor for model textile wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 57(12), 5275–5285.
7. Kaur Aulakh, M., Sharma, R., Pal, B., Prakash, R. (2020). Photo-induced oxidation and reduction by plasmonic Ag-TiO<sub>2</sub> nanocomposites under UV/sunlight. *Solar Energy*, 196, 427–436.
8. Haider A.J., AL-Anbari R.H., Kadhim G.R., Salame C.T. (2017). Exploring potential environmental applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle. *Energy Procedia*, 119, 332–345.
9. Ghosh M., Mondal M., Mandal S., Roy A., Chakrabarty S., Chakrabarti G., Pradhan S. K. (2020). Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of mechanothesized TiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposite in wastewater treatment. *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1211, 128076.
10. Ivanenko, I. N., Dontsova, T. A., Astrelin, I. M., Trots, V. V. (2016). Low-temperature synthesis, structure-sorption characteristics and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanostructures. *J. Water Chem. Technol*, 37 (1), 14–20.
11. Ohno, T., Mitsui, T., Matsumura, M. (2003). Photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light. *Chemistry letters*, 32(4), 364–365.
12. Sobana, N., Muruganadham, M. and Swaminathan, M. (2006). Nano-Ag particles doped TiO<sub>2</sub> for efficient photodegradation of Direct azo dyes'. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 258 (1–2), 124–132.
13. Mahmoudabadi, Z. D., Eslami, E., Narimisa, M. (2018). Synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite via plasma liquid interactions: Improved performance as photoanode in dye-sensitized solar cell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 529, 538–546.

## TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

14. Chen, Q., J. Li, Y. Li, (2015). A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(42), 1-27.

15. Dong, P., Yang, F., Cheng, X., Huang, Z., Nie, X., Xiao, Y., Zhang, X. (2018). Plasmon enhanced photocatalytic and antimicrobial activities of Ag–TiO<sub>2</sub> nanocomposites under visible light irradiation prepared by DBD cold plasma treatment. *Materials Science and Engineering: C.*, 96, 197–204.

16. Pivovarov, O. A., Skiba, M. I., Makarova, A. K., Vorobyova, V. I., Pasenko, O. O. (2017). Plasma-chemical obtaining of silver nanoparticles in the presence of sodium alginate. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii – Questions of chemistry and chemical technology*, 6 (115), 82–88.

17. Skiba, M., Pivovarov, A., Makarova, A., Vorobyova, V. (2018). Plasma-Chemical Synthesis of Silver Nanoparticles in the Presence of Citrate. *Chemistry Journal of Moldova*, 13 (1), 7–14.

18. Skiba, M. I., Vorobyova V. I., Pivovarov, O. A., Makarshenko, N. P. (2020). Green synthesis of silver nanoparticles in the presence of polysaccharide: Optimization and characterization. *Journal of Nanomaterials*, 2020, 1–10.

19. Skiba, M. I., Vorobyova V. I. (2019). Synthesis of Silver Nanoparticles Using Orange Peel Extract Prepared by Plasmochemical Extraction Method and Degradation of Methylene Blue under Solar Irradiation. *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2019, 1–8.

UDC 554.526.5, 54.057+544.77.051

Margarita Skiba, Viktoria Vorobyova

## INVESTIGATION TITANIUM (IV) OXIDE MODIFIED BY SILVER NANOPARTICLES FOR TEXTILE WASTEWATER TREATMENT

**Urgency of the research.** The environmental problems of aquatic ecosystems in Ukraine are related to irreversible water intake and discharge of pollutants into water bodies. Therefore, research aimed at improving existing methods and means of wastewater treatment for production to prevent harmful effects on the environment and human life is relevant.

**Target setting.** Nowadays, there is insufficient scientific information on the enhancement of the efficiency of photocatalysts (titanium dioxide) by nanoscale metals and their use for the decomposition of dyes, so research in this direction is needed.

**Actual scientific researches and issues analysis.** Recent domestic and foreign publications in open access have been reviewed regarding the modification of titanium (IV) oxide photocatalyst by silver nanoparticles obtained in various ways, and their effectiveness for the decomposition of pollutants (dyes).

**Uninvestigated parts of general matters defining.** The information on the doping of photocatalyst (titanium (IV) oxide) by plasma-chemically obtained silver nanoparticles and the study of its efficiency in the decomposition of dyes is very limited.

**The research objective.** Analysis of the possibility of applying the heat spread theory in welding to determine the size of the forming point at zero velocity of arc surfacing.

**The statement of basic materials.** The modified titanium (IV) oxide was modified by plasma-chemically obtained silver nanoparticles. The phase composition of the modified photocatalyst (2% Ag NP) was investigated by X-ray diffraction analysis. Analysis of the surface morphology of the samples was analyzed using scanning and transmission microscopy. The possibility of using a composite photocatalyst to remove methylene blue anionic dye was evaluated. The obtained composite photocatalyst was found to exhibit greater photocatalytic activity with respect to the dye compared to industrial TiO<sub>2</sub>. The effect of Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>3+</sup> impurities on the photocatalytic decomposition efficiency of the dye was investigated.

**Conclusions.** Among many pollutants, dyes are of particular interest. Modification of industrial samples of photocatalyst with metallic nanoparticles obtained by the plasma method is a promising way to improve the efficiency of industrial samples of titanium (IV) oxide.

**Keywords:** photocatalyst; silver nanoparticles; modification; decomposition; methylene blue; model wastewater.

Fig.: 6. References: 18.

**Скиба Маргарита Іванівна** – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології, Український державний хіміко-технологічний університет (просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна).

**Skiba Margarita** – PhD in Technical Science, Associate Professor, Associate Professor of Department of Inorganic Substances and Ecology Ukrainian State Chemical Technology University (8 Gagarina Av., 49005 Dnipro, Ukraine).

**E-mail:** Margaritaskiba88@gmail.com

**ORCID:** <https://orcid.org/0000-0003-4634-280X>

**SCOPUS Author ID:** 57198771281

**Воробійова Вікторія Іванівна** – кандидат технічних наук, доцент кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна).

**Vorobyova Viktoria** – PhD in Technical Science, Assistant, Assistant of Physical Chemistry Department, National Technical University of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute» (37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine).

**E-mail:** Vorobyovavika1988@gmail.com

**ORCID:** <http://orcid.org/0000-0001-7479-9140>

**Scopus Author ID:** 55808771000