



UDC 66.094.3: 549.731.14

## THE OPTIMIZATION OF METHYLENE BLUE PHOTOCATALYTIC DESTRUCTION

Liliya A. Frolova\*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin-ave., 8, 49005 Dnipro, Ukraine

Received 7 June 2021; accepted 3 October 2021; available online 27 October 2021

### Abstract

In this work, the phase composition, microstructure, and photocatalytic activity of the obtained magnetic adsorbent were determined by IR spectroscopy, X-ray phase analysis, SEM electron microscopy, and EDRS analysis. The process of photocatalytic decomposition of methylene blue in the presence of magnetite under UV radiation was considered. The influence of such factors, as the UV radiation treatment time, the adsorbent and hydrogen peroxide concentrations has been studied. The experimental-statistical model was developed using the central composite rotatable design method (CCRD) by means of the STATISTICA 10 software package. The variance analysis of the obtained model was carried out. The coefficients significance and the statistical model adequacy were checked. The calculated values of the degree of methylene blue decomposition were confirmed by experimental results. The optimal process parameters, namely, the processing time and the concentration of the photocatalyst and hydrogen peroxide, were also determined. The mass of the adsorbent and the processing time were the main parameters influencing the degree of degradation. The following significance of the factors was established:  $t_{\text{treat}} > m_{\text{ads}} > V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ . The optimal conditions for the methylene blue destruction corresponded to the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration of 0.75 ml / 100 ml solution and the catalyst of 0.1 g / 100 ml  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; the time of UV irradiation was 60 minutes.

*Keywords:* magnetite; CCRD; MB; photocatalyst; model.

## ОПТИМІЗАЦІЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО

Лілія А. Фролова

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна

### Анотація

У роботі визначені фазовий склад, мікроструктура, фотокаталітична активність отриманого магнетиту. Розглянуто процес фотокаталітичного розкладання метиленового синього (МС) в присутності магнетиту під дією ультрафіолетового випромінювання. Досліджували вплив таких факторів як час обробки УФ-випромінюванням, маса адсорбенту, об'єм гідроген пероксиду. Експериментально-статистична модель була розроблена за допомогою методу центрального композиційного рототабельного планування експерименту (ЦКРПЕ). Отримана адекватна статистична модель. Розраховані значення ступеню розкладання МС були підтверджені експериментальними результатами. Визначені також оптимальні параметри процесу, а саме: концентрація фотокаталізатору, гідроген пероксиду і час оброблення. Маса адсорбенту та час обробки визначені як основні параметри, що впливають на ступінь деградації.

*Ключові слова:* магнетит; ЦКРПЕ; МС; фотокаталізатор; модель.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО

Лилия А. Фролова

Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина, 8, 49005, Дніпро, Україна

### Аннотация

В работе определены фазовый состав, микроструктура, фотокаталитическая активность полученного магнетита. Рассмотрен процесс фотокаталитического разложения метиленового синего (МС) в присутствии магнетита под действием ультрафиолетового излучения. Исследовали влияние таких факторов как время обработки УФ-излучением, масса адсорбента, объем перекиси водорода. Экспериментально-статистическая модель была разработана с помощью метода центрального композиционного рототабельного планирования эксперимента (ЦКРПЕ). Получена адекватная статистическая модель. Рассчитанные значения степени разложения МС были подтверждены экспериментальными результатами. Определены также оптимальные параметры процесса, а именно концентрация фотокаталитизатора, перекиси водорода и время обработки. Масса адсорбента и время обработки УФ-излучением были основными влияющими параметрами на степень деградации.

*Ключевые слова:* магнетит; ЦКРПЕ; метиленовый синий; фотокаталитизатор; модель.

\*Corresponding author: e-mail address: domosedii@i.ua

© 2021 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/jchemtech.v29i3.233699

## Вступ

Впродовж багатьох років виконуються численні дослідження з розробки технологій захисту та відновлення навколишнього середовища. Розробка нових технологій очищення стічних вод є необхідною через шкідливий вплив на водні екосистеми забруднювачів внаслідок неякісного, неефективного очищення від забруднюючих речовин, що утворюються в промислових процесах [1–6]. Органічні барвники – дуже поширені забруднювачі через їх широкий круг застосування, високу стійкість до традиційних методів очищення, низькі концентрації та токсичну дію. Серед різноманітних методів очищення від барвників різних класів в останні роки широко досліджується гетерогенні каталізатори [7–12] для використання у вдосконалених процесах окиснення (ВПО), які виявилися ефективними методами видалення широкого асортименту барвників. Впродовж багатьох років розробка технологій видалення барвників з промислових стічних вод викликала значну увагу науковців. Використання вдосконалених процесів окиснення (ВПО), які вміщують процеси озонування, дію УФ-випромінювання, електроліз, фотокаталіз [13; 14]. Сутність ВПО складається з генерації дуже реактивних видів частинок, таких як •ОН-радикали, що сприяють деградації широкого спектру органічних забруднень.

Серед ВПО особливу роль відіграє Фентон-процес. Реакція Фентона має високу ефективність мінералізації, вона недорога, проста у використанні та екологічна [15]. Класичний варіант Фентон-процесу передбачає використання кислих розчинів, що не завжди можливо. Крім того, гомогенний каталіз призводить до вторинного забруднення катіонами ферум (II) та ферум (III), що неприпустимо.

Ці недоліки відсутні за умов застосування гетерогенного фото-Фентон-процесу. У якості каталізаторів можливо використання гідроксидів металів, оксидів, оксигідроксидів, феритів перехідних металів. На відміну від гомогенного каталізу, гетерогенний каталіз відбувається в широкому діапазоні рН і зберігає свої властивості впродовж багатьох циклів [16–22].

Сьогодні багато зусиль докладається, щоб розробити нові фотокаталізатори з високою

стійкістю та активністю по відношенню до реакції деградації органічних поллютантів.

Незважаючи на велику кількість робіт, на теперішній час є отримані залежності ступеню очищення та фотокаталітичної активності тільки від одного фактору впливу, які, на відміну від багатофакторних досліджень, не дозволяють зрозуміти, як взаємодіють змінні, і вимагають великої кількості експериментів. Багатофакторні моделі, як, наприклад, методи планування експерименту – це потужні статистичні інструменти, що дозволяють визначити сумарний вплив досліджуваних змінних, який можливо оцінювати одночасно, провести статистичну обробку результатів, проводити оптимізацію з використанням математичних моделей, щоб отримати найкращі експериментальні умови проведення процесу очищення. Метиленовий синій – це органічний барвник, який широко використовується у багатьох галузях промисловості. До того ж його зручно використовувати як модельний розчин для дослідження фотокаталітичної активності синтезованих фотокаталізаторів. Використання центрального композиційного рототабельного планування експерименту дозволить оптимізувати процес очищення і обрати найкращі умови каталітичної деградації метиленового синього.

Таким чином, оптимізація фотокаталітичного процесу дуже важлива, оскільки трансформація вихідної забруднюючої сполуки та побічних продуктів її окиснення є складною, а математичні моделі, необхідні для прогнозування і оптимізації, не завжди адекватно описують процес.

Таким чином, метою цієї роботи було розроблення статистичної моделі для опису деструкції метиленового синього (МС).

## Методика проведення експерименту

Для дослідження були прийняті наступні умови. Концентрація розчинів  $\text{FeSO}_4$  – 0.5 моль/л,  $\text{NaOH}$  – 1.0 моль/л, температура – 30 °С, рН = 12. Фотокаталізатор синтезували методом, що детально описано в роботах [23; 24].

Морфологія порошку магнетиту була охарактеризована за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM6390 LV (JEOL, Japan). ІЧ-спектри були отримані з використанням ІЧ-спектрофотометра Spectrum One (Perkin Elmer), в таблетках KBr. Фазовий склад висушених порошоків

визначали методом рентгенофазового аналізу (ДРОН-2.0, Cu-K $\alpha$ -випромінювання). Магнітні властивості визначали за допомогою вібраційного магнітометру.

Для оцінки впливу обраних факторів використовувався метод центрального композиційного планування експерименту. Визначали вплив таких параметрів як маса фотокаталізатора ( $x_1$ , г/100 мл), об'єм H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $x_2$ , мл/100 мл) та час обробки УФ-опроміненням ( $t$ , хв) на деградацію метиленового синього. Ядро центрального композиційного плану

становив повний факторний експеримент (ПФЕ) типу 2<sup>n</sup>, за n=3.

План ПФЕ доповнювали деякою кількістю зоряних точок, координати яких залежать від прийнятого принципу оптимальності. Загальна кількість дослідів за такого планування визначається формулою:

$$N = 2^n + 2n + n_0, \quad (1)$$

де доданки – відповідно число дослідів ПФЕ, зоряні точки та нульові точки.

Натуральні та кодовані значення рівнів для кожного з факторів наведені в таблиці 1.

Табл. 1

Натуральні та кодовані значення рівнів факторів

Table 1

Фактор	Натуральні значення			Кодовані		
	максимум	мінімум	центр	максимум	мінімум	центр
Маса, г/100мл	0.15	0.05	0.1	+1	-1	0
Об'єм H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,мл/100мл	0.75	0.25	0.5	+1	-1	0
Час, хвилин	30	10	20	+1	-1	0

Регресійна модель другого порядку була використана для опису експериментальних даних, згідно з рівнянням (2):

$$Y_i = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon, \quad (2)$$

де  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ij}$  – коефіцієнти біля змінних,  $\varepsilon$  – величина, що враховує вплив випадкових факторів.

Аналіз результатів розрахунку функції відгуку проводили, застосовуючи дисперсійний аналіз результатів.

В якості функції відгуку використовували ступінь розкладання МС:

$$X = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100\% \quad , \quad (3)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація МС в розчині,  $C_t$  – концентрація МС в момент часу  $t$ .

Ідентифікацію та визначення концентрації МС проводили спектрофотометричним аналізом за допомогою спектрофотометра UV 5800 PC.

### Результати та їх обговорення

Дифрактограми отриманих порошків ферум (II, III) оксиду добре збігаються з літературними даними по відповідним фазам (рис. 1). Помітних рефлексів від інших фаз, які могли утворитися у синтезі, зафіксовано не було.

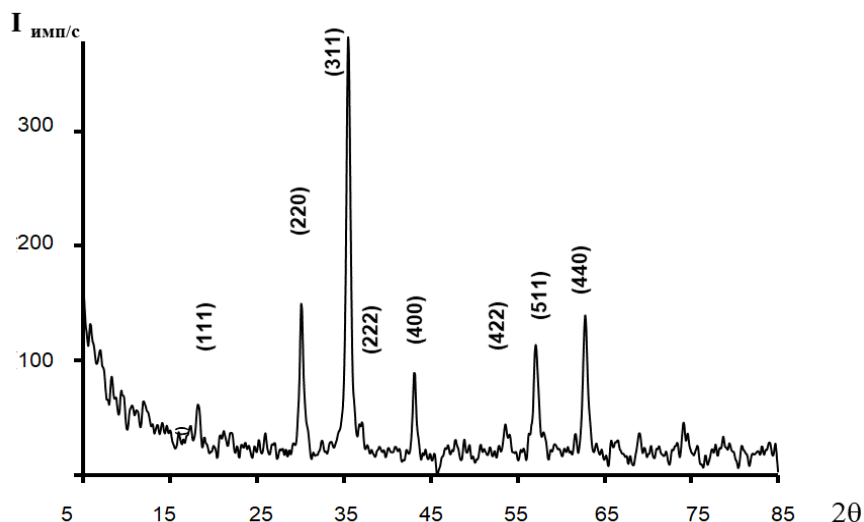


Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма магнетиту

Fig. 1. X-ray diffractogram of magnetite

Рентгенівські спектри отриманого магнетиту показали інтенсивні піки за  $2\theta$   $30.09^\circ$ ,  $35.423^\circ$ ,  $37.05^\circ$ ,  $43.05^\circ$ ,  $53.39^\circ$ ,  $56.94^\circ$ ,  $62.51^\circ$ , що відповідає площинам відбиття (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) відповідно. Зокрема виявлені піки, пов'язані з карткою магнетиту (JCPDS:19-629).

Розподіл частинок та морфологія магнетиту представлені на рис. 2.

Спостерігається наявність невеличких частинок, правильної сферичної форми, що мають розмір 100–500 нм. На основі даних енергодисперсійного аналізу отриманого дисперсного магнетиту можна стверджувати, що він є однофазним і вміщує Ферум та Оксиген, такі елементи як Сульфур та Силіцій відсутні.

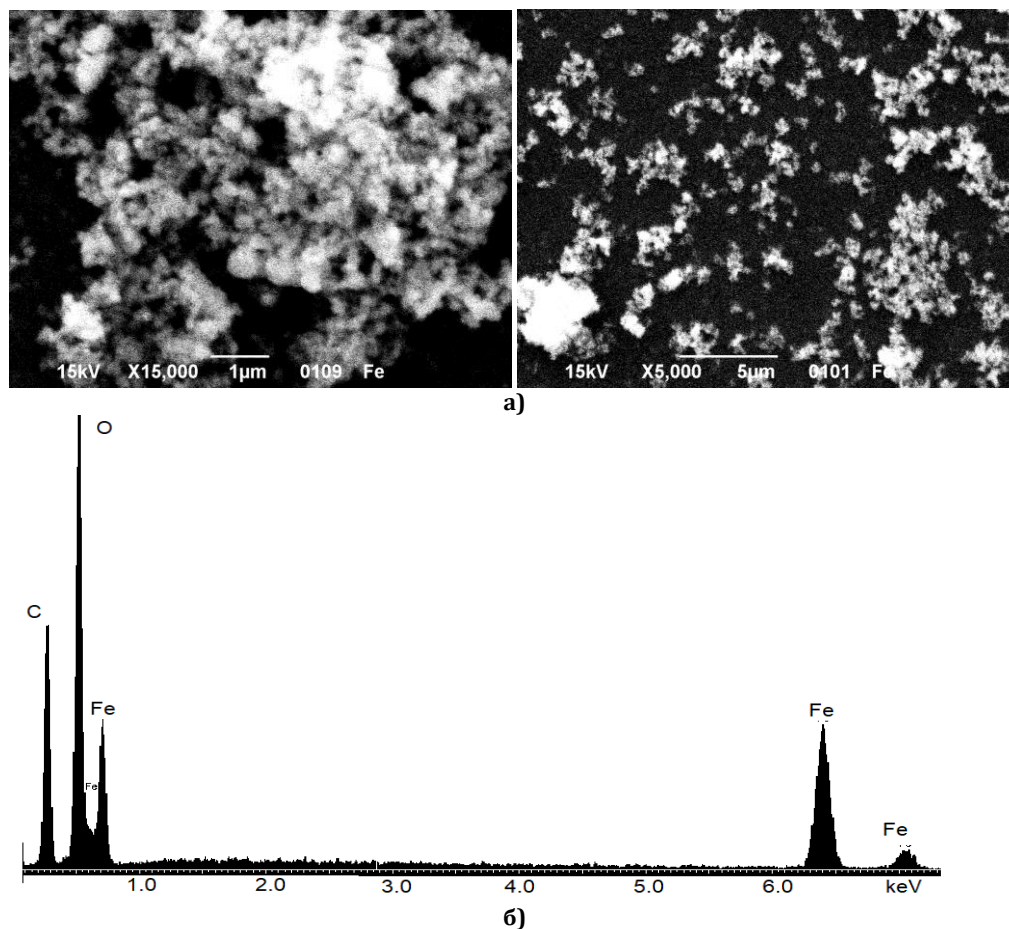


Рис. 2. Отримані за допомогою електронного мікроскопа мікрофотографії порошку магнетиту (а) і енергодисперсійний аналіз магнетиту (б)  
 Fig. 2. Obtained by electron microscopy microphotographs of magnetite powder (a) and EDRS analysis of magnetite (b)

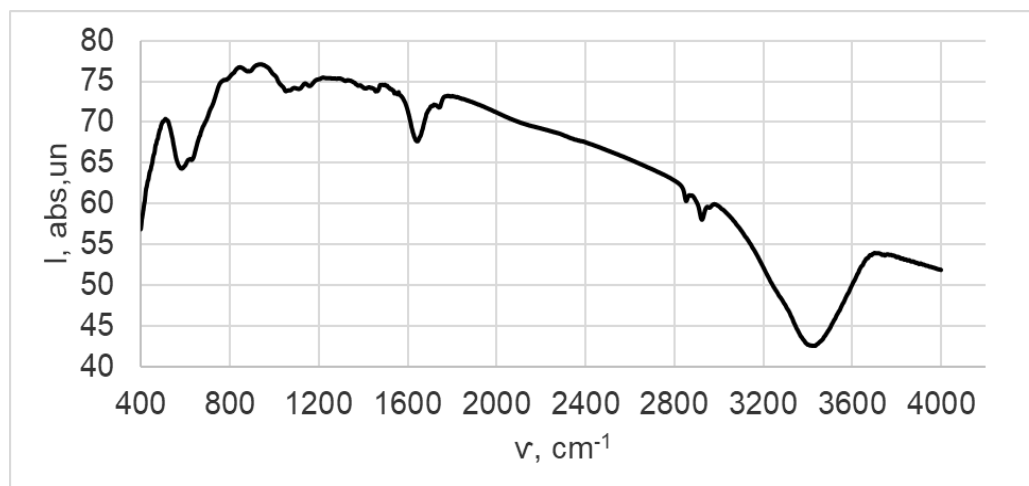


Рис. 3. Фур'є ІЧ-спектрограма магнетиту  
 Fig. 3. FT-IR spectrogram of magnetite

Смуги поглинання в діапазоні 590–440 см<sup>-1</sup> пов'язані з коливаннями Fe–O в тетраедричних та октаедричних підґратках. Різкий пік навколо 576 см<sup>-1</sup> пояснюється вібрацією зв'язку Fe–O в октаедричній підґратці Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Широки смуги поглинання за 3000–3600 і 1620–1700 см<sup>-1</sup> відповідають ковалентним коливанням іонів гідроксиду (рис. 3).

Наступним етапом досліджень було визначення фотокаталітичної активності

синтезованих наночастинок магнетиту в реакціях деструкції метиленового синього.

План експерименту складався з 8 основних точок, 6 зіркових точок і 3 повторень у центральній точці, що налічує 17 експериментів, як показано в табл. 2. Репліки в центральній точці дозволили оцінити експериментальну помилку. Експериментальні значення функції відгуку (ступень розкладання МС ) для кожної комбінації факторів, також представлено в табл. 2.

Табл. 2

## План проведення та результати експерименту

Table 2

## Plan and results of the experiment

N	m <sub>адс</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	τ	X <sub>мс</sub> , %
1	1	1	-1	42.72
2	1	-1	-1	34.72
3	1	1	1	68.01
4	1	-1	1	63.04
5	-1	1	-1	43.42
6	-1	-1	-1	39.12
7	-1	1	1	50.14
8	-1	-1	1	65.08
9	1.61	0	0	30.12
10	-1.61	0	0	32.14
11	0	1.61	0	79.83
12	0	-1.61	0	62.88
13	0	0	1.61	75.79
14	0	0	-1.61	45.32
15	0	0	0	65.44
16	0	0	0	66.52
17	0	0	0	65.87

Статистична модель, отримана для квадратичного рівняння регресії, мала вигляд:

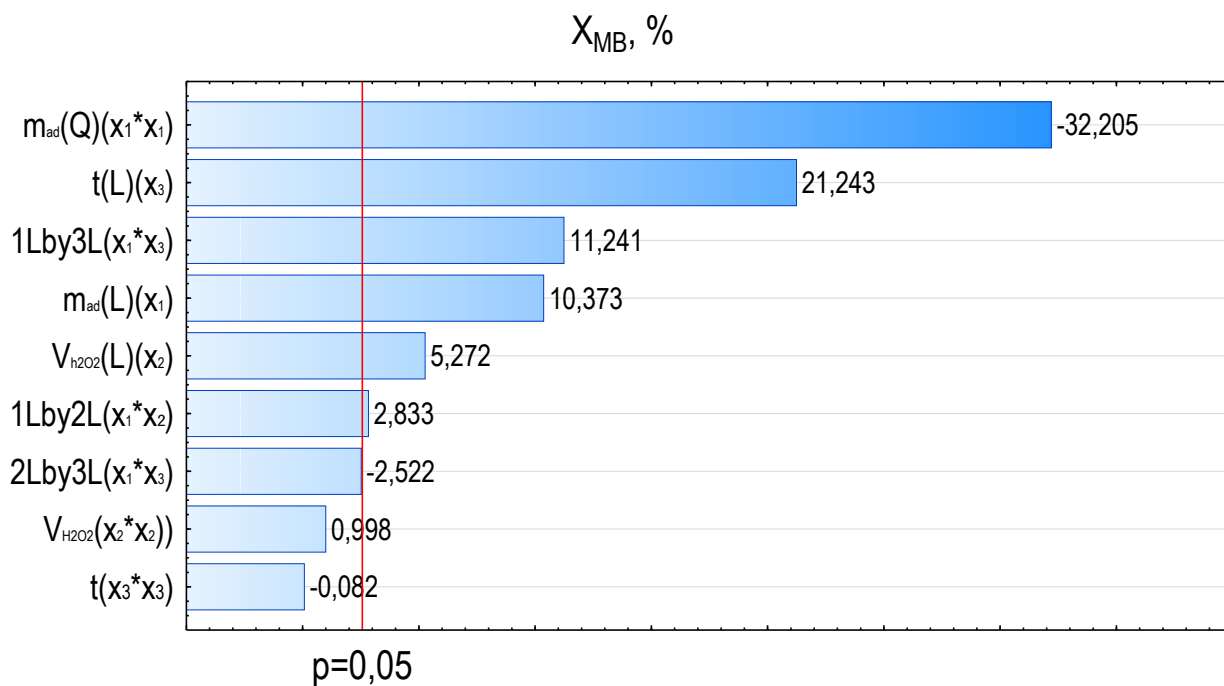
$$S(\%) = 65.02 + 3.77x_1 + 1.91x_2 + 7.72x_3 - 17.75x_1^2 + 1.322x_1x_2 + 5.24x_1x_3 \quad (4)$$

На рис. 4а показана діаграма Парето, більшість ефектів є статистично значущими щодо функції відгуку. Значення коефіцієнта кореляції (R<sup>2</sup>) становить приблизно 99.998 %, що вказує на те, що квадратична модель адекватно представляє взаємозв'язок між незалежними факторами і функцією відгуку.

На діаграмі Парето шість вихідних змінних зі значеннями більше 2.5 (P = 0.05) праворуч від лінії значимості, причому маса адсорбенту має найбільшу статистичну значимість

порівняно з іншими факторами, що вивчалися. Лінія значимості розраховується як добуток критерія Стюдента та середньоквадратичного відхилення, тобто площа прямокутника прямо пропорційна значущості фактору.

На рисунку 5(б) показано різницю між прогнозованим та експериментально визначеним значенням ступеню деструкції метиленового синього. Для перевірки адекватності моделі визначали різницю між експериментальними і прогнозованими значеннями. Залишки, отримані за квадратичною моделлю, випадковим чином розподіляються навколо експериментальних значень. Це є типовим для моделі, яка добре описує експериментальні дані.



Standardized effect evaluation (absolute value)

a)

$X_{MB}, \%$

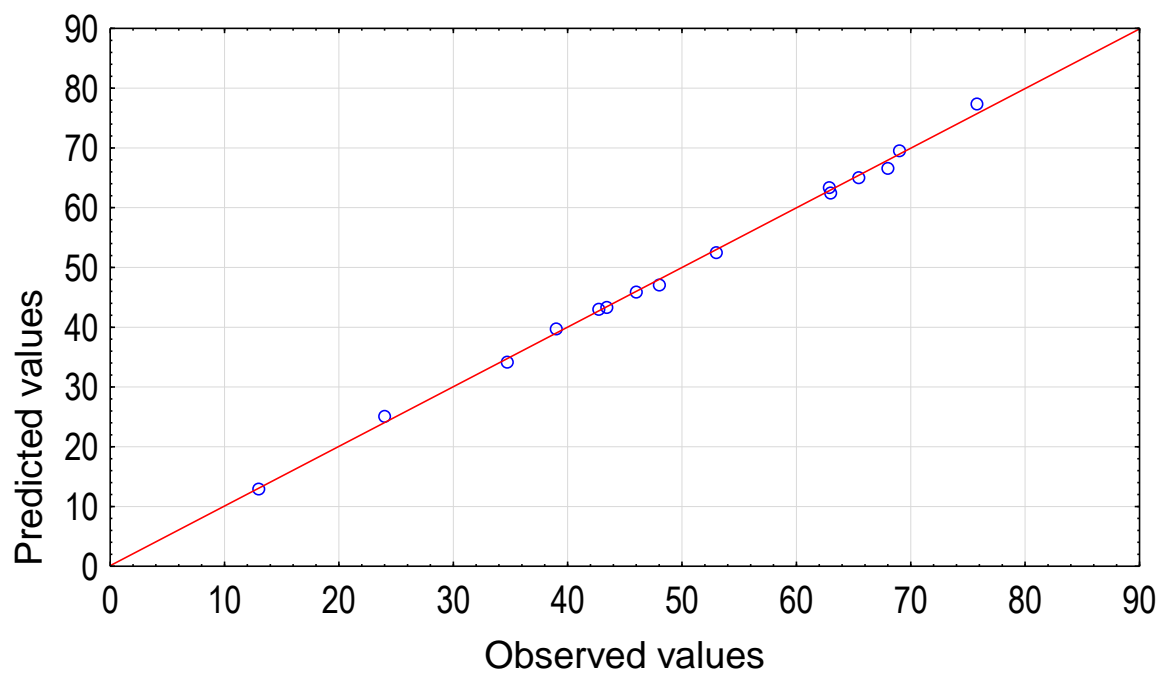


Рис. 4. Діаграма Парето (а) та залежність між експериментальними та розрахованими значеннями функції відгуку (б)

Fig. 4. Pareto diagram (a) and the relationship between experimental and calculated values of the response function (b)

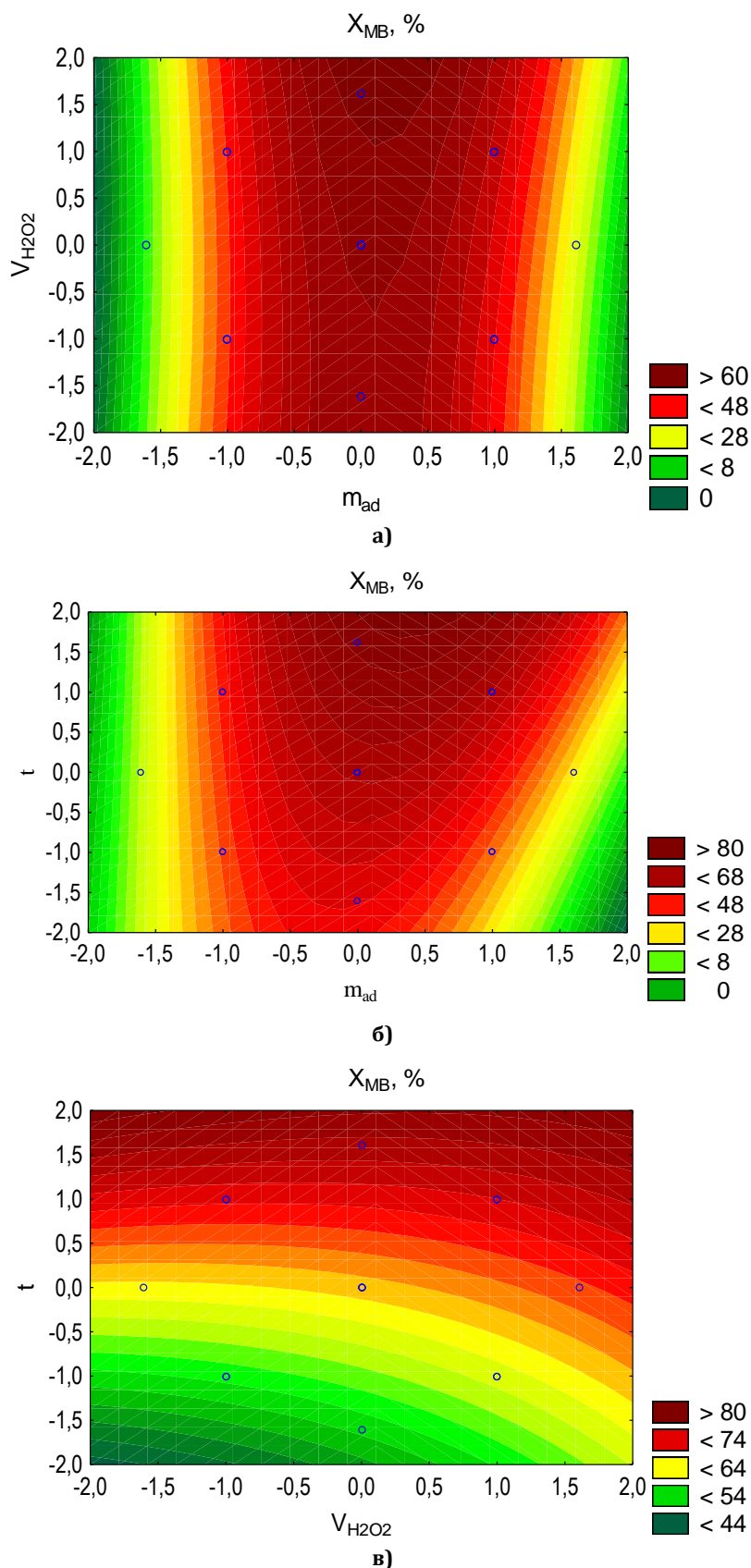


Рис. 5. Залежність ступеню деградації МС від кодованих змінних (а) – об'єму гідроген пероксиду та маси адсорбенту, (б) – ступеню деградації МС від часу обробки та маси адсорбенту, (в) – ступеню деградації МС від об'єму гідроген пероксиду та часу обробки

Fig. 5. Dependence of the degree of degradation of MB on the encoded variables (a) - the volume of hydrogen peroxide and the mass of the adsorbent, (b) - the degree of degradation of MB on the processing time and the mass of the adsorbent, (c) - the degree of degradation of MB on the volume of hydrogen peroxide and processing time



Високі значення коефіцієнтів в лінійних доданках ( $x_2$ ,  $x_3$ ) у порівнянні з іншими коефіцієнтами означають, що вони є найбільш впливовими у рівнянні (5):

$$S(\%) = 65.02 + 3.77x_1 + 1.91x_2 + 7.72x_3 - 17.75x_1^2 + 1.322x_1x_2 + 5.24x_1x_3 \quad (5)$$

Коефіцієнт біля змінної  $x_3$  має найвище значення зі всіх ефектів (7.72), і є також приблизно в чотири рази більшим, ніж  $x_2$ . Коефіцієнти біля парних взаємодіючих факторів  $x_1x_2$  (+1.32) і  $x_1x_3$  (+5.24) мають відповідно значення, що в 5.83 і в 1.47 рази поступаються по відношенню до коефіцієнта біля  $x_3$ .

Рівень значущості коефіцієнтів в порядку зменшення має вигляд:  $x_3 > x_1 > x_2$ .

Значення, що вважаються оптимальними, були обрані з урахуванням впливу кожного фактору на ступінь деградації МС, як показано на рис. 5. Високий ступінь розкладання МС (близько 80 %) відповідає кодованим значенням часу обробки, що наближаються до 1.0 та більше. Причому ступінь розкладання практично не залежить від ( $x_1$ )  $m_{ad}$ , спостерігається досить широкий інтервал оптимальних значень [-1; 1]. Крайові значення концентрації фотокаталізатору відповідають низьким значенням ступеню перетворення. Оптимальне значення відповідає точці з координатами (0; 2) (рис. 5а, 5б).

Зелені напівкола у нижній площині графіку  $X = f(t, m_{ad})$  на рис. 5 показують області, де  $X = 10-28$  %, що відповідають значенням фактору  $x_2$  більше та менше 1.25.

Аналізуючи залежність ступеню деструкції від маси адсорбенту та об'єму перекису водню можна відзначити, що низькі значення ступеню розкладання 0-8 % відповідають низьким та надлишковим концентраціям як гідроген пероксиду, так і адсорбенту. Ступінь деградації близько 80 % відповідає прямокутнику в діапазоні зміни маси адсорбенту від -1 до 1 у всьому діапазоні зміни об'єму гідроген пероксиду.

Залежності, що показані на рис. 5а,б,в (зокрема області, що позначені помаранчево-червоними колами) вказують, що високий ступінь деградації МС відповідає наступним експериментальним умовам:

концентрації:  $H_2O_2$  0.75мл/на 100 мл розчину та каталізатору 0.1 г/100 мл  $Fe_3O_4$ ; час обробки УФ-випромінюванням необхідно підтримувати на рівні,

близькому до його максимального значення впродовж 60 хв.

## Висновки

Представлені результати показують, що магнетит є ефективним каталізатором розкладу МС під дією УФ-випромінювання. Використання методу планування експерименту з варіюванням факторів (концентрація  $H_2O_2$ , концентрація  $Fe_3O_4$ , час обробки) дозволило визначити, які саме змінні найбільш впливові в процесі деградації МС. Підвищення часу обробки призвело до збільшення ступеню деградації МС. Вплив концентрації гідроген пероксиду та каталізатору має екстремальний характер. Встановлена наступна значимість факторів:  $t_{об} > m_{адс} > V_{H_2O_2}$ .

Крім того, дисперсійний аналіз показав узгодженість між експериментальними даними та теоретично визначеними, тобто отримана математична модель адекватна.

## References

- [1] Repon, M. R., Islam, M. T., Al Mamun, M. A. (2017). Ecological risk assessment and health safety speculation during color fastness properties enhancement of natural dyed cotton through metallic mordants. *Fashion and Textiles*, 4(1), 1-17.
- [2] Hassaan, M. A., El Nemr, A., Hassaan, A. (2017). Health and environmental impacts of dyes: mini review. *American Journal of Environmental Science and Engineering*, 1(3), 64-67.
- [3] Honda, W., Harada, S., Arie, T., Akita, S., Takei, K. (2014). Wearable, human-interactive, health-monitoring, wireless devices fabricated by macroscale printing techniques. *Advanced Functional Materials*, 24(22), 3299-3304.
- [4] Kammoolkon, R., Taneepanichskul, N., & Taneepanichskul, S. (2021). Respiratory symptoms and their association with exposure to respiratory dust among indigo-dyed cotton workers. *Archives of Environmental & Occupational Health*, 1-6.
- [5] Thakker, A. M. (2020). Sustainable processing of cotton fabrics with plant-based biomaterials *Sapindus mukorossi* and *Acacia concinna* for health-care applications. *The Journal of The Textile Institute*, 1-9.
- [6] Frolova, L. A., Shapa, N. N. (2011). Technology of extraction manganese compounds from the discharge water of metallurgical enterprises with the use of ultrasound. *Metallurgical and Mining Industry*, 3(6), 287.
- [7] Li, M., Qiang, Z., Pulgarin, C., Kiwi, J. (2016). Accelerated methylene blue (MB) degradation by Fenton reagent exposed to UV or VUV/UV light in an innovative micro photo-reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 83-89.
- [8] Singh, J., Chang, Y. Y., Koduru, J. R., Yang, J. K. (2018). Potential degradation of methylene blue (MB) by nano-metallic particles: A kinetic study and possible mechanism of MB degradation. *Environmental Engineering Research*, 23(1), 1-9.
- [9] Baghriche, O., Rtimi, S., Pulgarin, C., Kiwi, J. (2017). Polystyrene CuO/Cu<sub>2</sub>O uniform films inducing MB-



- degradation under sunlight. *Catalysis Today*, 284, 77–83.
- [10] Duan, Y., Sun, S., Sun, Y. (2019). Mastering surface reconstruction of metastable spinel oxides for better water oxidation. *Advanced materials*, 31(12), 1807898.
- [11] Tang, J., Zou, Z., Katagiri, M., Kako, T., Ye, J. (2004). Photocatalytic degradation of MB on MIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= alkali earth metal) under visible light: effects of crystal and electronic structure on the photocatalytic activity. *Catalysis today*, 93, 885–889.
- [12] Senthilraja, A., Subash, B., Krishnakumar, B., Rajamanickam, D., Swaminathan, M., & Shanthi, M. (2014). Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag–Au–ZnO for MB dye degradation under UV-A light. *Materials science in semiconductor processing*, 22, 83–91.
- [13] Sgroi, M., Anumol, T., Vagliasindi, F. G., Snyder, S. A., Roccaro, P. (2021). Comparison of the new Cl<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV process with different ozone-and UV-based AOPs for wastewater treatment at pilot scale: Removal of pharmaceuticals and changes in fluorescing organic matter. *Science of The Total Environment*, 765, 142720.
- [14] Capodaglio, A. G. (2020). Critical Perspective on Advanced Treatment Processes for Water and Wastewater: AOPs, ARPs, and AORPs. *Applied Sciences*, 10(13), 4549.
- [15] Dung, N. T., Thu, T. V., Van Nguyen, T., Thuy, B. M., Hatsukano, M., Higashimine, K., ... & Zhong, Z. (2020). Catalytic activation of peroxymonosulfate with manganese cobaltite nanoparticles for the degradation of organic dyes. *RSC Advances*, 10(7), 3775–3788.
- [16] Zhang, K., Sun, D., Ma, C., Wang, G., Dong, X., Zhang, X. (2020). Activation of peroxymonosulfate by CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> loaded on metal-organic framework for the degradation of organic dye. *Chemosphere*, 241, 125021.
- [17] Wen, D., Li, W., Lv, J., Qiang, Z., Li, M. (2020). Methylene blue degradation by the VUV/UV/persulfate process: effect of pH on the roles of photolysis and oxidation. *Journal of hazardous materials*, 391, 121855.
- [18] Atta, A. M., Moustafa, Y. M., Al-Lohedan, H. A., Ezzat, A. O., Hashem, A. I. (2020). Methylene blue catalytic degradation using silver and magnetite nanoparticles functionalized with a poly (ionic liquid) based on quaternized dialkylethanamine with 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate-co-vinylpyrrolidone. *ACS omega*, 5(6), 2829–2842.
- [19] Rehman, A., Daud, A., Warsi, M. F., Shakir, I., Agboola, P. O., Sarwar, M. I., & Zulfiqar, S. (2020). Nanostructured maghemite and magnetite and their nanocomposites with graphene oxide for photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Chemistry and Physics*, 256, 123752.
- [20] Nasab, A. S., Adib, K., Afshari, H., Ganjali, M. R., Rahimi-Nasrabadi, M., Ahmadi, F. (2021). Synthesis of praseodymium titanate nanoparticles supported on core-shell silica coated magnetite via mild condition and their photocatalytic capability evaluation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1–12.
- [21] Frolova, L. (2020). Photocatalytic activity of spinel ferrites Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (0.25 < x < 1) obtained by treatment contact low-temperature non-equilibrium plasma. *Applied Nanoscience*, 1–6.
- [22] Cifci, D. I., & Meric, S. (2020). Synthesis of magnetite iron pumice composite for heterogeneous Fenton-like oxidation of dyes. *Advances in environmental research*, 9(3), 161–173.
- [23] Frolova, L. A., Derhachov, M. P. (2017). The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of Mn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> Spinels. *Nanoscale research letters*, 12(1), 505.
- [24] Frolova, L., Derimova, A., Butyrina, T. (2018). Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders synthesis using contact non-equilibrium plasma. *Acta Physica Polonica A*, 133(4), 1021–1023.