

doi: 10.17586/2226-1494-2021-21-5-670-678

УДК 541.14, 535.3

## Исследование фотокаталитических свойств композитов хитозан-TiO<sub>2</sub> для разложения пирена

Данила Алексеевич Татаринов<sup>1</sup>, Софья Руслановна Сокольников<sup>2</sup>,  
 Наталья Александровна Мыслицкая<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Калининградский государственный технический университет, Калининград, 236022, Российская Федерация

<sup>1</sup> dan.tatarinov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0463-4129>

<sup>2</sup> sokolsofy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0896-4512>

<sup>3</sup> myslitskaya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6701-5328>

### Аннотация

**Предмет исследования.** Разработаны нано- и микрокомпозиты хитозан-TiO<sub>2</sub> для фотокаталитического разложения представителя полициклических ароматических углеводородов — пирена. **Метод.** Наночастицы TiO<sub>2</sub> синтезированы методом лазерной абляции и определены их размеры с помощью метода фотонной корреляционной спектроскопии. Изготовлены нано- и микрокомпозиты на основе хитозана с различными содержаниями частиц TiO<sub>2</sub>. Исследовано влияние нано- и микрочастиц TiO<sub>2</sub> в составе изготовленных нанокомпозитов на фотодegradацию пирена в модельных растворах диметилсульфоксида под ультрафиолетовым излучением. Для оценки снижения концентраций пирена в растворах использован метод люминесцентного анализа. **Основные результаты.** По результатам выполненных исследований построены графики кинетики псевдопервого порядка для деградации пирена в растворах. Доказана эффективность использования полученных композитов хитозан-TiO<sub>2</sub> для фотокаталитического разложения пирена. За 60 мин под ультрафиолетовым излучением с помощью композитов хитозан-TiO<sub>2</sub> подверглось фотокаталитическому разложению 68 % пирена при использовании наночастиц TiO<sub>2</sub> и 55 % — микрочастиц TiO<sub>2</sub>. **Практическая значимость.** Разработанные композиты хитозан-TiO<sub>2</sub> — перспективные фотокаталитические материалы для разложения полициклических ароматических углеводородов в водных средах. Методика изготовления композитов не требует дорогостоящего оборудования для изготовления, а также они удобны в применении для проведения фотокаталитических реакций.

### Ключевые слова

композиты из хитозана, наночастицы диоксида титана, микрочастицы диоксида титана, фотокатализатор, полициклические ароматические углеводороды, пирен

**Ссылка для цитирования:** Татаринов Д.А., Сокольников С.Р., Мыслицкая Н.А. Исследование фотокаталитических свойств композитов хитозан-TiO<sub>2</sub> для разложения пирена // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2021. Т. 21, № 5. С. 670–678. doi: 10.17586/2226-1494-2021-21-5-670-678

## A study of the photocatalytic properties of chitosan-TiO<sub>2</sub> composites for pyrene decomposition

Danila A. Tatarinov<sup>1</sup>, Sofia R. Sokolnikova<sup>2</sup>, Natalia A. Myslitskaya<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, 236022, Russian Federation

<sup>1</sup> dan.tatarinov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0463-4129>

<sup>2</sup> sokolsofy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0896-4512>

<sup>3</sup> myslitskaya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6701-5328>

### Abstract

In this work, nano- and microcomposites of chitosan-TiO<sub>2</sub> were developed for the photocatalytic decomposition of pyrene, which is one of polycyclic aromatic hydrocarbons. TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by laser ablation, and

their sizes were determined using the photon correlation spectroscopy method. Nano- and microcomposites based on chitosan with different  $\text{TiO}_2$  particle contents were manufactured. The work studies the effect of nano- and microparticles of  $\text{TiO}_2$  in the composition of manufactured nanocomposites on the photodegradation of pyrene in model solutions of dimethyl sulfoxide under ultraviolet radiation. To assess the decrease in pyrene concentrations in solutions, the authors used the method of luminescent analysis. Based on the results of the conducted studies, pseudo-first-order kinetic graphs for pyrene degradation in solutions were plotted. The analysis proves the efficiency of the obtained chitosan- $\text{TiO}_2$  composites for the photocatalytic decomposition of pyrene. In 60 minutes, 68 % and 55 % of pyrene were photodegraded under ultraviolet irradiation using chitosan- $\text{TiO}_2$  composites with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and with  $\text{TiO}_2$  microparticles, respectively. The developed chitosan- $\text{TiO}_2$  composites are prospective photocatalytic materials for the decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous media. The method of manufacturing composites does not require expensive equipment, and they are also convenient for performing photocatalytic reactions.

#### Keywords

chitosan composites, titanium dioxide nanoparticles, titanium dioxide microparticles, photocatalyst, polycyclic aromatic hydrocarbons, pyrene

**For citation:** Tatarinov D.A., Sokolnikova S.R., Myslitskaya N.A. A study of the photocatalytic properties of chitosan- $\text{TiO}_2$  composites for pyrene decomposition. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2021, vol. 21, no. 5, pp. 670–678 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2021-21-5-670-678

## Введение

Пирен — представитель веществ из группы полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Эти органические соединения — одни из самых распространенных загрязнителей окружающей среды [1]. ПАУ представляют опасность для здоровья человека даже в небольших количествах из-за свойства биоаккумуляции. Установлено, что при превышении содержания веществ группы ПАУ в окружающей среде значительно увеличивается риск развития онкологических заболеваний [2]. Таким образом, актуальным представляется разработка и исследование экологических и экономических методов деградации ПАУ, из которых наибольший интерес представляют photocatalytic реакции [3].

В настоящее время перспективным представляется использование в качестве photocatalyzатора диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ).  $\text{TiO}_2$  используется в различных областях, например, в работе [4] разработана методика изготовления антибактериальной керамической плитки. Более того, нанесение photocatalytic материалов на ограждающие конструкции зданий, дорожные сооружения и туннели может быть эффективным для снижения уровня загрязнения окружающей среды [5].

Также photocatalyzатор  $\text{TiO}_2$  находит применение в системах водоочистки. При использовании  $\text{TiO}_2$  в процессе photocatalysis генерируются гидроксильные радикалы, которые выступают в качестве окислителя. В связи с этим экотоксиканты, содержащиеся в очищаемой воде, разлагаются до безвредных неорганических составляющих без образования вторичных отходов [6].

Из литературных данных известно, что  $\text{TiO}_2$  позволяет разлагать экотоксиканты, в том числе из группы ПАУ. Авторами [7] исследовано photocatalytic разложение смеси из 16 ПАУ в водных суспензиях  $\text{TiO}_2$  с большой площадью поверхности, освещенной ультрафиолетовым (УФ) светом. В работе [8] отмечено, что  $\text{TiO}_2$  может эффективно photocatalyzировать окисление ПАУ, таких как антрацен, флуорен и нафталин, при облучении искусственным или солнечным светом. Авторами [9] доказано, что для пирена реакция photocatalysis с участием  $\text{TiO}_2$  происходит с образованием

некоторых промежуточных продуктов реакций, в результате пирен может окончательно минерализоваться до диоксида углерода, который не представляет потенциальной опасности для человека.

В работе [10] изучено photocatalytic разложение водных растворов нафталина и антрацена в тонком слое частиц  $\text{TiO}_2$  на стеклянных подложках. Авторами [11] наблюдалось, что использование  $\text{TiO}_2$  в больших концентрациях для photocatalytic разложения ПАУ оказывается малоэффективным, и скорость фотодegradации уменьшается при увеличении концентрации  $\text{TiO}_2$ . Это уменьшение могло быть результатом того, что частицы титана вынуждали УФ свет рассеиваться, уменьшая поглощение света в реакционной среде. В связи с этим представляется эффективным использование низких концентраций  $\text{TiO}_2$  для photocatalytic разложения ПАУ.

В последние годы большой интерес представляют исследования возможности практического применения биополимеров для очистки водных сред. На их основе созданы экологически безопасные материалы с разнообразными свойствами, такие как сорбенты, пленки и фильтры, мембраны для нано- и ультрафильтрации, функциональные композитные материалы [12]. Некоторые биополимерные материалы с добавлением  $\text{TiO}_2$  используются для улучшения их функциональных свойств и увеличения photocatalytic активности  $\text{TiO}_2$ . Одним из перспективных биополимеров для решения подобных задач является продукт деацетилирования хитина — хитозан [13].

Матрицы из хитозана проявляют высокую сорбционную способность [14, 15] и являются эффективными сорбентами таких соединений, как ионы тяжелых металлов, красители, ПАУ, и другие. Хитозан обладает высокой способностью к химической модификации благодаря наличию реактивных amino- и гидроксильных групп. Это позволяет подбирать различные характеристики полимерного сорбента в зависимости от поставленных задач [16].

Ранее авторами настоящей работы были проведены исследования по разработке композитов (матриц) из хитозана с добавлением поливинилового спирта для улучшения прочностных характеристик изготавливаемых

мых материалов [17]. В настоящей работе рассмотрена возможность применения ранее разработанных твердых матриц для создания фотокаталитически активных биополимерных композитов с использованием нано- и микрочастиц TiO<sub>2</sub> для деградации ПАУ в водных средах. При этом в качестве представителя ПАУ выбран пирен, процесс фотодеградации исследовался при различных параметрах эксперимента.

### Материалы и методы

В настоящей работе в качестве основы для композитов использован хитозан (Diaham LLC, степень деацетилирования 95 %, молярная масса 1526,45 г/моль). Образцы изготовлены по ранее разработанной методике [17], при формировании матриц в них добавлены микро- и наночастицы TiO<sub>2</sub> (рис. 1). Полученные композиты представляют собой пленочные материалы на основе хитозана со средней толщиной  $\delta_{cp} = 46 \pm 11$  мкм.

В работе использованы микрочастицы TiO<sub>2</sub> (ОСЧ 7-3, Промхим, Россия), которые изучены под оптическим микроскопом ZEISS SteREO Discovery.V20 (рис. 2, а). Далее определен размер частиц с помощью программы ImageJ, и построена гистограмма его распределения размеров (рис. 2, б).

Наночастицы TiO<sub>2</sub> получены методом лазерной абляции по методике, описанной в работах [18, 19]. Для приготовления коллоидного раствора наночастиц TiO<sub>2</sub> использован импульсный YAG:Nd<sup>3+</sup> лазер с длиной волны излучения  $\lambda = 532$  нм, длительностью импульса  $\tau = 11$  нс и частотой повторения импульсов  $\nu = 10$  Гц. На рис. 3 представлена схема установки для получения наночастиц TiO<sub>2</sub>. Тонкая пластина Ti (99,9 % чистоты) погружалась в дистиллированную воду и в течение  $t = 60$  мин облучалась лазером (выходная энергия лазерного излучения 170 мДж). Во время облучения кювета непрерывно перемещалась, чтобы избежать образования кратеров в титановой пластине в результате абляции.

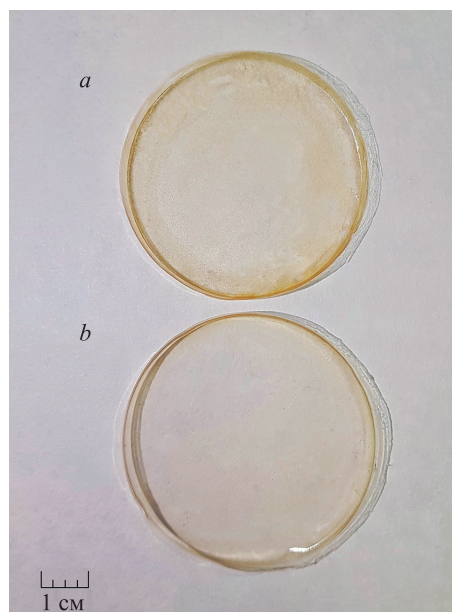


Рис. 1. Модифицированные матрицы с добавлением: микрочастиц TiO<sub>2</sub> 56,25 мас.% от хитозана (а); наночастиц TiO<sub>2</sub> 0,75 мас.% от хитозана (б)

Fig. 1. Modified matrices with the addition of: TiO<sub>2</sub> microparticles (56.25 wt.% chitosan) (a); TiO<sub>2</sub> nanoparticles (0.75 wt.% chitosan) (b)

Исследование полученных наночастиц TiO<sub>2</sub> выполнено с помощью метода динамического рассеяния света. Схема установки представлена на рис. 4. Образцы помещались в термостат при температуре  $25,0 \pm 0,1$  °С. Источником излучения выбран гелий-неоновый лазер ( $W = 25$  мВт;  $\lambda = 632,8$  нм; диаметр сечения луча 100 мкм). Лазерное излучение рассеивалось наночастицами TiO<sub>2</sub>, участвующими в броуновском движении. Рассеянный свет регистрировался фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) с системой счета фотонов. Корреляционная функция интенсивности рассеянного

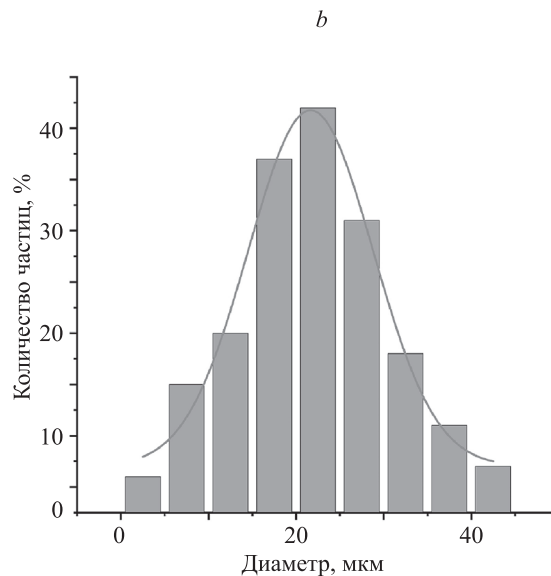
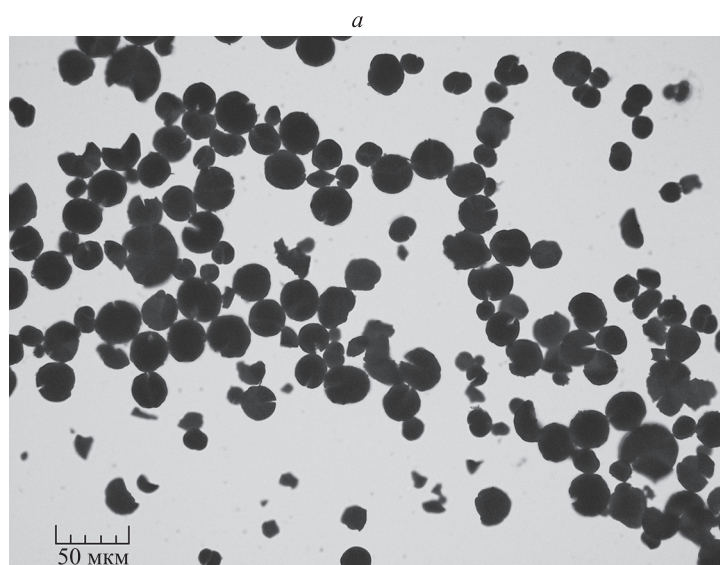


Рис. 2. Микрочастицы TiO<sub>2</sub> под микроскопом (а) и гистограмма распределения размеров микрочастиц TiO<sub>2</sub> (б)

Fig. 2. TiO<sub>2</sub> microparticles under a microscope (a) and histogram of the size distribution of TiO<sub>2</sub> microparticles (b)

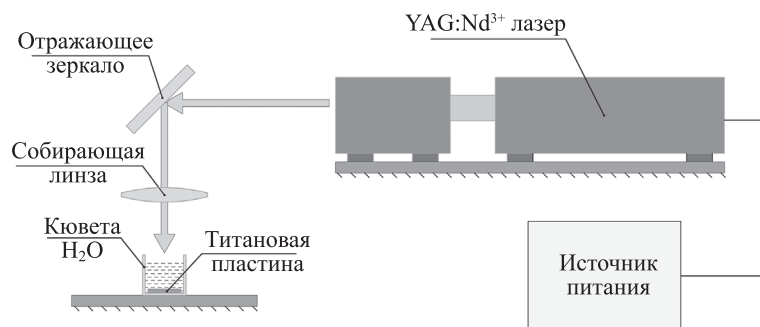


Рис. 3. Схема установки для получения наночастиц TiO<sub>2</sub>

Fig. 3. Scheme of the installation for the production of TiO<sub>2</sub> nanoparticles

света вычислена с использованием 32-битного 282-канального коррелятора «Photocor-FC», подключенного к компьютеру (ПК). По результатам измерения размеров частиц с помощью метода динамического рассеяния света и обработки результатов программой DynaLS при критическом уровне значимости  $p = 0,05$  рассчитан средний радиус наночастиц  $R = 21 \pm 4$  нм.

Концентрация полученных микро- и наночастиц TiO<sub>2</sub> в составе композитов из хитозана нормирована по удельной площади поверхности частиц TiO<sub>2</sub>. В приближении одинакового размера и шарообразной формы всех частиц по значению величины среднего радиуса  $R$  вычислена площадь удельной поверхности:

$$S_{уд.} = \frac{3}{\rho R},$$

где  $\rho$  — плотность частиц TiO<sub>2</sub>.

При средних радиусах  $22 \pm 5$  мкм и  $21 \pm 4$  нм и плотности TiO<sub>2</sub>  $\rho = 4,5$  г/см<sup>3</sup> величина  $S_{уд.МЧ} = 0,030 \pm 0,007$  м<sup>2</sup>/г — для микрочастиц и  $S_{уд.НЧ} = 32 \pm 5$  м<sup>2</sup>/г — для наночастиц. Для сравнения эффективности микро- и наночастиц с учетом нормирования по  $S_{уд.}$  использо-

ваны три величины концентрации наночастиц  $\omega_{TiO_2.НЧ}$ , равные 0,15, 0,50 и 1,00 мас.% хитозана, и микрочастиц  $\omega_{TiO_2.МЧ}$ , равные 18,75, 56,25 и 74,81 мас.% хитозана соответственно.

Растворы пирена с концентрацией, равной  $10^{-6}$  моль/л (Fluka, Германия), приготовлены в 20-ти % водном растворе диметилсульфоксида, включая дистиллированную воду pH = 7,0. Значение водородного показателя вещества pH контролировалось на pH-метре (F20-Standard, Mettler Toledo, США).

Для проведения исследований были изготовлены модифицированные композиты с микро- и наночастицами TiO<sub>2</sub> и контрольные образцы без добавления TiO<sub>2</sub> размером  $3 \times 3$  см. Образцы подвергались статической сорбции в растворах пирена от 15 до 60 мин при температуре 20 °С под воздействием УФ излучения (УФ-лампа, мощность  $P = 26$  Вт, диапазон длин волн  $\lambda = 365-395$  нм). С интервалами 15 мин осуществлен люминесцентный анализ пирена в растворах после УФ облучения композитов хитозан-TiO<sub>2</sub>.

Для проведения люминесцентного анализа использована модульная система HORIBA Fluorolog-3 TCSPC.

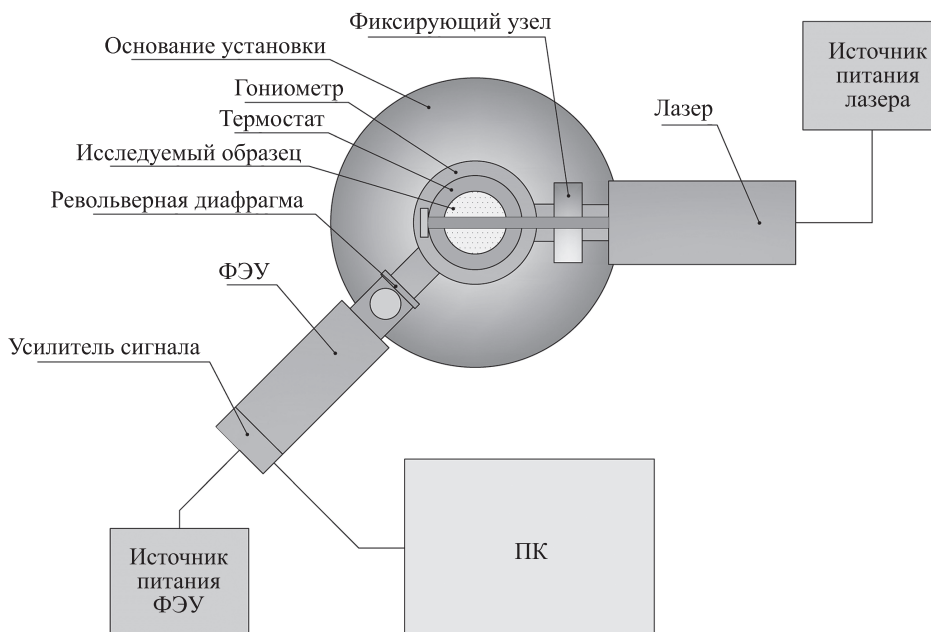


Рис. 4. Схема установки для определения размеров наночастиц TiO<sub>2</sub>

Fig. 4. Scheme of the installation for determining the size of TiO<sub>2</sub> nanoparticles

При этом погрешность измеряемых параметров складывалась из погрешностей длины волны излучения, выделяемого эмиссионным монохроматором (0,5 нм по данным производителя [20]), и измерения интенсивности люминесценции.

Статистическая обработка результатов экспериментов выполнена по методике IUPAC [21]. Для выборочной совокупности со степенями свободы  $n = 5$  рассчитано среднеквадратичное отклонение, затем определен доверительный интервал при среднем значении с доверительной вероятностью 0,95 и ошибка результата измерений. Таким образом, для значений эффективности фотодегradации абсолютная погрешность составила  $(3-6) \cdot 10^{-2}$ .

### Результаты и обсуждение

Для изучения процессов фотокаталитического разложения пирена с помощью композитов хитозан-TiO<sub>2</sub> проведен люминесцентный анализ изготовленных образцов. Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 320$  нм) растворов после статической сорбции пирена на композиты хитозан-TiO<sub>2</sub> в течение 60 мин представлены на рис. 5.

Основываясь на результатах люминесцентного анализа, можно сделать вывод, что интенсивность люминесценции пирена после статической сорбции на композитах хитозан-TiO<sub>2</sub> с микро- и наночастицами, под воздействием УФ излучения меньше по сравнению с интенсивностью ПАУ после статической сорбции на контрольных матрицах. Таким образом, фотокатализатор TiO<sub>2</sub> ускоряет процесс окисления представителя ПАУ — пирена.

Также из рис. 5 видно, что эффективность использования композитов хитозан-TiO<sub>2</sub> для фотодегradации пирена зависит от количества добавляемого TiO<sub>2</sub>. На образцах с содержанием нано- и микрочастиц TiO<sub>2</sub>

$\omega_{\text{TiO}_2, \text{нч}} = 1,00$  мас.% и  $\omega_{\text{TiO}_2, \text{мч}} = 74,81$  мас.% от хитозана соответственно наблюдается наибольшая степень фотодегradации ПАУ при  $t = 60$  мин под УФ излучением.

Отметим, что при нормировании концентраций по величине  $S_{\text{уд}}$  поверхностей микро- и наночастиц, последние привели к более эффективной деградации пирена, увеличение эффективности в данном случае составило 13 %.

Это связано главным образом с большей фотоактивностью наночастиц TiO<sub>2</sub>. Известно [22], что наноразмерный TiO<sub>2</sub> склонен к образованию более крупных агрегатов. Так, например, авторами [23] отмечено, что микрочастицы TiO<sub>2</sub> имеют более гладкую поверхность, чем агрегации наноразмерных частиц. На гладкой поверхности микрочастиц падающие фотоны рассеиваются в основном за счет отражения. Более грубая поверхность, образованная нанокристаллами, позволяет большему количеству рассеянных фотонов проникать в агрегат. Данный процесс способствует увеличению фотокаталитической активности наноразмерного TiO<sub>2</sub> по сравнению с микроразмерным [24].

Концентрации ПАУ для оценки скорости деградации пирена в процессе фотокаталитических реакций на композитах хитозан-TiO<sub>2</sub> определены с помощью люминесцентного анализа. В работе [25] концентрация пирена при люминесцентном методе анализа определялась с помощью калибровочного графика. В результате установлено, что зависимость интенсивности люминесценции от концентрации ПАУ имеет линейный характер до  $C_{\text{ПАУ}} = 2 \times 10^{-8}$  г/л, которые определены по схожей методике. Были приготовлены пять растворов пирена в 20-ти % водном растворе диметилсульфоксида в диапазоне концентраций от  $10^{-4}$  до  $10^{-8}$  моль/л. Построен эталонный график по значению интенсивности люминесценции первой вибронной полосы

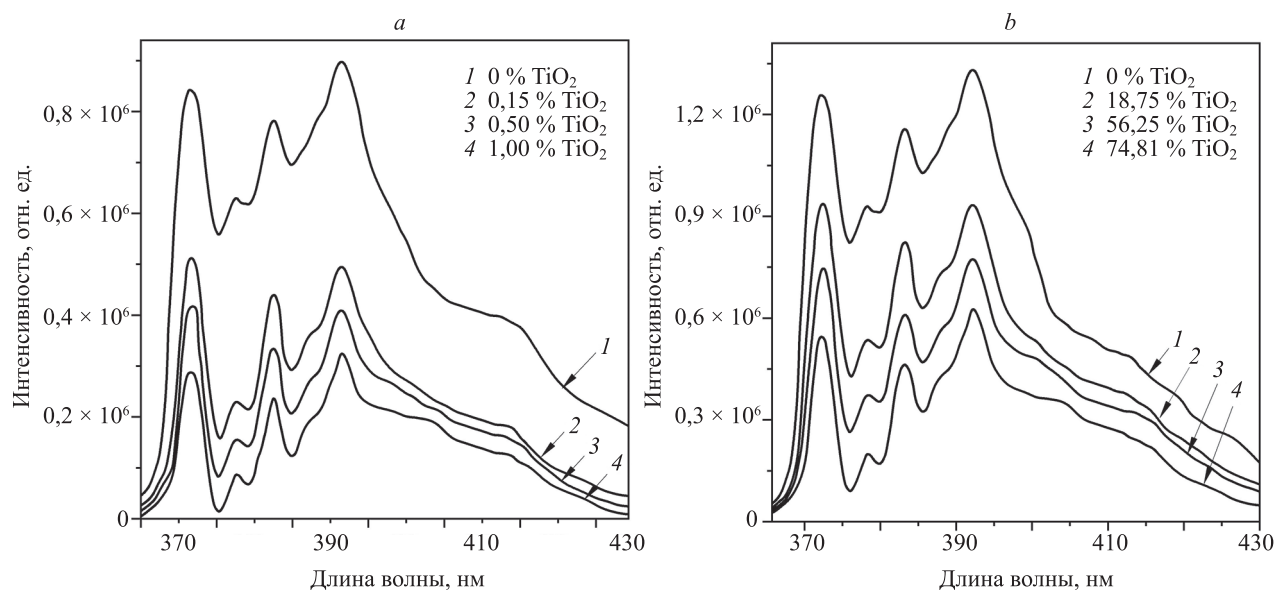


Рис. 5. Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 320$  нм) растворов пирена после статической сорбции композитов на основе хитозана с различными концентрациями наночастиц TiO<sub>2</sub> (a) и микрочастиц TiO<sub>2</sub> (b)

Fig. 5. Luminescence spectra ( $\lambda_{\text{ex}} = 320$  nm) of pyrene solutions after static sorption of chitosan-based composites with different concentrations of TiO<sub>2</sub> nanoparticles (a) and TiO<sub>2</sub> microparticles (b)

( $\lambda = 372$  нм) пирена. Для определения концентраций пирена в исследуемых растворах после статической сорбции композитов получены спектры люминесценции пирена при условиях, аналогичных эталонному анализируемому. Выполнено сравнение полученных значений интенсивности с эталонными по ранее построенному графику.

Графики фотодегradации пирена с использованием нано- и микрокомпозитов хитозан-TiO<sub>2</sub> представлены на рис. 6, а, с. Кривые показывают отношения концентраций пирена  $C_t$  в растворах после статической сорбции на композиты хитозан-TiO<sub>2</sub> за время УФ облучения  $t$  к начальной концентрации пирена в растворах  $C_0$  до обработки УФ излучением ( $t_0 = 0$  мин). Видно, что эффективность фотодегradации пирена в растворах при использовании нано- и микрокомпозитов хитозан-TiO<sub>2</sub> достигает соответственно 68 и 55 % через  $t = 60$  мин под воздействием УФ излучения.

Основываясь на данных работы [26], кинетика псевдопервого порядка для фотокаталитического разложения ПАУ описывается уравнением:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt, \quad (1)$$

где  $k$  — константа скорости деградации ПАУ;  $t$  — время протекания фотокаталитической реакции.

На основании уравнения (1) построены графики кинетики псевдопервого порядка для деградации пирена под УФ излучением (рис. 6, b, d), которые показывают зависимость натурального логарифма отношения  $C_t/C_0$  от времени воздействия УФ излучения  $t$ . Определены константы скорости деградации пирена, значения которых также приведены на рис. 6, b, d.

Экспериментально полученные значения коэффициентов корреляции  $R^2$  для фотодегradации пи-

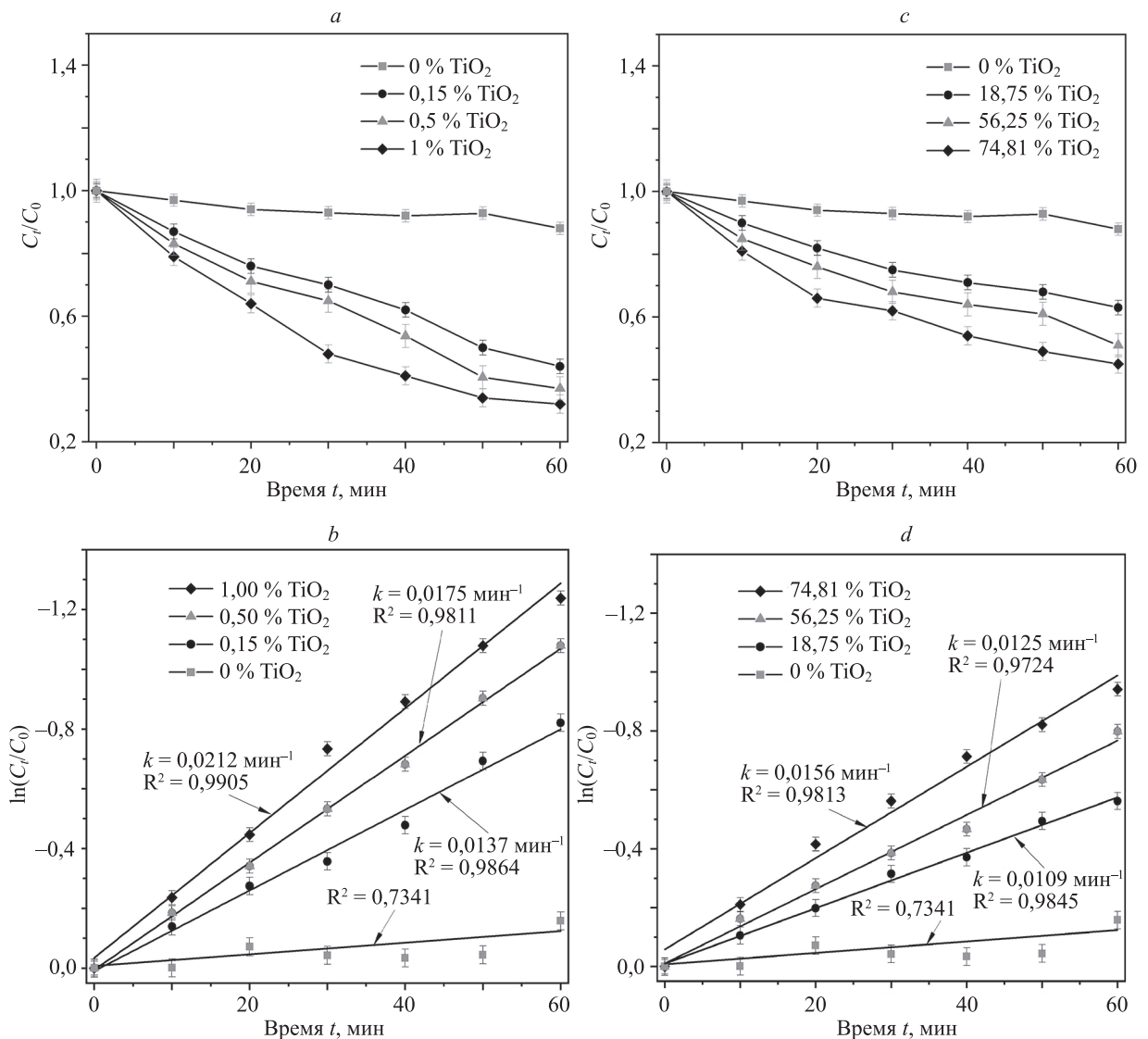


Рис. 6. Графики фотодегradации и соответствующие им графики кинетики псевдопервого порядка растворов пирена после статической сорбции композитов с нано- (a, b) и микрочастицами (c, d) TiO<sub>2</sub>

Fig. 6. Photodegradation graphs and corresponding graphs of the pseudo-first-order kinetics of pyrene solutions after static sorption of composites with TiO<sub>2</sub> nanoparticles (a, b) and TiO<sub>2</sub> microparticles (c, d)

рена на композитах хитозан-TiO<sub>2</sub> лежат в диапазоне 0,9724–0,9905. Это доказывает, что фотокаталитическое разложение пирена с достаточной степенью точности ( $R^2 > 0,95$ ) соответствует кинетике псевдопервого порядка. Для реакций, протекающих на контрольных образцах без добавления TiO<sub>2</sub>, значение  $R^2 = 0,7341$ , что свидетельствует о низкой сходимости с кинетикой фотодеградации псевдопервого порядка.

В целом результаты кинетических исследований подтверждают, что микро- и нанокompозиты хитозан-TiO<sub>2</sub> эффективны для разложения пирена. Например, в работе [27] эффективность фотодеградации пирена ( $C_{\text{пирена}} = 0,5 \times 10^{-6}$  моль/л) в растворе наночастиц TiO<sub>2</sub>, изготовленных по методике [28], составляет 35 % 60 мин воздействия УФ излучения. Авторами работы [29] получено значение эффективности фотодеградации пирена — 46 % в растворе наночастиц TiO<sub>2</sub> при аналогичных условиях проведения эксперимента.

Полученные в данной работе значения эффективности разложения пирена достигаются благодаря высокой сорбционной способности твердых матриц на основе хитозана, которая была доказана ранее в работе [17]. Предполагается, что ускорение фотокаталитической деградации на изготовленных композитах хитозан-TiO<sub>2</sub> происходит из-за активной адсорбции полициклических ароматических углеводородов на TiO<sub>2</sub>, которые адсорбируются на поверхности TiO<sub>2</sub> в течение всего процесса фотокаталитической реакции. Это является следствием их низкой растворимости и сильной адсорбции на TiO<sub>2</sub> [27].

## Заключение

За 60 мин под ультрафиолетовым излучением с помощью композитов хитозан-TiO<sub>2</sub> подверглось фотокаталитическому разложению 68 % пирена при использовании  $\omega_{\text{TiO}_2, \text{НЧ}} = 1,00$  % наночастиц TiO<sub>2</sub> и 55 % —  $\omega_{\text{TiO}_2, \text{МЧ}} = 74,81$  % микрочастиц. По результатам проведенных исследований построены графики кинетики фотодеградации псевдопервого порядка. Получены значения констант скорости деградации  $k = 0,0212$  мин<sup>-1</sup> и  $k = 0,0156$  мин<sup>-1</sup> для пирена при использовании нано- и микрокомпозитов соответственно.

При добавлении наночастиц TiO<sub>2</sub> в состав матриц из хитозана значительно сокращается количество используемого фотокатализатора по сравнению с микрочастицами TiO<sub>2</sub>. Так, например, при добавлении 1,00 мас.% от хитозана наночастиц TiO<sub>2</sub> в состав композитов достигается большая степень фотодеградации пирена, чем при использовании 74,81 мас.% от хитозана микрочастиц TiO<sub>2</sub>. Предполагается, что это позволит в дальнейшем снизить стоимость производства и повысить эффективность разработанных композитов хитозан-TiO<sub>2</sub>.

Таким образом, нанокompозиты хитозан-TiO<sub>2</sub> — перспективные фотокаталитические материалы для разложения пирена в водных средах. Они могут быть использованы для фотодеградации других опасных полициклических ароматических углеводородов, например, бенз(а)антрацена, бензо(к)флуорантена, бенз(а)пирена, дибензантрацена и др. Методика изготовления разработанных композитов не требует дорогостоящего оборудования для изготовления, а также они удобны в применении для проведения фотокаталитических реакций. После использования пленочные нанокompозиты поддаются дальнейшей переработке.

## Литература

1. Kalf D.F., Crommentuijn T., Van de Plassche E.J. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 1997. V. 36. N 1. P. 89–97. <https://doi.org/10.1006/eesa.1996.1495>
2. Kim K.-H., Jahan S.A., Kabir E., Brown R.J.C. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects // *Environment International*. 2013. V. 60. P. 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>
3. Zhang L., Li P., Gong Z., Li X. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO<sub>2</sub> under UV light // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 158. N 2-3. P. 478–484. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.119>
4. Watanabe T., Kojima E., Norimoto K., Saeki Y. Fabrication of TiO<sub>2</sub> photocatalytic tile and its practical applications // *Fourth Euro Ceramics*. 1995. V. 11. P. 175–180.
5. Ramirez A.M., De Belie N. Application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis to cementitious materials for self-cleaning purposes // *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*. 2011. P. 11–15. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-1297-3\\_3](https://doi.org/10.1007/978-94-007-1297-3_3)
6. Nguyen V.-H., Phan Thi L.-A., Van Le Q., Singh P., Raizada P., Kajitvichyanukul P. Tailored photocatalysts and revealed reaction pathways for photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water, soil and other sources // *Chemosphere*. 2020. V. 260. P. 127529. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127529>
7. Ireland J.C., Dávila B., Moreno H., Fink S.K., Tassos S. Heterogeneous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide // *Chemosphere*. 1995. V. 30. N 5. P. 965–984. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)00452-Z](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)00452-Z)

## References

1. Kalf D.F., Crommentuijn T., Van de Plassche E.J. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1997, vol. 36, no. 1, pp. 89–97. <https://doi.org/10.1006/eesa.1996.1495>
2. Kim K.-H., Jahan S.A., Kabir E., Brown R.J.C. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, 2013, vol. 60, pp. 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>
3. Zhang L., Li P., Gong Z., Li X. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO<sub>2</sub> under UV light. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 158, no. 2-3, pp. 478–484. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.119>
4. Watanabe T., Kojima E., Norimoto K., Saeki Y. Fabrication of TiO<sub>2</sub> photocatalytic tile and its practical applications. *Fourth Euro Ceramics*, 1995, vol. 11, pp. 175–180.
5. Ramirez A.M., De Belie N. Application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis to cementitious materials for self-cleaning purposes. *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*, 2011, pp. 11–15. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-1297-3\\_3](https://doi.org/10.1007/978-94-007-1297-3_3)
6. Nguyen V.-H., Phan Thi L.-A., Van Le Q., Singh P., Raizada P., Kajitvichyanukul P. Tailored photocatalysts and revealed reaction pathways for photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water, soil and other sources. *Chemosphere*, 2020, vol. 260, pp. 127529. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127529>
7. Ireland J.C., Dávila B., Moreno H., Fink S.K., Tassos S. Heterogeneous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide. *Chemosphere*, 1995, vol. 30, no. 5, pp. 965–984. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)00452-Z](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)00452-Z)

8. Dass S., Muneer M., Gopidas K. Photocatalytic degradation of wastewater pollutants. Titanium-dioxide-mediated oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1994. V. 77. N 1. P. 83–88. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)80011-1](https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)80011-1)
9. Wen S., Zhao J., Sheng G., Fu J., Peng P. Photocatalytic reactions of pyrene at TiO<sub>2</sub>/water interfaces // *Chemosphere*. 2003. V. 50. N 1. P. 111–119. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00420-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00420-4)
10. Pal B., Sharon M. Photodegradation of polyaromatic hydrocarbons over thin film of TiO<sub>2</sub> nanoparticles; a study of intermediate photoproducts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000. V. 160. N 2. P. 453–460. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00280-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00280-6)
11. Salihoglu N.K., Karaca G., Salihoglu G., Tasdemir Y. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from municipal sludge using UV light // *Desalination and Water Treatment*. 2012. V. 44. N 1-3. P. 324–333. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.691689>
12. Djachuk O.A., Tkachenko A.V. The luminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons on modified by surface-active agent cellulose // *Proceedings of SPIE*. 2008. V. 6791. P. 67910P. <https://doi.org/10.1117/12.803984>
13. Siripatrawan U., Kaewklin P. Fabrication and characterization of chitosan-titanium dioxide nanocomposite film as ethylene scavenging and antimicrobial active food packaging // *Food Hydrocolloids*. 2018. V. 84. P. 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.049>
14. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications // *Progress in Polymer Science*. 2006. V. 31. N 7. P. 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
15. Jabli M., Baouab M.H.V., Roudesli M.S., Bartegi A. Adsorption of acid dyes from aqueous solution on a chitosan-cotton composite material prepared by a new pad-dry process // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2011. V. 6. N 3. P. 1–12. <https://doi.org/10.1177/155892501100600301>
16. Gerente C., Lee V.K.C., Le Cloirec P., McKay G. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption — Mechanisms and models review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2007. V. 37. N 1. P. 41–127. <https://doi.org/10.1080/10643380600729089>
17. Tatarinov D., Sokolnikova S., Myslitskaya N. Solid-phase luminescence of pyrene in chitosan adsorbents // *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*. 2020. V. 6. N 1. P. 010305. <https://doi.org/10.18287/JBPE20.06.010305>
18. Singh S.C., Swarnkar R.K., Gopal R. Synthesis of titanium dioxide nanomaterial by pulsed laser ablation in water // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2009. V. 9. N 9. P. 5367–5371. <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.1114>
19. Siuzdak K., Sawczak M., Klein M., Nowaczyk G., Jurga S., Cenian A. Preparation of platinum modified titanium dioxide nanoparticles with the use of laser ablation in water // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. V. 16. N 29. P. 15199–15206. <https://doi.org/10.1039/C4CP01923G>
20. HORIBA Instruments Incorporated. Fluorolog-3: Operation Manual. 2014.
21. Currie L.A., Svehla G. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis (IUPAC Recommendations 1994) // *Pure and Applied Chemistry*. 1994. V. 66. N 3. P. 595–608. <https://doi.org/10.1351/pac199466030595>
22. Lasa H.D., Serrano B., Salices M. Novel photocatalytic reactors for water and air treatment // *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer, 2005. P. 17–47. [https://doi.org/10.1007/0-387-27591-6\\_2](https://doi.org/10.1007/0-387-27591-6_2)
23. Maira A.J., Yeung K.L., Lee C.Y., Yue P.L., Chan C.K. Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO<sub>2</sub> catalysts // *Journal of Catalysis*. 2000. V. 192. N 1. P. 185–196. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2838>
24. Shih Y.-H., Lin C.-H. Effect of particle size of titanium dioxide nanoparticle aggregates on the degradation of one azo dye // *Environmental Science and Pollution Research*. 2012. V. 19. N 5. P. 1652–1658. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0669-z>
25. Rogacheva S.M., Volkova E.V., Otradnova M.I., Gubina T.I., Shipovskaya A.B. Solvent effect on the solid-surface fluorescence of pyrene on cellulose diacetate matrices // *International Journal of Optics*. 2018. V. 2018. P. 3012081. <https://doi.org/10.1155/2018/3012081>
26. Tatarinov D., Sokolnikova S., Myslitskaya N. Applying of chitosan-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for photocatalytic degradation of anthracene and pyrene // *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*. 2021. V. 7. N 1. P. 010301. <https://doi.org/10.18287/JBPE21.07.010301>
8. Dass S., Muneer M., Gopidas K. Photocatalytic degradation of wastewater pollutants. Titanium-dioxide-mediated oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1994, vol. 77, no. 1, pp. 83–88. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)80011-1](https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)80011-1)
9. Wen S., Zhao J., Sheng G., Fu J., Peng P. Photocatalytic reactions of pyrene at TiO<sub>2</sub>/water interfaces. *Chemosphere*, 2003, vol. 50, no. 1, pp. 111–119. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00420-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00420-4)
10. Pal B., Sharon M. Photodegradation of polyaromatic hydrocarbons over thin film of TiO<sub>2</sub> nanoparticles; a study of intermediate photoproducts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, vol. 160, no. 2, pp. 453–460. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00280-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00280-6)
11. Salihoglu N.K., Karaca G., Salihoglu G., Tasdemir Y. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from municipal sludge using UV light. *Desalination and Water Treatment*, 2012, vol. 44, no. 1-3, pp. 324–333. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.691689>
12. Djachuk O.A., Tkachenko A.V. The luminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons on modified by surface-active agent cellulose. *Proceedings of SPIE*, 2008, vol. 6791, pp. 67910P. <https://doi.org/10.1117/12.803984>
13. Siripatrawan U., Kaewklin P. Fabrication and characterization of chitosan-titanium dioxide nanocomposite film as ethylene scavenging and antimicrobial active food packaging. *Food Hydrocolloids*, 2018, vol. 84, pp. 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.049>
14. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 2006, vol. 31, no. 7, pp. 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
15. Jabli M., Baouab M.H.V., Roudesli M.S., Bartegi A. Adsorption of acid dyes from aqueous solution on a chitosan-cotton composite material prepared by a new pad-dry process. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2011, vol. 6, no. 3, pp. 1–12. <https://doi.org/10.1177/155892501100600301>
16. Gerente C., Lee V.K.C., Le Cloirec P., McKay G. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption — Mechanisms and models review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2007, vol. 37, no. 1, pp. 41–127. <https://doi.org/10.1080/10643380600729089>
17. Tatarinov D., Sokolnikova S., Myslitskaya N. Solid-phase luminescence of pyrene in chitosan adsorbents. *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*, 2020, vol. 6, no. 1, pp. 010305. <https://doi.org/10.18287/JBPE20.06.010305>
18. Singh S.C., Swarnkar R.K., Gopal R. Synthesis of titanium dioxide nanomaterial by pulsed laser ablation in water. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, vol. 9, no. 9, pp. 5367–5371. <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.1114>
19. Siuzdak K., Sawczak M., Klein M., Nowaczyk G., Jurga S., Cenian A. Preparation of platinum modified titanium dioxide nanoparticles with the use of laser ablation in water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, vol. 16, no. 29, pp. 15199–15206. <https://doi.org/10.1039/C4CP01923G>
20. HORIBA Instruments Incorporated. Fluorolog-3: Operation Manual. 2014.
21. Currie L.A., Svehla G. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 1994, vol. 66, no. 3, pp. 595–608. <https://doi.org/10.1351/pac199466030595>
22. Lasa H.D., Serrano B., Salices M. Novel photocatalytic reactors for water and air treatment. *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer, 2005, pp. 17–47. [https://doi.org/10.1007/0-387-27591-6\\_2](https://doi.org/10.1007/0-387-27591-6_2)
23. Maira A.J., Yeung K.L., Lee C.Y., Yue P.L., Chan C.K. Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 2000, vol. 192, no. 1, pp. 185–196. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2838>
24. Shih Y.-H., Lin C.-H. Effect of particle size of titanium dioxide nanoparticle aggregates on the degradation of one azo dye. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, vol. 19, no. 5, pp. 1652–1658. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0669-z>
25. Rogacheva S.M., Volkova E.V., Otradnova M.I., Gubina T.I., Shipovskaya A.B. Solvent effect on the solid-surface fluorescence of pyrene on cellulose diacetate matrices. *International Journal of Optics*, 2018, vol. 2018, pp. 3012081. <https://doi.org/10.1155/2018/3012081>
26. Tatarinov D., Sokolnikova S., Myslitskaya N. Applying of chitosan-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for photocatalytic degradation of anthracene and pyrene. *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*, 2021, vol. 7, no. 1, pp. 010301. <https://doi.org/10.18287/JBPE21.07.010301>



27. Soni H., Kumar N., Patel K., Kumar N.R. Investigation on the heterogeneous photocatalytic remediation of pyrene and phenanthrene in solutions using nanometer TiO<sub>2</sub> under UV irradiation // *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2020. V. 40. N 2. P. 257–267. <https://doi.org/10.1080/10406638.2017.1411956>
28. Soni H., Kumar J.I.N., Patel K., Kumar R.N. Photocatalytic decoloration of three commercial dyes in aqueous phase and industrial effluents using TiO<sub>2</sub> nanoparticles // *Desalination and Water Treatment*. 2016. V. 57. N 14. P. 6355–6364. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1005147>
29. Saloot M.K., Borghei S.M., Shirazi R.H.S.M. Evaluation of the photo-catalytic degradation of pyrene using Fe-doped TiO<sub>2</sub> in presence of UV // *Desalination and Water Treatment*. 2019. V. 169. P. 232–240. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24660>
27. Soni H., Kumar N., Patel K., Kumar N.R. Investigation on the heterogeneous photocatalytic remediation of pyrene and phenanthrene in solutions using nanometer TiO<sub>2</sub> under UV irradiation. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2020, vol. 40, no. 2, pp. 257–267. <https://doi.org/10.1080/10406638.2017.1411956>
28. Soni H., Kumar J.I.N., Patel K., Kumar R.N. Photocatalytic decoloration of three commercial dyes in aqueous phase and industrial effluents using TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57, no. 14, pp. 6355–6364. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1005147>
29. Saloot M.K., Borghei S.M., Shirazi R.H.S.M. Evaluation of the photo-catalytic degradation of pyrene using Fe-doped TiO<sub>2</sub> in presence of UV. *Desalination and Water Treatment*, 2019, vol. 169, pp. 232–240. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24660>

#### Авторы

**Татаринов Данила Алексеевич** — студент, Калининградский государственный технический университет, Калининград, 236022, Российская Федерация, <https://orcid.org/0000-0002-0463-4129>, dan.tatarinov@mail.ru

**Сокольников Софья Руслановна** — студент, Калининградский государственный технический университет, Калининград, 236022, Российская Федерация, <https://orcid.org/0000-0002-0896-4512>, sokolsofy@mail.ru

**Мыслицкая Наталья Александровна** — кандидат физико-математических наук, доцент, Калининградский государственный технический университет, Калининград, 236022, Российская Федерация, <https://orcid.org/0000-0001-6701-5328>, myslitskaya@gmail.com

Статья поступила в редакцию 18.07.2021

Одобрена после рецензирования 09.08.2021

Принята к печати 02.10.2021

#### Authors

**Danila A. Tatarinov** — Student, Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, 236022, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-0463-4129>, dan.tatarinov@mail.ru

**Sofia R. Sokolnikova** — Student, Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, 236022, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-0896-4512>, sokolsofy@mail.ru

**Natalia A. Myslitskaya** — PhD, Associate Professor, Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, 236022, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0001-6701-5328>, myslitskaya@gmail.com

Received 18.07.2021

Approved after reviewing 09.08.2021

Accepted 02.10.2021



Работа доступна по лицензии  
Creative Commons  
«Attribution-NonCommercial»