



Фото-Фентон деградация метилового оранжевого с использованием гетерогенных катализаторов на основе полифенилферросилоксана

*О. Д. Арефьева^{1,2}✉, М. А. Самусь¹, А. И. Писарцева¹, С. Г. Красицкая¹,
М. С. Васильева^{1,2}, Н. В. Маслова¹*

¹Дальневосточный федеральный университет, остров Русский, поселок Аякс, Россия,
e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток,
Россия

Поступила в редакцию: 30.11.2020 г., после доработки: 14.12.2020 г., принята в печать: 16.12.2020 г.

Аннотация – Исследование относится к актуальному направлению использования эффективных окислительных процессов для деградации органических загрязнителей сточных вод. Синтезированы образцы полифенилферросилоксана и композиты на основе биогенного диоксида кремния, получаемого из рисовой шелухи, и полифенилферросилоксана с различным соотношением. Наличие функциональных групп на поверхности композитов исследовано методом ИК-спектроскопии. Исследована каталитическая активность полученных образцов в реакции деградации метилового оранжевого (рН = 6,8) в условиях УФ-облучения и в присутствии пероксида водорода. Показано, что композит с соотношением полиферрофенилсилоксана к диоксиду кремния, равном 1 : 1, отличается высокой каталитической активностью и стабильностью работы в реакции деградации метилового оранжевого в условиях эксперимента. Данный материал может быть использован как недорогой и экологичный Фентон-подобный катализатор для очистки сточных вод от стойких органических загрязнителей.

Ключевые слова: полифенилферросилоксан, аморфный диоксид кремния, рисовая шелуха, Фентон-подобные катализаторы.

Technologies for elimination of chemical hazards

Photo-Fenton degradation of methyl orange using heterogeneous catalysts based on polyphenylferrosiloxane

*Olga D. Arefieva^{1,2}✉, Maria A. Samus', Alexandra I. Pisartseva¹,
Svetlana G. Krasitskaya¹, Marina S. Vasylieva^{1,2} and Nina V. Maslova¹*

¹Far Eastern Federal University, Ajax Bay, Russky Island, Vladivostok, Russia,
e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

²Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

Abstract – The study is performed in line with a currently topical trend of using Advanced Oxidation Processes (AOPs) for degradation of organic pollutants in wastewater. Samples of polyphenylferrosiloxane and composites on the basis of biogenic silica obtained from rice husk, and polyphenylferrosiloxane with different component ratios have been synthesized. The presence of functional groups on the surface of composites is studied by IR spectroscopy. The catalytic activity of the obtained samples in the degradation reaction of methyl orange (pH = 6.8) under UV irradiation and in the presence of hydrogen peroxide has been studied. It is shown that the composite with the 1 : 1 ratio of polyphenylferrosiloxane to silicon dioxide is characterized by high catalytic activity and stable functioning in the degradation reaction of methyl orange under experimental conditions. The obtained material can be used as an inexpensive and eco-friendly Fenton-like catalyst for efficient removal of persistent organic pollutants from wastewater.

Keywords: polyphenylferrosiloxane, amorphous silica, rice husk, Fenton-like catalysts.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для очистки промышленных и бытовых сточных вод от органических поллютантов наиболее перспективными являются эффективные окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes – AOPs), которые приводят к полной или частичной минерализации стойких органических соединений. Деструктивным действием по отношению к органическим соединениям обладают генерируемые в этих процессах высокоактивные радикальные частицы, в частности, гидроксильный радикал [1].

Среди известных AOPs наиболее изученным является гомогенный Фентон-процесс, который эффективно реализуется только в кислых средах (pH ~3) и при высокой концентрации ионов железа (50–80 мг/л) [2]. Такое низкое значение pH является одним из недостатков данного процесса. Кроме этого, после завершения процесса в сточной воде остается высокая концентрация катионов железа. Такие воды не могут быть сброшены в природные водоемы или городскую канализационную сеть. Для решения этой проблемы ведется разработка устойчивых гетерогенных Фентон-катализаторов, в которых ионы железа закреплены на поверхности различных носителей.

Одними из перспективных материалов, способных прочно удерживать ионы железа, являются полиметаллоорганосилоксаны (ПМОС), ценные свойства которых определяются наличием в составе силоксановой цепи атомов металла [3–9]. В работах [10, 11] предложены методы, которые позволяют синтезировать соединения с заданным соотношением кремния к металлу. Большое число работ посвящено исследованию практически важных свойств, например, таких, как устойчивость к термоокислительной деструкции ПМОС, полученных на основе трифункциональных соединений кремния, содержание металла в которых меняется в широких пределах. ПМОС также применяются в качестве модификаторов для повышения термостойкости полимерных композиций [12], устойчивости материалов к истиранию [13], морозостойкости/прочности бетонов и улучшения характеристик цементных композиций [14], а также в качестве компонентов антикоррозийных и

противобактериальных покрытий [15]. Если в структуре ПМОС будут содержаться ионы железа, то они могут быть использованы в качестве Фентон-подобных катализаторов. Однако в литературе отсутствуют исследования, посвященные применению ПМОС как Фентон-подобных катализаторов.

На сегодняшний день, в качестве Фентон-подобных катализаторов предлагается применять разнообразные композиционные материалы, в которых активный компонент иммобилизован на инертной матрице [16–20]. В этом случае не только отпадает проблема удаления растворенного железа в конце технологического цикла, но и значительно повышается удельная поверхность работающего катализатора, увеличивается срок его службы, а в ряде случаев происходит стабилизация активного компонента в определенной химической форме. Такие катализаторы получают нанесением катионов Fe(II) или Fe(III) на наносистемы оксида графена (GO) [16, 17], смолу на основе стирол-дивинилбензола [18], гранулированный активный уголь (GAC) [19], многослойные углеродные нанотрубки [20]. Синтезированные нанокомпозиты проявляют высокую эффективность в реакциях деградации различных органических загрязнителей – фенола, 2-нитрофенола, резорцина, *орто*-хлорфенола, 17 β -эстрадиола, реактива Оранжевый 29 [16–20].

В качестве носителя активных компонентов широко применяют аморфный диоксид кремния, который характеризуется высокой удельной поверхностью, химической стойкостью, высокой диспергирующей способностью по отношению к нанесенным каталитическим частицам и отсутствием токсичности. Источником кремнезема могут быть отходы производства риса – рисовая шелуха и солома. Например, в работах [21, 22] было показано, что Фентон-подобные катализаторы, полученные на основе кремнезема из рисовой шелухи, обладают хорошей каталитической активностью в реакции окисления фенольных водных растворов в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в присутствии пероксида водорода.

В связи с этим мы предположили, что комбинирование полифенилферросилоксана ($\text{SiO}_2/\text{PFeFC}$) с инертной матрицей из биогенного кремнезема позволит нам получить эффективные и стабильные гетерогенные Фентон-подобные катализаторы. В этом случае загрузка каталитически активного материала – полимера может быть значительно снижена, что с экологической точки зрения более приемлемо.

Целью настоящей работы являлось исследование каталитической активности PFeFC и композитов $\text{SiO}_2/\text{PFeFC}$ в реакции деградации метилового оранжевого в нейтральных растворах с добавлением пероксида водорода в условиях УФ-облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение композитов на основе биогенного кремнезема и полифенилферросилоксана

В настоящей работе было получено пять образцов Фентон-подобных катализаторов, в том числе самого полимера в порошковой форме и композитов SiO₂/PFeФС с различным соотношением PFeФС : SiO₂ (таблица 1).

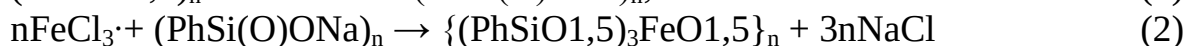
Таблица 1. Образцы Фентон-подобных SiO₂/PFeФС катализаторов

Table 1. Fenton-like samples of SiO₂/PFePhSi catalysts

Шифр образца	Соотношение PFeФС : SiO ₂	Схема получения SiO ₂
П	PFeФС*	-
1-Si	1 : 1	Схема 2
0,7-Si	0,7 : 1	Схема 3
0,5-Si	0,5 : 1	Схема 2
0,1-Si	0,1 : 1	Схема 2

* образец полимера

Полиферрофенилсилоксан (PFeФС) был получен согласно [23] в системе ДМСО-бензол, позволяющей получать полимеры с соотношением Si : М (М = металл), равным заданному, практически однородные по составу по следующей схеме:



Содержание кремния в полимере определяли гравиметрическим методом [24], углерод – методом мокрого сжигания по Терентьеву-Лускиной [25], железо – роданидным методом [26].

Образцы аморфного диоксида кремния получали из шелухи риса сорта «Долинный», созданной в ПримНИИСХ (Приморский край, п. Тимирязевский), по двум схемам [27]: окислительным обжигом с предварительной обработкой 0,1 М раствором соляной кислоты (схема 2); гидролизом сырья 1 М раствором гидроксида натрия с последующим осаждением кремнезема концентрированным раствором соляной кислоты до pH 5–6 (схема 3).

Для получения композитов PFeФС растворяли в хлороформе. Концентрация PFeФС в растворе была рассчитана в соотношениях 1 : 1; 0,7 : 1; 0,5 : 1 и 0,1 : 1 полимера к диоксиду кремния. Диоксид кремния помещали в раствор полимера, перемешивали 48 ч, затем удаляли растворитель путем выпаривания. Полученные образцы сушили в вакуумном шкафу при t = 50°C до постоянной массы.

Инструментальные методы

Для определения функциональных групп в исследуемых образцах были записаны ИК спектры поглощения в области 400–4000 см⁻¹ в бромиде калия на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия). Рентгенофазовый анализ образцов проводили в Cu K α -излучении на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия).

Изучение каталитической активности образцов SiO₂/PFeФС

Для изучения каталитической активности образцов SiO₂/PFeФС (таблица 1) использовали краситель метиловый оранжевый (МО). Деградацию проводили в УФ-области. Концентрация МО в растворе составляла 10 мг/л, пероксида водорода – 0,017 моль/л.

Фентон процесс в УФ-области проводили в кварцевой ячейке объемом 100 мл. Источником УФ-облучения была УФ-лампа 100P/F (максимум излучения с длиной волны 365 нм). В кварцевую ячейку помещали 50 мл раствора МО (рН 6,8), пероксид водорода и катализатор. Раствор облучали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (625 об/мин) в течение 3 ч. Полученный раствор отфильтровали.

Оптическую плотность раствора МО определяли фотоколориметрическим методом на спектрофотометре UNICO-1201 (United Products & Instruments Inc., США) при длине волны 460 нм. Степень деградации (α , %) вычисляли по формуле:

$$\alpha = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%,$$

где A_0 и A – оптическая плотность исходного раствора и после окислительной деструкции.

Концентрацию Fe³⁺ в растворе после деструкции МО определяли роданидным методом [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика Фентон-подобных SiO₂/PFeФС катализаторов

По данным элементного анализа соотношение кремния к железу в PFeФС соответствуют заданному – содержание Si составляет 18,3%; Fe – 15,6%; С – 44,2%. В ИК-спектре PFeФС (рис. 1) присутствуют все полосы поглощения, которые характеризуют соединение как полиметаллофенилсилоксан. В области 1000–1100 см⁻¹ наблюдается суммарная полоса поглощения силоксановой связи. Также присутствует триплет при 3074 см⁻¹ и полоса поглощения при 1431 см⁻¹, характерные для колебания связи С-Н в фенильном радикале. Полоса поглощения при 496 см⁻¹ характеризует присутствие связи О-Fe. Максимум поглощения в области 3100–3600 см⁻¹ свидетельствуют о наличии остаточного количества гидроксильных групп.

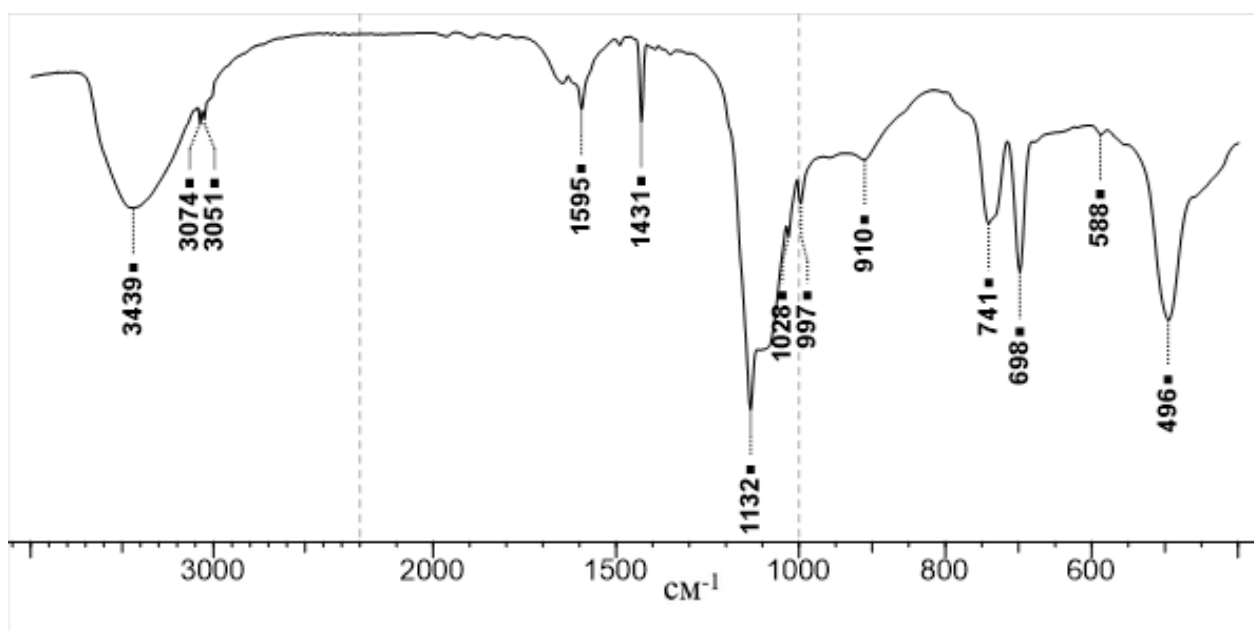


Рис. 1. ИК-спектр полиферрофенилсилоксана.

Fig. 1. FTIR spectrum of polyferrophenylosiloxane.

Полиферрофенилсилоксан находится в аморфном состоянии, так же, как и полифенилсилоксан. Как видно из рис. 2, на рентгенограмме полифенилсилоксана наблюдается два аморфных гало. Первое, более резкое и интенсивное, появляется при величинах $2\theta = 8,4^\circ$ ($d_1 = 11,62649$), второе гало, более слабое и широкое, – при $2\theta = 19,2^\circ$ ($d_2 = 4,64856$). Величина d_2 соответствует как внутрицепным, так и межцепным межатомным расстояниям. С введением в полимерную цепь атомов металла происходит уменьшение значения d_2 (рис. 2).

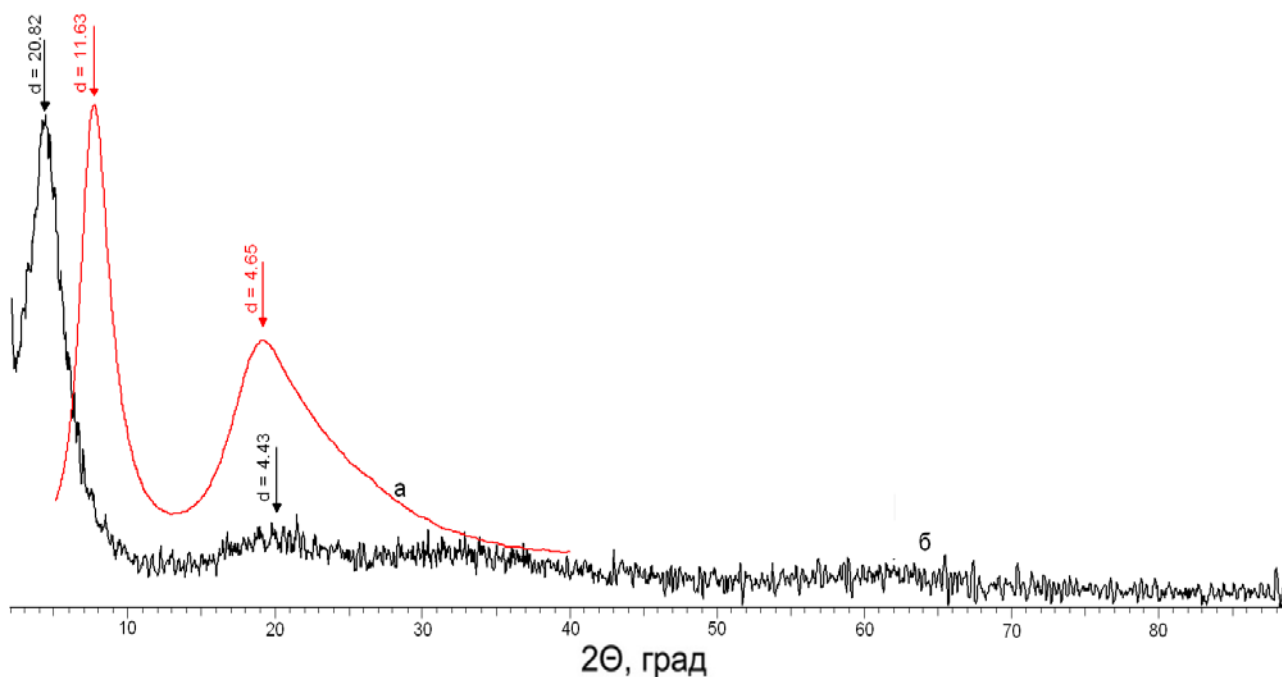


Рис. 2. Рентгенограммы полифенилсилоксана (а) и полиферрофенилсилоксана (б).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of polyphenylsiloxane (a) and polyferrophenylosiloxane (b).

Согласно результатам ИК-спектроскопии, строение образцов аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи, полученных по схемам 2 и 3, сходно между собой. В ИК-спектрах полосы поглощения отвечают деформационным ($469\text{--}471\text{ см}^{-1}$) и валентным (симметричным и асимметричным) колебаниям ($798\text{--}807\text{ см}^{-1}$ и $1096\text{--}1104\text{ см}^{-1}$) силоксановых связей Si-O-Si. Полосы поглощения в области $978\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям силанольных связей Si-OH, присутствуют в спектрах образцов, полученных по схеме 3. Полосы поглощения при $1617\text{--}1649\text{ см}^{-1}$ и при $3437\text{--}3491\text{ см}^{-1}$ указывают на наличие групп OH. Согласно РФА анализу, образцы находятся в рентгеноаморфном состоянии [28].

На рисунках 3, 4 показаны ИК-спектры композитов SiO₂/ПFeФС, которые характеризуются интенсивными полосами поглощения силоксановых связей в области ~ 1100 , 800 и 470 см^{-1} , отвечающие асимметричным валентным, симметричным валентным и деформационным колебаниям связей Si-O в кремнеземе. Полоса с максимумом $3440\text{--}3480\text{ см}^{-1}$ принадлежит валентным колебаниям OH-групп. В спектре образца 1-Si (рис. 3а) присутствуют полосы, принадлежащие ПFeФС – триплет при 3074 см^{-1} и полоса поглощения при 1431 см^{-1} . При уменьшении содержания ПFeФС от 0,7 : 1 до 0,5 : 1 наблюдается незначительное уменьшение интенсивности этих полос (рис. 3 б, в), а при соотношении 0,1 : 1 – существенное снижение (рис. 4).

Следует отметить, что полоса поглощения связи O-Fe при 496 см^{-1} в спектрах композитов перекрывается полосой деформационных силоксановых связей диоксида кремния (470 см^{-1}) (рис. 3, 4).

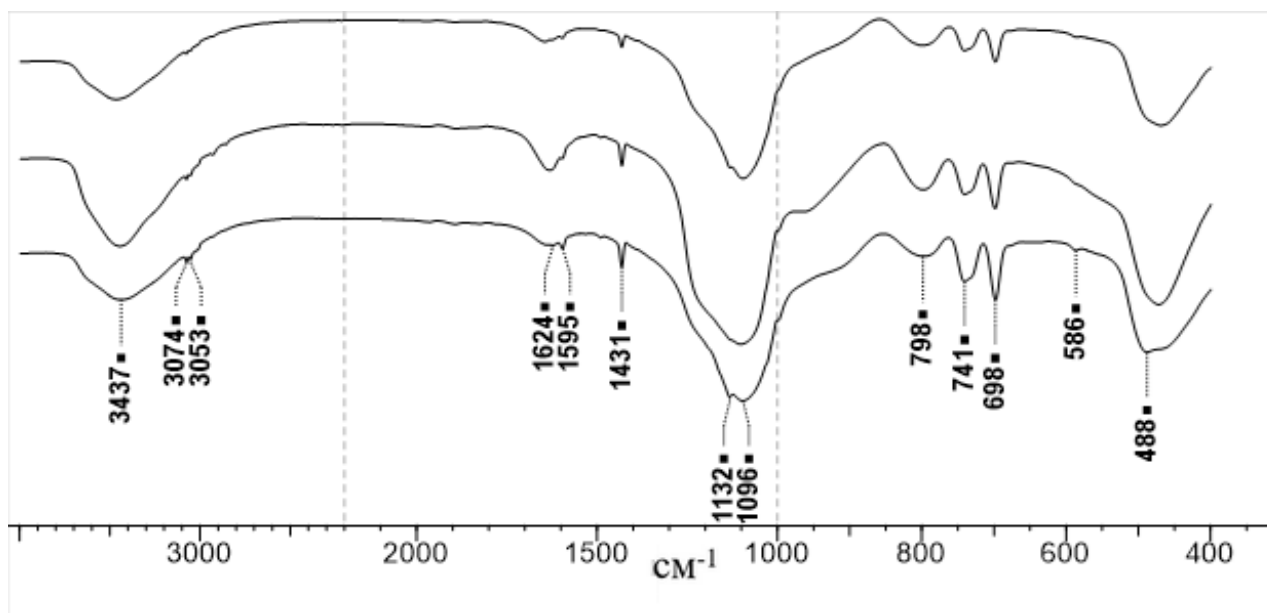


Рис. 3. ИК-спектры композитов с разным соотношением ПFeФ : SiO₂: а – 1 : 1; б – 0,7 : 1; в – 0,5 : 1.

Fig. 3. FTIR spectra of composites with different PFePhSi : SiO₂ ratio: а – 1 : 1; б – 0,7 : 1; в – 0,5 : 1.

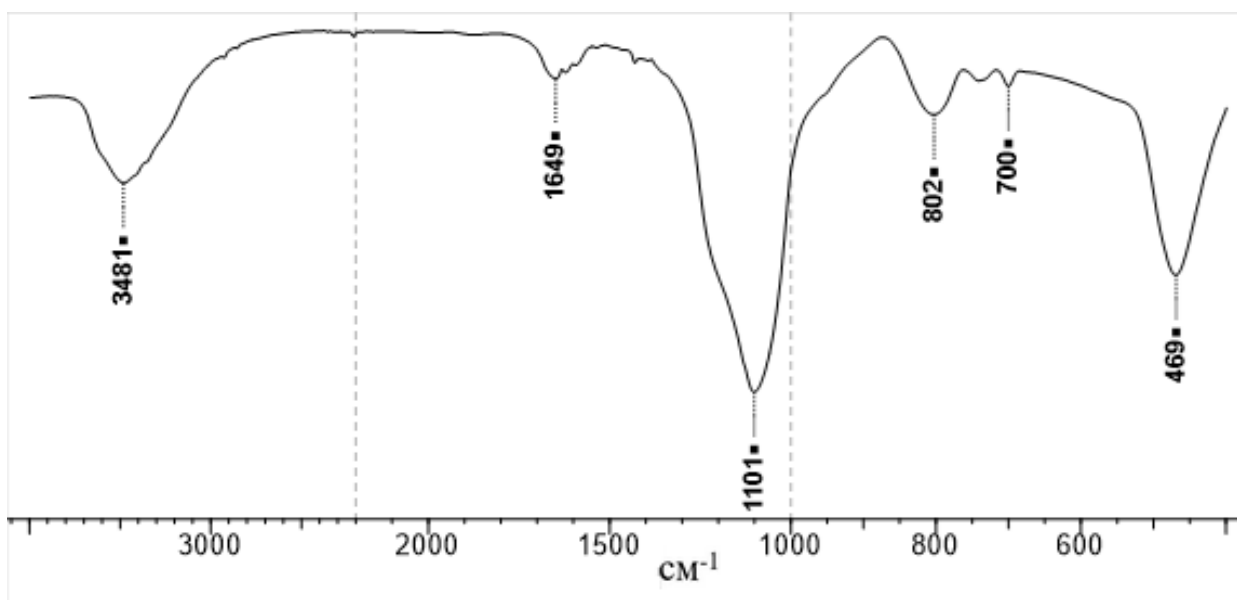
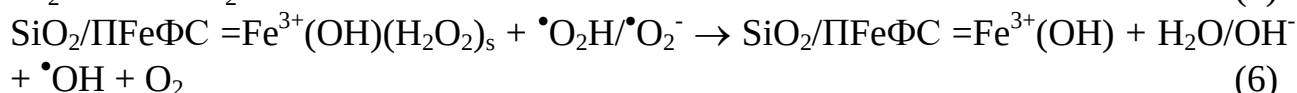
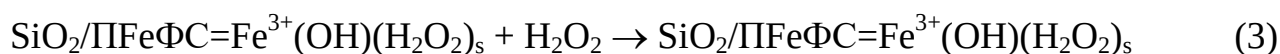


Рис. 4. ИК-спектр композита с соотношением ПFeФ : SiO₂, равным 0,1 : 1.

Fig. 4. FTIR spectrum of composite with PFePhSi : SiO₂ ratio equal to 0,1 : 1.

Деградация метилового оранжевого с применением Фентон-подобных SiO₂/ПFeФС катализаторов

Каталитическую активность образцов Фентон-подобных катализаторов оценивали в реакции деструкции МО в присутствии пероксида водорода в условиях облучения растворов УФ-светом. Исследования показали, что процесс разложения МО происходит только в присутствии железосодержащих образцов, пероксида водорода и УФ-облучения (рис. 5). Учитывая эти результаты, а также принимая во внимание результаты ИК-спектроскопии, согласно которым на поверхности образцов имеются связанные ионы Fe(III) и группы OH, можно предположить, что образование радикалов, ответственных за деградацию МО, протекает через образование гидропероксидных поверхностных комплексов SiO₂/ПFeФС=Fe³⁺(OH)(H₂O₂)_s в соответствии с механизмом [29]:



Из рисунка 5 видно, что степень деградации МО в присутствии как самого полимера ПFeФС (образец П), так и композита SiO₂/ПFeФС с соотношением ПFeФ : SiO₂ = 1 : 1 (образец 1-Si) достигает уровня более 90% после 3-х ч облучения УФ-светом. При этом в присутствии образца 1-Si процесс протекает более устойчиво, на что указывает небольшое стандартное отклонение. В то же время дальнейшее увеличение доли кремнезема в катализаторах (образцы 0,7-Si, 0,5-Si) приводит к снижению степени

разрушения красителя. Это может быть обусловлено более низким содержанием на поверхности данных образцов ионов Fe(III), необходимых для образования гидроксидных радикалов. Следует также отметить, что процесс деструкции МО с использованием образцов 0,7-Si, 0,5-Si, 0,1-Si протекает нестабильно.

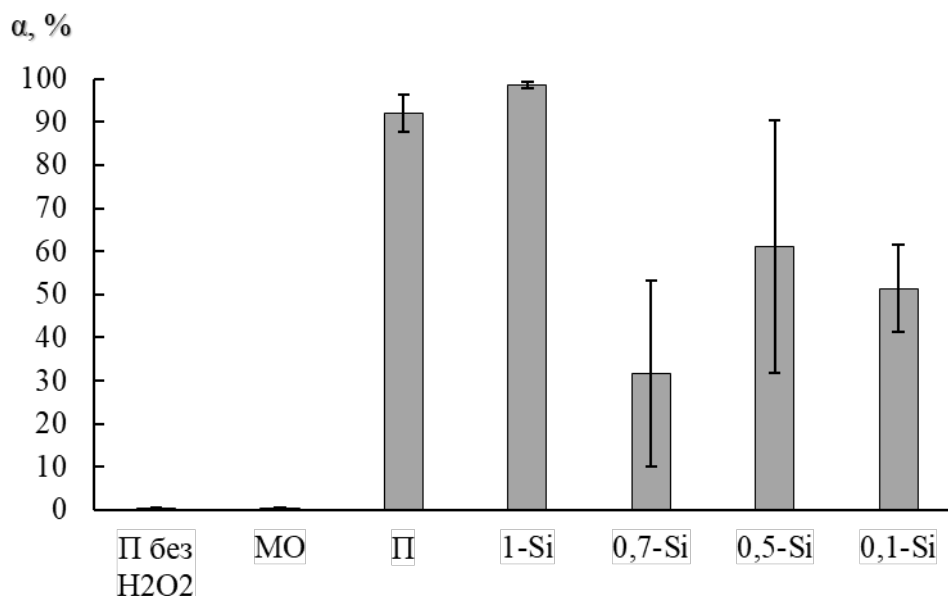


Рис. 5. Степень деградации метилового оранжевого в присутствии различных образцов.

Fig. 5. Degree of degradation of methyl orange in the presence of different samples.

Для оценки устойчивости сформированных катализаторов в условиях эксперимента была измерена остаточная концентрация ионов Fe(III) в растворе после процесса деградации красителя (таблица 2).

Таблица 2. Содержание ионов Fe(III) в растворе после деградации метилового оранжевого

Table 2. Content of Fe(III) ions in solution after degradation of methyl orange

Шифр образца	Содержание Fe(III), мг/л
П	2,96
1-Si	2,84
0,7-Si	3,21
0,5-Si	2,96
0,1-Si	2,98

Из таблицы 2 видно, что в ходе эксперимента катионы Fe(III) частично выщелачиваются в реакционный раствор, при этом их содержание не зависит от

состава Фентон-подобных катализаторов. В то же время установленное содержание железа в растворе значительно ниже известных в литературе. В частности, при использовании Fe-содержащих образцов с основой из аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи, полученных золь-гель техникой с применением неорганических солей железа, концентрация железа в растворе составила от 5,5 до 21,5 мг/л [22]. Таким образом, для окисления МО в нейтральной среде (рН 6,8) можно использовать как образец PFeFC, так и композит SiO₂/PFeFC с соотношением PFeF : SiO₂ = 1 : 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы PFeFC и композитов на основе биогенного диоксида кремния и PFeFC с различным соотношением PFeF : SiO₂. Методом ИК-спектроскопии установлено, что образцы композитов содержат функциональные группы, принадлежащие PFeFC. Показана возможность применения PFeFC и композитов SiO₂/PFeFC в качестве Фентон-подобных катализаторов для деструкции метилового оранжевого в нейтральной среде в УФ-области в присутствии пероксида водорода. Высокую каталитическую активность проявили PFeFC и композит с соотношением PFeF : SiO₂ = 1 : 1 (1-Si). В качестве Фентон-подобных гетерогенных катализаторов более предпочтительно использование композита 1-Si вследствие частичной замены более дорогостоящего и менее экологичного полимера на биогенный аморфный диоксид кремния, получаемый из отходов производства риса – рисовой шелухи.

Однако для долгосрочной оценки эффективности, стабильности и целесообразности применения различных образцов нужны дополнительные более длительные испытания, что является целью наших дальнейших исследований.

Список литературы:

1. Gültekin I., Ince N.H. (2007). Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 85, 816 - 832. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.020>
2. Vilve M., Hirvonen A., Sillanpää M. (2009). Effects of reaction conditions on nuclear laundry water treatment in Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1468 - 1473. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.058>
3. Аликовский А.В., Красицкая С.Г., Мирочник А.Г., Хальченко И.Г., Баланов М.И. (2012). Синтез полиметаллофенилсилоксанов с прогнозируемым содержанием металла. *Журнал общей химии*, 82(1), 62 - 68.
4. Krasitskaya S.G., Alikovsky A.V. (2010). Synthesis of polyferrovynilsiloxanes with regulated metal content. *Russian Journal of General Chemistry*, 80(2), 245 - 249. <https://doi.org/10.1134/S1070363210020106>
5. Kulikova V.S., Levitsky M.M., Shestakov A.F., Shilov A.E. (1998). Oxidation of 1,4-dimethylcyclohexane by perchloric acid catalyzed by polyphenylferrosiloxane. *Russ. Chem. Bull.*, 47, 435 - 437. <https://doi.org/10.1007/BF02495648>
6. Жданов А.А., Левицкий М.М., Завин Б.Г., Егоров Б.М., Шилклопер О.Ю. (1988). Новый термостабилизатор - полиферрофенилсилоксан для защитных покрытий, используемых в высокотемпературных процессах пищевой индустрии. Тезисы докладов 7-го совещания

- «Химия и практическое применение кремнийорганических соединений». Л.: Наука, Ленинградское отделение. С. 73.
7. Kolesnikov I.M., Panchenkov G.M., Andrianov K.A., Zhdanov A.A., Belov N.N., Levitskii M.M. (1976). Catalytic activity of magnesium organosiloxanes. *Russ. Chem. Bull.*, 25, 460. <https://doi.org/10.1007/BF00922507>
 8. Пат. 4070343 США, 1978.
 9. Feher F.J., Blanski R.L. (1990). Polyhedral oligometallasilsesquioxanes as models for silica-supported catalysts: chromium attached to two vicinal siloxy groups. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 22, 1614 - 1616. <https://doi.org/10.1039/C39900001614>
 10. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. (1975). *Свойства и области применения кремнийорганических продуктов*. М.: Химия.
 11. Пат. 810733 СССР, 1981.
 12. Красицкая С.Г. Аликовский А.В., Бессонова В.И. (1993). Термоокислительная деструкция полиметаллофенилсилоксанов. *Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология*, 36(9), 58 - 60.
 13. Шапкин Н.П., Леонтьев Л.Б., Алексеико Л.Н., Побожев К.В., Гардионов С.В. (2013). Синтез полимагнийфенилсилоксанов с различным соотношением магния к кремнию. *Бутлеровские сообщения*, 36(10), 48 - 51.
 14. Tokar E.A., Vavrenyk S.V., Krasitskaya S.G. (2017). Investigation of cement compositions modification with organosilicon compounds. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 262(1), 012015. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/262/1/012015>
 15. Кабанова А.В., Грибова В.В. (2016). Исследование возможности использования полиоловофенилсилоксана в полимерной композиции. Тезисы докладов VI Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов». Сыктывкар. С. 35 - 38.
 16. Wang Y., Fang J., Crittenden J.C., Shen C. (2017). Novel RGO/ α -FeOOH supported catalyst for Fenton oxidation of phenol at a wide pH range using solar-light-driven irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 329(5), 321 - 329. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.041>
 17. Liu Y., Jin W., Zhao Y., Zhang G., Zhang W. (2017). Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 642 - 652. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.075>
 18. Yaping Z., Jiangyong H., Hongbin C. (2010). Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst β -FeOOH/resin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 212(2-3), 94 - 100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.04.001>
 19. Sheydaei M., Aber S., Khataee A. (2014). Preparation of a novel γ -FeOOH-GAC nano composite for decolorization of textile wastewater by photo Fenton-like process in a continuous reactor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392, 229 - 234. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.019>
 20. Liao Q., Sun J., Gao L. (2009). Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe₂O₃ catalysts. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 345, 95 - 100. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.037>
 21. Arefieva O.D., Vasilyeva M.S., Zemnukhova L.A., Timochkina A.S. (2019). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of lignin of rice husk alkaline hydrolysates using Fe-impregnated silica catalysts. *Environmental Technology*. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1697376>
 22. Arefieva O.D., Vasilyeva M.S., Kuryavy V.G., Ustinov A.Yu., Zemnukhova L.A., Gushchina D.D. (2020). Oxidative destruction of phenol on Fe/SiO₂ catalysts. *Water Science and technology*, 81(10), 2189 - 2201. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.277>
 23. Пат. 1060633 СССР, 2005.
 24. Крешков А.Г. (1962). *Руководство по анализу кремнийорганических соединений*. М.: Госхимиздат.

25. Терентьев А.П., Лускина Б.М. (1959). Элементарно-органический анализ методом «мокрого сжигания». *Журнал аналитической химии*, 14(1), 112 - 117.
26. ГОСТ 10555-75. Реактивы и особо чистые вещества. Колориметрические методы определения содержания примеси железа, 2006.
27. Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А., Баринев Н.Н., Сокольническая Т.А., Боцул А.И. (2006). Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса. *Неорганические материалы*, 42(1), 27 - 32.
28. Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А., Федорищева Г.А., Шапкин Н.П., Артемьянов А.П., Майоров В.Ю. (2014). Состав и строение образцов аморфного кремнезема, полученных из шелухи и соломы риса. *Неорганические материалы*, 50(1), 82 - 89. <http://doi.org/10.7868/S0002337X14010205>
29. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Zvereva A.A., Ustinov A.Yu., Arefieva O.D., Kuryavyi V.G., Zverev G.A. (2018). FeOx/SiO₂/TiO₂/Ti composites prepared using plasma electrolytic oxidation as photo-Fenton-like catalysts for phenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356, 38 - 45. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.007>

References:

1. Gültekin, I., & Ince, N.H. (2007). Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 85, 816 - 832. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.020>
2. Vilve, M., Hirvonen, A., & Sillanpää, M. (2009). Effects of reaction conditions on nuclear laundry water treatment in Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1468 - 1473. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.058>
3. Alikovskii, A.V., Krasitskaya, S.G., Balanov, M.I., Mirochnik, A.G., & Khal'chenko, I.G. (2012). Synthesis of polymetallophenylsiloxanes with the predicted metal content. *Russian Journal of General Chemistry*, 82(1), 59 - 65. <https://doi.org/10.1134/S1070363212010094>
4. Krasitskaya, S.G., & Alikovsky, A.V. (2010). Synthesis of polyferrovinylsiloxanes with regulated metal content. *Russian journal of General Chemistry*, 80(2), 245 - 249. <https://doi.org/10.1134/S1070363210020106>
5. Kulikova, V.S., Levitsky, M.M., Shestakov, A.F., & Shilov, A.E. (1998). Oxidation of 1,4-dimethylcyclohexane by perchloric acid catalyzed by polyphenylferrosiloxane. *Russ. Chem. Bull.*, 47, 435 - 437. <https://doi.org/10.1007/BF02495648>
6. Zhdanov, A.A., Levitsky, M.M., Zavina, B.G., Egorov, B.M., & Shilkloper, O.Yu. (1988). A new thermal stabilizer - polyferrophenylsiloxanes for protective coatings used in high-temperature processes of the food industry. *Proceedings of 7th meeting "Chemistry and practical application of organosilicon compounds"*. L.: Nauka, Leningrad Branch. P. 73 (in Russ.).
7. Kolesnikov, I.M., Panchenkov, G.M., Andrianov, K.A., Zhdanov, A.A., Belov, N.N., & Levitskii, M.M. (1976). Catalytic activity of magnesium organosiloxanes. *Russ. Chem. Bull.*, 25, 460. <https://doi.org/10.1007/BF00922507>
8. Pat. 4070343, USA, 1978.
9. Feher, F.J., & Blanski, R.L. (1990). Polyhedral oligometallasilsesquioxanes as models for silica-supported catalysts: chromium attached to two vicinal siloxy groups. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 22, 1614 - 1616. <https://doi.org/10.1039/c39900001614>
10. Sobolevskii, M.V., Azovskaya, O.A., & Popelova, G.S. (1975). *Properties and applications of organosilicon products*. M.: Khimiya (in Russ.)
11. Pat. 810733, USSR, 1981.
12. Krasitskaya, S.G., Alikovsky, A.V., & Bessonova, V.I. (1993). Thermal-oxidative destruction of polymethylphenylsiloxane. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii, seriya khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 36(9), 58 - 60 (in Russ.).

13. Shapkin, N.P., Leontyev, L. B., Alekseiko, L.N., Pobozhev, K.V., & Gardionov, S.V. (2013). The synthesis of polymerdispersionen with different ratios of magnesium to silicon. *Butlerovskie soobshchenia = Butlerov Communications*, 36(10), 48 - 51 (in Russ.).
14. Tokar, E.A., Vavrenyk, S.V., & Krasitskaya, S.G. (2017). Investigation of Cement Compositions Modification with Organosilicon Compounds. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 262(1), 012015. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/262/1/012015>
15. Kabanova, A.V., & Gribova, V.V. (2016). Investigation of the possibility of using polyolovophenylsiloxane in a polymer composition. *Proceedings of 6th All-Russian "Youth Scientific Conference. Chemistry and Technology of New Substances and Materials"*. Syktyvkar. P. 35 - 38 (in Russ.).
16. Wang, Y., Fang, J., Crittenden, J.C., & Shen, C. (2017). Novel RGO/ α -FeOOH supported catalyst for Fenton oxidation of phenol at a wide pH range using solar-light-driven irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 329(5), 321 - 329. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.041>
17. Liu, Y., Jin, W., Zhao, Y., Zhang, G., & Zhang, W. (2017). Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 642 - 652. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.075>
18. Yaping, Z., Jiangyong, H., & Hongbin, C. (2010). Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst β -FeOOH/resin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 212(2-3), 94 - 100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.04.001>
19. Sheydaei, M., Aber, S., & Khataee, A. (2014). Preparation of a novel γ -FeOOH-GAC nano composite for decolorization of textile wastewater by photo Fenton-like process in a continuous reactor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392, 229 - 234. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.019>
20. Liao, Q., Sun, J., & Gao, L. (2009). Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe₂O₃ catalysts. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 345, 95 - 100. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.037>
21. Arefieva, O.D., Vasilyeva, M.S., Zemnukhova, L.A., & Timochkina, A.S. (2019). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of lignin of rice husk alkaline hydrolysates using Fe-impregnated silica catalysts. *Environmental Technology*. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1697376>
22. Arefieva, O.D., Vasilyeva, M.S., Kuryavy, V.G., Ustinov, A.Yu., Zemnukhova, L.A., & Gushchina, D.D. (2020). Oxidative destruction of phenol on Fe/SiO₂ catalysts. *Water Science and technology*, 81(10), 2189 - 2201. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.277>
23. Pat. 1060633, USSR, 2005.
24. Kreshkov, A.G. (1962). *Guidance for the analysis of organosilicon compounds*. M.: Goskhimizdat (in Russ.).
25. Terent'ev, A.P., & Luskina, B.M. (1959). Elementary organic analysis by the method of "wet combustion". *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 14(1), 112 - 117 (in Russ.).
26. GOST (State Standard) 10555-75. Reagents and highly pure substances. Colorimetric methods for determining the content of iron impurities, 2006 (in Russ.).
27. Zemnukhova, L.A., Egorov, A.G., Fedorishcheva, G.A., Sokol'nitskaya, T.A., Barinov, N.N., & Botsul, A.I. (2006). Properties of amorphous silica produced from rice and oat processing waste. *Inorganic materials*, 42(1), 24 - 29. <https://doi.org/10.1134/S0020168506010067>
28. Zemnukhova, L.A., Panasenkov, A.E., Fedorishcheva, G.A., Maiorov, V.Y., Tsoi, E.A., Shapkin, N.P., & Artem'yanov, A.P. (2014). Composition and structure of amorphous silica produced from rice husk and straw. *Inorganic Materials*, 50(1), 75 - 81. <https://doi.org/10.1134/S0020168514010208>

29. Vasilyeva, M.S., Rudnev, V.S., Zvereva, A.A., Ustinov, A.Yu., Arefieva, O.D., Kuryavii, V.G., & Zverev, G.A. (2018). FeO_x, SiO₂, TiO₂/Ti composites prepared using plasma electrolytic oxidation as photo-Fenton-like catalysts for phenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356, 38 - 45.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.007>