

В. Ю. Колотыгина

V. Yu. Kolotygina

nalivnusha.app@gmail.com

Н. Ю. Стожко

N. Yu. Stozhko

sny@usue.ru

ФГБОУ ВО «Уральский государственный
экономический университет» г. Екатеринбург
Ural State University of Economics, Yekaterinburg

«ЗЕЛЕНый» СИНТЕЗ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ФОТОДЕГРАДАЦИИ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО

Аннотация: Рассматривается “зеленый” синтез в качестве метода получения катализатора наноксида цинка для его дальнейшего использования в процессе фотодегradации синтетического красителя метиленового синего. Дана оценка эффективности фотокаталитического процесса, показывающая, что синтезированный с помощью растительного экстракта ZnO может быть использован как катализатор для успешного разложения катионных красителей в воде.

Ключевые слова: “зеленый” синтез, оксидные наночастицы, оксид цинка, фотодегradация, метиленовый синий, катализатор.

“GREEN” SYNTHESIS AS AN OBTAINING METHOD OF NANO-SIZED ZINC OXIDE FOR EFFECTIVE PHOTODEGRADATION OF METHYLENE BLUE DYE

Abstract: “Green” synthesis is considered as a method for obtaining a nano-sized zinc oxide catalyst for its further use in the process of photodegradation of the synthetic dye methylene blue. An assessment of the efficiency of the photocatalytic process is given, showing that phyto-ZnO can be used as a catalyst for the effective degradation of cationic dyes in water.

Keywords: “green” synthesis, oxide nanoparticles, zinc oxide, photodegradation, methylene blue, catalyst.

Введение. С каждым годом происходит ухудшение экологической ситуации в мире. Предприятия продолжают сбрасывать опасные органические реагенты в сточные воды, что загрязняет водную экосистему и заражает почву. К опасным органическим загрязнителям воды относятся фенолы и их производные, углеводороды, синтетические красители, пестициды, гербициды и др. Все еще остро стоит проблема эффективной очистки сточных вод экологичными и экономически эффективными методами.

Набирает популярность метод деградации органических загрязнителей воды под действием видимого и ультрафиолетового света. Он имеет ряд преимуществ, таких как:

1. возможность использования энергии солнца для осуществления фотокаталитических реакций;
2. дешевизна применяемых катализаторов;
3. быстрота проведения деградации (при должной оптимизации процесс может занимать 2–3 часа).

Существует множество методов [1] для синтеза катализаторов процесса фотодегradации, например, химический синтез, включающий в себя химическое

осаждение, химическое восстановление, золь-гель метод и др. К физическому синтезу относятся такие способы, как физическое осаждение из парового состояния, различные методы распыления расплава и механическое измельчение. Новый метод получения наноразмерных материалов, обладающих каталитическими свойствами, – «зеленый» синтез – постепенно становится все более популярным. Он базируется на принципах «зеленой» химии, основные положения которой заключаются в использовании безопасных растворителей для человека, минимизации экономических затрат на синтез, уменьшении выбросов отходов в окружающую среду и др. Такой синтез подразумевает использование экстрактов растений, получаемых из листьев, цветков или корней, богатых фитохимическими веществами, которые стабилизируют наночастицы в растворе. К фитохимическим веществам относятся дубильные вещества, флавоноиды и органические кислоты. Они выступают в роли восстанавливающих, хелатирующих и укупорочных агентов, предотвращающих агрегацию получаемых наночастиц в экстракте, что обеспечивает их малый размер [2]. В каждой климатической зоне имеются наиболее распространенные растения, которые могут служить сырьем для синтеза наночастиц. На Урале к таким растениям относится земляника (*Fragaria vesca* L.), в частности листья, использование которых значительно удешевит производство наночастиц оксидов металлов.

Согласно библиометрическому исследованию Ротими Ларайтан [3], интерес к “зеленому” синтезу среди исследовательских групп возрастает из года в год. За трехлетний период с 2008 года по 2011 было опубликовано около 30 публикаций, посвященных фито-наночастицам. И с тех пор данный показатель увеличивается с каждым годом все больше и больше. За взятый Ларайтан период 2007–2018 гг. пик публикаций пришелся на 2014–2015 гг. и 2017–2018 гг., составляющий прирост в 20 и 60 статей ежегодно соответственно. Это показывает повышенный интерес к теме экологичного синтеза наноматериалов, который возрастает и по сей день.

Оксидные наночастицы активно используются в качестве катализаторов процесса фотодеградации опасных органических поллютантов. Наиболее исследованными являются наночастицы оксида титана (TiO_2) [4]. Также проводятся активные исследования каталитических свойств оксида олова (SnO_2) и оксида цинка (ZnO) [5; 6]. Фотодегградация – это процесс очистки, заключающийся в воздействии на загрязнитель видимым или ультрафиолетовым светом в течение определенного времени с использованием катализатора (оксидов металлов, например, оксид титана, оксид цинка, оксид олова). И как результат происходит разложение молекулы загрязнителя на более простые, например,

воду и углекислый газ, если эффективность процесса достигает практически 100%. Эффективность фотодегradации – это показатель, с помощью которого можно оценить полноту протекания процесса. Он может быть вычислен с использованием физико-химических методов анализа, например, спектрофотометрии.

Катионный краситель метиленовый синий на сегодняшний день является одним из наиболее популярных красителей в промышленности. Он применяется в фармацевтике как обеззараживающее средство и в некоторых случаях для лечения психических заболеваний, однако передозировка ведет к появлению так называемого серотонинового синдрома, проявляющегося в нервно-мышечной гиперактивности (тремор, гиперрефлексия), а в поздней стадии появляется автономная гиперактивность (потоотделение, лихорадка, тахикардия) [7]. Также метиленовый синий применяется для придания или возвращения голубого/синего окраса тканевым изделиям, что приводит к сбросу красителя в сточные воды и загрязнению окружающей среды. Он устойчив в растворе и очень медленно разлагается под действием солнечного света, поэтому катализированный процесс фотодегradации метиленового синего является эффективным методом его удаления из воды.

Цель работы. Провести исследование каталитических свойств фитосинтезированных наночастиц ZnO с помощью экстракта из листьев земляники и УФ излучения на примере процесса фотодегradации загрязнителя – синтетического красителя метиленового синего.

Методы и материалы исследования. Использовались раствор красителя метиленового синего с концентрацией 10^{-5} М, УФ лампа мощностью 8 Вт и длиной волны излучения (λ) 254 нм, фито-ZnO в качестве катализатора. Эффективность фотодегradации оценивалась с помощью спектрофотометрии на основе измерения светопоглощения исходного раствора красителя и после фотодегradации. Расчет эффективности фотодегradации производился с использованием формулы:

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100\%,$$

где A_0 – начальная оптическая плотность раствора красителя метиленового синего; A – оптическая плотность раствора красителя после фотодегradации. Фито-НЧ ZnO были получены с помощью экстракта земляники путем добавления соли-прекурсора $Zn(NO_3)_2$ в отфильтрованный и интенсивно перемешиваемый экстракт из листьев земляники с последующим высушиванием и обжигом синтезированных наночастиц.

Результаты и их обсуждения. Исследование фотодеградациии опасного катионного органического красителя метиленового синего проводилось под воздействием ультрафиолетового излучения с фитосинтезированным катализатором оксидом цинка. В ходе ряда экспериментов было выяснено, что в темноте и с катализатором при непрерывном перемешивании раствора происходит адсорбция красителя на поверхности оксида цинка, что незначительно уменьшает его исходную концентрацию. При воздействии ультрафиолетового света без катализатора при перемешивании происходит незначительное разложение красителя, что обозначает исключительную роль катализатора в процессе фотодеградациии загрязнителя. Так, при совместном использовании УФ излучения и оксида цинка можно добиться высокой эффективности удаления метиленового синего из раствора, которое составляет более 90% за 2 часа. Важными параметрами в фотодеградациии являются количество используемого катализатора и pH исходного раствора загрязнителя. Чем больше добавляется катализатора в определенный объем раствора, тем быстрее идет процесс разложения красителя, однако превышение количества катализатора приводит к его агрегации, что отрицательно влияет на эффективность процесса деградациии. pH исходного раствора влияет на форму метиленового синего в растворе, однако не было замечено значительного ухудшения процесса при варьировании pH. Результат фотодеградациии оставался относительно стабильным в диапазоне от 5 до 10 единиц pH с эффективностью более 90% за 2 часа УФ излучения. Это позволяет использовать данный метод очистки сточных вод на крупномасштабных производствах.

Выводы. Проведенный исследования показали, что получаемый с помощью фитосинтеза катализатор ZnO обладает превосходными каталитическими свойствами и может быть применен для эффективного удаления из сточных вод экоплютантов, таких как катионные красители.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00353.

Список литературы

1. Singh M., Manikandan S., Kumaraguru K. Nanoparticles: A New Technology with Wide Applications // Research Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2011. Vol. 1, iss. 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.3923/rjnn.2011.1.11>.
2. Metal Oxide Nanoparticles: Review of Synthesis, Characterization and Biological Effects. / A. M. Negrescu, M. S. Killian, S. N. V. Raghu, P. Schmuki, A. Mazare, A. Cimpean // Journal of Functional Biomater. 2022. Vol. 13, iss. 14. Art. 274. <https://doi.org/10.3390/jfb13040274>.

3. Larayetan R., Olisah C., Idris O. A. Research Progression on Studies Related to Green Synthesis Nanoparticles: A Bibliometric Review // Green Synthesis of Nanoparticles: Applications and Prospects. Singapore: Springer, 2020. P. 1–23.

4. Pawar M., Sendogdular S. T., Gouma P. A Brief Overview of TiO₂ Photocatalyst for Organic Dye Remediation: Case Study of Reaction Mechanisms Involved in Ce-TiO₂ Photocatalysts System // Journal of Nanomaterials. 2018. Art. 5953609. <https://doi.org/10.1155/2018/5953609>.

5. SnO₂ nanoparticles synthesized with Citrus aurantifolia and their performance in photocatalysis / P. Luque, O. Nava, C. Soto-Robles et al. // Journal of Materials Science. 2020. Vol. 31. P. 16859–16866.

6. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles toward highly efficient photocatalysis and antibacterial application / V. T. T. Nhu, N. D. Dat, L.-M. Tam, N. H. Phuong // Beilstein Journal of Nanotechnology. 2022. Vol. 13. P. 1108–1119. <https://doi.org/10.3762/bjnano.13.94>.

7. Methylene blue: a controversial diagnostic acid and medication? / M. Bužga, E. Machytka, E. Dvořáčková, Z. Švagera, D. Stejskal, J. Máca, J. Král // Toxicology Research. 2022. Vol. 11, iss. 5. P. 711–717. <https://doi.org/10.1093/toxres/tfac050>.