

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛЮМОСИЛИКАТА И ЖЕЛЕЗА (III) В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА

Антибиотики тетрациклинового ряда являются широко применяемыми лекарственными средствами. Они находят применение не только в лечении заболеваний человека, но и в сельском хозяйстве для уменьшения расходов и повышения производительности. Поэтому сточные воды фармацевтических, сельскохозяйственных и других предприятий содержат антибиотики или их метаболиты. Не все современные методы очистки сточных вод могут обеспечить достаточно качественную обработку. Систематическое и неконтролируемое поступление тетрациклина в организм человека оказывает токсическое и канцерогенное воздействие.

Хорошо известен способ [1] окислительной деструкции широкого спектра органических соединений под действием пероксида водорода. Для ускорения данной реакции применяют катализаторы различной природы, например, ионы металлов или их наночастицы, алюмосиликаты и т.д. [2]. Синтетические алюмосиликаты обладают необходимым комплексом физико-химических свойств и одновременно с этим экономически доступны, а благодаря своей развитой поверхности их можно использовать в качестве матрицы-носителя при химическом модифицировании поверхности.

Целью настоящей работы явилось изучение фотокаталитической деструкции тетрациклина на поверхности тонких плёнок синтетических алюмосиликатов, модифицированных наночастицами железа(III) и ионами железа (III) в растворе пероксида водорода.

На первом этапе работы синтезировали тонкопленочные покрытия на основе синтетических алюмосиликатов электрохимическим методом. Электролиз проводили в электрохимической ячейке при постоянном напряжении 26 В и 30 В. Выбор напряжения сделан на основе результатов, полученных нами ранее [3] при изучении морфологии и каталитической активности в реакциях окисления модельного органического растворителя. Состав электролита и методика обработки электродов, а также результаты исследований природы и геометрических характеристик поверхности опубликованы нами ранее [4]. Установлена периодичность структуры полученных пленок, определен размер пор (не более 500 нм), расстояние между соседними порами (не более 100 нм), площадь поверхности образцов колеблется в интервале 585 -

631 м²/г, толщина пленок колеблется в интервале от 900 нм до 2,1 мкм. На рисунке 1 приведены АСМ-изображения тонких пленок, полученных при напряжении 26 В и 30 В.

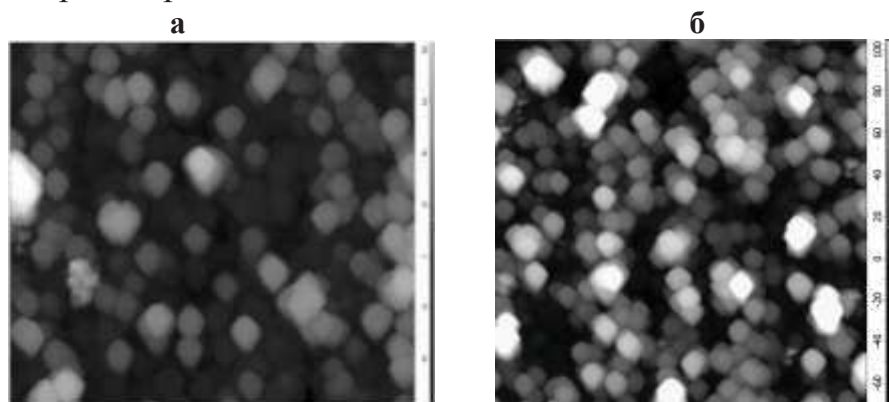


Рисунок 1. – АСМ-изображение тонкой пленки алюмосиликата: 26 В, 3*3*0,1 мкм (а); 30В, 4x4x0,2 мкм (б)

Наночастицы на основе железа(III) получены по методике основанной на гидролизе водного раствора хлорида железа(III) при нагревании до 85°C и одновременной УЗ-обработкой в течении 15 минут, 25 кГц. Для фракционирования полученных частиц по размеру использовали центрифугирование в течение 60 минут (5000 об⁻¹). Размер частиц определен с помощью анализатора Photocor Mini и составил 100-430 нм. Далее проводили иммобилизация наночастиц железа(III) и ионов железа (III) в полученную ранее алюмосиликатную матрицу-пленку.

Реакцию фотокаталитического окисления тетрациклина проводили в растворах пероксида водорода с концентрацией 2.6 М. Композитный материал выступал в качестве катализатора реакции разложения H₂O₂.

В реакциях деградации тетрациклина при облучении УФ (256 нм) в растворах пероксида водорода были испытаны алюмосиликатные пленки, модифицированные наночастицами железа (III), аналогичные пленки, но модифицированные ионами железа (III) и пленки без модификации. Кинетические кривые окисления тетрациклина приведены на рис. 2 (а-в). Анализ графиков показывает близость реакции к псевдопервому порядку. Ввиду этого кинетическое уравнение данного процесса декструкции выглядит следующим образом $\ln(C/C_0) = -kt$, где C_0 – начальная концентрация красителя, C – концентрация красителя в момент времени t , k – константа скорости реакции.

Можно предположить следующий механизм декструкции тетрациклина [5]. На первом этапе происходит генерация электронно-дырочной пары за счет поглощения фотона с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны композитного материала. Далее носители

заряда диффундируют к поверхности материала. На следующем этапе свободные электроны реагируют с свободным кислородом, содержащимся на поверхности алюмосиликата, пероксидом водорода и водой. Происходит образование гидроксильного ($\cdot\text{OH}$) и супероксидного ($\text{O}_2^{\cdot-}$) радикалов. Благодаря их высокой активности происходит окисление молекулы тетрациклина.

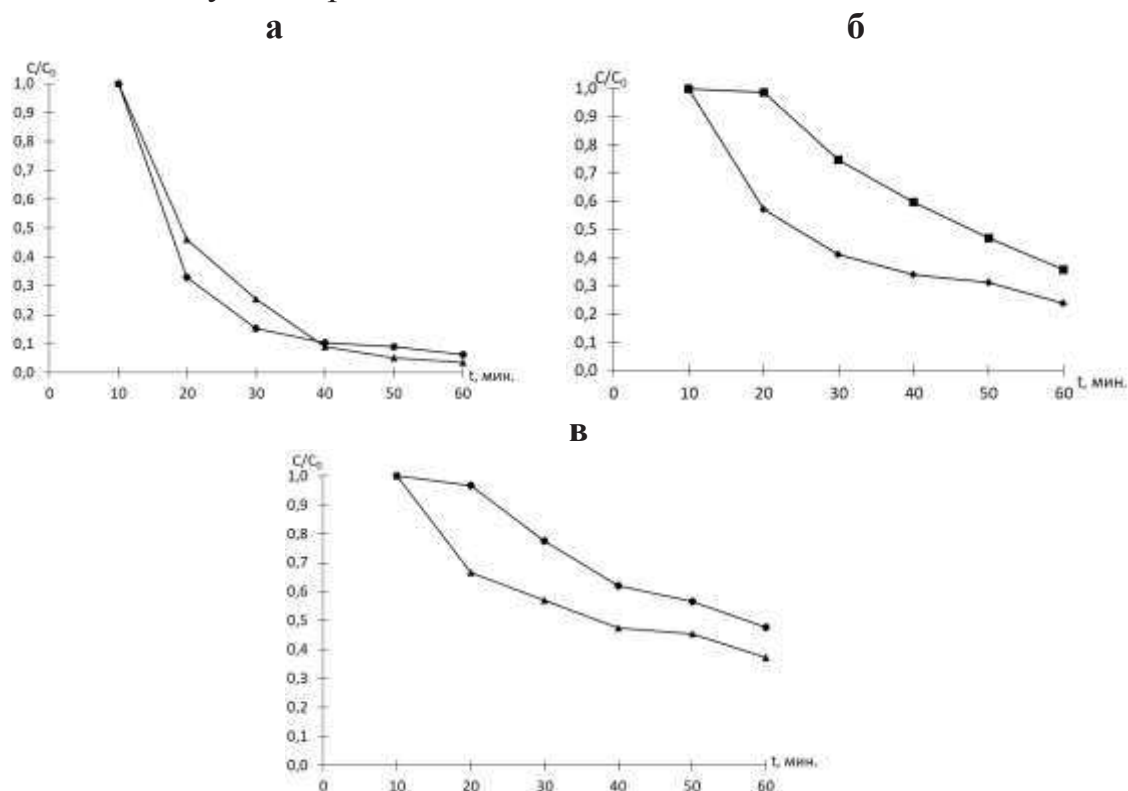


Рисунок 2. – Кинетические кривые деструкции тетрациклина при УФ в растворе пероксида водорода: на пленках модифицированных наночастицами железа (III) (а), пленках модифицированных ионами железа (III) (б), чистых пленках (в)

Анализируя графики, можно сделать вывод о том, что текстурные характеристики поверхности образцов в совокупности с размером и природой частиц иммобилизованных на поверхности оказывает решающего влияния на скорость деструкции тетрациклина в растворе пероксида водорода. Так иммобилизация ионов железа (III) не оказывает существенного изменения каталитических свойств исходных алюмосиликатных пленок. Иная картина наблюдается при введении в алюмосиликатную матрицу наночастиц на основе железа(III). В этом случае каталитическая активность возрастает из-за проявления так называемого размерного эффекта.

Таким образом, в работе показана возможность применения композитного материала на основе синтетических алюмосиликатов и

наночастиц железа (III). Показано влияние размера и природы частиц железа (III) на свойства получаемых композитов. Полученные данные полезны как для фундаментальной науки, при исследовании свойств низкоразмерных структур, так и в прикладном характере при получении новых композитных и функциональных материалов на основе алюмосиликатов, обладающих улучшенным комплексом каталитических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.Ndolomingo, M.J., Meijboom, R. Kinetics of the catalytic oxidation of morin on geAl_2O_3 supported gold nanoparticles and determination of gold nanoparticles surface area and sizes by quantitative ligand adsorption. *Appl. Catal. B* 199, 2016, P. 142-154.

2.Appavu, B., Thiripuranthagan, S. Visible active N, S coedoped TiO_2 /graphene photocatalysts for the degradation of hazardous dyes. *J. Photochem. Photobiol.A* 340, 2017. P.146-156

3.Горшков А.И., Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р. Влияние условий синтеза на текстурные характеристики тонких пленок синтетических алюмосиликатов // V Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», 16 - 18 мая 2019г., Новосибирск. / Сборник трудов. – Новосибирский государственный технический университет. 2019. С.233-235.

4.Горшков А.И., Грибанов Е.Н., Каталитическая активность двумерных покрытий на основе синтетических алюмосиликатов // Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии - 2020», 9 - 10 января 2020г., г. Минск, Республика Беларусь. / Сборник трудов. – Белорусский государственный технологический университет. 2020. С.250-252.

5.Lee K., Hamid S., Lai C. // *Journal of Nanomaterials*. 2015. №1-3. P. 1-10.