

**ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ
ДИОКСИДА ТИТАНА (TiO₂) ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ
ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ ФОТОДЕГРАДАЦИИ**
**TITANIUM DIOXIDE (TiO₂) NANOPARTICLES BASED PHOTOCATALYSTS FOR
UTILIZATION OF PHARMACEUTICAL WASTE BY PHOTODEGRADATION**

А. В. Медведский, В. Р. Плоходько, Н. А. Савастенко, С. А. Маскевич
A. Miadzvetski, V. Plakhodzka, N. Savastenko, S. Maskevich

*Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ,
г. Минск, Республика Беларусь
aleksander.medvedskiy@gmail.com
Belarusian State University, ISEI BSU, Minsk, Republic of Belarus*

В настоящей работе исследована кинетика реакций фотодегградации кофеина в присутствии катализаторов на основе наночастиц диоксида титана.

The kinetics of caffeine photodegradation is investigated in the presence of catalysts based on the titanium dioxide nanoparticles.

Ключевые слова: фармакологические отходы, плазма, фотокатализатор, TiO₂, фотодегградация, метиловый оранжевый, высокочастотный разряд, обработка в плазме, красители на основе Ru.

Keywords: pharmaceutical wastes, plasma, photocatalyst, TiO₂, photodegradation, methyl orange, radio-frequency discharge, plasma treatment, Ruthenium-based dyes.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2020-2-409-412>

Очистка воды от загрязнений, содержащих различные органические вещества и их соединения, в том числе медицинские отходы (далее – МО) – одна из основных проблем, стоящих перед мировым сообществом. Проблема утилизации МО и, в частности, фармакологических отходов рассматривается в настоящее время как важная экологическая компонента безопасности населения стран. По данным Всемирной организации здравоохранения (далее – ВОЗ) 15% МО считаются опасными материалами, которые могут быть токсичными, инфекционными или радиоактивными [1]. К медицинским отходам относят, среди прочих, фармацевтические препараты: просроченные, неиспользованные и контаминированные лекарства и вакцины.

Основными источниками медицинских отходов являются медицинские учреждения, лаборатории и исследовательские центры. Риски для здоровья, связанные с МО и побочными продуктами включают, отравление и загрязнение окружающей среды в результате выброса фармацевтических препаратов, в частности антибиотиков; отравление и загрязнение окружающей среды сточными водами.

Обработка и удаление МО может создать дополнительные косвенные риски для здоровья в результате освобождения в окружающую среду токсичных загрязнителей. Неправильно сконструированные места захоронения отходов могут загрязнять питьевую воду; широко применяемое сжигание отходов приводит к высвобождению в атмосферу загрязняющих веществ и образованию зольных остатков при использовании мусоросжигательных печей, не обеспечивающих температуру функционирования в диапазоне 850-1100°C и не оснащенных специальным оборудованием для газоочистки, отвечающим международным нормам выбросов диоксинов и фуранов [2].

В настоящее время активно разрабатываются альтернативные методы для утилизации МО, такие как микроволновая обработка, химическая, биологическая обработка и некоторые другие. Однако, традиционные биологические методы не могут обеспечить селективного удаления лекарственных отходов и, во многих случаях, биологические методы не применимы для удаления антибиотиков, стероидов, гормональных препаратов [3].

Гетерогенный фотокатализ с использованием нанокатализаторов на основе диоксида титана рассматривается как перспективный способ очистки водных сред от отходов фармакологической промышленности, однако эффективность известных фотокатализаторов недостаточна для использования в промышленных масштабах [3].

Таким образом, модификация фотокатализаторов, направленная на повышение их активности, является актуальной научной задачей.

В предыдущих работах было показано, что плазменная обработка химически модифицированных фотокатализаторов на основе наночастиц диоксида титана приводит к повышению их активности в реакциях фотодегградации метилового оранжевого [4, 5].

В настоящей работе исследованы реакции фотодегградации фармакологических отходов в присутствии фотокатализаторов на основе наночастиц диоксида титана (TiO₂). Наночастицы TiO₂ (анатаз, Aldrich, < 25 нм, 99,7 %) были модифицированы химическим (импрегнирование), плазменным (обработка в плазме высокочастотного разряда (ВЧ-

разряд) пониженного давления в атмосфере Ar) и плазмохимическим (нанесение полимерных пленок в плазме ВЧ-разряда) методами. Для импрегнирования катализаторов был использован Ru-содержащий металлоорганический краситель N3 ($C_{26}H_{16}N_6O_8RuS_2$, Aldrich). Структурная формула красителя N3 представлена на рисунке 1.

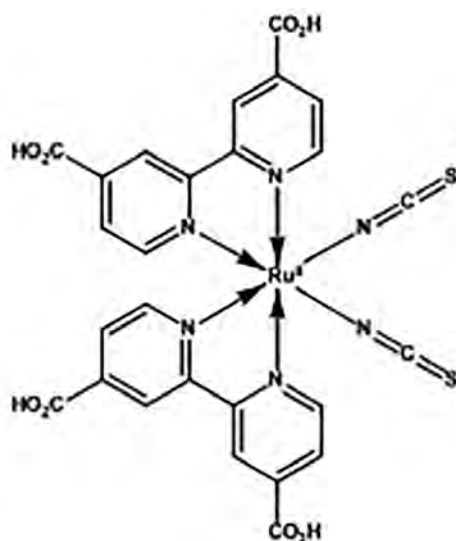


Рисунок 1 – Структурная формула красителя N3

Раствор красителя N3 концентрацией 0,3 мМоль в этаноле был приготовлен путем перемешивания в магнитной мешалке в течение 12 часов при комнатной температуре. В раствор затем был добавлен нанопорошок TiO_2 (анатаз). Взвесь перемешивали последующие 24 часа в магнитной мешалке при комнатной температуре. Затем растворитель был выпарен, и проба высушена при температуре 60° С. Некоторое количество приготовленного фотокатализатора затем было обработано в плазме ВЧ-разряда. Подробное описание плазменного реактора представлено в работах [4, 5]. Реактор изготовлен компанией «Plasma Electronic GmbH» (Neuenburg, Germany). Высоковольтный электрод изготовлен в виде стержня. Заземленный электрод выполнен в виде цилиндра со встроенными ребрами, обеспечивающими равномерную обработку порошкообразных материалов при вращении цилиндра. Катализаторы на основе TiO_2 обрабатывались в плазме ВЧ-разряда в реактивной атмосфере (в присутствии паров алиллового спирта, пропен-2-ол-1, C_3H_6O) после импрегнирования красителем N3 для инкапсуляции молекул красителя и их фиксации на поверхности катализатора. Так как в результате обработки на поверхности катализатора образовывалась полимерная пленка, то были изготовлены образцы, не содержащие молекул N3, но покрытые полиалилловой пленкой. Химически немодифицированный TiO_2 был также обработан в ВЧ-плазме. Катализаторы были обработаны в группе доктора Ф. Брюзара (Институт физики и технологии плазмы, г. Грейфсвальд, Германия, INP, Germany).

Условия нанесения допирующих примесей представлены в таблице.

Таблица – Условия нанесения допирующих примесей методом магнетронного напыления

Образец	Условия плазменной обработки	Импрегнирование красителем	Покрытие полимерной пленкой в плазме
TiO_2	-	-	-
TiO_2 -RF	ВЧ-плазма в инертной атмосфере Ar, мощность 300 Вт, давление в камере 15 Па, скорость потока газа 20 сксм, время обработки 15 мин	-	-
TiO_2 -N3	-	+	-
TiO_2 -pp1	-	-	ВЧ-плазма в реактивной атмосфере (Ar + алилловый спирт как прекурсор), мощность 300 Вт, давление в камере 15 Па, скорость потока газа 20 sccm:1.5 сксм 15 min
TiO_2 -N3-pp2	-	+	ВЧ-плазма в реактивной атмосфере (Ar + алилловый спирт как прекурсор), мощность 300 Вт, давление в камере 15 Па, скорость потока газа 20 sccm:1.5 сксм 15 min

Толщина полиалилловой пленки составляла 100 и 200 нм для образцов TiO_2 -pp1 и TiO_2 -N3-pp2, соответственно.

Фотокаталитическую активность исследовали в модельной реакции разложения молекулы кофеина бензоата натрия, симулирующего фармакологические отходы, под действием ультрафиолетового излучения в водных суспензиях синтезированных образцов. На рисунке 2 представлена структурная формула молекулы кофеина.

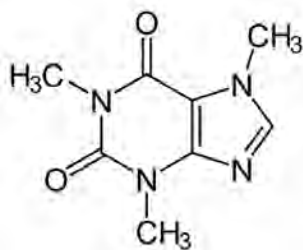


Рисунок 2 – Структурная формула молекулы кофеина

При проведении экспериментов для приготовления суспензии навеску катализатора массой 10 мг смешивали с 5 мл водного раствора кофеина бензоната натрия концентрации 300 мг/л. Растворы приготовлены на основе дистиллированной воды.

Выбранная концентрация кофеина для модельной реакции находится в диапазоне концентраций, содержащихся в сточных водах. Установлено также, что выбранные значения концентрации модельных веществ попадают в линейный диапазон калибровочного графика зависимости оптической плотности от концентрации поглощающего вещества. Суспензии катализаторов в водных растворах модельных веществ подвергали воздействию УФ-излучения. В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали ртутно-кварцевую лампу ДРТ-240 (мощность 240 Вт). В процессе облучения контролировали изменение концентрации кофеина в растворе с помощью спектрофотометра SOLAR PB 2201 (SOLAR, Беларусь). Облучение проводилось при постоянном перемешивании суспензии в магнитной мешалке COLOR SCUID IKAMAG WHITE (IKA, Германия) со скоростью 200 об/мин.

Относительную концентрацию модельного вещества C_r определяли по данным измерений оптической плотности в максимуме поглощения:

$$C_r = \frac{C(t)}{C_0} \cdot 100\% = \frac{A_t}{A_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация модельного вещества, $C(t)$ – концентрация модельного вещества после облучения его УФ излучением в момент времени t , A_0 и A_t – оптическая плотность раствора модельного вещества в максимуме поглощения ($\lambda=272$ нм) до начала облучения и в момент времени t после начала облучения образца, соответственно.

Константу скорости реакции фотодеградации, определяемую по наклону графика зависимости концентрации C_r от времени, использовали в качестве количественной характеристики фотокаталитической активности образцов.

Для сравнения фотокаталитической активности различных образцов предполагали, что реакция фотодеградации может быть описана уравнением первого порядка, следовательно, кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dC}{dt} = -kC, \quad (2)$$

где C – концентрация разлагаемого вещества, k – константа реакции. Решение уравнения можно представить следующим образом:

$$C(t) = C_0 e^{-kt}. \quad (3)$$

Таким образом, построив зависимость $\ln \frac{C(t)}{C_0}$ от времени t , значения константы скорости реакции можно легко найти по графику:

$$\ln \frac{C(t)}{C_0} = -kt. \quad (4)$$

На рисунке 3 представлено изменение значений логарифма относительной концентрации ($\ln C_r$) кофеина под действием УФ излучения в присутствии химически и плазмохимически модифицированных фотокатализаторов на основе наноразмерного TiO_2 .

Как видно из рисунка 3, обработка химически немодифицированного TiO_2 в плазме в инертной атмосфере не приводит к повышению его активности, а эффективность ниже, чем у необработанного немодифицированного TiO_2 . Нанесение полимерной пленки на плазменно обработанный катализатор (TiO_2 -pp1) не дало положительной динамики фотокаталитической активности в реакции с кофеином, хотя аналогичная модификация катализатора в реакции с МО значительно улучшила показатели активности [5]. На рисунке 3 также представлены константы скорости реакции (k) фотодеградации кофеина, определённых по представленным наклону графиков, и соответствующие им коэффициенты корреляции R^2 .

В реакции с кофеином также регистрируется снижение активности обработанного в плазме в инертной атмосфере химически немодифицированного фотокатализатора (TiO_2 -RF). Константа реакции в этом случае составляла $k=1,52 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, что в 1,73 раза ниже константы реакции в присутствии необработанного TiO_2 ($k=1,52 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Нанесение полимерной пленки на обработанный в плазме образец (TiO_2 -pp1) не способствовало увеличению фотокаталитической активности. Константа реакции в этом случае составила $k=1,2898 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

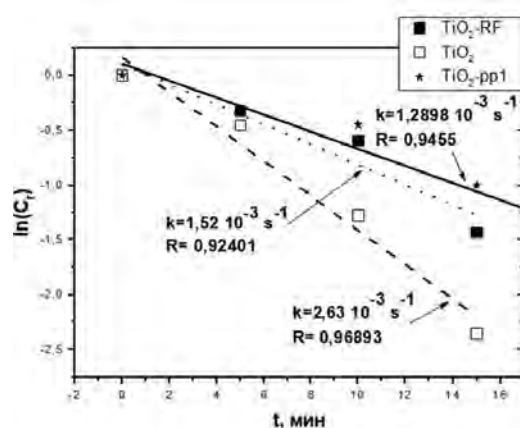


Рисунок 3 – Изменение значений логарифма относительной концентрации ($\ln Cr$) и кофеина под действием УФ излучения в присутствии фотокатализаторов на основе TiO

Таким образом, наиболее активным является немодифицированный катализатор.

Авторы благодарны др. Ф. Брюзеру (Лейбниц-институт физики и технологии плазмы, г. Гейфсвальд, Германия) за помощь в обработке катализаторов и предоставлении материалов и химреактивов. Работа выполнена в рамках проекта «Разработка физико-химических принципов плазмоактивированного синтеза и модификации микродисперсных полупроводниковых фотокатализаторов, допированных наночастицами» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии» (шифр 2.73).

ЛИТЕРАТУРА

1. Всемирная организация здравоохранения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/health-care-waste/>. – Дата доступа: 11.03.2019.
2. Shcherbina, E. Pharmaceuticals waste / E. Shcherbina, A. Batyan, A. Kireykov // Сахаровские чтения 2017 года: экологические проблемы XXI века: материалы 17-й международной научной конференции, 18-19 мая 2017 г. г. Минск, Республика Беларусь: в 3 ч. / МГЭИ им. А.Д.Сахарова БГУ; под ред. С.А.Маскевича, С.С.Позняка. – Минск, 2019. – Ч.2. – С.187-188.
3. Sarkar, S. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO_2 nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR) / S. Sarkar, S. Chakraborty, C. Bhattacharjee // Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015. – V. 121. – P.263-270.
4. Savastenko, N. Plasma-assisted methods for enhancement the photocatalytic performance of TiO_2 / N. Savastenko, V. Brüser, S. Maskevich // Сахаровские чтения 2019 года: экологические проблемы XXI века: материалы 19-й международной научной конференции, 23-24 мая 2019 г., г. Минск, Республика Беларусь: в 3 ч. / МГЭИ им. А.Д.Сахарова БГУ; под ред. С.А.Маскевича, С.С.Позняка. – Минск, 2019. – Ч.3. – С.158-161.
5. Savastenko, N. A. Plasma-Assisted Synthesis of Polymer-Capped Dye-Sensitized TiO_2 -Based Photocatalysts for Methyl Orange Photodecomposition / N.A. Savastenko, V. Brüser, S.A. Maskevich // Proceedings of the IX Intern. Confer. Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-9), Minsk, Belarus, Sept. 17-11, 2018. / – Eds.: N.V. Tarasenko, A.A. Nevar and N.N. Tarasenko. – Minsk: Kovcheg, 2018. – P.433-436.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОМАССЫ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ PROSPECTS FOR THE USE OF BIOMASS IN THE REPUBLIC OF BELARUS

А. Ф. Павлова, И. А. Ровенская
A. Pavlova, I. Rovenskaya

Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ,
г. Минск, Республика Беларусь
anasstsiapavlova@gmail.com
Belarusian State University, ISEI BSU, Minsk, Republic of Belarus

В данной статье изучен потенциал использования биомассы как источника энергии и дана оценка техническим возможностям и экологическим последствиям использования биомассы в Республике Беларусь. В работе представлена общая характеристика биомассы, а именно ее виды, основные способы переработки, варианты использования и внедрения биомассы, уже представленные на сегодняшний день в зарубежных странах и в Республике Беларусь.