



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 148–158

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 148–158

<https://ichbe.sgu.ru>

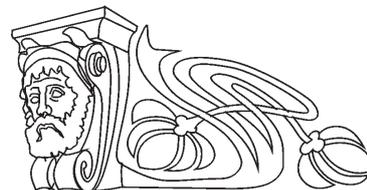
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-148-158>, EDN: FJKTY

Научная статья

УДК 54.061

Новые деградируемые фотокатализаторы для очистки сточных вод

М. С. Степухович, А. М. Абрамова, А. А. Бакал , И. Ю. Горячева



Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Степухович Мария Сергеевна, студент кафедры общей и неорганической химии Института химии, stepuhovitch@yandex.ru

Абрамова Анна Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, vostrikova2401@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0666-7685>

Бакал Артём Алексеевич, аспирант кафедры общей и неорганической химии Института химии, artembakal95@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3260-4744>

Горячева Ирина Юрьевна, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, директор Института химии, goryachevaiy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1781-6180>

Аннотация. Ослабление техногенной нагрузки на природную среду стало глобальной задачей человечества. Накопление токсичных веществ в природных водах может вызывать ускорение загрязнения водосборных бассейнов планеты, что приведёт к загрязнению биоты. Для решения данной проблемы необходимо создание фотокатализаторов, которые способны функционировать самопроизвольно под действием солнечного света. Также важными параметрами фотокатализаторов являются простота синтеза и низкая стоимость. В данной статье продемонстрирован одностадийный подход к синтезу углеродных наноструктур (УНС), обладающих фотокаталитической активностью. Для этой цели применен метод «зеленой химии» – гидротермальная обработка различных полисахаридов (декстран сульфат натрия, крахмал, пектин), открывающий возможность использования вторичного сырья. Осуществлено комплексное изучение свойств синтезированных УНС. Для изучения их оптических свойств использовали абсорбционную и люминесцентную спектроскопии, а также ИК-спектроскопию. Полученные УНС успешно продемонстрировали фотокаталитическую активность на модельном органическом красителе тартразине, широко используемом в пищевой и текстильной промышленности.

Ключевые слова: зелёная химия, безотходные технологии, углеродные наноструктуры, система химической очистки, фотокатализаторы

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № ФСРР-2020-0002).

Для цитирования: Степухович М. С., Абрамова А. М., Бакал А. А., Горячева И. Ю. Новые деградируемые фотокатализаторы для очистки сточных вод // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 148–158. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-148-158>, EDN: FJKTY

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Novel degradable photocatalysts for wastewater treatment

M. S. Stepukhovich, A. M. Abramova, A. A. Bakal , I. Yu. Goryacheva

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Mariya S. Stepukhovich, stepuhovitch@yandex.ru

Anna M. Abramova, vostrikova2401@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0666-7685>

Artem A. Bakal, artembakal95@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3260-4744>

Irina Yu. Goryacheva, goryachevaiy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1781-6180>

Abstract. The weakening of the manmade load on the environment has become a global goal of humanity. The accumulation of toxic substances in effluents can increase the acceleration of pollution of the planet's watersheds, resulting in biota pollution. To solve this problem, it is necessary to create photocatalysts that cause self-excitation under the ignition of light. Also, important parameters of photocatalysts are simple synthesis and low cost. This article demonstrates a one-step approach to the synthesis of carbon nanostructures (CNS) with photocatalytic activity. For this purpose, the "green chemistry" method is used – hydrothermal treatment of various polysaccharides (sodium dextran sulfate (SDS), starch, pectin), which opens up the possibility of recycling products. A comprehensive study of the properties of the synthesized CNS has been carried out. To study the optical properties of CNS, absorption and luminescence spectroscopy, and IR spectroscopy, have been used. The CNS obtained have



been successfully used in the processes of photocatalytic destruction of a model of the organic dye tartrazine, which is widely used in the fiber and textile industries. The effect of lyophilization on the photocatalytic properties of CNS has been studied, and cytotoxicity has been evaluated.

Keywords: green chemistry, waste-free technologies, carbon nanostructures, chemical purification system, photocatalysts

Acknowledgments: The work has been carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSRR-2020-0002).

For citation: Stepukhovich M. S., Abramova A. M., Bakal A. A., Goryacheva I. Yu. Novel degradable photocatalysts for wastewater treatment. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 148–158 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-148-158>, EDN: FJKTY

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

На сегодняшний день не уходят с повестки вопросы загрязнения органическими, неорганическими, биоактивными веществами и микроорганизмами важнейшего ресурса Земли – воды. Значительную роль в загрязнении водоемов играют органические красители, тяжело поддающиеся разложению. За последнее десятилетие было разработано несколько физико-химических и биологических методов для удаления загрязняющих веществ из сточных вод, но наибольший практический интерес представляют процессы фотокаталитического разложения поллюантов с использованием энергии солнца.

Одним из подходов к очистке сточных вод от органических загрязнителей является метод гомогенного фотокатализа [1]. Механизмы гомогенного фотокатализа крайне сложны. Многокомпонентность системы представляет собой существенный недостаток, так как молекулярные компоненты, выполняющие различные функции, не связаны между собой и конкурируют друг с другом. Процессы фотосенсибилизации, нашедшие широкое применение в фотодинамической терапии рака [2], также описываются в некоторых работах по методам обеззараживания воды, но практическое применение они нашли лишь при очистке балластных вод [3].

Наиболее полно современным требованиям к обеспечению безопасности экологических объектов соответствуют методы гетерогенного фотокатализа с использованием полупроводниковых материалов [4]. Активно применяются фотокатализаторы на основе диоксида титана, оксида висмута, оксидов ванадия и композитов на их основе [5–7]. Существенным недостатком существующих катализаторов является то, что они создают риск вторичного загрязнения водных объектов в результате деградации и требуют удаления отработавших катализаторов, загрязняющих веществ. Несмотря на стабильность оксидов в водном растворе и их низкую стоимость, они являются токсичными [4], поэтому актуальна разработка нетоксичных, стабильных и эффективных фотокатализаторов.

Хорошую альтернативу представляют наноматериалы на основе органических соединений, которые формируются при гидротермальной обработке органических веществ. Преимуществом является возможность синтеза из вторичного сырья и отходов. Углеродные наноструктуры (УНС), получаемые таким методом, поглощают солнечное излучение в широком диапазоне длин волн, обладают низкой токсичностью и могут быть удачным решением при вторичной очистке сточных вод до нормативных требований [8]. Было обнаружено, что УНС способны выполнять разнообразные роли в фотокатализе: они являются фотоэлектронными медиаторами и акцепторами, фотосенсибилизаторами, восстановителями [9,10].

Кроме того, УНС обладают и другими преимуществами, способными облегчить их применение в качестве фотокатализаторов или фотосенсибилизаторов. Во-первых, они хорошо диспергируют в воде, что позволяет повысить эффективность катализа за счет перевода всего процесса в водную фазу [11]. Также УНС нетоксичны, то есть они не будут являться вторичным загрязнителем воды или оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье человека [12].

Хотя некоторый прогресс в изучении фотокаталитических свойств УНС был достигнут [7], исследование возможности самостоятельного использования УНС без внедрения в композитные материалы все еще находится на стадии зарождения. Поэтому цель работы состояла в изучении фотокаталитических свойств углеродных наноструктур, полученных из различных полисахаридов, на примере модельного красителя тартразина, активно используемого в пищевой и текстильной промышленности.

Материалы и методы

Гидротермальный синтез УНС

УНС были синтезированы на основе полисахаридов: декстран сульфат натрия, пектин, крахмал («Sigma-Aldrich», США). Для этого готовили водные растворы полисахаридов с концентрацией 2 мг/мл, 4 мл раствора помещали в автоклав объемом 25 мл. Синтез проводили в течение



120 мин при 200 °С. После гидротермальной обработки, полученные УНС центрифугировали при 10000 об/мин в течение 5 мин для удаления крупных фрагментов.

Оценка цитотоксичности УНС

Клеточную линию L929 (мышинные фибробласты) культивировали в модифицированной Дульбеком среде Игла (ДМЕМ) («Gibco», США) с добавлением 10% фетальной бычьей сыворотки и 1% антибиотика (стрептомицина и пенициллина) при 37 °С в инкубаторе с 5% содержанием CO₂ в течение 24 ч в 96-луночных планшетах (в 1 лунке ~ 1×10⁴ клеток, 80 мкл). Далее в лунки к клеткам добавляли 10 мкл образца, в 4 параллельных лунках. Оставляли инкубировать на 24 ч, после чего к клеткам добавляли реагент Alamar Blue («Invitrogen», США) (10 мкл). Измеряли значения интенсивности флуоресценции после 4-часового инкубационного периода при λ_{em} = 590 nm, λ_{ex} = 560 nm.

Изучение фотокаталитической активности УНС

Фотокаталитическую деградацию водных растворов тартразина проводили по методике, описанной в [13]. Для этого растворы в кварцевых кюветах при постоянном перемешивании облучали источником искусственного света мощностью 250 Вт (УФ-лампа-ДРШ-100, Россия) в течение 2 ч. Начальные растворы тартразина готовили с концентрациями 0,025, 0,5 и 0,1 моль/л после чего доводили растворами УНС до конечного объема 3 мл. Рабочая концентрация красителя составила 8,3 × 10⁻³, 1,6 × 10⁻¹, 3,3 × 10⁻² моль/л. Оценку остаточной концентрации красителя после фотодеградации про-

водили фотометрическим методом в максимуме поглощения 426 nm, а также визуально по изменению цвета раствора в ходе фотокаталитической реакции.

Результаты и их обсуждение

В качестве углеродного сырья использовались различные полисахариды: декстран сульфат натрия (ДСН), пектин, крахмал. Выбор был основан на том, что такого рода материалы являются основными компонентами отходов сельского хозяйства. Полученные УНС были изучены методами люминесценции и УФ-видимой спектроскопии.

Характеризация оптических свойств и морфологии УНС

В спектрах поглощения для всех полученных УНС наблюдали выраженный максимум поглощения в районе 285 nm (рис. 1). Известно, что для растворов полисахаридов до гидротермальной обработки характерно поглощение в области 275 nm: смещение пика может свидетельствовать об изменении в структуре исходных полимеров [14]. Из спектров эмиссии, полученных при различных длинах волн возбуждения, видно, что максимальная интенсивность испускания (в области 440 nm) всех УНС достигается при длине волны возбуждения около 350 nm (см. рис. 1). Также заметно смещение максимума испускания при изменении длины волны возбуждения, что характерно для структур, полученных гидротермальной обработкой органических материалов, и объясняется наличием различных хромофорных центров [15].

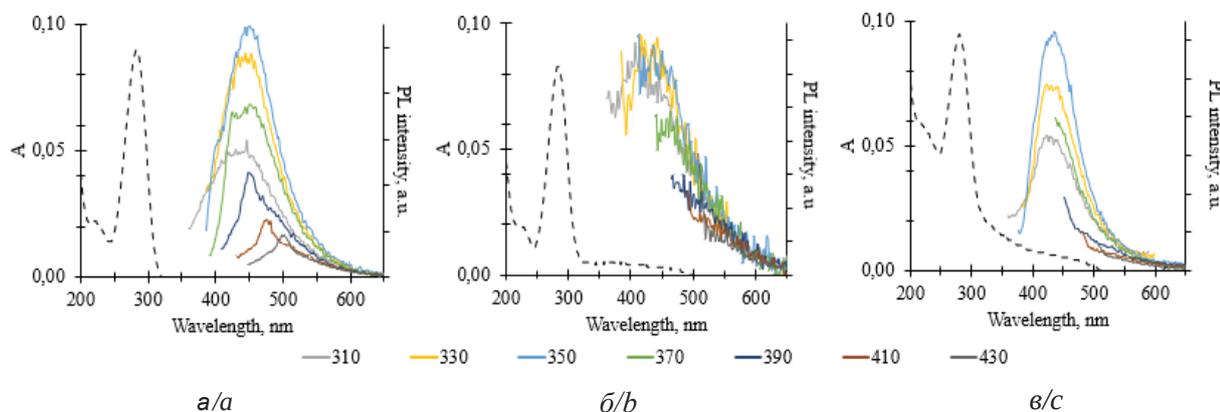


Рис. 1. Спектры поглощения (пунктирная линия) и флуоресценции при разных длинах волн возбуждения водных растворов УНС, полученных из декстран сульфата натрия (а), крахмала (б) и пектина (в) (цвет онлайн)

Fig. 1. Absorption spectra (dotted line) and fluorescence at different excitation wavelengths of aqueous solutions of CNS based of dextran sulfate (a), starch (b), and pectin (c) (color online)



Для получения характеристики функциональных групп применяли инфракрасную (ИК) спектроскопию. На рис. 2, а представлен ИК-спектр УНС, полученных из ДСН. В спектре наблюдаются характеристичные пики пропускания от внутренних колебаний сульфогрупп ($S=O$ и $O-S-O$) в районе $900-1284\text{ см}^{-1}$ и $580-824\text{ см}^{-1}$ от симметричных и асимметричных колебаний соответственно. Широкая полоса пропускания в области $400-700\text{ см}^{-1}$ обусловлена внеплоскостными деформационными колебаниями гидроксильных групп. Полосы в области 833 и 768 см^{-1} относятся к колебаниям связей $C-C-O$, $O-C-O$, $C-O-C$. Пик в области 1700 см^{-1} соответствует валентным колебаниям группы $\nu(C=O)$, которая является частью углеводных фрагментов после термического разрушения $\alpha-1,3$ и $\alpha-1,6$ гликозидных связей в молекуле ДСН. В области $1170-1055\text{ см}^{-1}$ имеются полосы средней интенсивности, соответствующие колебаниям углеродного скелета.

В ИК-спектре УНС из крахмала (см. рис. 2, б) наблюдаются широкие полосы валентных колебаний гидроксильных групп в области $3000-3700\text{ см}^{-1}$, а также ряд полос в низкочастотной области от 2000 до 500 см^{-1} . Небольшой пик в 2906 см^{-1} приписан к группе $C-H$. Частота валентных колебаний в области 1028 см^{-1} отно-

сится к колебаниям CH_2-O-CH_2 . Наблюдаемый в области 1400 см^{-1} пик относится к колебанию карбоксильной группы. Что касается пиков УНС из пектина (см. рис. 2, в), то в спектре присутствуют все колебания, соответствующие характеристическим полосам колебаний пектинов: $\sim 1750\text{ см}^{-1}$, что соответствует интервалу $1760-1700\text{ см}^{-1}$ и свидетельствует о наличии неэтерифицированных карбоксильных групп ($\nu C=O$), пик в области 1632 см^{-1} , соответствующий асимметричным валентным колебаниям группы $\nu_{as}(COO)$, а пик 1507 см^{-1} – симметричным колебаниям этой же группы. Пик пропускания вблизи 1368 см^{-1} приписывается деформационным колебаниям метильной группы, пики 1141 и 1043 см^{-1} отвечают валентным колебаниям связей $\nu(C-O-C)$ и $\nu(C-C)$ соответственно.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (см. рис. 2) показали, что в результате гидротермального синтеза образуются преимущественно сферические структуры разного размера, также наблюдается образование агломератов, что особенно заметно для УНС из ДСН. Предположительно, размер структур составляет $40-70\text{ нм}$, тем не менее, наблюдаются структуры и меньшего размера (нескольких нанометров).

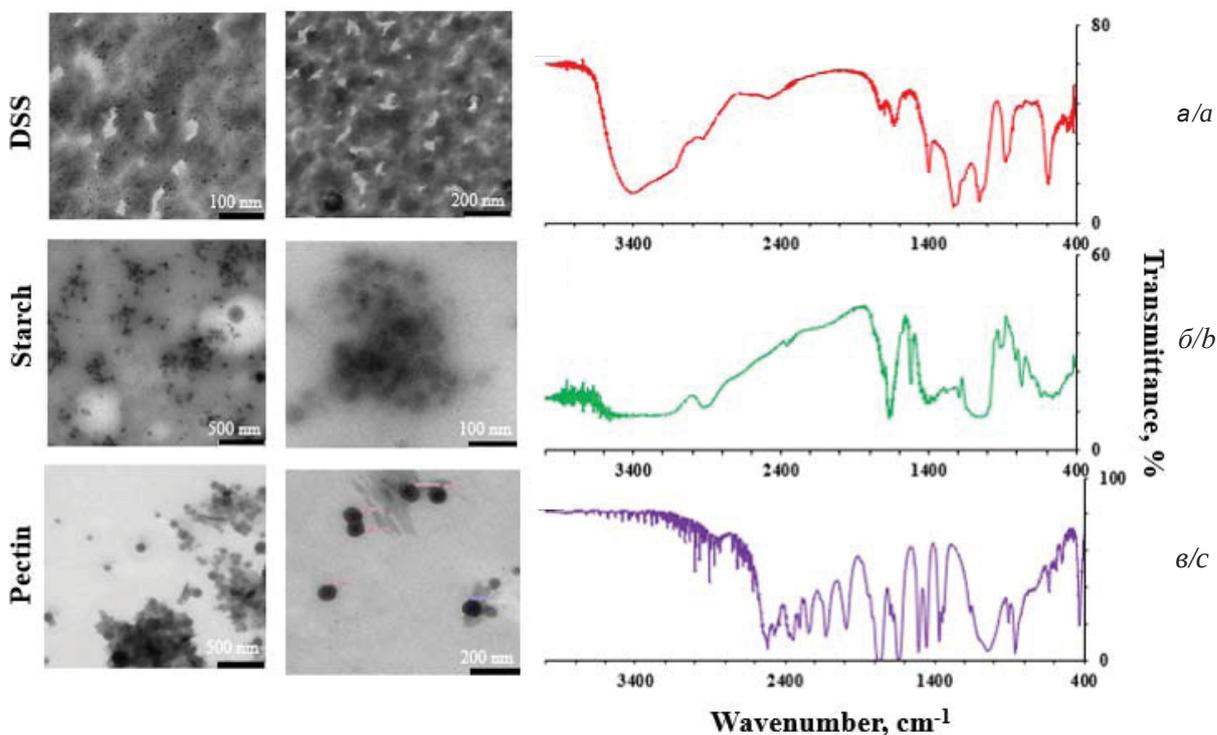


Рис. 2. ПЭМ изображения и ИК-спектры УНС, полученных из декстран сульфата натрия (а), крахмала (б) и пектина (в)
Fig. 2. TEM images and FTIR spectra of CNS based of sodium dextran sulfate (a), starch (b), and pectin (c)



Оценка цитотоксичности УНС

Для изучения возможного воздействия УНС на природные объекты была осуществлена оценка их цитотоксичности с помощью реагента Alamar Blue. Данный анализ основан на метаболическом восстановлении красителя резазурина, в ходе которого в присутствии окислительно-восстановительной среды метаболически активных клеток нефлуоресцирующая синяя форма красителя переходит в флуоресцентную – резорурфин. Поврежденные и нежизнеспособные клетки не могут поддерживать достаточную восстановительную активность, что приводит к пропорционально более низкому сигналу резорурфина.

На рис. 3 показаны результаты исследования жизнеспособности клеточной линии L929, при инкубации с УНС, полученных из ДСН, крахмала и пектина разной концентрации (1, 2, 5 и 10 мг/мл) в течение 24 ч. Инкубация клеток с УНС не оказывала значительного влияния на жизнеспособность клеток. Для УНС на основе ДСН и крахмала наблюдается незначительное увеличение жизнеспособности клеток при понижении концентрации образца. Данные результаты могут быть связаны с приростом числа клеток под действием полисахаридов, присутствующих в образцах УНС.

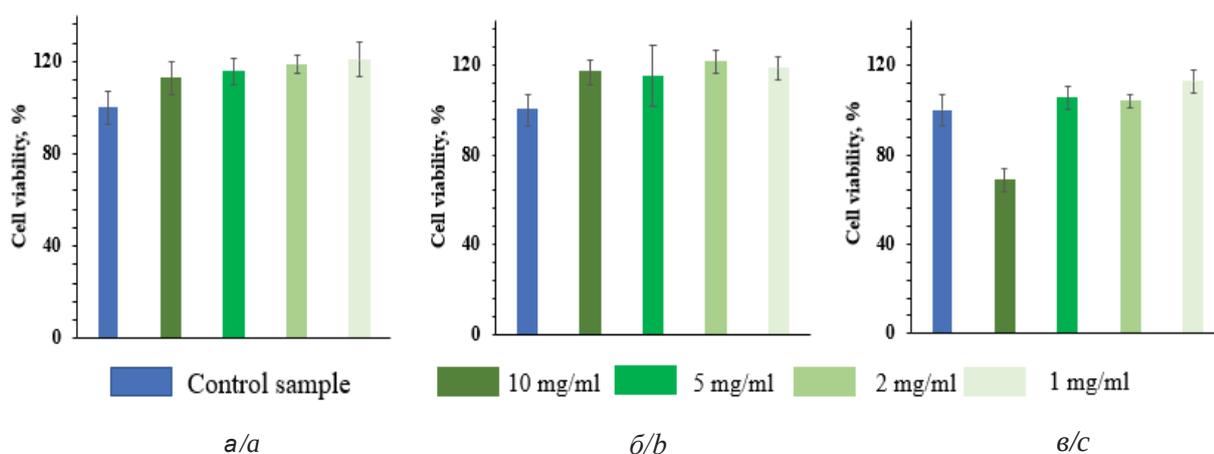


Рис. 3. Жизнеспособность клеточной линии L929, инкубированной с УНС, полученных из декстран сульфата натрия (а), крахмала (б) и пектина (в), различной концентрации (цвет онлайн)

Fig. 3. Viability of L929 cell line incubated with CNS based of dextran sulfate (a), starch (b), and pectin (c) (color online)

Таким образом, показатель жизнеспособности клеток, инкубированных с УНС, превышает 75%, что имеет решающее значение для возможности использования УНС в качестве фотокатализаторов в биологически активных средах.

УФ-облучение водных суспензий УНС, полученных из ДСН

Для установления возможности использования УНС, полученных из ДСН, в качестве соединений, обладающих фотокаталитической активностью, было изучено влияние УФ-облучения на оптические свойства УНС во времени (рис. 4). В качестве источника излучения выступала ртутная лампа (УФ-лампа-ДРШ-100, Россия) короткодугового разряда (яркость 850 Мкд/м²). Как видно из изменения спектров поглощения со временем облучения, УНС не являются устойчивыми к световому воздействию (см. рис. 4). Эта особенность имеет решающее значение для

применения на природных объектах, так как они не представляют собой вторичные загрязнители, что свойственно для классических фотокатализаторов. Тем самым устраняется необходимость в извлечении УНС из ввозных сред.

УФ-облучение водных растворов тартразина

С целью изучения фотокаталитической активности УНС в качестве модельного загрязнителя был выбран краситель тартразин, нашедший широкое применение в пищевой и текстильной промышленности (добавка E102). Была оценена фотостабильность тартразина во времени и изучено изменение его структуры под действием УФ-света с помощью ИК-спектроскопии. Основные инфракрасные пики необлученного тартразина (рис. 5, а) связаны с наличием различных функциональных групп и колебаний связей N=N, C=O, C=C, C-H, N-H и S=O. ИК-спектр тартразина

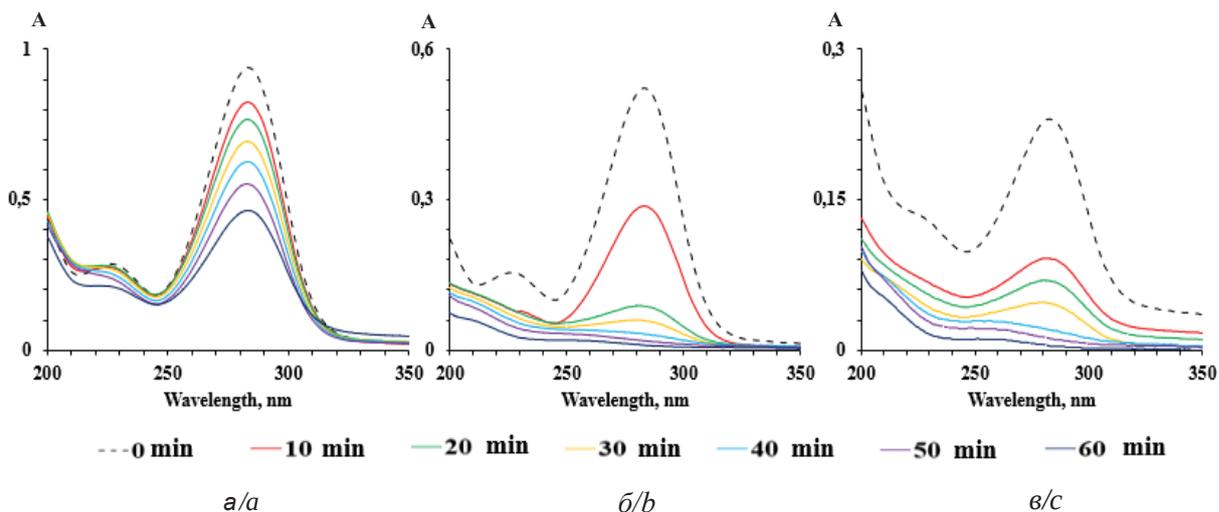


Рис. 4. Спектры поглощения УНС, полученных из декстран сульфата натрия с концентрациями, моль/л: а – 0,1; б – 0,05; в – 0,025 (цвет онлайн)

Fig. 4. Absorption spectra of CNS obtained from sodium dextran sulfate with concentrations, mol/l: a – 0,1; b – 0,05; c – 0,025 (color online)

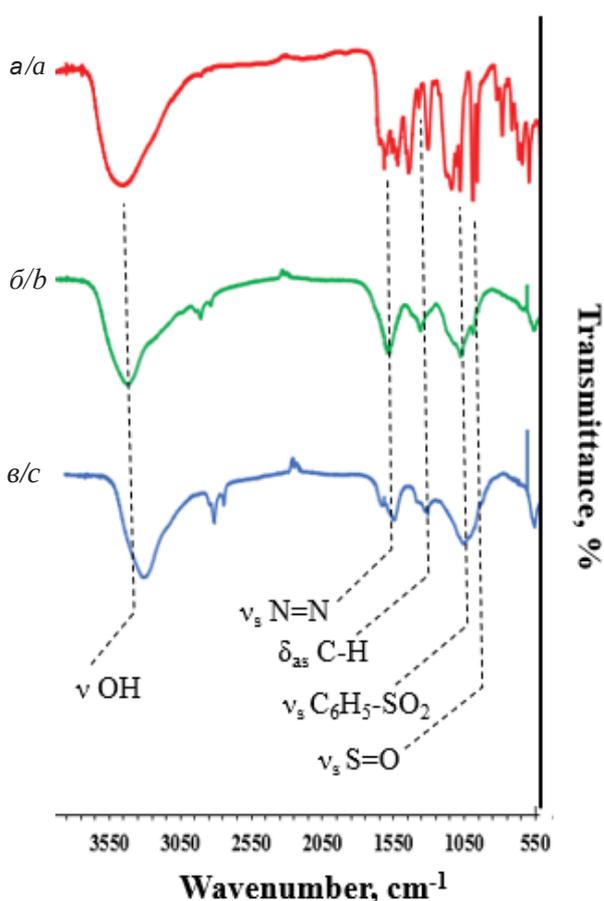


Рис. 5. ИК-спектр пропускания тартразина до (а), после 1 ч (б) и после 2 ч (в) УФ-облучения

Fig. 5. FTIR spectrum of before (a), after 1 h (b), and after 2 h (c) of UV-irradiation

показывает сильные, интенсивные полосы при 648, 697, 770, 840, 1007, 1036, 1127, 1182, 1410, 1497, 1558, 1635 cm^{-1} , а также широкую полосу поглощения при 3440 cm^{-1} ; они соответствуют различным полосам ароматических колец и функциональных групп, присутствующих в тартразине.

Для изучения влияния времени УФ-облучения на структуру тартразина водные растворы красителя с концентрацией 0,1 моль/л подвергались УФ-облучению в течение 1 и 2 ч. ИК-спектры красителя, облученного 1 и 2 ч, представлены на рис. 5, б, в. Отмечено резкое уменьшение количества пиков у образцов, подвергшихся облучению, что может свидетельствовать о том, что некоторые связи разрушились. Тем не менее, в спектрах образцов, полученных после облучения, по-прежнему присутствуют пики в области 1123 cm^{-1} , обусловленные наличием фрагмента $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2^-$. Что касается пика связи -S=O при 1037 cm^{-1} , то он отчетливо наблюдается у образца, подвергшегося облучению в течение 1 ч (см. рис. 5, б), но практически не заметен в структуре красителя, пробывшего под УФ-лампой 2 ч (см. рис. 5, в). Что касается пиков, отвечающих за $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N}$ -группировку и наблюдаемых в спектре исходного красителя в области 1482 и 769 cm^{-1} , то в спектрах образцов после световой обработки эти пики не прослеживаются. Тем не менее, пик, свидетельствующий о наличии -N=N- связи при 1635 cm^{-1} у образцов, присутствует.



Таким образом, было установлено, что тартразин под действием УФ-облучения изменяет свою структуру, происходит разрыв некоторых связей. При этом сохраняются фрагменты молекулы, которые требуют дальнейшей утилизации.

УФ-облучение водного раствора тартразина в присутствии УНС, полученных из различных полисахаридов

Было изучено влияние УНС, полученных из различных полисахаридов, на процесс деградации тартразина при УФ-облучении во времени. Для этого были использованы УНС на основе ДСН, крахмала и пектина и краситель в различных концентрациях (0,025 и

0,05 моль/л). Полученные зависимости имеют схожий характер. Экспериментальные данные, полученные в результате разложения тартразина, хорошо аппроксимируются прямой (рис. 6, пунктирная линия), в то время как присутствие в растворе УНС приводит к отклонению от линейности. После 60 мин УФ-облучения растворов тартразина с исходными концентрациями 0,025 и 0,05 моль/л количество разложившегося красителя было одинаково для всех типов УНС и составляло 97 и 95% соответственно (см. рис. 6). Таким образом, более доступные полисахариды, крахмал и пектин, ничуть не уступают более дорогостоящему аналогу ДСН.

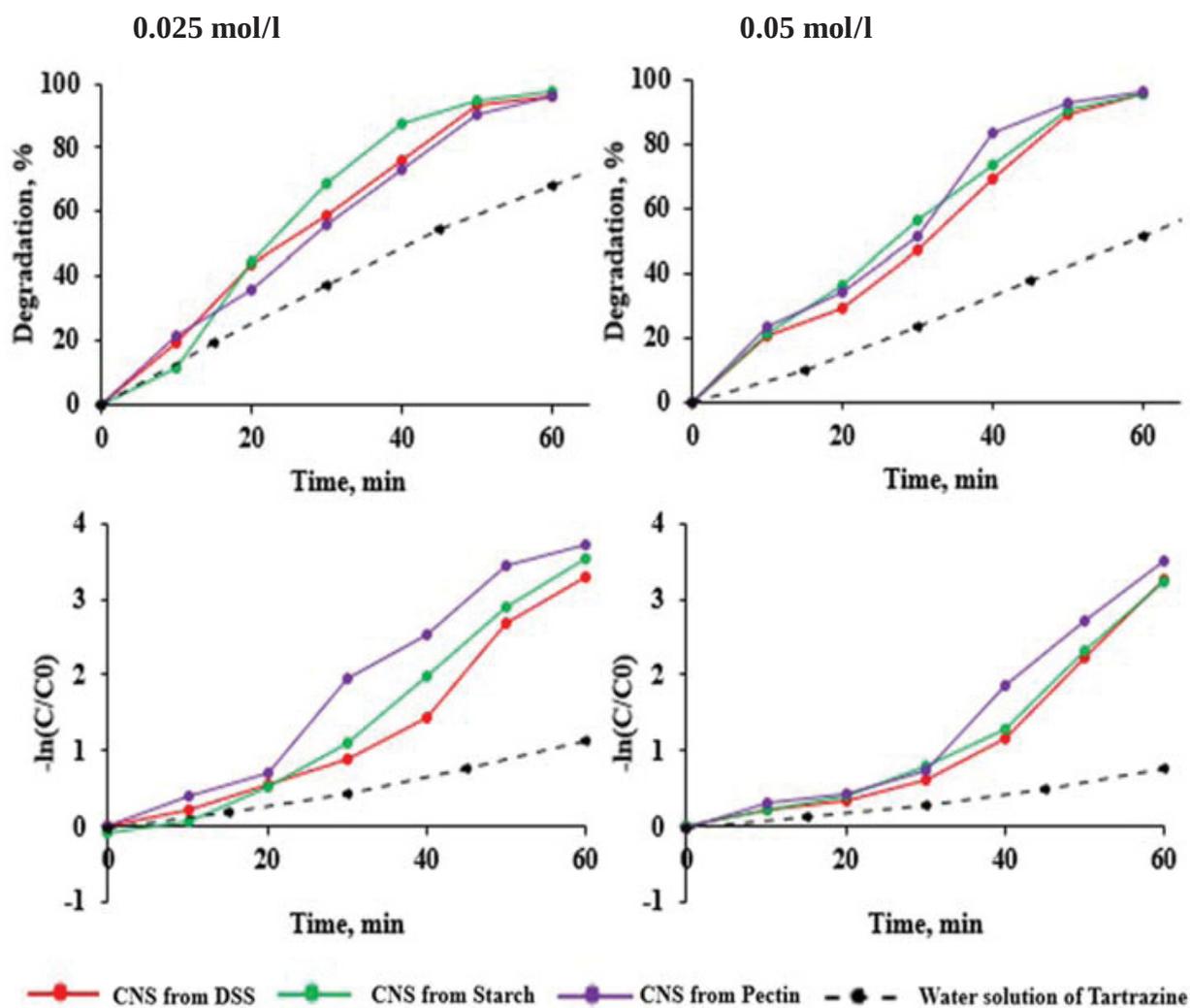


Рис. 6. Изменение концентрации тартразина под действием УФ-облучения без и в присутствии УНС, полученных из декстран сульфата натрия, крахмала и пектина, а также зависимость $-\ln(C/C_0)$ от времени при исходных концентрациях тартразина 0,025 и 0,05 моль/л (цвет онлайн)

Fig. 6. Change in the concentration of tartrazine under the action of UV irradiation without and in the presence of CNS obtained from sodium dextran sulfate, starch, and pectin, as well as the dependence of $-\ln(C/C_0)$ on time at initial concentrations of tartrazine 0.025 and 0.05 mol/l (color online)



Кинетика разложения красителя в водном растворе при его низкой концентрации может быть представлена в виде зависимости $-\ln(C/C_0)$ от времени УФ-облучения, представляющей уравнение кинетической реакции первого порядка [16, 17]. Аппроксимируя данные прямой, которая подразумевает псевдопервый

порядок кинетики разложения красителя, были получены константы скорости реакции. На рис. 7 показано сравнение констант скоростей реакций для чистого тартразина (с концентрациями исходных растворов 0,025 и 0,05 моль/л) без и в присутствии УНС, полученных из декстран сульфата натрия, крахмала и пектина.

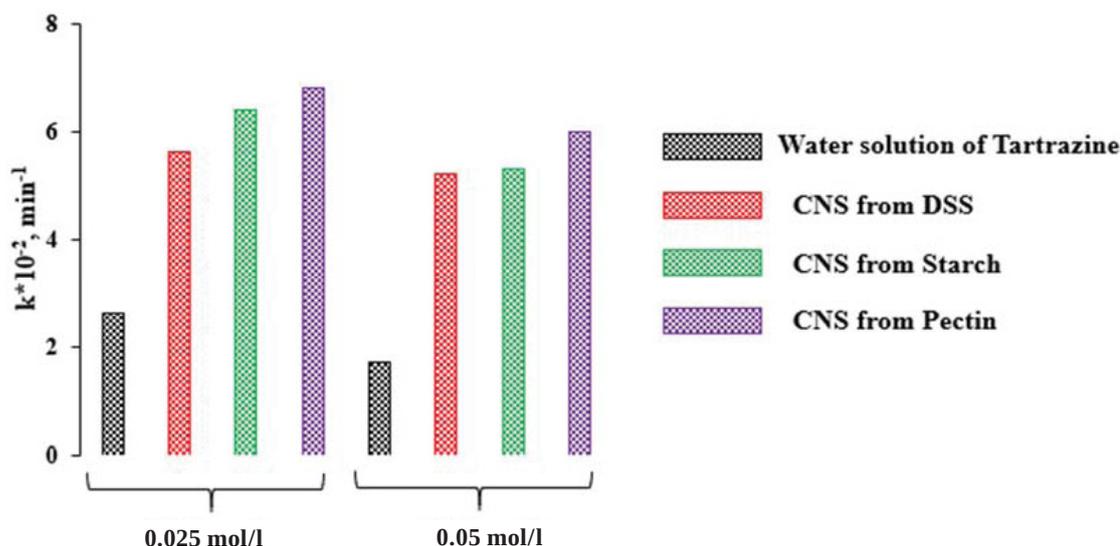


Рис. 7. Рассчитанные константы скорости реакции для различных концентраций тартразина (0,025 и 0,05 моль/л) без и в присутствии УНС, полученных из декстран сульфата натрия, крахмала и пектина (цвет онлайн)

Fig. 7. Reaction rate constants for rate constants for various concentrations of tartrazine (0.025 and 0.05 mol/l) without and in the presence of CNS obtained from sodium dextran sulfate, starch, and pectin (color online)

Значения, представленные на диаграмме (см. рис. 7), наглядно показывают, что присутствие УНС значительно увеличивает скорость реакции фотодеградаци тартразина.

Учитывая низкую фотостабильность УНС, данные структуры не могут расцениваться как фотокатализаторы в классическом понимании. Существует предположение, что при воздействии излучения УНС разрушаются с образованием каких-либо активных фрагментов, вступающих во взаимодействие с красителем подобно фотоинициаторам.

Для получения информации об изменении структуры красителя в присутствии УНС под действием УФ-излучения были получены ИК-спектры красителя и УНС, полученных из ДСН, подвергшихся облучению в течение 30 и 60 мин (рис. 8). В спектрах исследуемых образцов наблюдаются все основные полосы пропускания, связанные с различными колебаниями сульфогрупп ДСН. Что касается характеристических полос тартразина, связанных с колебаниями

азотсодержащих связей, то наблюдается лишь одна малоинтенсивная полоса при 1653 см⁻¹. Это свидетельствует о том, что под действием УНС происходит эффективное разложение красителя тартразина.

Заключение

Продемонстрирован простой, одностадийный, «зеленый» синтез УНС на основе полисахаридов (пектин, крахмал, ДСН), открывающих возможность использования вторичного сырья в качестве фотокатализаторов для очистки сточных вод. Осуществлено комплексное исследование УНС методами спектроскопии. Полученные УНС проявляют фотокаталитическую активность в реакциях деградации синтетического азокрасителя тартразина, широко используемого в промышленности. Определены оптимальные параметры реакции, при которых по истечении 60 мин достигается изменение концентрации тартразина под действием УФ-облучения порядка 97% для УНС на основе ДСН. Установлено,

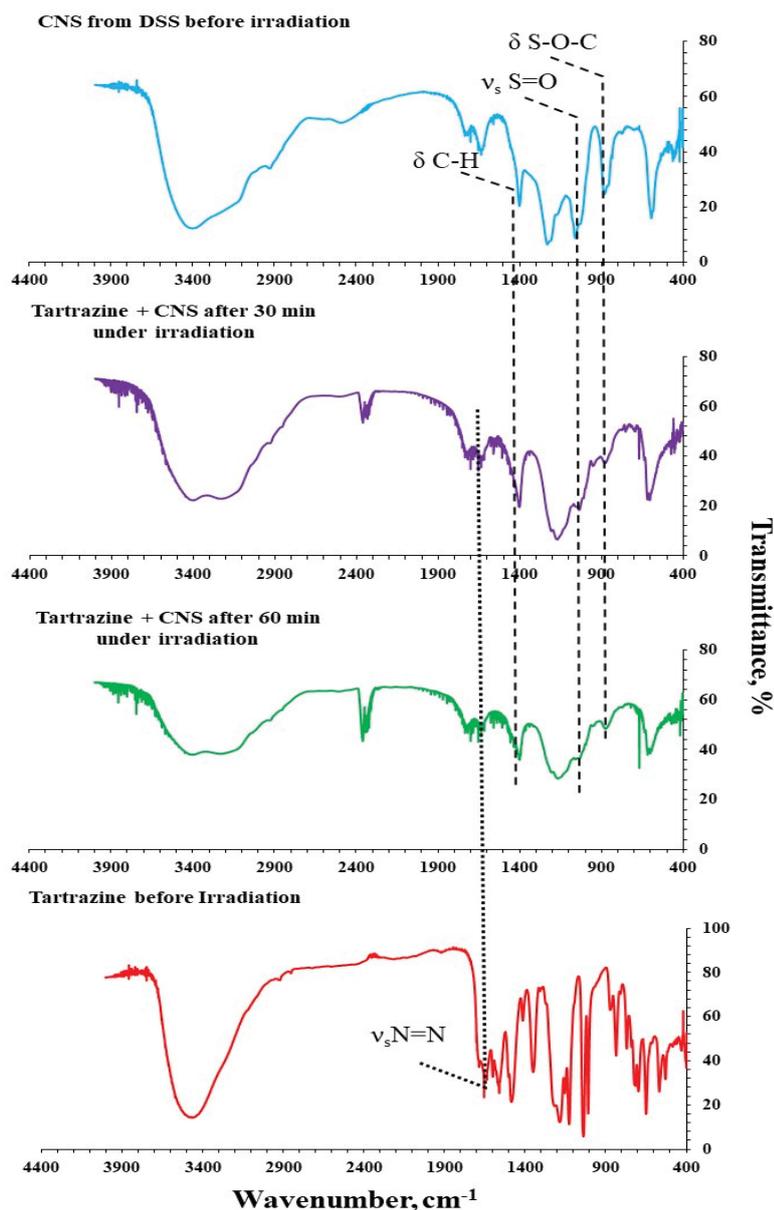


Рис. 8. ИК-спектры пропускания тартразина и УНС, полученных из декстран сульфата натрия, до и после УФ-облучения (цвет онлайн)

Fig. 8. FTIR transmission spectra of tartrazine and UNS obtained from dextran sodium sulfate before and after UV irradiation (color online)

что УНС обладают слабой фотостабильностью и способны «самоуничтожаться» из зоны реакции, избавляя от необходимости их извлечения для предотвращения вторичного загрязнения. Эти результаты указывают на возможность потенциального использования УНС в качестве фотокатализаторов.

Список литературы

1. Hennig H. Homogeneous photo catalysis by transition metal complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. 1999. Vol. 182, № 1. P. 101–123.
2. Gonçalves A. A., Gagnon G. A. Recent technologies for ballast water treatment // *Ozone: Science & Engineering*. 2012. Vol. 34, № 3. P. 174–195.
3. Lathasree S., Rao A. N., SivaSankar B., Sadasivam V., Rengaraj K. Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004. Vol. 223, № 1-2. P. 101–105.
4. Ola O., Maroto-Valer M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2015. Vol. 24. P. 16–42.



5. Zhao H., Tian F., Wang R., Chen R. A review on bismuth-related nanomaterials for photocatalysis // *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*. 2014. Vol. 3, № 1. P. 3–27.
6. Gonçalves J. M., da Silva M. I., Angnes L., Araki K. Vanadium-containing electro and photocatalysts for the oxygen evolution reaction: A review // *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. Vol. 8, № 5. P. 2171–2206.
7. Yang P., Zhao J., Zhang L., Li L., Zhu Z. Intramolecular hydrogen bonds quench photoluminescence and enhance photocatalytic activity of carbon nanodots // *Chemistry-A European Journal*. 2015. № 21 (23). P. 8561–8568
8. Wang R., Lu K. Q., Tang Z. R., Xu Y. J. Recent progress in carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications in photocatalysis // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. Vol. 5, № 8. P. 3717–3734.
9. Zhang H., Ming H., Lian S., Huang H., Li H., Zhang L., Lee S. T. Fe₂O₃/carbon quantum dots complex photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity under visible light // *Dalton Transactions*. 2011. Vol. 40, № 41. P. 10822–10825.
10. Wang W., Serp P., Kalck P., Faria J. L. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. Vol. 235. № 1-2. P. 194–199.
11. Zhou Y., Zahran E. M., Quiroga B. A., Perez J., Mintz K. J., Peng Z., Leblanc R. M. Size-dependent photocatalytic activity of carbon dots with surface-state determined photoluminescence // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. Vol. 248. P. 157–166.
12. Ma Z., Ming H., Huang H., Liu Y., Kang Z. One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability // *New Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 36, № 4. P. 861–864.
13. Aoudjit L., Martins P. M., Madjene F., Petrovykh D. Y., Lanceros-Mendez S. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 344. P. 408–416.
14. Hill S., Galan M. C. Fluorescent carbon dots from mono- and polysaccharides: synthesis, properties and applications // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2017. Vol. 13, № 1. P. 675–693.
15. Xiong Y., Schneider J., Ushakova E. V., Rogach A. L. Influence of molecular fluorophores on the research field of chemically synthesized carbon dots // *Nano Today*. 2018. Vol. 23. P. 124–139.
16. Behnajady M. A., Modirshahla N., Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. Vol. 133, № 1–3. P. 226–232.
17. Demina P. A., Voronin D. V., Lengert E. V., Abramova A. M., Atkin V. S., Nabatov B. V., Bukreeva T. V. Freezing-induced loading of TiO₂ into porous vaterite microparticles: Preparation of CaCO₃/TiO₂ composites as templates to assemble UV-responsive microcapsules for wastewater treatment // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5, № 8. P. 4115–4124.

References

1. Hennig H. Homogeneous photo catalysis by transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, vol. 182, no. 1, pp. 101–123.
2. Gonçalves A. A., Gagnon G. A. Recent technologies for ballast water treatment. *Ozone: Science & Engineering*, 2012, vol. 34, no. 3, pp. 174–195.
3. Lathasree S., Rao A. N., SivaSankar B., Sadasivam V., Rengaraj K. Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, vol. 223, no. 1-2, pp. 101–105.
4. Ola O., Maroto-Valer M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, vol. 24, pp. 16–42.
5. Zhao H., Tian F., Wang R., Chen R. A review on bismuth-related nanomaterials for photocatalysis. *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, 2014, vol. 3, no. 1, pp. 3–27.
6. Gonçalves J. M., da Silva M. I., Angnes L., Araki K. Vanadium-containing electro and photocatalysts for the oxygen evolution reaction: A review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, vol. 8, no. 5, pp. 2171–2206.
7. Yang P., Zhao J., Zhang L., Li L., Zhu Z. Intramolecular hydrogen bonds quench photoluminescence and enhance photocatalytic activity of carbon nanodots. *Chemistry-A European Journal*, 2015, no. 21 (23), pp. 8561–8568
8. Wang R., Lu K. Q., Tang Z. R., Xu Y. J. Recent progress in carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications in photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, vol. 5, no. 8, pp. 3717–3734.
9. Zhang H., Ming H., Lian S., Huang H., Li H., Zhang L., Lee S. T. Fe₂O₃/carbon quantum dots complex photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity under visible light. *Dalton Transactions*, 2011, vol. 40, no. 41, pp. 10822–10825.
10. Wang W., Serp P., Kalck P., Faria J. L. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, vol. 235, no. 1-2, pp. 194–199.
11. Zhou Y., Zahran E. M., Quiroga B. A., Perez J., Mintz K. J., Peng Z., Leblanc R. M. Size-dependent photocatalytic activity of carbon dots with surface-state determined photoluminescence. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, vol. 248, pp. 157–166.
12. Ma Z., Ming H., Huang H., Liu Y., Kang Z. One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability. *New Journal of Chemistry*, 2012, vol. 36, no. 4, pp. 861–864.



13. Aoudjit L., Martins P. M., Madjene F., Petrovykh D. Y., Lanceros-Mendez S. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, vol. 344, pp. 408–416.
14. Hill S., Galan M. C. Fluorescent carbon dots from mono- and polysaccharides: synthesis, properties and applications. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2017, vol. 13, no. 1, pp. 675–693.
15. Xiong Y., Schneider J., Ushakova E. V., Rogach A. L. Influence of molecular fluorophores on the research field of chemically synthesized carbon dots. *Nano Today*, 2018, vol. 23, pp. 124–139.
16. Behnajady M. A., Modirshahla N., Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 133, no. 1–3, pp. 226–232.
17. Demina P. A., Voronin D. V., Lengert E. V., Abramova A. M., Atkin V. S., Nabatov B. V., Bukreeva T. V. Freezing-induced loading of TiO₂ into porous vaterite microparticles: Preparation of CaCO₃/TiO₂ composites as templates to assemble UV-responsive microcapsules for wastewater treatment. *ACS Omega*, 2020, vol. 5, no. 8, pp. 4115–4124.

Поступила в редакцию 09.01.23; одобрена после рецензирования 16.01.23; принята к публикации 18.01.23
The article was submitted 09.01.23; approved after reviewing 16.01.23; accepted for publication 18.01.23