

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»

На правах рукописи

Барилюк Данил Валерьевич

Разработка гибридных наноматериалов на основе h-BN и TiO_2 ,
декорированных наночастицами ZnO , для обеззараживания и очистки воды
от антибиотиков

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д. ф. -м. н. Штанский Дмитрий Владимирович

Москва – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
РАЗДЕЛ 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1 Общие сведения о проблеме загрязнения воды антибиотиками	14
1.2 Активированный уголь в очистке воды	16
1.3 Гексагональный нитрид бора в очистке воды	18
1.4 Диоксид титана в очистке воды	22
1.5 Наночастицы оксида цинка для обеззараживания воды	29
1.6 Выводы по разделу	32
РАЗДЕЛ 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1 Исходные материалы	34
2.4 Методика получения гидрозолей TiO_2	36
2.5 Методика получения эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO_2	37
2.6 Методика получения пористых сорбентов из TiO_2	37
2.7 Методика получения нанокompозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO_2	38
2.8 Оптическая микроскопия	38
2.9 Растровая электронная микроскопия	39
2.10 Просвечивающая электронная микроскопия	39
2.11 Рентгенофазовый анализ	39
2.12 Изучение химического состояния поверхности	39
2.13 Определение величина pH	40
2.14 Термогравиметрический анализ	40
2.15 Определение удельной поверхности и размера пор	40
2.16 Измерение реологических свойств	42
2.17 Спектрофотометрический анализ	42
2.18 Расчет ζ -потенциала	42
2.19 Методика изучения агрегативной устойчивости гидрозолей	42
2.20 Методика оценки адсорбционных свойств	43
2.21 Методика оценки антибактериальных свойств	44
2.22 Методика оценки фотокаталитических свойств	44

2.23 Методика оценки цитотоксичности	45
2.24 Теоретическое моделирование взаимодействия поверхности h-BN с антибиотиками	46
РАЗДЕЛ 3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОДЛОЖКИ ИЗ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА	47
3.1 Влияние шарового размола на микроструктуру микрочастиц h-BN	47
3.2 Адсорбционные свойства микро- и наночастиц h-BN в отношении тетрациклина и линезолида	52
3.3 Механизм взаимодействия микро- и наночастиц h-BN с тетрациклином и линезолидом	57
3.4 Выводы по разделу	59
РАЗДЕЛ 4. ПОЛУЧЕНИЕ ПОДЛОЖКИ ИЗ ДИОКСИДА ТИТАНА	60
4.1 Синтез наночастиц диоксида титана	60
4.2 Получение эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO ₂	62
4.3 Влияние pH размер капель эмульсий Пикеринга	65
4.4 Влияние изменения pH и добавления электролита на агрегативную устойчивость гидрозолей TiO ₂	66
4.5 Стабильность эмульсий Пикеринга	69
4.6 Реологические свойства эмульсий Пикеринга	71
4.7 Влияние объемного отношения масла к воде на размер капель эмульсий Пикеринга	72
4.8 Влияние размера капель исходных эмульсий Пикеринга на размер пор сорбента TiO ₂	73
4.9 Влияние температуры спекания на микроструктуру пористых сорбентов TiO ₂	75
4.10 Выводы по разделу	77
РАЗДЕЛ 5. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ZnO/h-BN и ZnO/TiO ₂	79
5.1 Синтез и иммобилизация наночастиц ZnO на поверхности h-BN и TiO ₂	79
5.2 Адсорбционные свойства нанокompозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO ₂	83
5.3 Фотокаталитические свойства нанокompозита ZnO/TiO ₂	86
5.4 Антибактериальные свойства нанокompозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO ₂	88
5.5 Изучение цитотоксичности нанокompозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO ₂	89
5.6 Выводы по разделу	92

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	95
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	97
ПРИЛОЖЕНИЕ А	108
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	109
ПРИЛОЖЕНИЕ В	111
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	112

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертации применяют следующие сокращения и обозначения:

АУ – активированный уголь;

ПАУ – порошковый активированный уголь;

ГАУ – гранулированный активированный уголь;

ВЭ – высококонцентрированная эмульсия;

ВЭП – высококонцентрированная эмульсия Пикеринга;

ПВЭ – полимеризованная высококонцентрированная эмульсия;

ПВЭП – полимеризованная высококонцентрированная эмульсия Пикеринга;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РПЭМ – растровая просвечивающая микроскопия;

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ИК – инфракрасная спектроскопия;

УФ – ультрафиолетовое излучение;

КРС – спектроскопия комбинационного рассеяния;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

ТГ – термогравиметрический анализ;

БЭТ – метод Брунауэра, Эммета и Теллера;

БДХ – метод Баррета-Джойнера-Халенда;

КОЕ – колониеобразующая единица.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Рост населения планеты, а также увеличение объемов производства фармацевтической промышленности в последние годы вызывают обеспокоенность по поводу растущего загрязнения воды. Среди широкого спектра загрязняющих веществ особое внимание уделяется антибиотикам. Некоторые антибиотики не поддаются биологическому разложению, и их остатки могут сохраняться в сточных водах в течение длительного времени [1]. Это несет значительный риск как для здоровья человека, так и для окружающей среды. Помимо этого, сточные воды являются средой обитания патогенных бактерий, которые обладают способностью адаптироваться к различным условиям окружающей среды, и в том числе приобретать устойчивость к антибиотикам, что дополнительно усложняет проблему [2]. Таким образом, очистка воды становится жизненно важной задачей на стыке таких областей, как здравоохранение, охрана окружающей среды и материаловедение.

Существующие процессы очистки воды могут быть значительно улучшены путем внедрения наноматериалов. Исследования показывают, что наночастицы обладают огромным потенциалом в очистке воды с точки зрения адсорбции и дезинфекции. Однако у использования наночастиц есть недостатки. Во-первых, наночастицы склонны к агрегации, что приводит к значительной потере активности. Во-вторых, сбор использованных наночастиц для повторного применения является проблематичным и часто не позволяет вернуть их в полном объеме, что невыгодно с финансовой точки зрения и потенциально опасно для водных организмов [3].

Одной из наиболее успешных и перспективных стратегий, позволяющих упростить процесс повторного использования наночастиц и сохранить их активность является разработка гибридных наноматериалов или нанокомпозитов. Обычно нанокомпозит состоит из двух материалов –

подложки и равномерно распределенных по ней частиц активной фазы, размеры которых не превышают 100 нм. Перспективным направлением исследований является разработка функциональных подложек, которые не просто иммобилизуют активные наночастицы, но и сами участвуют в процессе очистки воды [4].

В данной работе были разработаны новые нанокompозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ для обеззараживания и очистки воды от антибиотиков. В качестве подложек изучены микро- и наночастицы h-BN, обладающие высоким сродством к антибиотикам. Определено влияние дефектов и величины удельной поверхности на адсорбционные характеристики h-BN. Разработан метод получения пористых сорбентов TiO₂ с использованием в качестве шаблонов высоконцентрированных эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO₂. Определен механизм стабилизации эмульсий и факторы, влияющие на стабильность и размер капель. Наночастицы ZnO были нанесены на подложки h-BN и TiO₂ для придания им дополнительных антибактериальных свойств. Полученные результаты демонстрируют, что разработанные нанокompозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ обладают высокими адсорбционными свойствами в отношении двух типов антибиотиков: тетрациклина и линезолида. Тетрациклин был выбран так как он является наиболее часто используемым антибиотиком согласно глобальной тенденции использования противомикробных препаратов в сельском хозяйстве в 2020–2030 гг. [5]. Линезолид является сильным антибиотиком, который используется для лечения тяжелых инфекционных заболеваний и, несмотря на его узкую направленность, обнаруживается в сточных водах в больших концентрациях, а его употребление может вызывать лактацидоз, гипогликемию и острый панкреатит [6]. Нанокompозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ также обладают выраженным антибактериальным эффектом против распространенных патогенных бактерий: *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Кроме этого, нанокompозит ZnO/TiO₂ обладает

высокой фотокаталитической активностью и способен очищать воду от антибиотиков под воздействием ультрафиолетового излучения.

Актуальность диссертационной работы подтверждается выполнением её в соответствии с планами университета по следующим проектам:

1. Проект Российского научного фонда РНФ № 20–19–00120–П по теме «Разработка новых бактерицидных поверхностей на основе изучения основных механизмов подавления возбудителей бактериальной и грибковой инфекции»;

2. Программа стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Целью работы являлась разработка новых нанокомпозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ путем иммобилизации наночастиц ZnO на поверхности частиц h-BN и пористого сорбента TiO₂, полученного с использованием эмульсий Пикеринга, для очистки воды от антибиотиков и патогенных бактерий за счет физической адсорбции, фотокатализа и воздействия бактерицидных ионов. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Сравнение адсорбционных свойств микро- и наноразмерного h-BN в отношении тетрациклина и линезолида и анализ влияния удельной поверхности и дефектности структуры;
- Разработка технологии получения пористого сорбента TiO₂ с использованием эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO₂ в качестве шаблонов;
- Изучение влияния полярности масляной фазы, pH, объемного отношения масла к воде и концентрации наночастиц TiO₂ на стабильность и размер капель эмульсий Пикеринга;
- Оптимизация режимов сушки и спекания эмульсий Пикеринга и изучение их влияния на фазовый состав и микроструктуру пористого сорбента из TiO₂;
- Синтез наночастиц ZnO методом осаждения, их иммобилизация

на поверхности сорбентов h-BN и TiO₂ и анализ микроструктуры полученных нанокомпозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ методами ПЭМ и РЭМ;

- Изучение адсорбционных свойств полученных нанокомпозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ в отношении тетрациклина и линезолида;
- Изучение фотокаталитической активности нанокомпозита ZnO/TiO₂;
- Изучение антибактериальных свойств нанокомпозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ в отношении штаммов патогенных бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*;
- Изучение цитотоксичности нанокомпозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ в отношении фибробластов человека линии BJ-5ta.

Научная новизна

1. Установлено, что адсорбционная емкость частиц h-BN по отношению к тетрациклину в два раза выше, чем по отношению к линезолиду, что объясняется π - π взаимодействием между тетрациклином и поверхностью h-BN, находящейся в sp^2 -гибридизации.

2. Показано, что в эмульсиях Пикеринга, стабилизированных гидрофильными наночастицами TiO₂, механизм стабилизации основан на образовании водородных связей между поверхностными гидроксильными группами TiO₂ и карбонильными группами молекул триглицеридов. Стабилизация эмульсий невозможна, если в качестве масла используется вещество, не содержащее полярные группы.

3. Построена зависимость размера капель эмульсий Пикеринга от pH исходных гидрозолей TiO₂, заключающаяся в увеличении размера капель эмульсии при увеличении pH гидрозоля от 3 до 6, что связано с падением абсолютной величины поверхностного потенциала наночастиц TiO₂, приводящему к потере агрегативной устойчивости наночастиц TiO₂ и росту агрегатов. Увеличение pH до 7 сопровождается уменьшением размера капель эмульсии Пикеринга, что связано с частичным редиспергированием

наночастиц TiO_2 после перезарядки их поверхности.

4. Установлено, что наноккомпозит ZnO/TiO_2 со 100 % эффективностью фотокаталитически разлагает тетрациклин в водном растворе за 90 минут в течение 4 последовательных циклов под воздействием ультрафиолетового света с длиной волны 365 нм, что объясняется иерархической структурой сорбента TiO_2 , в которой мезопоры играют роль активных центров адсорбции для молекул тетрациклина, а макропоры увеличивают площадь воздействия ультрафиолетового излучения.

Практическая значимость

1. Разработан метод стабилизации эмульсий масло-в-воде с помощью гидрофильных наночастиц TiO_2 . Зарегистрированный метод внедрен в компании ООО «РОС-Химия».

2. Разработан способ получения пористых сорбентов TiO_2 путем сушки и спекания высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO_2 , зарегистрированный в качестве технологической инструкции ТИ 68–11301236–2024.

3. Разработаны наноккомпозиты $\text{ZnO}/\text{h-BN}$, обладающие высокой адсорбционной емкостью в отношении тетрациклина (392.6 мг/г) и линезолида (190 мг/г). На способ получения наноккомпозита $\text{ZnO}/\text{h-BN}$ в Депозитарии НИТУ МИСИС зарегистрирован секрет производства (ноу-хау), свидетельство №16–457–2022 ОИС от 05 декабря 2022 года.

4. Получены сорбенты $\text{ZnO}/\text{h-BN}$ и ZnO/TiO_2 , которые обладают высокой антибактериальной активностью и могут использоваться для обеззараживания воды, что подтверждается актами биологических испытаний, проведенных в ФБУН «Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии».

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы

подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статистических методов обработки результатов, а также сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: IX Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022» (Россия, Екатеринбург, 16 – 20 мая 2022 г); XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Россия, Москва, 10 – 21 апреля 2023 г); XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Россия, Сочи, 7 – 12 октября 2024 г); XI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2024» (Россия, Екатеринбург, 20 – 25 мая 2024 г).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния полярности масляной фазы, pH среды и объемного отношения воды и масла на стабильность и размер капель эмульсий Пикеринга, стабилизированных гидрофильными наночастицами TiO_2 .

2. Новый способ получения пористых сорбентов TiO_2 со сквозной иерархической пористостью и контролируемым размером пор с использованием высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, полученных путем центрифугирования.

3. Установленные особенности микроструктуры нового пористого нанокompозита ZnO/TiO_2 , определяющие его высокую адсорбционную емкость в отношении тетрациклина и линезолида, высокую фотокаталитическую и антибактериальную активность, а также

биосовместимость.

Публикации

По материалам диссертации имеется 8 публикаций, в том числе 3 статьи в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus и Web of Science, 4 тезиса докладов в сборниках трудов международных конференций и 1 «Ноу-хау».

Личный вклад

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, получении наночастиц h-BN, TiO₂ и ZnO, получении эмульсий Пикеринга, получении пористых сорбентов TiO₂, получении нанокомпозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂, обработке результатов исследований. Постановка задач, обсуждение научных результатов, выводов и положений, изложенных в работе, проводились совместно с научным руководителем Штанским Д. В.

Благодарности

Автор выражает благодарность следующим людям за существенный вклад в работу:

- Коллективу НИЦ «Неорганические наноматериалы» Университета МИСИС за консультации и помощь на протяжении всего времени работы;
- Коллективу НИЛ «Цифровое материаловедение» Университета МИСИС за помощь в изучении механизма взаимодействия поверхности h-BN с антибиотиками методом теории функционала плотности;
- Слукину Павлу Владимировичу, к.б.н., с.н.с лаборатории антимикробных препаратов отдела молекулярной микробиологии ФБУН ГНЦ ПМБ за помощь в изучении антибактериальных свойств нанокомпозитов;
- Кудан Елизавете Валерьевне, к.х.н., д.б.н., заведующей НОЛ «Тканевая инженерия и регенеративная медицина» Университета МИСИС за

помощь в изучении цитотоксичности нанокомпозитов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из 5 разделов, общих выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Диссертация имеет объем 113 страниц, включая 47 рисунков, 4 таблицы, 6 формул, 4 приложения и список использованных источников из 105 наименований.

РАЗДЕЛ 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общие сведения о проблеме загрязнения воды антибиотиками

Широкое применение антибиотиков в медицине, сельском хозяйстве и животноводстве привело к их устойчивому присутствию в водных экосистемах. На рисунке 1 представлена карта уровней воздействия антибиотиков на окружающую среду в реках мира [1]. Согласно представленным данным, для 6 млн км рек (25 % от всей длины рек) совокупный риск влияния антибиотиков на окружающую среду считается высоким и для 2.2 млн км рек очень высоким. Остатки тетрациклинов, сульфонамидов и фторхинолонов регулярно обнаруживаются в поверхностных и сточных водах, донных отложениях и даже в тканях водных организмов, а их концентрации часто достигают десятков микрограммов на литр – уровней, при которых они уже оказывают влияние на бактерии и запускают механизмы выработки устойчивости [7].

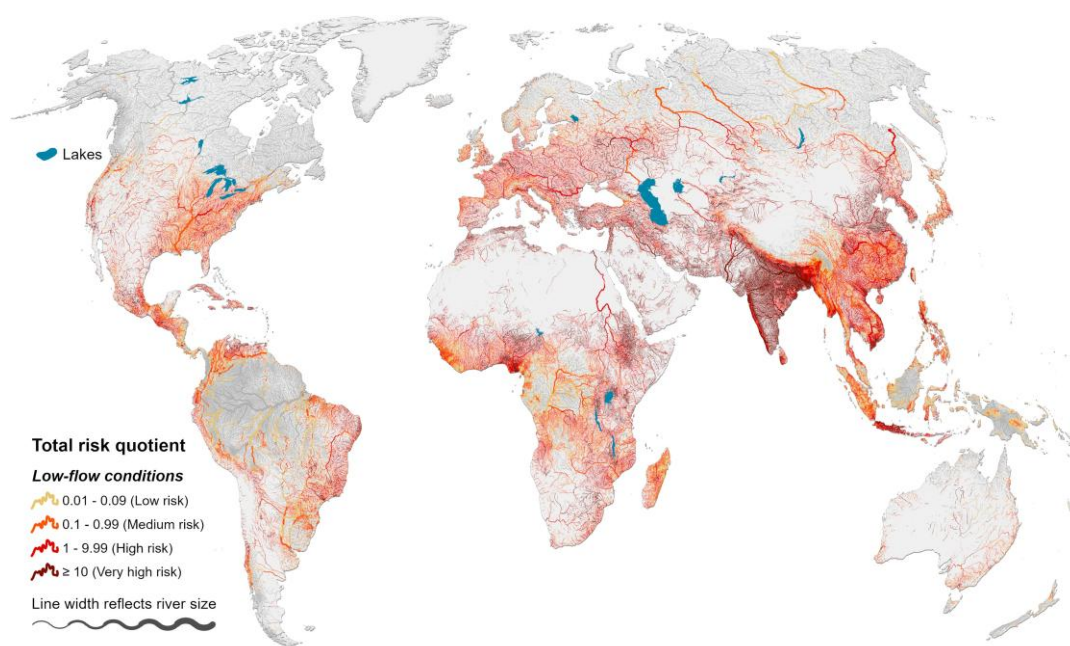


Рисунок 1 – Уровни воздействия антибиотиков на окружающую среду в реках мира [1]

Особенно выделяются тетрациклины: их высокая стабильность и способность накапливаться в цепях питания делают эти соединения одним из ключевых факторов, способствующих формированию популяций бактерий устойчивых к антибиотикам [8]. Кроме этого, опасения вызывают антибиотики, пролонгированное употребление которых человеком даже в малых количествах может привести к опасным побочным эффектам. Так, линезолид является сильным антибиотиком, который используется для лечения тяжелых инфекционных заболеваний и, несмотря на его узкую направленность, обнаруживается в сточных водах в достаточно высоких концентрациях, а его употребление может вызывать лактацидоз, гипогликемию и острый панкреатит [6,9,10].

Наравне с этим всё чаще фиксируется присутствие в водоёмах патогенных, таких как *Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa*. Эти бактерии не только способны вызывать инфекции, но и активно участвуют в передаче устойчивости к антибиотикам. Сточные воды рассматриваются как один из главных резервуаров устойчивых к антибиотикам микроорганизмов, поскольку традиционные технологии очистки не всегда обеспечивают их полное удаление [11]. Исследования показывают, что даже после прохождения всех стадий обработки в водоочистных системах могут сохраняться живые бактерии, несущие гены множественной лекарственной устойчивости [12].

В реках и озёрах, подверженных загрязнению сточными водами, наблюдаются не только устойчивые к антибиотикам штаммы бактерий, но и хроническое токсическое воздействие на водные организмы, включая фитопланктон и зоопланктон [13].

Таким образом, присутствие антибиотиков и патогенных бактерий в водной среде несет две угрозы: химическую — за счёт токсичности и устойчивости антибиотиков, и биологическую — из-за распространения устойчивых к антибиотикам бактерий.

На данный момент проблему загрязнения воды антибиотиками и бактериями решают дополнительными этапами очистки. Наиболее распространённым и бюджетным вариантом такой очистки является адсорбция антибиотиков на активированном угле.

1.2 Активированный уголь в очистке воды

На сегодняшний день бесспорным лидером в очистке воды методом адсорбции является активированный уголь. Капитализация рынка активированного угля составляет порядка 5.5 млрд долларов и согласно прогнозам достигнет 10 млрд к 2030 г. [14].

Активированный уголь можно получать из различного сырья, но наиболее широко используемыми источниками в промышленности являются каменный уголь, скорлупа кокосового ореха и древесина [15]. Активированный уголь в основном представлен в форме порошка (ПАУ) или гранул (ГАУ). Основные различия между ПАУ и ГАУ заключаются в стоимости производства и размере частиц.

Поскольку ПАУ обычно используется в виде водной суспензии, а не упаковывается в адсорбционные колонны, как ГАУ, его размер частиц, прочность и плотность не имеют значения. Следовательно, в качестве сырья для получения ПАУ можно использовать более дешевые исходные материалы с меньшей плотностью и менее прочной структурой, в то время как ГАУ обычно производится из более плотных и прочных материалов, таких как скорлупа кокосовых орехов или высокосортный каменный уголь [16].

Размер частиц ПАУ обычно меньше, чем у ГАУ, следовательно, скорость адсорбции в водном растворе для ПАУ будет выше, чем для ГАУ. Однако, при очистке воды с помощью адсорбционных колонн, преимущество ПАУ нивелируется сильным перепадом давления воды, что неприемлемо для практического применения [17]. Таким образом, использование ПАУ в

качестве суспензии является единственным практичным способом применения для крупномасштабной очистки воды.[18].

Адсорбция антибиотиков на поверхности угля и адсорбентов на его основе происходит преимущественно с помощью следующих взаимодействий [19]:

- электростатические взаимодействия;
- π - π взаимодействия;
- взаимодействия Ван-дер-Ваальса;
- гидрофобные взаимодействия.

Среди перечисленных механизмов особое место занимают π - π взаимодействия. Было показано, что системы π связей в антибиотиках активно взаимодействуют с системами π связей в активированном угле [20]. Кроме этого, углерод является гидрофобным материалом, что позволяет адсорбировать антибиотики с помощью гидрофобных взаимодействий. Таким образом, благодаря разнообразным механизмам адсорбции углеродные материалы являются одними из наиболее подходящих материалов для очистки воды от антибиотиков с помощью адсорбции.

Действительно, существует большое количество работ, подтверждающих эффективность использования углеродных материалов в очистке воды от антибиотиков. Так, было показано, что АУ успешно удаляет фторхинолоны, тетрациклины, сульфаниламиды, макролиды и β -лактамы. Адсорбционная емкость коммерческого АУ в отношении тетрациклина, окситетрациклина и хлортетрациклина составила 471.1, 413.2 и 309.9 мг/г, соответственно [21]. Было показано, что ПАУ обладает превосходной адсорбционной способностью по отношению к отдельным антибиотикам: пенициллинам, макролидам, сульфаниламидам, тетрациклинам, хлорамфениколам и хинолонам. Эффективность удаления всех выбранных антибиотиков составила до 99.9% [22].

Таким образом, благодаря своей доступности и высокой адсорбционной емкости по отношению к антибиотикам, активированный

уголь остается непревзойденным лидером среди адсорбентов. Однако, у адсорбентов на основе углерода имеется существенный недостаток, а именно их стабильность и способность к повторному использованию [15].

Со временем углерод, как и любой другой адсорбент, достигает своей максимальной адсорбционной емкости и теряет способность адсорбировать молекулы загрязнителей. В случае ПАУ низкая стоимость позволяет использовать его одноразово с последующей утилизацией. В случае ГАУ высокая стоимость производства делает его утилизацию экономически невыгодной.

Существует три основных способа регенерации АУ: термический, химический и электрохимический. Из них наиболее распространен термический, он представляет собой отжиг отработанного угля в многоподовой или барабанной печах [15]. Данный процесс является наиболее экономически затратным (порядка 75% затрат) в обслуживании установок для очистки воды с помощью АУ. В процессе регенерации теряется 5–10% угля, которые необходимо восполнить перед повторным использованием. Кроме этого, происходит падение максимальной адсорбционной емкости на 10 – 15 % с каждым циклом регенерации, пока не наступит равновесие и уголь не выйдет на стабильную адсорбционную емкость [23].

Таким образом, поиск альтернативных адсорбентов, обладающих более высокой стабильностью или не требующих высоких энергозатрат на регенерацию является актуальной задачей современного материаловедения.

1.3 Гексагональный нитрид бора в очистке воды

С точки зрения стабильности одним из самых перспективных материалов, имеющих высокие адсорбционные свойства является гексагональный нитрид бора (h-BN). h-BN является изоструктурным графиту материалом, в котором вместо атомов углерода в sp^2 –гибридизации находятся атомы В и N. h-BN адсорбирует антибиотики с помощью схожих

механизмов, что и АУ, однако, проявляет высокую термическую и химическую стабильность, что позволяет производить его регенерацию различными методами без вреда его структуре и адсорбционной емкости.

Способность h-BN к длительному использованию и регенерации была продемонстрирована в ряде работ. Так, для регенерации пористого h-BN после адсорбции метиленового синего и метилового оранжевого использовалось прокаливание при температуре 400 °С [24]. Эксперименты на стабильность показали, что после 10 циклов адсорбции-регенерации сохраняется приблизительно 95% исходной адсорбционной емкости, что значительно превышает показатели АУ. В другой работе h-BN сохранил свою адсорбционную способность по отношению к метиленовому желтому после 15 циклов регенерации с помощью прокаливания при 500 °С в течение 2 часов [25].

В работе [26] авторы продемонстрировали способность h-BN сохранять свои адсорбционные способности даже после регенерации с помощью сжигания. На рисунке 2 приведены фотографии процесса эксперимента по регенерации h-BN с помощью сжигания. Адсорбционная емкость h-BN лишь немного снизилась после 5 последовательных циклов адсорбции-регенерации. Кроме этого, регенерация h-BN органическими растворителями, такими как этанол или петролейный эфир, позволила полностью восстановить первоначальную адсорбционную способность h-BN. Наконец, h-BN был полностью регенерирован прокаливанием на воздухе при температуре 600 °С в течение 2 часов. Анализы методом РФА и ПЭМ, проведенные на прокаленных образцах, показали, что микроструктура h-BN не претерпела изменений после регенерации. Полученные результаты подтверждают высокую стабильность и возможность повторного использования h-BN в качестве адсорбента.

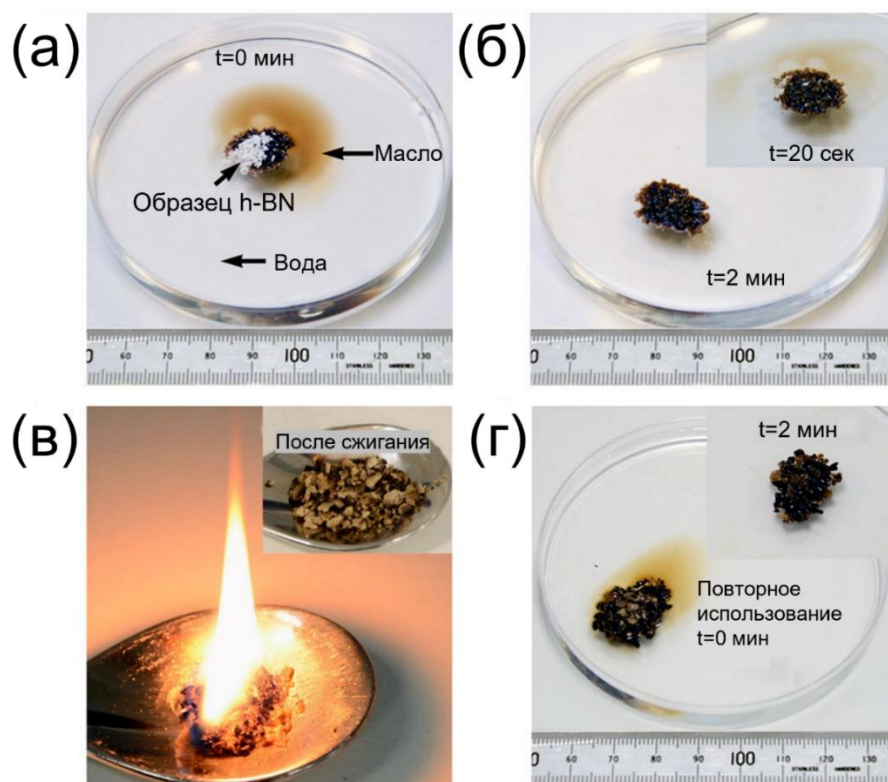


Рисунок 2 – Фотографии пористых нанослоев h-BN, в начале эксперимента по адсорбции масла (а) и по прошествии 2 минут (на вставке показан процесс поглощения через 20 секунд) (б); фотография сжигания на воздухе пористых нанослоев h-BN с адсорбированным маслом (в); фотография регенерированных нанолистов h-BN в процессе второго цикла адсорбции масла [26]

Высокие адсорбционные свойства h-BN по отношению к антибиотикам подтверждаются большим количеством работ. Так, была показана высокая адсорбционная емкость h-BN в отношении норфлоксацина, ципрофлоксацина, и тетрациклина [27,28]. h-BN также продемонстрировал отличные адсорбционные характеристики в отношении цефалексина и офлоксацина [27]. Пористые нанослои h-BN продемонстрировали очень высокую адсорбционную емкость ~ 1100 мг/г по отношению к тетрациклину [29].

В абсолютном большинстве статей о применении h-BN в очистке воды, речь идет о частицах h-BN с нетривиальной морфологией, но для практического применения рационально использовать относительно дешевый h-BN, получаемый в промышленных масштабах. Кроме этого, в большинстве исследований удельная площадь поверхности h-BN считается

мерой его адсорбционной способности. Таким образом, зачастую все усилия направляются на получение наноразмерных частиц h-BN. Однако, следует отметить, что большая площадь поверхности не обязательно означает более высокую эффективность адсорбции [30–33]. Из данных, приведенных в таблице 1 видно, что значения удельной площади поверхности h-BN не коррелируют со значениями адсорбционной емкости в отношении тетрациклина.

Таблица 1 – Сравнение адсорбционных характеристик различных форм h-BN в отношении тетрациклина

Адсорбент	S_{уд}, м²/г	Q_{макс}, мг/г	Источник
Нанослой h-BN	101	137	[34]
Пористый h-BN	1062.9	322.2	[35]
Нанослой h-BN	1427	284	[28]
Активированный h-BN	2078	305	[36]
Нанослой h-BN	556	1101	[29]
Нанослой h-BN	1801.9	346.7	[27]

Несмотря на то, что выбор оптимального размера частиц критически важен для практического применения h-BN в очистке воды от антибиотиков с точки зрения экономики, прямого сравнения адсорбционной емкости микро- и наночастиц h-BN в отношении антибиотиков до сих пор не проводилось.

Таким образом, благодаря высокой адсорбционной емкости по отношению к антибиотикам, химической и термической стабильности, а также легкой регенерации h-BN считается перспективной альтернативой АУ. Однако, для коммерческого применения необходимо изучить адсорбционные свойства наиболее доступной на рынке формы h-BN и определить влияние размера частиц на адсорбционную емкость в отношении конкретных антибиотиков.

1.4 Диоксид титана в очистке воды

Другой перспективной заменой АУ является диоксид титана (TiO_2) [37]. Главным преимуществом TiO_2 над АУ является способность к фотокатализу. Под воздействием ультрафиолетового (УФ) излучения на поверхности TiO_2 образуются активные радикалы $\cdot\text{O}_2^-$ и $\cdot\text{OH}$, которые восстанавливают (в случае $\cdot\text{O}_2^-$) или окисляют (в случае $\cdot\text{OH}$) органические загрязнители [38]. Использование фотокатализа открывает возможность к регенерации адсорбента на основе TiO_2 с помощью УФ излучения, а также позволяет эффективно очищать воду от органических загрязнителей, в том числе антибиотиков. Метод регенерации и очистки воды с помощью УФ излучения считается одним из наиболее перспективных, так как не требует больших энергетических затрат и не воздействует на структуру адсорбента [38].

Фотокаталитическая очистка воды привлекает большой интерес, однако из-за длительного времени обработки воды и необходимости обеспечения низкой мутности для проникновения излучения, фотокатализ не может быть предпочтительным методом очистки сточных вод при высокой концентрации загрязняющих веществ. Когда же концентрация загрязняющих веществ находится в диапазоне 1 мг/л или ниже, как в случаях с антибиотиками, фотокатализ может считаться наиболее рациональным методом очистки [39].

Однако существует ряд проблем при очистке воды с помощью TiO_2 в виде суспензии: во-первых, частицы сильно увеличивают мутность раствора, что мешает проникновению света и фотокатализа, а во-вторых, их сложно отделить от воды, т. к. TiO_2 является гидрофильным [38].

В отличие от порошков, объемные пористые материалы из TiO_2 позволяют избежать сложностей с отделением частиц от воды и могут быть использованы в адсорбционных колоннах аналогично ГАУ. Кроме этого, пористая структура такого материала имеет высокую поверхность контакта с

водой, облегчает диффузию загрязнителей к адсорбционным центрам, а также увеличивает поверхность воздействия ультрафиолетового излучения [40].

Эмульсионное шаблонирование – один из наиболее эффективных методов формирования материалов с развитой пористой структурой [41]. Чаще всего этим методом получают пористые полимеры. В последние годы все больше внимания привлекают пористые полимеры, полученные из высококонцентрированных эмульсий (ВЭ), с долей дисперсной фазы > 0.7 [42,43]. Такие объемные пористые полимеры называются полимеризованными высококонцентрированными эмульсиями (ПВЭ).

Процесс получения ПВЭ включает в себя стабилизацию ВЭ с помощью большого количества поверхностно-активных веществ (ПАВ), последующую полимеризацию мономера, растворенного в дисперсионной среде, и отмывку дисперсной фазы [44]. На рисунке 3 приведены внешний вид и микрофотографии исходной ВЭ и внешний вид и РЭМ изображение полученной из нее ПВЭ.

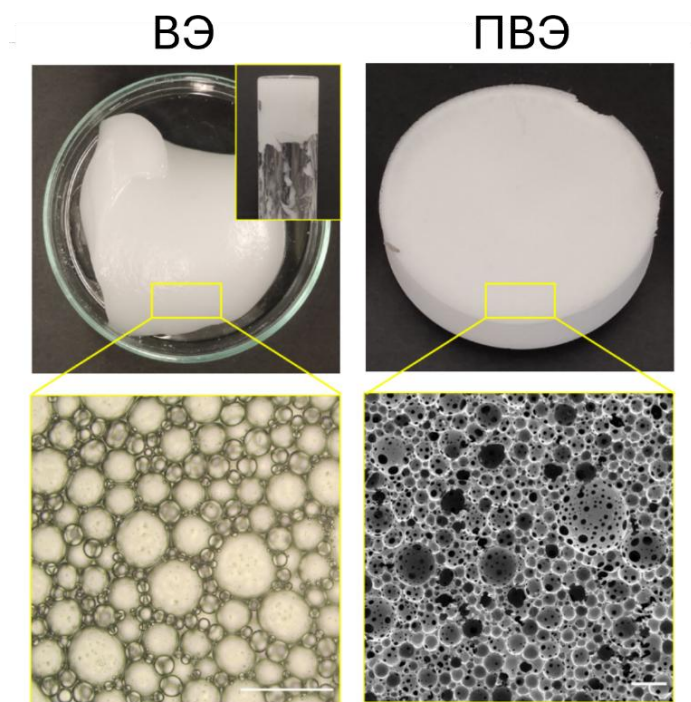


Рисунок 3 – Внешний вид ВЭ и соответствующая оптическая микрофотография (слева). ПВЭ и соответствующее РЭМ изображение (справа). Масштабная линейка 200 мкм [44]

ПВЭ можно модифицировать различными неорганическими частицами, в том числе TiO_2 , для придания ей функциональных свойств. Для этого, неорганические наночастицы вводят на стадии получения ВЭ, а затем проводят полимеризацию дисперсионной среды. В этом случае неорганические частицы могут выступать в роли дополнительного или самостоятельного стабилизатора эмульсий. Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, называются эмульсиями Пикеринга (в честь Спенсера Умфревиля Пикеринга, описавшего явление, при котором твердые частицы могут находиться на границе раздела капель эмульсии, обеспечивая им устойчивость к коалесценции). ПВЭ, полученные на основе эмульсий Пикеринга называются полимеризованными высококонцентрированными эмульсиями Пикеринга (ПВЭП) [45].

Несмотря на то, что ПВЭП с неорганическими частицами обладают необходимой функциональностью наряду с высокой пористостью, у них есть существенный недостаток: поры не связаны между собой [44]. На рисунке 4 приведены РЭМ изображения микроструктуры ПВЭ и ПВЭП.

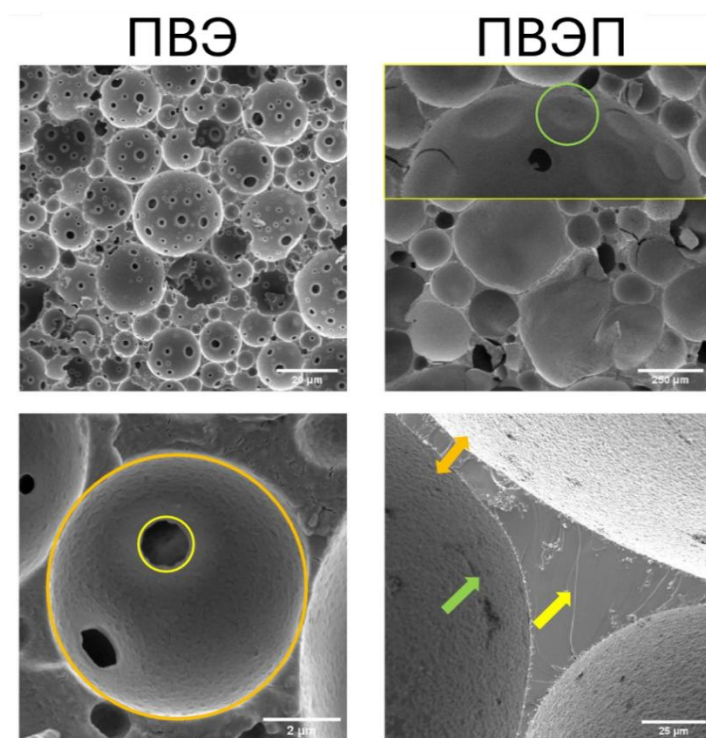


Рисунок 4 – Микроструктура ПВЭ со взаимосвязанными порами (слева) и микроструктура ПВЭП с закрытыми порами (справа) [44]

Таким образом, ПВЭП сложно использовать в процессах, включающих массоперенос через структуру материала, т. е. в очистке воды. Закрытая пористая структура ПВЭП объясняется большей по сравнению с ПВЭ толщиной полимерной пленки, которая устойчива к разрыву и образованию отверстий между порами. [46,47].

Было показано, что достичь открытой пористости можно, убрав этап полимеризации дисперсионной среды, т. е. получив пористый материал на основе только высококонцентрированной эмульсии Пикеринга (ВЭП). В результате сушки и спекания ВЭП образуются полностью керамические пористые материалы, которые можно использовать в качестве адсорбентов для очистки воды.

Так, в работе [48] были получены пористых керамические материалы из TiO_2 с помощью ВЭП. В качестве стабилизаторов были использованы частицы микрогеля поли(N-изопропилакриламида), а также наночастицы TiO_2 . Важно отметить, что эмульсии в данной работе не удалось стабилизировать исключительно наночастицами TiO_2 . Полученные ВЭП спекали при различных температурах. Во время спекания частицы микрогеля выжигались, оставляя после себя мезопоры. Полученные материалы обладали большой площадью поверхности, что сделало их эффективными для применения в фотокатализе. На рисунке 5 представлена микроструктура полученных материалов и результаты фотокаталитических испытаний. Пористые материалы, спеченные при 600 °С, продемонстрировали наилучшие фотокаталитические характеристики в отношении красителя Родамина Б и смогли полностью разложить его в течение 25 минут.

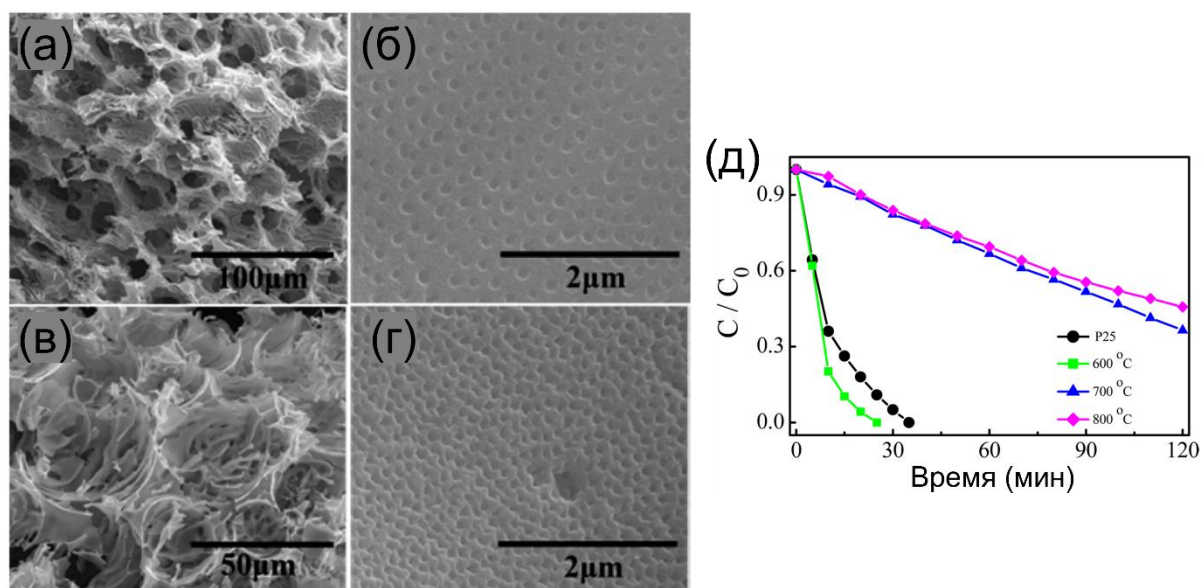


Рисунок 5 – Микроструктура пористых материалов из TiO_2 , полученных путем спекания ВЭП при 600 °С (а,б) и 700 °С (в,г), результаты фотокаталитических испытаний по разложению красителя Родамина Б (д) [48]

Авторы связывают это с иерархической пористой структурой и развитой мезопористостью. Образцы, спеченные при более высоких температурах (700 и 800 °С), смогли разложить лишь около 60% красителя за 120 минут.

В целом, отсутствие полимера в составе пористых материалов из TiO_2 благоприятно влияет на их применение в фотокатализе и очистке воды. Так, было показано, что воздействие сильного УФ излучения может привести к серьёзному повреждению полимерного материала после длительного воздействия [49]. Кроме этого, использование полимера как в кислых ($\text{pH} < 5$), так и в щелочных ($\text{pH} > 9$) условиях также может привести к его деградации [50].

Несмотря на вышеописанные преимущества пористых керамических материалов из ВЭП, их методы получения имеют ряд негативных особенностей, таких как предварительная модификация большого количества стабилизирующих частиц или необходимость использования дополнительного стабилизатора [48,51]. Эти особенности, играющие ключевую роль в получении пористых материалов из ВЭП, позволяют

избежать катастрофической инверсии фаз, которая происходит в эмульсиях Пикеринга, когда объем внутренней фазы приближается к 70% [52]. Однако существует еще один способ предотвращения инверсии фаз, основанный на явлении обратной седиментации, который, до сих пор еще не применялся для получения полностью керамических пористых материалов из ВЭП.

Обратная седиментация – обычное явление в эмульсиях Пикеринга и объясняется разницей в плотности между дисперсионной средой и дисперсной фазой. Адсорбированные на поверхности капель частицы обеспечивают защитный барьер от коалесценции, однако зачастую их недостаточно для предотвращения обратной седиментации под действием силы тяжести. Поэтому со временем в эмульсиях типа масло-в-воде капли масла с адсорбированными частицами будут всплывать или тонуть в зависимости от разницы плотностей. Это явление можно рассматривать как разрушение эмульсии, но можно и как концентрацию, т. е. образование ВЭП. Для ускорения процесса обратной седиментации можно использовать центрифугирование. Полученная ВЭП будет служить шаблоном для последующего производства пористого материала. Этот способ может быть применен к эмульсиям, в которых стабилизирующие частицы обладают желаемой функциональностью, но не могут образовывать высококонцентрированные эмульсии Пикеринга.

Однако, помимо проблемы образования ВЭП с помощью частиц TiO_2 существует и другая проблема, связанная непосредственно со стабилизацией эмульсий Пикеринга, а именно высокая гидрофильность частиц TiO_2 , которая препятствует их смачиванию маслом [53–57].

Распространенным методом решения этой проблемы является модификация (гидрофобизация) поверхности TiO_2 [58,59]. К сожалению, данный метод требует дополнительных этапов синтеза и может негативно повлиять на функциональные свойства частиц [60].

Существуют также способы стабилизации эмульсий с помощью гидрофильных частиц без предварительной модификации поверхности. Было

показано, что адсорбция гидрофильных частиц на границе раздела масла-вода может быть достигнута за счет сил Ван-дер-Ваальса [57,61]. Для того чтобы такое взаимодействие произошло, необходимо максимально уменьшить силы электростатического отталкивания между частицами, сжав окружающий их двойной электрический слой. Это можно сделать путем изменения pH до достижения изоэлектрической точки частиц.

Стоит отметить, что выбор масла играет важную роль в стабилизации силами Ван-дер-Ваальса, так как стабильные эмульсии не образуются, если показатель преломления масла ниже, чем у воды [57]. В работе [61] авторы сравнили эмульсий типа масло-в-воде, стабилизированные частицами SiO_2 размером 15 нм при pH 2.5 (изоэлектрическая точка частиц SiO_2), где в качестве масла использовались неполярные вещества с разным коэффициентом преломления (рисунок 6).



Рисунок 6 – Зависимость стабильности эмульсии с частицами SiO_2 размером 15 нм при pH 2.5 (изоэлектрическая точка) от показателя преломления масляной фазы [61]

На рисунке видно, что, когда показатель преломления масла, например, в случаях гексадекана, толуола и ксилола, значительно превышает показатель преломления воды, происходит образование эмульсий. Это связано с тем, что при подобном отношении показателей преломления константа Гамакера

имеет положительные значения и, следовательно, между частицами и каплями масла возникают силы притяжения Ван-дер-Ваальса.

Эффективность стабилизации заметно снижается с уменьшением показателя преломления, как в случаях октана и гексана. Эмульсии не образуются при использовании органических растворителей с показателем преломления меньше, чем у воды, например, при использовании перфторгексана, т. к. в этом случае константа Гамакера будет отрицательной [62].

Другой способ стабилизации эмульсий с помощью гидрофильных частиц заключается в использовании относительно полярного вещества в качестве дисперсной фазы [63–65]. Этот метод взаимодействия может быть наиболее универсальным, так как не предполагает модификации частиц и не требует определенного значения pH среды.

Таким образом, TiO_2 является перспективной заменой АУ благодаря своей доступности и способностью к фотокатализу, но для применения TiO_2 в очистке воды предпочтительно использовать его в форме объемных пористых материалов (гранул). Получение гранул TiO_2 с открытой пористостью возможно на основе высококонцентрированных эмульсий Пикеринга. Однако, получение эмульсий Пикеринга, стабилизированных только наночастицами TiO_2 затруднено из-за их гидрофильности.

1.5 Наночастицы оксида цинка для обеззараживания воды

Антибактериальная активность большинства антибиотиков обусловлена их способностью подавлять синтез клеточной стенки бактерий, препятствуя экспрессии необходимых белков и нарушая механизм репликации ДНК [66].

Однако, бактерии выработали ряд механизмов для защиты от антибиотиков. Так, три основных механизма устойчивости антибиотикам включают [66]:

- отток антибиотика из клетки;
- мутацию или модификацию мишени антибиотика;
- деградацию самого антибиотика.

Суть первого механизма заключается в переносе молекул антибиотика из бактериальной клетки с помощью эффлюксных насосов. Данный механизм был впервые обнаружен при использовании тетрациклина и до сих пор остается одним из главных факторов устойчивости бактерий к этому антибиотику [67].

Второй механизм заключается в мутации или модификации участков связывания мишеней антибиотиков [68]. Хорошо изученными примерами являются метилирование рибосом для ингибирования связывания макролидов и мутация РНК-полимеразы для ингибирования связывания рифампицина [68–70].

Последний ключевой механизм устойчивости – это деградация или инактивация самих антибиотиков. Этот механизм основан на химических превращениях, направленных на разрушение молекул антибиотиков. К подобной инактивации особенно чувствительны β -лактамные антибиотики, поскольку бактерии способны вырабатывать ферменты β -лактамазы для расщепления лактамного кольца [71].

Наночастицы могут преодолевать эти механизмы устойчивости к антибиотикам благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, что делает их удобным и эффективным решением для дезинфекции воды. Так, они могут механически разрушать бактериальные мембраны, вызывая утечку цитоплазматических компонентов [72]. При проникновении через мембрану наночастицы также могут связываться с внутриклеточными компонентами, такими как ДНК, рибосомы и ферменты, нарушая клеточную систему. Это может привести к окислительному стрессу, электролитному дисбалансу и ингибированию экспрессии ферментов, что приводит к гибели клетки [69].

Для достижения антибактериального эффекта при очистке воды в бытовых фильтрах обычно используют импрегнированный серебром (Ag) ГАУ. Антибактериальный эффект металлического серебра известен уже много веков. При взаимодействии серебра с молекулами воды происходит его окисление с образованием активных ионов Ag^+ [73–75]. Абсолютное большинство бактерий не обладает природной устойчивостью к этим ионам.

На сегодняшний день большинство АУ, содержащих серебро, получают следующим методом: АУ вымачивают в растворе AgNO_3 с последующим восстановлением формальдегидом или гидразином, или просто нагреванием [76]. Высвобождение ионов Ag^+ можно в определённой степени контролировать с помощью изменения размера частиц Ag, например, для частиц диаметром 6 нм, наблюдается более высокое высвобождение ионов (51 %) по сравнению с частицами диаметром 25 нм (5.8 %) [77].

Однако, главной проблемой использования наночастиц Ag является их высокая стоимость. Хорошей альтернативой наночастицам Ag могут быть наночастицы ZnO, которые так же обладают антибактериальным эффектом, но имеют несколько преимуществ. Во-первых, стоимость наночастиц ZnO или прекурсоров для их получения намного меньше стоимости наночастиц Ag. Во-вторых, ZnO является более безопасным материалом. Так, согласно нормам, СанПиН 1.2.3685–21, предельно допустимая концентрация (ПДК) Ag в питьевой воде составляет 0.05 мг/л, в то время как ПДК Zn составляет 1 мг/л.

К недостаткам наночастиц ZnO можно отнести общую для наночастиц проблему агрегации с последующим снижением активности, а также цитотоксический эффект, который возникает если концентрация ионов Zn^{2+} превышает физиологические значения [78,79]. Так же важно отметить, что при низких значениях pH наночастицы ZnO подвергаются быстрому растворению, приводящему к выходу ионов Zn^{2+} .

Таким образом, для придания антибактериальных свойств изучаемым в данной работе адсорбентам h-BN и TiO₂ представляется логичным использование именно наночастиц ZnO.

1.6 Выводы по разделу

Аналитический обзор литературы показал, что требуется разработка многофункциональных материалов, способных эффективно очищать воду от антибиотиков и обеззараживать ее. Достигнуть этого можно с использованием нанокompозитов, которые обладают несколькими механизмами очистки воды одновременно. Было показано, что широко используемый активированный уголь, несмотря на высокие адсорбционные свойства, не обладает достаточной стабильностью и теряет свои свойства в процессе регенерации, что обуславливает необходимость поиска альтернативных материалов. В качестве альтернативы активированному углю, в данной работе предлагается использовать частицы h-BN, обладающие высокой стабильностью и высокими адсорбционными свойствами по отношению к антибиотикам, а также пористые сорбенты TiO₂, обладающие фотокаталитической активностью.

Необходимо проанализировать влияние удельной поверхности на адсорбционные свойства частиц h-BN и определить их оптимальный размер для использования в качестве подложки, а также разработать новый метод получения пористых материалов из TiO₂ на основе высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, преодолев проблему закрытой пористости.

h-BN и TiO₂ предлагается использовать в качестве подложек для нанесения антибактериальных наночастиц ZnO, таким образом получив нанокompозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂.

Предлагается оценить адсорбционные свойства полученных

наноккомпозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ в отношении двух модельных антибиотиков: тетрациклина как одного из самых распространённых антибиотиков, которому посвящено большое количество исследований и линезолида – сильного антибиотика с опасными побочными эффектами, адсорбции которого уделялось недостаточно внимания в литературе.

Необходимо изучить антибактериальные свойства наноккомпозитов в отношении наиболее часто встречаются в сточных водах и устойчивых к антибиотикам штаммам бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

Кроме этого, для подтверждения безопасности полученных наноккомпозитов необходимо изучить их цитотоксичность в отношении клеток человека.

На основе проведенного литературного обзора были сформулированы цели и задачи настоящего диссертационного исследования.

РАЗДЕЛ 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

В качестве исходных реагентов для получения наночастиц TiO_2 и ZnO , а также для получения эмульсий Пикеринга были использованы:

- тетрабутоксититан ($\geq 95.0\%$) (Ангара-Реактив, Россия);
- азотная кислота (65%) (PrimeChemicalGroup, Россия);
- ацетат цинка дигидрат ($\geq 99.0\%$) (PrimeChemicalGroup, Россия);
- гидроксид натрия ($\geq 99.0\%$) (PrimeChemicalGroup, Россия);
- гидроксид аммония ($\geq 99.0\%$) (PrimeChemicalGroup, Россия);
- изопропиловый спирт ($\geq 99.0\%$) (PrimeChemicalGroup, Россия);
- триглицериды каприновой и каприловой кислот MASESTER[®] E6000 (MendeleevShop, Россия);
- дистиллированная вода.

Для изучения кинетики адсорбции и адсорбционной емкости были использованы:

- тетрациклин (Агрофарм, Россия)
- линезолид (Красфарма, Россия)

Для проведения исследований на цитотоксичность были использованы:

- питательная среда ДМЕМ (Панэко, кат.# C420);
- фетальная бычья сыворотка (INTLKANG, кат.# F800821);
- L-глутамин (Панэко, кат.# Ф032);
- пенициллин/стрептомицин (Панэко, кат.# A065);
- Версен (Панэко, кат.# P080);
- 0.25% Трипсин-ЭДТА (Панэко, кат. # П043п);
- Резазурин (Sigma, кат.# R7017);

В таблице 2 приведены штаммы грамотрицательных и грамположительных бактерий, которые были использованы для изучения антибактериальных свойств.

Таблица 2 – бактериальные грамположительные и бактериальные грамотрицательные штаммы, использованные в исследовании

Штамм	Номер в ГКПМ-Оболенск	Описание
Грамотрицательные штаммы		
<i>Escherichia coli</i> U20	В-8737	клинический, выделен из мочи больного с циститом
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> 2074/23	-	клинический, выделен из отделяемого раны онкологического больного
Грамположительные штаммы		
<i>Staphylococcus aureus</i> CSA154	В-8470	клинический, выделен из смыва гнойной раны
<i>Enterococcus faecium</i> Ya253	В-8403	клинический, выделен из гноя больного с панкреонекрозом

2.2 Методика получения наночастиц h-BN

Для получения наночастиц h-BN, микрочастицы h-BN марки А (Плазмотерм, Россия) подвергались высокоэнергетическому шаровому размолу на мельнице Emax (Retsch, Германия) по следующему режиму: скорость размолу - 700 об/мин; общее время обработки - 5 ч (15 мин размолу с паузой в 5 мин).

2.3 Методика получения наночастиц ZnO

Для получения наночастиц ZnO 1 мМ дигидрата ацетата цинка растворяли в 15 мл изопропилового спирта при интенсивном перемешивании, затем разбавляли до общего объема 150 мл, и охлаждали до

0 °С. Затем к полученному раствору при 0 °С при постоянном перемешивании добавляли 0.02 М раствор NaOH в изопропиловом спирте. Полученную смесь помещали в термостат, нагретый до 65 °С на 2 часа.

2.4 Методика получения гидрозолей TiO₂

Гидрозоли TiO₂ были синтезированы золь-гель методом с использованием тетрабутоксититана в качестве прекурсора согласно схеме на рисунке 7.

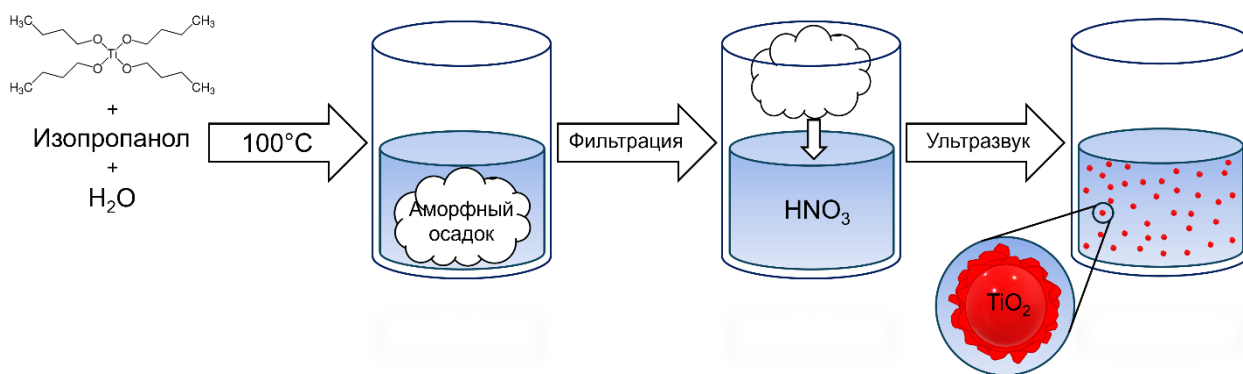


Рисунок 7 – Схема получения гидрозолей наночастиц TiO₂

Тетрабутоксититан растворяли в изопропиловом спирте и добавляли по каплям в кипящую дистиллированную воду при постоянном перемешивании (соотношение объемов тетрабутоксититан: изопропиловый спирт: вода=1:10:100). Полученный аморфный осадок отфильтровывали и тщательно промывали дистиллированной водой. Промытый осадок затем диспергировали в необходимом объеме 0.1 М водного раствора HNO₃ для достижения концентрации 0.5 или 4 мас. % с помощью ультразвукового гомогенизатора Sonopuls HD 2200 (Bandelin, Германия) в течение 30 мин. Полученную суспензию нагревали до 100 °С и оставляли остывать при комнатной температуре до получения опалесцентного гидрозоля. pH гидрозоля регулировался с помощью добавления водного раствора аммиака. Для изучения микроструктуры наночастиц TiO₂, полученный гидрозоль

высушивали при 50 °С в течение 24 ч.

2.5 Методика получения эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO_2

Эмульсии Пикеринга, стабилизированные наночастицами TiO_2 были получены согласно схеме на рисунке 8.

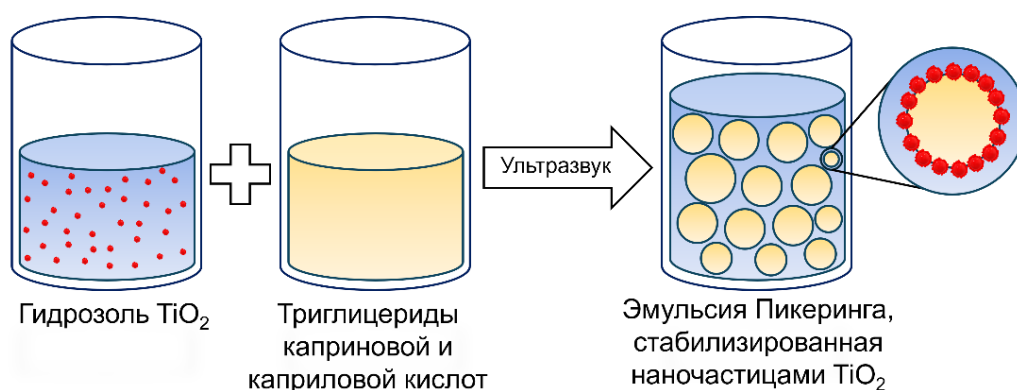


Рисунок 8 – Схема получения эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO_2

Для получения эмульсий, стабилизированных наночастицами TiO_2 , гидрозоль с желаемым pH, смешивали с триглицеридами каприловой и каприновой кислот (MASESTER[®] E6000) в необходимом объемном соотношении и подвергали ультразвуковой обработке в течение 1 мин.

2.6 Методика получения пористых сорбентов из TiO_2

Пористые сорбенты TiO_2 были получены с использованием эмульсий Пикеринга согласно схеме на рисунке 9. Для получения высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, полученные эмульсии Пикеринга центрифугировали в течение 10 секунд при 15 000 g с помощью центрифуги Universal 320 (Hettich, Германия).



Рисунок 9 – Схема получения пористого сорбента TiO_2

Затем, высококонцентрированные эмульсии высушивали в течение 5 дней и погружали в этилацетат на 12 часов для удаления масляной фазы. После удаления масляной фазы компакты спекали в трубчатой муфельной печи B180 (Nabertherm, Германия) при необходимой температуре в течение часа в потоке воздуха со скоростью нагрева $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$.

2.7 Методика получения нанокомпозитов $\text{ZnO}/\text{h-BN}$ и ZnO/TiO_2

Нанокомпозиты $\text{ZnO}/\text{h-BN}$ и ZnO/TiO_2 были получены путем выдерживания подложек h-BN и TiO_2 в золе наночастиц ZnO в течение 2-х часов. Полученные нанокомпозиты были промыты дистиллированной водой.

2.8 Оптическая микроскопия

Распределение капель эмульсии по размерам изучали методом оптической микроскопии на микроскопе Olympus BX51 (Zeiss, Германия) в просвечивающем режиме. 20 мкл эмульсии диспергировали в 1 мл дистиллированной воды, а затем 100 мкл разбавленной эмульсии наносили на лабораторное стекло. Распределение размеров капель эмульсии строили на основе измерений линейных размеров 100 капель в программе ImageJ.

2.9 Растровая электронная микроскопия

Микроструктура образцов была изучена методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе JSM 7600F (JEOL, Япония), снабженным приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) X-max (Oxford, Великобритания). Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ.

2.10 Просвечивающая электронная микроскопия

Микроструктура образцов была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой просвечивающей микроскопии (РПЭМ) на электронном микроскопе Tescan G2 30 UT (FEI, США) с ускоряющим напряжением 300 кВ.

2.11 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4 (Буревестник, Россия) с излучением Co K α с длиной волны 0.1789 нм и на дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с излучением Cu K α с длиной волны 0.1542 нм. Качественный фазовый анализ дифрактограмм осуществляли в программе QualX с помощью базы данных ICDD PDF-2.

2.12 Изучение химического состояния поверхности

Химическое состояние поверхности образцов анализировали методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК) на спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, а также методом спектроскопии

комбинационного рассеяния (КРС) на спектрометре NTEGRA Spectra II (НТ-МДТ, Россия) с длиной волны лазера 632.8 нм и с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре VersaProbe III (Physical Electronics, США). Идентификация спектров РФЭС по B1s, N1s, O1s и Ti2p была выполнена с помощью программного обеспечения CasaXPS с вычитанием фона по Ширли.

2.13 Определение величина pH

Определение значений pH проводили на приборе pH-150МИ (Измерительная техника, Россия) с использованием стеклянного электрода. Калибровка прибора осуществлялась с использованием стандартных растворов с величинами pH 1.65 и 6.86.

2.14 Термогравиметрический анализ

Анализ изменения массы образцов проводился термогравиметрическим (ТГ) методом на термоанализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США). Нагрев образцов осуществлялся в диапазоне от комнатной температуры до 800 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере воздуха.

2.15 Определение удельной поверхности и размера пор

Определение величины удельной поверхности производили из данных эксперимента по физической адсорбции газа N₂ на поверхности образцов. Измерение адсорбции статическим объемным методом осуществлялось в вакуумной установке Altamira Instruments TOP-200 (США).

Статический объёмный метод заключается в измерении убыли адсорбата N₂ из газовой фазы при температуре -196°С.

Точность измерений величин адсорбции объёмным методом определяется точностью измерения объёма, давления и точностью термостатирования. Согласно данным, указанным в спецификации прибора, пределы допускаемой погрешности при измерении стандартного образца составляют $\leq \pm 1.0 \%$.

Определение удельной поверхности проводилось с помощью уравнения:

$$S_{уд} = A_{\infty} N_A \omega \quad (1)$$

где A_{∞} – ёмкость монослоя, N_A – число Авогадро; ω – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в сформированном монослое.

Расчет величины A_{∞} , которая позволяет определить удельную поверхность твёрдого тела, производился из экспериментально полученных значений величины адсорбции A , равновесного давления паров адсорбата над поверхностью адсорбента p и давления насыщенных паров над поверхностью чистого жидкого адсорбата p_s с использованием уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ):

$$A = \frac{A_{\infty} C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right]} \quad (2)$$

где C – константа уравнения БЭТ.

Значения удельной поверхности пор были получены с помощью метода Баррета-Джойнера-Халенда.

Для удаления с поверхности образцов физически адсорбированных компонентов перед измерением адсорбции проводилась дегазация образцов при температуре 50°C в течение 1 часа в вакууме.

2.16 Измерение реологических свойств

Реологические свойства эмульсий изучались с помощью реометра Anton Paar MCR 302e, оснащенного установкой с конусной пластиной диаметром 50 мм. Измерения проводились при постоянной температуре 23 °С.

2.17 Спектрофотометрический анализ

Спектры поглощения образцов были получены на спектрофотометре DH-mini (Ocean Optics, США) в диапазоне длин волн от 200 до 600 нм с использованием кварцевых кювет (толщина кюветы – 10 мм).

2.18 Расчет ζ -потенциала

Влияние pH и концентрации электролита на ζ -потенциал и гидродинамический диаметр наночастиц изучали на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS с кюветой DTS1060. ζ -потенциал рассчитывали по формуле Генри с приближением Смолуховского. Приведенные значения ζ -потенциала представляли собой средние значения трех отдельных измерений.

2.19 Методика изучения агрегативной устойчивости гидрозолей

Исследование агрегативной устойчивости гидрозолей в присутствии электролитов проводили турбидиметрическим методом на спектрофотометре DH-mini (Ocean Optics, США) при длине волны 600 нм с использованием кварцевых кювет (толщина кюветы – 10 мм). Общий объем пробы составлял 2 мл. Оптическую плотность гидрозолей измеряли через 2 мин после добавления раствора NaCl необходимой концентрации. При постоянной

концентрации гидрозоля и постоянном значении рН находили концентрацию электролита, при которой происходило резкое повышение оптической плотности системы. Эта концентрация электролита принималась за критическую концентрацию коагуляции.

2.20 Методика оценки адсорбционных свойств

Скорость адсорбции антибиотика микро- и наночастицами h-BN определяли для трёх исходных концентраций антибиотика в растворе дистиллированной воды: 10 мг/л, 30 мг/л и 50 мг/л. Образцы в виде прессованных таблеток или порошков смешивали с раствором антибиотика и перемешивали со скоростью 50 об/мин при комнатной температуре в течение 28 суток. Аликвоты для анализа отбирали через 6 ч, 1, 3, 5, 7, 11, 14, 21 и 28 суток после погружения образца в раствор антибиотика. Максимальную адсорбционную ёмкость всех исследуемых материалов $Q_{\text{макс}}$ (мг/г) определяли в течение 56 суток при концентрации антибиотика 1 мг/мл в 10 мл раствора. Значения $Q_{\text{макс}}$ и q_t рассчитывали по формулам:

$$Q_{\text{макс}} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (3)$$

и

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M} \quad (4)$$

где C_0 — начальная концентрация раствора (мг/л),

C_e — равновесная концентрация раствора (мг/л),

C_t — равновесная концентрация раствора в момент времени t (мг/л),

V — объём раствора (л),

M — масса адсорбента (г),

q_t — адсорбционная ёмкость в момент времени t (мг/г) [42].

Анализ кинетики адсорбции тетрациклина и линезолида для всех исследуемых материалов проводили при концентрации антибиотика 50 мг/л.

Аликвоты отбирались через 0.5, 1, 2, 3, 6, 12, 24, 48 и 72 ч после погружения образца в раствор антибиотика. Концентрацию антибиотиков измеряли с помощью спектрофотометра СМ 2203 (Солар, Беларусь). Скорость адсорбции оценивалась с помощью кинетической модели реакции первого порядка.

2.21 Методика оценки антибактериальных свойств

Для оценки антибактериальной активности ночную бактериальную культуру суспендировали в физрастворе ($\text{NaCl} = 9 \text{ г/л}$, ФР) до примерной концентрации клеток порядка 10^9 КОЕ/мл , десятикратно титровали и делали высевы на соответствующие питательные среды для подсчета численности КОЕ в нулевой точке. В лунку 48-луночного планшета помещали по 0.1 мл сорбента. В каждую лунку с сорбентом и еще по одной лунке без сорбента для каждого штамма добавляли по 0.45 мл ФР, затем добавляли по 0.05 мл суспензии штамма с примерной концентрацией клеток 10^6 КОЕ/мл . Инкубировали в термостате при 37°C в течение 24 ч. Через 3, 6 и 24 ч из каждой лунки отбирали по 0.06 мл, десятикратно титровали и высевали на плотную питательную среду для подсчета численности КОЕ.

2.22 Методика оценки фотокаталитических свойств

Для оценки фотокаталитической активности нанокompозита ZnO/TiO_2 использовали 20 мл раствора тетрациклина (20 мг/л). К раствору тетрациклина добавляли 20 мг нанокompозита ZnO/TiO_2 и выдерживали 1 час в темноте. После этого смесь переливали в чашку Петри и ставили под УФ лампу (15 Вт , $\lambda = 365 \text{ нм}$). Смесь облучали в течение 90 минут, медленно перемешивая на магнитной мешалке со скоростью 100 оборотов в минуту. Аликвоты отбирали каждые 10, 20, 30, 50, 70 и 90 минут и анализировали на спектрофотометре DH-mini (Ocean Optics, США).

2.23 Методика оценки цитотоксичности

Для оценки цитотоксичности использовали линию фибробластов человека BJ-5ta. Клетки культивировали в среде DMEM, содержащей 2 mM L-глутамина, 100 ед./мл пеницилина, 100 мкг/мл стрептомицина, с добавлением 10% (v/v) фетальной бычьей сыворотки при 37°C и 5% CO₂. Для снятия клеток с подложки использовали раствор Версена и 0.25% раствор трипсина-ЭДТА.

Цитотоксичность образцов оценивали после предварительного приготовления вытяжек биоматериалов в водных растворах питательных сред (согласно ГОСТ ISO 10993–5–2023) с помощью резазурина. Метод исследования основан на количественном измерении жизнеспособности клеток по их метаболической активности. Резазурин восстанавливается в цитоплазме до флуоресцирующего резоруфина, оба соединения проницаемы для плазматической мембраны клеток. Интенсивность флуоресценции соответствует количеству жизнеспособных клеток.

В качестве экстрагента была выбрана полная культуральная среда DMEM с 10% (v/v) содержанием фетальной бычьей сыворотки. Дезинфекцию образцов проводили путем обработки 70% этанолом в течение одного часа с последующим УФ облучением в течение 60 мин. Экстракцию проводили в стерильных полипропиленовых пробирках, изготовленных из химически инертного материала, при 37°C в CO₂ инкубаторе в течение 24 часов в объеме культуральной среды 1.4 мл.

Клетки высевали в 96-луночные культуральные планшеты в концентрации 3×10^3 клеток/лунку. Каждая лунка содержала 100 мкл клеточной суспензии. Планшеты инкубировали в течение 24 часов при 37°C в увлажненной атмосфере с 5% CO₂ для того, чтобы клетки распластались. Через 24 часа из каждой лунки отбирали культуральную среду и добавляли по 100 мкл экстракта. В контрольные лунки добавляли по 100 мкл свежей культуральной среды. Планшеты инкубировали в течение 24 и 72 часов при

37°C в увлажненной атмосфере с 5% CO₂. Через 24 и 72 часа из каждой лунки отбирали культуральную среду и добавляли по 100 мкл 0.01% раствора резазурина в культуральной среде. После этого планшеты инкубировали при 37°C в увлажненной атмосфере с 5% CO₂, периодически визуально контролируя изменение цвета резазурина в контрольных лунках. После изменения цвета резазурина с синего на розовый измеряли интенсивность флуоресценции с помощью мультифункционального планшетного анализатора Varioskan LUX (Thermo Fisher Scientific, США). Длина волны возбуждения составляла 555 нм, длина волны испускания составляла 580 нм. Лунки, содержащие чистую культуральную среду без клеток, были использованы для оценки фонового сигнала. Абсолютные значения флуоресценции нормализовали следующим образом: сигнал флуоресценции клеток в контрольных лунках (в культуральной среде) принимали за 100% жизнеспособности. Жизнеспособность клеток в присутствии экстракта рассчитывали как процентное отношение сигналов флуоресценции клеток в экспериментальных и контрольных лунках. Количественные результаты выражались как среднее арифметическое $\pm$ стандартное отклонение (SD) шести технических повторов.

2.24 Теоретическое моделирование взаимодействия поверхности h-BN с антибиотиками

Теоретический анализ атомной структуры и стабильности поверхности h-BN при взаимодействии с молекулами тетрациклина и линезолида был выполнен с использованием теории функционала плотности [80,81] в рамках обобщенного градиентного с использованием нормированных псевдопотенциалов Труллие-Мартинса [82] в программном пакете SIESTA [83]. Для расчета равновесных атомных структур была выбрана зона Бриллюэна размером 4×4×1 по схеме Монкхорста-Пака [84].

РАЗДЕЛ 3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОДЛОЖКИ ИЗ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

3.1 Влияние шарового размола на микроструктуру микрочастиц h-BN

Морфология и химический состав образцов микрочастиц h-BN и наночастиц h-BN, изученные с помощью РЭМ и ЭДС представлены на рисунке 10. Образец h-BN представлен агломератами размером $>2\text{ }\mu\text{м}$, состоящими из слоистых частиц. Данные ЭДС показывают, что содержание В и N эквивалентное, а концентрация О достаточно низкая.

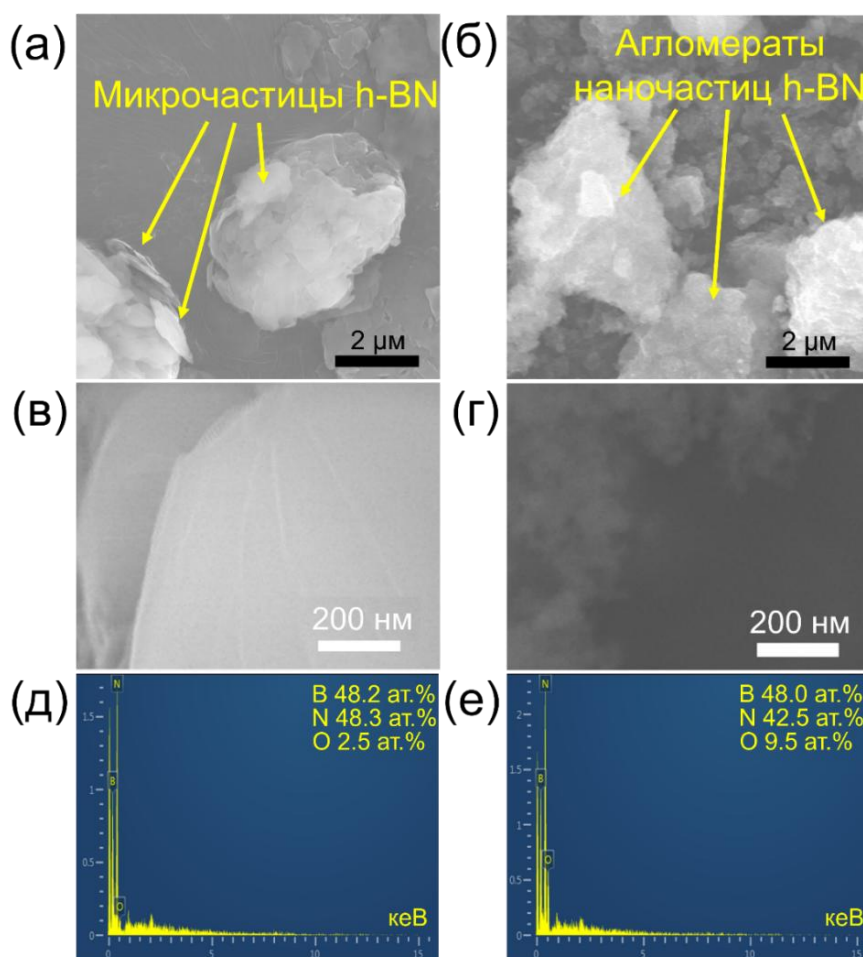


Рисунок 10 – РЭМ изображения (а-г) и соответствующие ЭДС спектры (д, е) образцов микро- и наночастиц h-BN

Образец наночастиц h-BN представлен агломератами размером $>2 \mu\text{м}$, состоящими из мелких, плохо различимых частиц. Содержание азота незначительно снижается на $\sim 6 \text{ ат. \%}$, а концентрация кислорода увеличивается до $9.5 \text{ ат. \%}$, что свидетельствует об окислении частиц h-BN в процессе высокоэнергетического шарового размола.

На рисунке 11 представлены данные РФА и ИК спектроскопии, а также измерения удельной площади поверхности микро- и наночастиц h-BN. Хорошо выраженный пик при $26.7^\circ\theta$ на дифрактограмме образца микрочастиц h-BN (рисунок 11а) соответствует плоскости (002). Средний размер кристаллитов, рассчитанный для образца микрочастиц h-BN, составляет $\sim 42 \text{ нм}$. Дифрактограмма образца наночастиц h-BN существенно отличается: основной пик (002) широкий и едва различимый. Это свидетельствует о резком снижении кристалличности материала и высоком содержании дефектов.

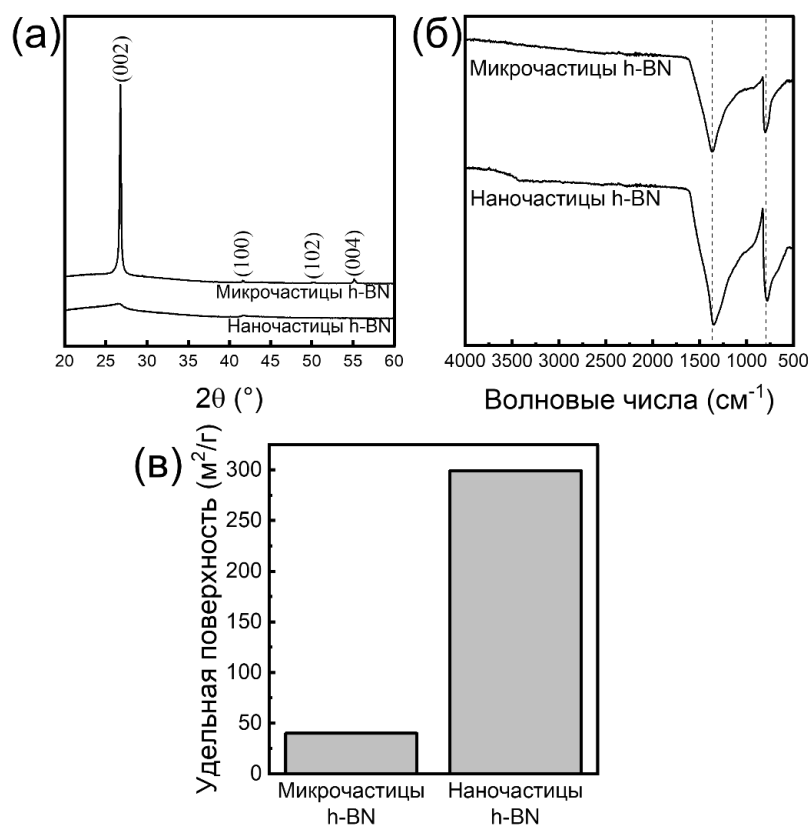


Рисунок 11 – РФА (а), ИК спектры (б) и значения удельной поверхности (в) образцов микро- и наночастиц h-BN

На ИК спектрах образцов микрочастиц h-BN и наночастиц h-BN (рисунок 11б) наблюдаются два основных пика колебаний связей B–N на $812\text{--}794\text{ см}^{-1}$ и $1373\text{--}1358\text{ см}^{-1}$, соответственно. Это указывает на то, что h-BN сохраняет свою sp^2 -гибридизацию после шарового размола, однако в его структуру вносится заметное количество дефектов, о чем свидетельствует небольшой сдвиг пиков в сторону больших волновых чисел [85].

Высокоэнергетический шаровой размол приводит к значительному увеличению удельной поверхности от $40\text{ м}^2/\text{г}$ для микрочастиц h-BN до $299\text{ м}^2/\text{г}$ для наночастиц h-BN (рисунок 11в).

Об уменьшении размера кристаллитов и внедрении дефектов в структуру h-BN при переходе от микро- к наночастицам свидетельствуют также спектры КРС на рисунке 12. Интенсивность характерного пика h-BN на $1364\text{--}1369\text{ см}^{-1}$ уменьшается, а его полуширина увеличивается по сравнению с выраженным и узким пиком микрочастиц h-BN.

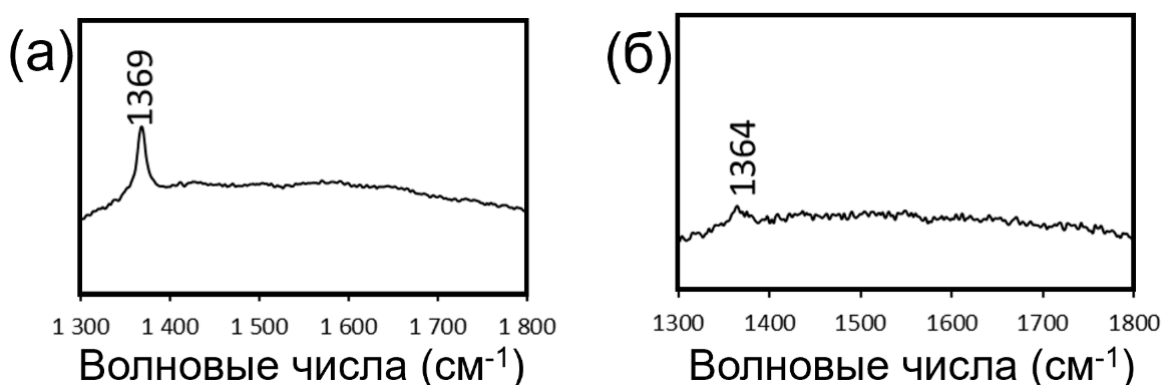


Рисунок 12 – Спектры комбинационного рассеяния микро- (а) и наночастиц (б) h-BN

Увеличение удельной поверхности частиц h-BN также отражено в результатах ТГ анализа на рисунке 13.

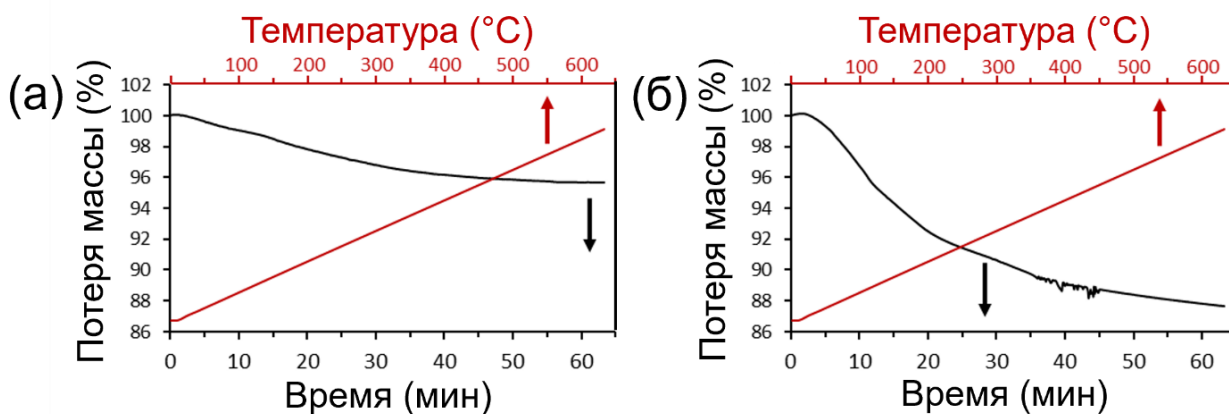


Рисунок 13 – ТГ кривые образцов микро- (а) и наночастиц (б) h-BN

После высокоэнергетического шарового размола наночастицы h-BN более подвержены потере веса по сравнению с микрочастицами.

На рисунке 14 приведены результаты ПЭМ анализа. На изображении, полученном для микрочастиц h-BN, межплоскостное расстояние $2.14 \text{ \AA}$ соответствует плоскостям (100) h-BN.

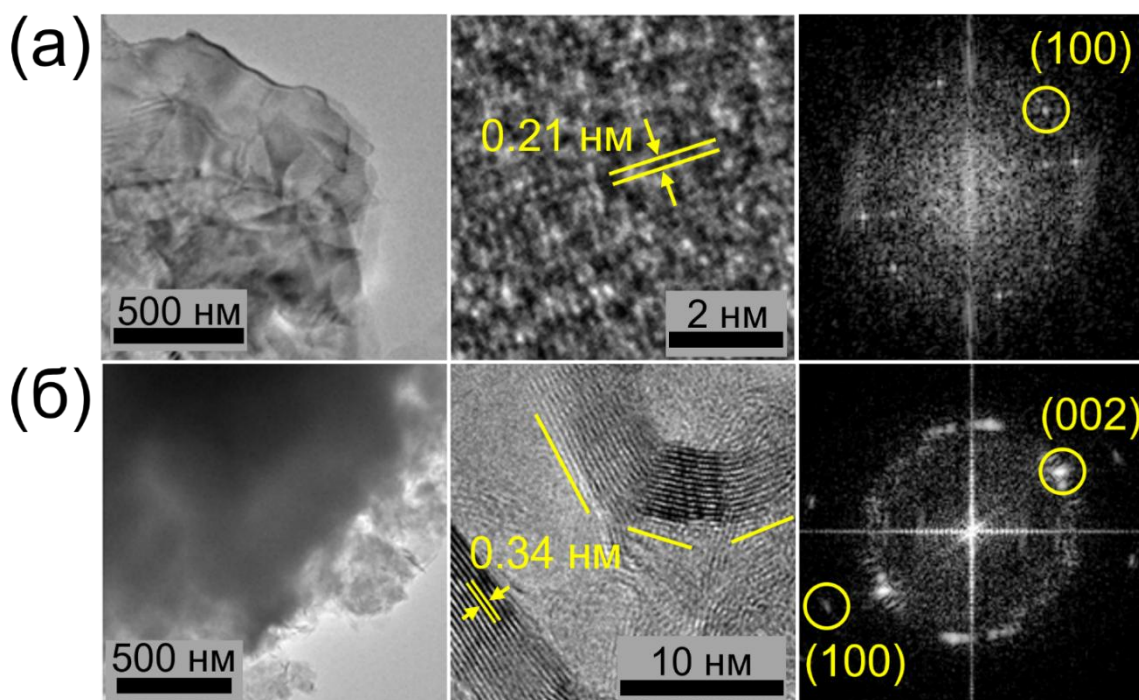


Рисунок 14 – ПЭМ изображения и соответствующие БФП образцов микро- (а) и наночастиц (б) h-BN

На ПЭМ изображении образца наночастиц h-BN виден агломерат наночастиц. Более детальное изучение этой области позволило выявить

морфологию наночастиц, образующих агломерат. Наночастицы имеют толщину в единицы нанометров и длину около 40–50 нм. Характерное межплоскостное расстояние 3.36 Å соответствует плоскостям (002) h-BN. Можно сделать вывод, что выбранный режим шарового размола приводит к образованию тонких изогнутых наночастиц h-BN. Различие морфологии в образцах микро- и наночастиц h-BN объясняет разницу в значениях их удельной поверхности.

Обзорные спектры и спектры высокого разрешения РФЭС микро- и наночастиц h-BN представлены на рисунке 15.

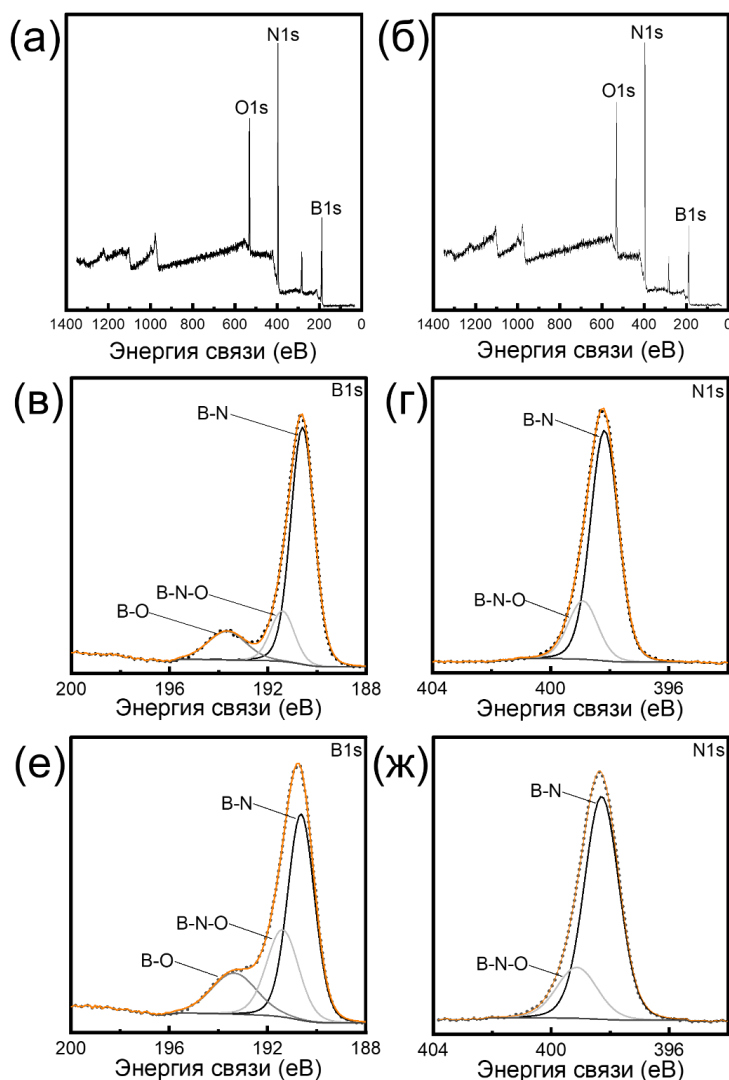


Рисунок 15 – Общие спектры РФЭС микро- (а) и наночастиц (б) h-BN, а также спектры высокого разрешения РФЭС образцов микро-(в, г) и наночастиц (е, ж) h-BN

Обзорные спектры образцов схожи и содержат пики B1s, N1s, O1s и C1s. Соотношение пиков B1s и N1s одинаково для обоих образцов, что указывает на эквιαтомное соотношение В и N, что хорошо согласуется с результатами ЭДС. Деконволюция пика B1s показывает наличие следующих компонентов: BN, BNO и BO для образцов микро- и наночастиц h-BN. Единственным отличием является большее количество компонентов BNO и BO в образце наночастиц h-BN, что обусловлено его окислением в процессе шарового помола. Пик N1s был аппроксимирован компонентами BN и BNO.

3.2 Адсорбционные свойства микро- и наночастиц h-BN в отношении тетрациклина и линезолида

Для проведения адсорбционных испытаний использовались две формы материалов: прессованные таблетки и порошки. Скорость адсорбции антибиотиков измерялась для трех начальных концентраций 10, 30 и 50 мг/л. На рисунке 16 представлены графики адсорбции, полученные в течение первых 10 дней. Для всех режимов и исследуемых образцов была достигнута полная адсорбция препарата, о чем свидетельствуют графики адсорбции, полученные за 28 дней испытаний. При использовании обоих антибиотиков в их низкой (10 мг/л) начальной концентрации адсорбция происходит в две стадии. На первой стадии, в первые несколько дней, скорость адсорбции высока, а график зависимости концентрации от времени линеен. К третьему дню тестирования адсорбируется около 80–90 % препарата. Затем скорость адсорбции снижается, и полная адсорбция достигается к 5–7 дню. Повышенная скорость адсорбции на начальном этапе объясняется наличием большого количества свободных активных центров. При концентрации 30 мг/л хотя и наблюдается начальный линейный участок адсорбционной кривой, но он менее выражен.

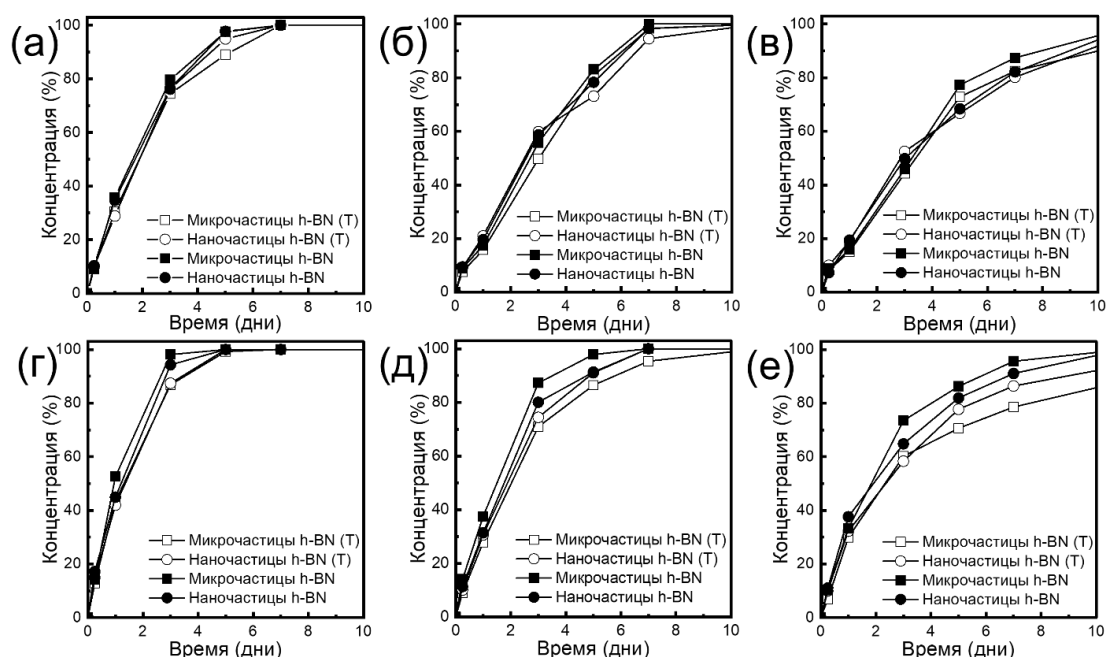


Рисунок 16 – Кривые адсорбции тетрациклина с концентрацией 10 (а), 30 (б) и 50 (в) мг/л и линезолида с концентрацией 10 (г), 30 (д) и 50 (е) мг/л на микро- и наночастицах h-BN в виде гранул и порошка

По сравнению с начальной концентрацией 10 мг/л количество адсорбированного антибиотика при концентрации 30 мг/л через 3 дня испытаний снижается до 50–80 %. Полная адсорбция антибиотика наблюдается примерно через 7–11 дней. При концентрации 50 мг/л начальный линейный участок кривой адсорбции становится еще меньше, а зависимость концентрации от времени в основном описывается параболическим законом. Полная адсорбция наступает через 11–14 дней. Полученные данные позволяют сделать вывод, что с увеличением начальной концентрации антибиотика зависимость концентрации от времени меняется с линейной на параболическую.

Форма образца (таблетка или порошок) также влияет на скорость адсорбции. Разница особенно заметна в случае более высокой концентрации антибиотика (50 мг/л). Порошкообразный образец имеет более высокую скорость адсорбции по сравнению с прессованными таблетками. Разница достигает более 15 % для микрочастиц h-BN и 5 % для наночастиц h-BN в случае линезолида с начальной концентрацией 50 мг/л. Поскольку h-BN

является гидрофобным, то в случае гранул внутренний объем меньше подвержен воздействию окружающей среды, и поэтому соответствующие центры адсорбции становятся недоступными. Однако с практической точки зрения таблетки предпочтительнее, поскольку их можно легко извлечь и очистить. При низких начальных концентрациях разница в адсорбционной способности между образцами порошка и таблеток становится менее заметной.

Микро- и наночастицы h-BN демонстрируют практически одинаковые показатели адсорбции тетрациклина. В случае с линезолидом порошок микрочастиц h-BN имеет более высокую скорость адсорбции по сравнению с наночастицами h-BN, но при использовании спрессованных таблеток ситуация меняется на противоположную.

На рисунке 17 представлены результаты анализа адсорбционной емкости микро- и наночастиц h-BN.

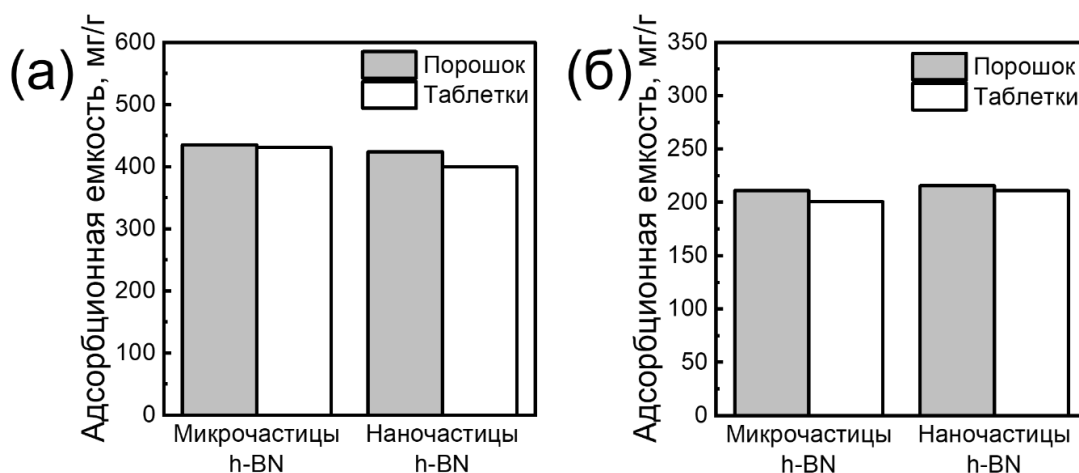


Рисунок 17 – Адсорбционные емкости микро- и наночастиц h-BN в виде таблеток и порошка в отношении тетрациклина (а) и линезолида (б)

Разница в адсорбционной способности образцов по отношению к тетрациклину почти в два раза больше, чем по отношению к линезолиду. Это может быть связано с молекулярной структурой антибиотиков: тетрациклин имеет циклическую ароматическую структуру, в которой все кольца находятся в одной плоскости, в то время как линезолид имеет различные

углы кручения между кольцами. Плоскостная структура способствует механизму π - π взаимодействий, который, как ожидается, будет основным механизмом адсорбции на h-BN благодаря его гексагональной структуре. По этой причине адсорбционная емкость тетрациклина обычно выше.

Адсорбционная емкость спрессованных таблеток практически идентична адсорбционной емкости порошка. И хотя скорость адсорбции может быть разной для таблеток и порошка, через некоторое время достигается полная адсорбция антибиотика.

Кинетика адсорбции оценивается по кривым адсорбции, приведенным на рисунке 18. Для полноты картины, рядом с данными о кинетике адсорбции продублированы значения адсорбционной емкости.

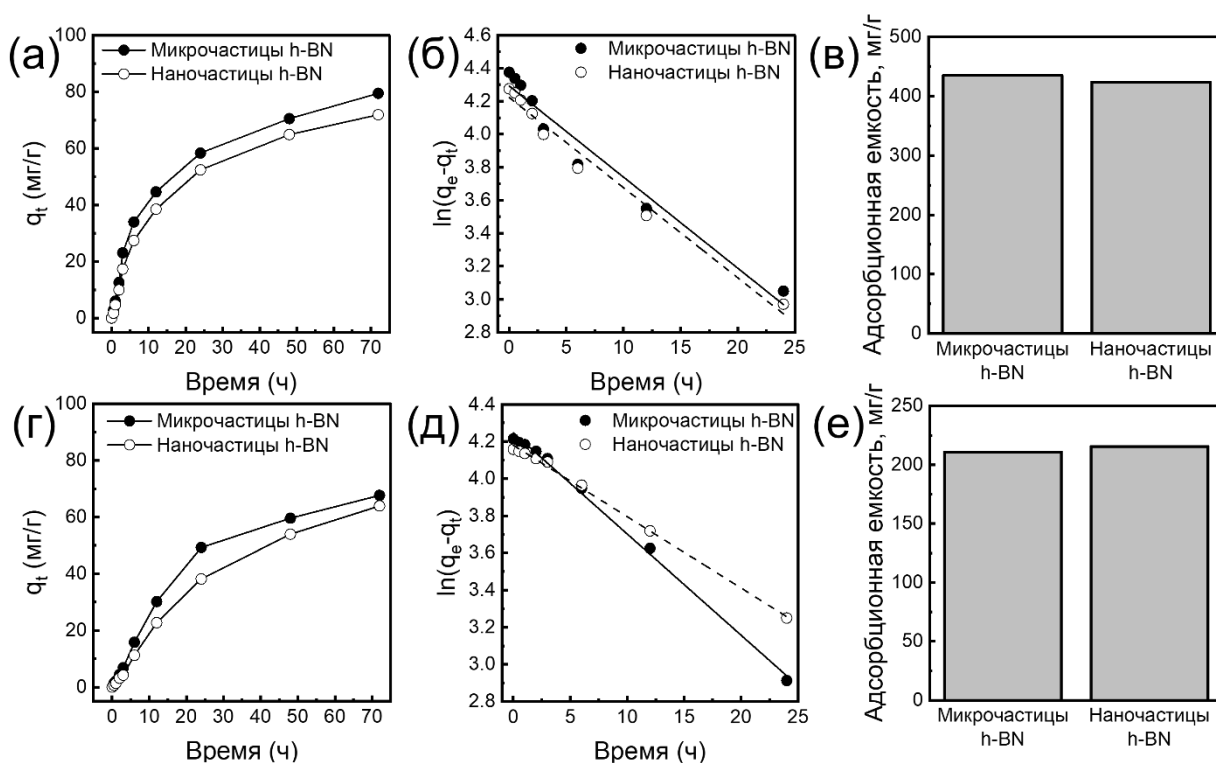


Рисунок 18 – Зависимости количества адсорбированного тетрациклина (а) и линезолида от времени (г) с соответствующими кинетическими моделями реакции первого порядка (б, д) и значения максимальной адсорбционной емкости для микро- (в) и наночастиц (е) h-BN

Для аппроксимации полученных результатов применялись две кинетические модели: реакции первого порядка и реакции второго порядка.

Аппроксимация с помощью модели реакции второго порядка имеет низкий коэффициент соответствия R^2 , который в некоторых случаях был ниже 0.5. Модель реакции первого порядка, напротив, имеет высоких значениях R^2 . Константы скорости k_1 рассчитывали по наклону аппроксимирующей линии. Значения коэффициентов соответствия, констант скорости и адсорбционной емкости указаны в таблице 3.

Таблица 3 – Адсорбционные характеристики микро- и наночастиц h-BN, в отношении тетрациклина и линезолида

Материал	Тетрациклин			Линезолид		
	R^2	k , мин ⁻¹	Q_{max} , мг/г	R^2	k , мин ⁻¹	Q_{max} , мг/г
Микрочастицы h-BN	0.9608	0.9×10^{-3}	435.1	0.9965	0.9×10^{-3}	210.9
Наночастицы h-BN	0.9807	0.9×10^{-3}	423.8	0.9977	0.6×10^{-3}	215.6

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в процессе адсорбции преобладает физическая адсорбция, а не хемосорбция [50,51].

Важно отметить, что, несмотря на значительно большую удельную поверхность, образец наночастиц h-BN демонстрирует схожую с микрочастицами h-BN адсорбционную емкость. Фактически, увеличение удельной поверхности не приводит к появлению новых сорбционных центров и не увеличивает сорбционную емкость. Учитывая, что и микро- и наночастицы образуют агломераты примерно одного размера, можно предположить, что «эффективная» поверхность определяется размером этих агломератов. С другой стороны, учитывая морфологию наночастиц h-BN можно предположить, что для эффективного π - π взаимодействия поверхность h-BN должна оставаться плоской и без дефектов, как в случае микрочастиц h-BN.

3.3 Механизм взаимодействия микро- и наночастиц h-BN с тетрациклином и линезолидом

Ранее было показано, что микрочастицы h-BN являются хорошим адсорбентом для различных классов антибиотиков благодаря физической адсорбции и π - π взаимодействиям [86–88]. Однако, как было продемонстрировано с помощью ПЭМ, при высокоэнергетическом шаровом размоле слои h-BN могут деформироваться и изгибаться, что приводит к нарушению системы π связей. Чтобы выяснить, как эта деформация повлияет на адсорбцию антибиотиков было проведено теоретическое исследование с помощью теории функционала плотности. В исследовании были рассмотрены взаимодействия тетрациклина и линезолида с тремя атомными моделями h-BN: плоской, которая соответствует микрочастицам h-BN, и двум изогнутым с радиусами 5.82 Å и 3.15 Å, которые соответствуют наночастицам h-BN.

На рисунке 19 показаны три модели и соответствующие им перераспределения электронной плотности. Видно, что для микрочастиц h-BN наблюдается достаточно сильный перенос электронной плотности между молекулой антибиотика и частицей. В тетрациклине, благодаря его плоской структуре, электроны передаются от всех кислородных групп к атомам бора в h-BN. Система из четырех бензольных колец может образовывать довольно сильные π - π связи с поверхностью. Энергия связи для системы микрочастица h-BN/тетрациклин, составляет -2.04 эВ. С линезолидом ситуация иная. Из-за отсутствия сопряженной системы бензольных колец его взаимодействие с h-BN является чисто электростатическим. Видно, что основные области переноса электронной плотности также расположены на кислородных группах. Однако перенос электронной плотности значительно ниже, чем в случае тетрациклина.

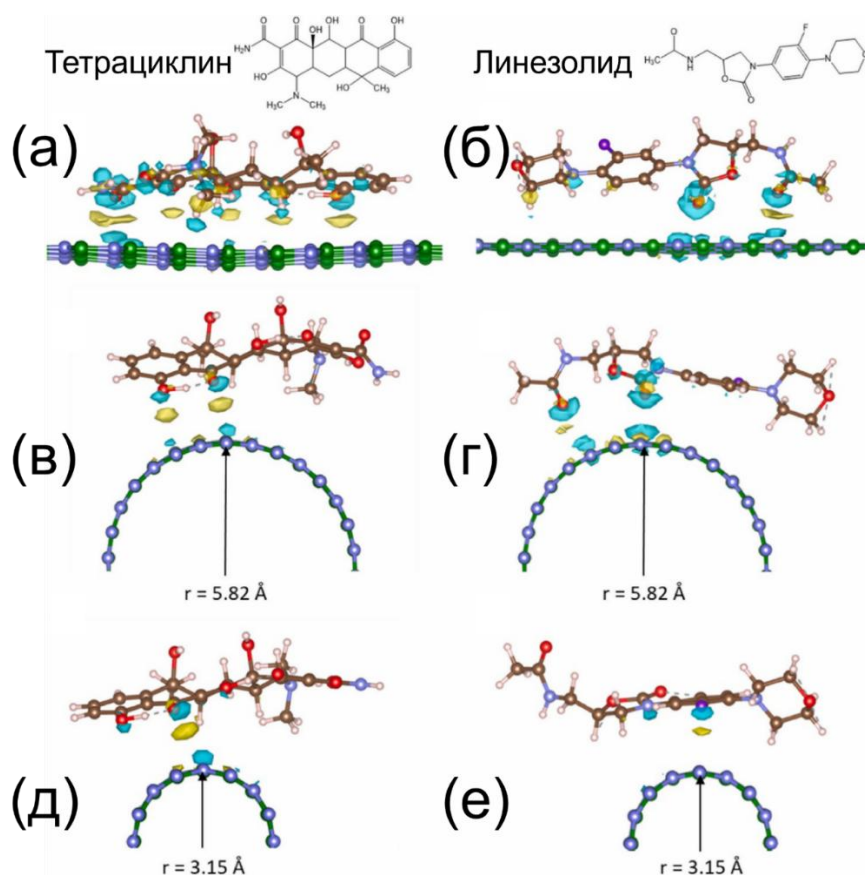


Рисунок 19 – Три атомные модели частиц h-BN и перераспределение электронной плотности в системах с тетрациклином (а,в,д) и линезолидом (б,г,е) на поверхности плоского (а,б) и изогнутого h-BN с радиусом кривизны 5,82 Å (в,г) и 3,15 Å (д,е). Атомы углерода, азота, кислорода, водорода, фтора и бора обозначены коричневым, синим, красным, голубым, фиолетовым и зеленым цветами, соответственно. Потеря и набор заряда частицами h-BN обозначены желтым и голубым цветами, соответственно

Энергия связи в системе микрочастица h-BN/линезолид примерно в 2 раза ниже, чем для системы микрочастица h-BN/тетрациклин и равна -1.10 эВ. Увеличение кривизны поверхности h-BN приводит к нарушению его сопряженной системы π связей, что может привести к появлению поверхностного заряда и, как следствие, к увеличению вклада электростатических взаимодействий. Так, для системы наночастица h-BN/линезолид (5.82 Å) энергия связи увеличивается до -2,02 эВ. При достаточно сильном изгибе поверхности (наночастица h-BN/линезолид (3.15 Å)) энергия связи падает до -0.89 эВ, что, вероятно, связано с уменьшением площади взаимодействия и прочности связи между менее функциональными группами. Следует также отметить, что перенос заряда во всех случаях

приводит к появлению небольшого отрицательного заряда на поверхности h-BN и небольшому положительному заряду антибиотика, причем зависимость от радиуса изгиба поверхности линейная. Для тетрациклина перенос заряда между частицей и антибиотиком уменьшается с увеличением радиуса кривизны, а для линезолида – увеличивается. Такое увеличение переноса заряда приводит к более выраженному электростатическому взаимодействию.

3.4 Выводы по разделу

Таким образом, полученные результаты показывают, что микрочастицы h-BN превосходят наночастицы h-BN в эффективности очистки воды от антибиотиков. При переходе от микрочастиц h-BN к наночастицам h-BN не происходит увеличения скорости адсорбции и адсорбционной емкости, несмотря на значительное увеличение удельной поверхности. На основе полученных данных можно сделать вывод, что данный факт связан либо с агрегацией частиц, что делает «эффективную» поверхность микро- и наночастиц идентичной, либо с морфологией наночастиц h-BN, полученных путем высокоэнергетического шарового размола, что делает их менее склонными к адсорбции антибиотиков посредством π - π взаимодействий.

Таким образом, в качестве подложки для получения нанокомпозитов были выбраны микрочастицы h-BN.

РАЗДЕЛ 4. ПОЛУЧЕНИЕ ПОДЛОЖКИ ИЗ ДИОКСИДА ТИТАНА

4.1 Синтез наночастиц диоксида титана

На рисунке 20 представлены ПЭМ изображения наночастиц TiO_2 , полученных методом золь-гель, а также картина их электронной дифракции.

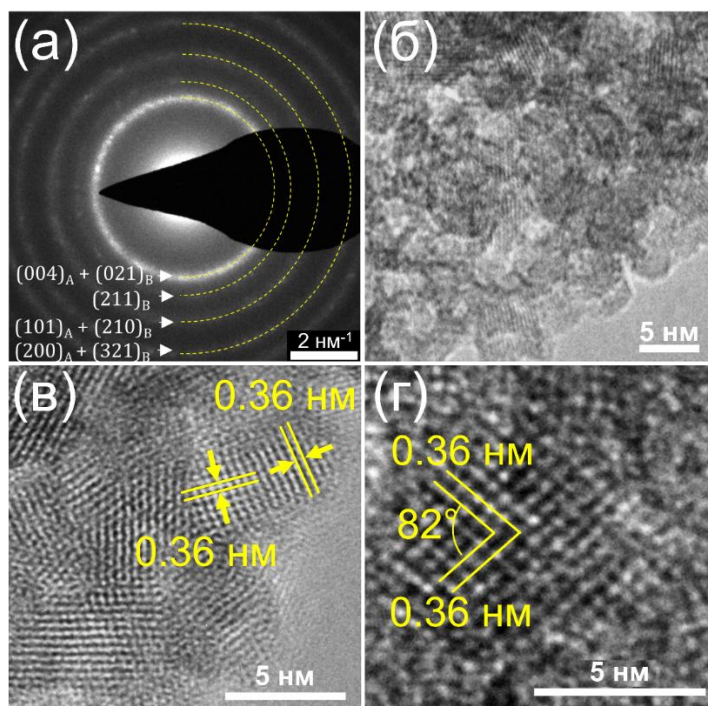


Рисунок 20 – Картина электронной дифракции (а) и ПЭМ изображения (б-г) наночастиц TiO_2

На картине электронной дифракции наночастиц TiO_2 (рисунок 15а) виден набор дифракционных колец, которые можно отнести к фазам анатаза (ICDD № 21–1272) и брукита (ICDD № 79–1937). Размер наночастиц TiO_2 составляет 4–6 нм (рисунок 20б). На ПЭМ изображениях (рисунок 20в,г) видно межплоскостное расстояние 0.36 нм идентичное для плоскостей (101) и (011) фазы анатаза и характерный угол 82° между ними [89].

На рисунке 21 представлены дифрактограмма, изотерма газовой адсорбции, ТГ кривая, ИК и РФЭС спектры наночастиц TiO_2 , а также угол смачивания гранул TiO_2 триглицеридами, которые были использованы в качестве масляной фазы в эмульсиях Пикеринга.

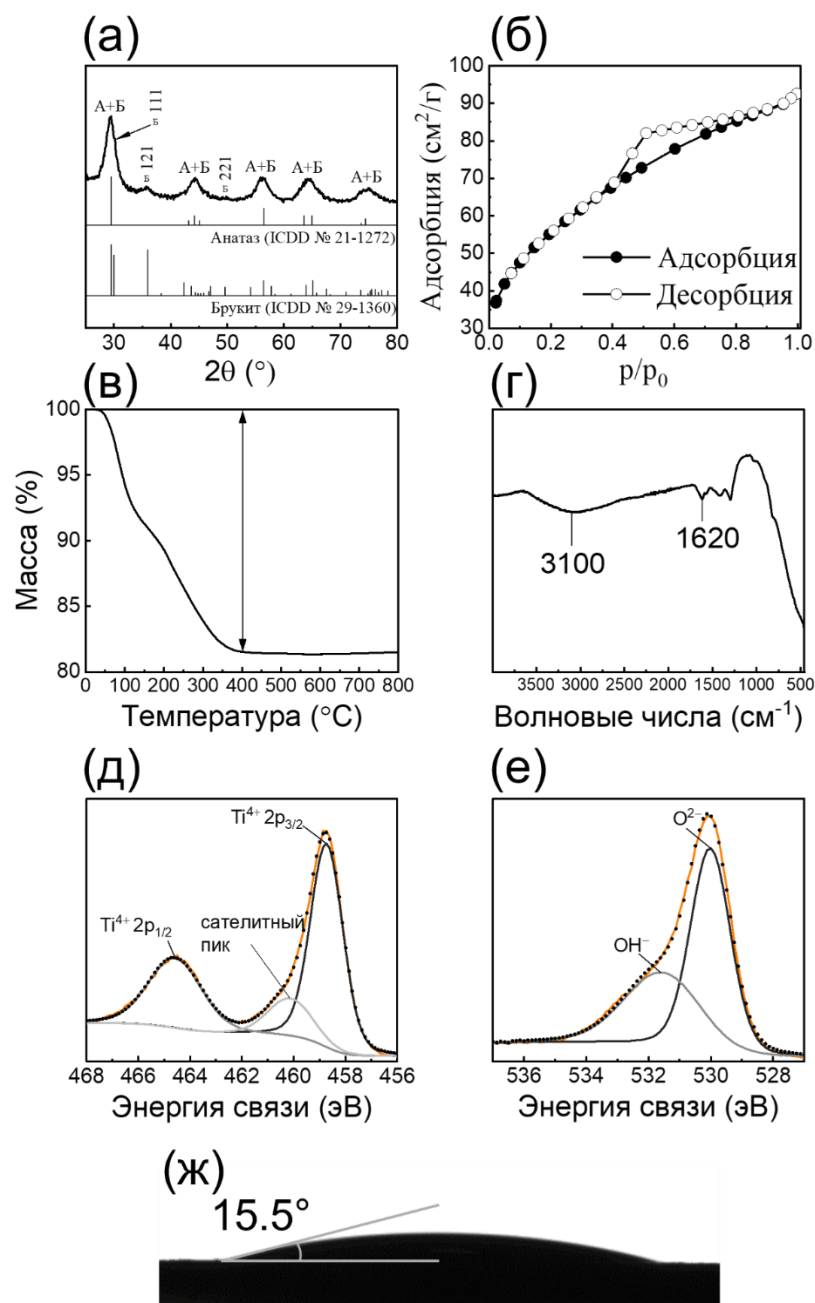


Рисунок 21 – РФА (а), изотерма газовой адсорбции (б), ТГ кривая (в), ИК (г) и РФЭС (д, е) спектры наночастиц TiO_2 , а также угол смачивания (ж) спрессованных таблеток TiO_2 триглицеридами

Фазовый состав наночастиц TiO_2 представляет собой смесь анатаза и брукита (рисунок 21а). Размер кристаллитов наночастиц TiO_2 , определенный из уравнения Дебая-Шеррера, составляет около 5 нм, что согласуется с данными ПЭМ и с исследованиями, в которых наночастицы TiO_2 были получены аналогичным методом [90].

Удельная поверхность наночастиц TiO_2 составляет $189 \text{ м}^2/\text{г}$ (рисунок 21б). Тип изотермы адсорбции позволяет сделать вывод о том, что

наночастицы являются непористыми.

При нагревании образца в диапазоне температур до 400°C наблюдается уменьшение массы примерно на 19%, что связано с дегидратацией и удалением поверхностных гидроксильных групп (рисунок 21в).

ИК спектр на рисунке 21г свидетельствует о том, что наночастицы имеют широкий пик в диапазоне 3100–3500 см^{-1} , что указывает на наличие гидроксильных групп. Кроме того, в спектре присутствует пик на 1620 см^{-1} , типичный для колебаний связи Н–О–Н [53]. В области волновых чисел $<1000 \text{ см}^{-1}$, наблюдается широкий пик, характерная для колебаний связей Ti–O и Ti–O–Ti [91].

На спектрах высокого разрешения РФЭС Ti2p и O1s образца TiO₂ (рисунок 21д, е) основные вклады в дублете Ti2p приходятся на пики при 458.6–458.8 эВ и 464.4–464.5 эВ, что характерно для TiO₂. В спектре O1s наблюдается уширенный асимметричный пик, что указывает на присутствие кислорода в различных энергетических состояниях. Спектр O1s был аппроксимирован по двум компонентам с энергиями связи 531.0 и 532.4, которые соответствуют связям Ti–O и Ti–ОН. Полученные результаты согласуются с результатами исследований химического состояния поверхности наночастиц TiO₂, в которых наблюдалась их сильная гидратация [92].

Угол смачивания прессованного порошка наночастиц TiO₂ триглицеридами составил 15.5° (рисунок 21ж) что свидетельствует о сильном взаимодействии. Угол смачивания TiO₂ водой измерить не удалось, так как частицы спонтанно редиспергируются в воде.

4.2 Получение эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO₂

На рисунке 22 показан внешний вид гидрозолей TiO₂ с концентрацией наночастиц 0.5 мас. % через 24 ч после их приготовления, смеси этих

гидрозолей с толуолом в объемном соотношении 1:1 и с триглицеридами в соотношении 1:1.

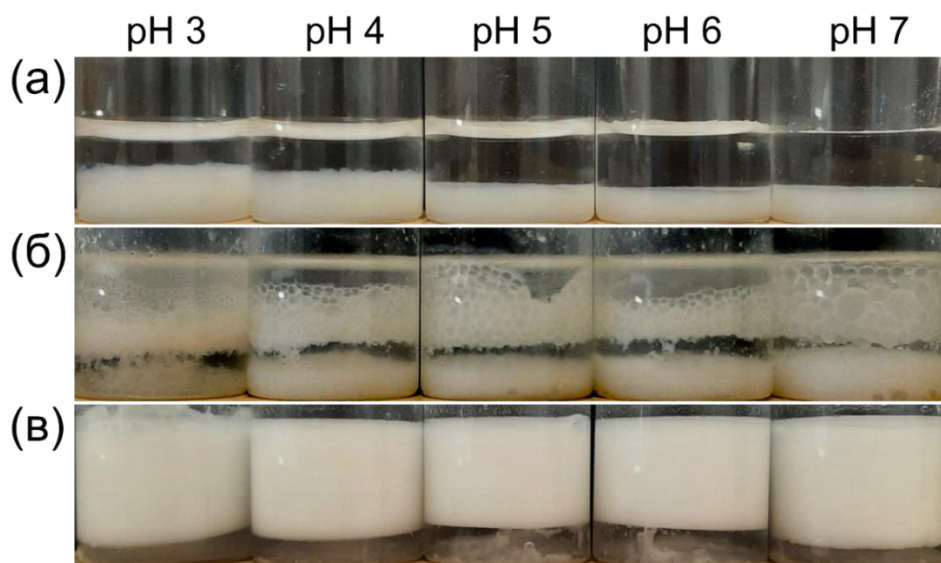


Рисунок 22 – Внешний вид гидрозолей наночастиц TiO_2 при pH 3–7 (а), смесей этих гидрозолей с толуолом (б) и триглицеридами (в). Объемное отношение М/В=1

Все наночастицы выпадают в осадок через 24 ч (рисунок 22а). Максимальная толщина осадка TiO_2 наблюдается при pH 3 и pH 4. Стоит отметить, что при использовании в качестве масляной фазы неполярного вещества, в нашем случае толуола, эмульсии не образуются (рисунок 22б). При смешении гидрозолей с триглицеридами, эмульсии Пикеринга типа масло-в-воде образуются при всех исследуемых значениях pH (рисунок 22в). Полученные эмульсии подвержены обратной седиментации, что характерно для эмульсий Пикеринга [93]. Следует отметить, что при pH 3 и pH 4 не все наночастицы участвуют в эмульгировании - часть из них остается в водной среде, о чем свидетельствует мутность отделяемой воды, что может быть связано с высоким поверхностным зарядом наночастиц TiO_2 . Можно предположить, что формирование эмульсий Пикеринга с триглицеридами, но не с толуолом объясняется химическим взаимодействием наночастиц TiO_2 с карбонильной группой молекул триглицеридов.

Для подтверждения наличия химического взаимодействия с триглицеридами был проведен эксперимент с замораживанием и размораживанием эмульсий (рисунок 23).

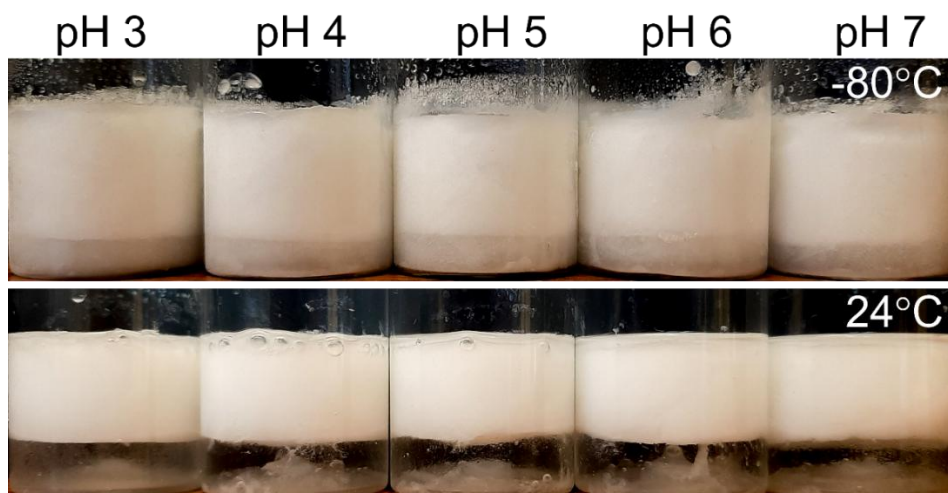


Рисунок 23 – Внешний вид эмульсий Пикеринга с триглицеридами замороженных до -80°C и размороженных до 24°C

На рисунке видно, что эмульсии, стабилизированные наночастицами TiO_2 при pH 3-7, замороженные до -80°C и размороженные до комнатной температуры, остаются стабильными, что не характерно для эмульсий, где взаимодействие между каплями масла и частицами имеет только физическую природу [57,61].

Таким образом, можно сделать утверждение, что скорее всего между гидроксильными группами на поверхности наночастиц TiO_2 и карбонильными группами триглицеридами образуется водородная связь. Это также согласуется с литературными данными о том, что гидрофильные частицы диоксида кремния и диоксида циркония легко взаимодействуют с карбонильной группой полярных веществ благодаря наличию большого количества гидроксильных групп на поверхности [94,95].

На рисунке 24 схематически представлен механизм стабилизации полученных эмульсий Пикеринга.

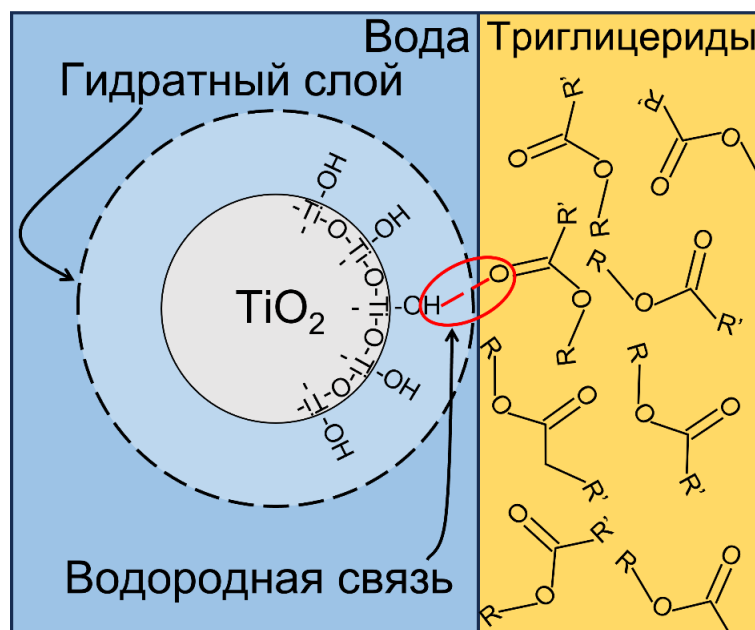


Рисунок 24 – Механизм стабилизации эмульсий Пикеринга, содержащих триглицериды, наночастицами TiO_2

4.3 Влияние pH размер капель эмульсий Пикеринга

На рисунке 25 представлены оптические изображения капель эмульсий Пикеринга при pH 3–7 и их распределение по размерам. Размер капель полученных эмульсий Пикеринга увеличивается с $\sim 22 \mu\text{м}$ при pH 3 до $\sim 50 \mu\text{м}$ при pH 6, а затем уменьшается до $\sim 37 \mu\text{м}$ при pH 7. Кроме того, с увеличением значения pH до 6 распределение капель по размерам становится шире, но снова сужается при pH 7. Полученные данные коррелируют с фотографиями эмульсий на рисунке 22: с увеличением pH от 3 до 6, объем, занимаемый эмульсией, уменьшается, а при pH 7 снова увеличивается. Стоит подчеркнуть, что на оптических изображениях показаны именно разбавленные эмульсии. Это важно, поскольку одной из причин получения стабильных эмульсий может быть увеличение вязкости дисперсионной среды. В этом случае капли масла могут просто распределяться по объему при смешении и не взаимодействовать со стабилизирующими частицами. Тогда при разбавлении системы водой капли масла должны коалесцировать [96]. Поскольку в нашем эксперименте мы этого не наблюдаем, можно

утверждать, что наночастицы TiO_2 взаимодействуют непосредственно с каплями масла.

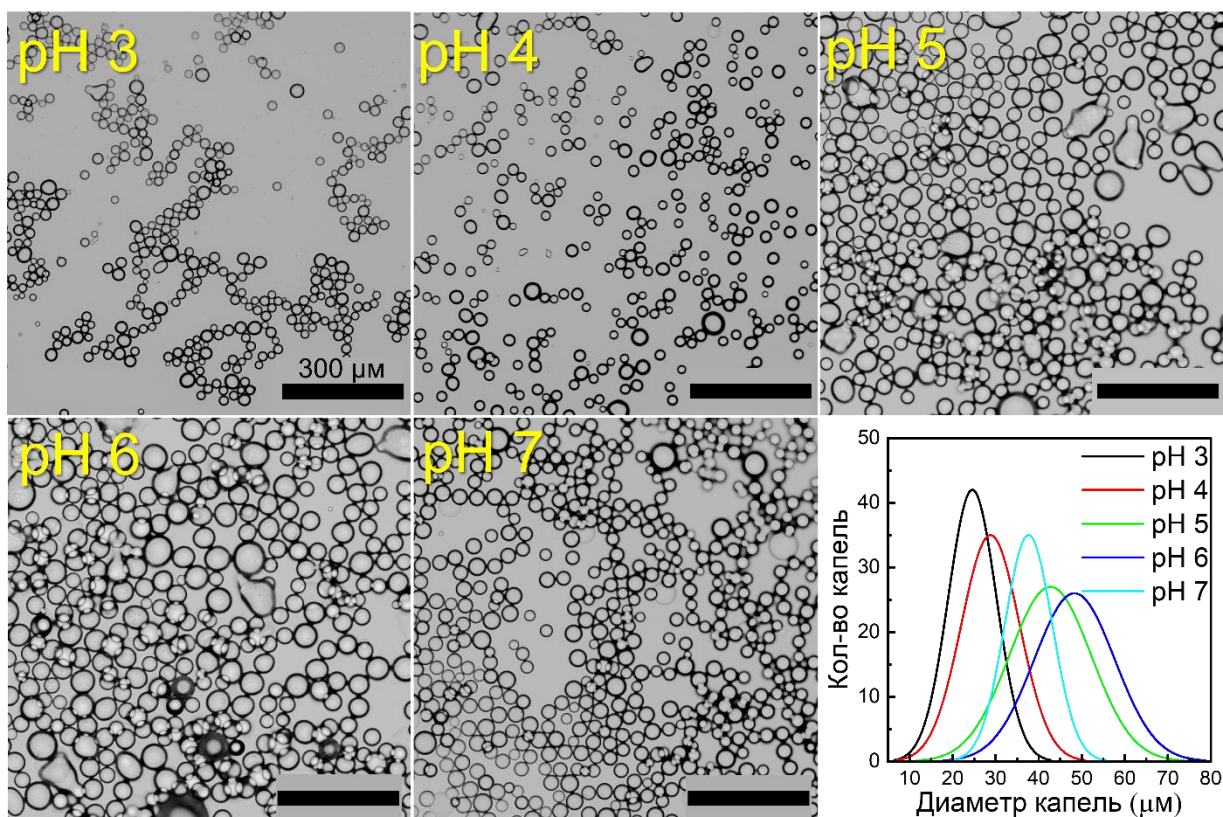


Рисунок 25 – Оптические изображения капель эмульсий Пикеринга при pH 3–7. Объемное отношение М/В=1

4.4 Влияние изменения pH и добавления электролита на агрегативную устойчивость гидрозолей TiO_2

Чтобы понять причины изменения размера капель эмульсий Пикеринга при изменении pH, необходимо изучить поведение наночастиц в исходных гидрозолях при различных значениях pH. На рисунке 26 представлены значения ζ -потенциала и гидродинамические диаметры агрегатов наночастиц TiO_2 при значениях pH от 3 до 7. При pH 3 наночастицы TiO_2 заряжены положительно и имеют ζ -потенциал +40 мВ. При дальнейшем увеличении pH до 6 значения ζ -потенциала постепенно уменьшаются, а при pH 7 наблюдается резкое падение до -20 мВ. Падение значений ζ -потенциала

может объяснить различную толщину осадка на рисунке 22. Таким образом, при рН 3 и 4 частицы менее склонны к агрегации за счет электростатической стабилизации.

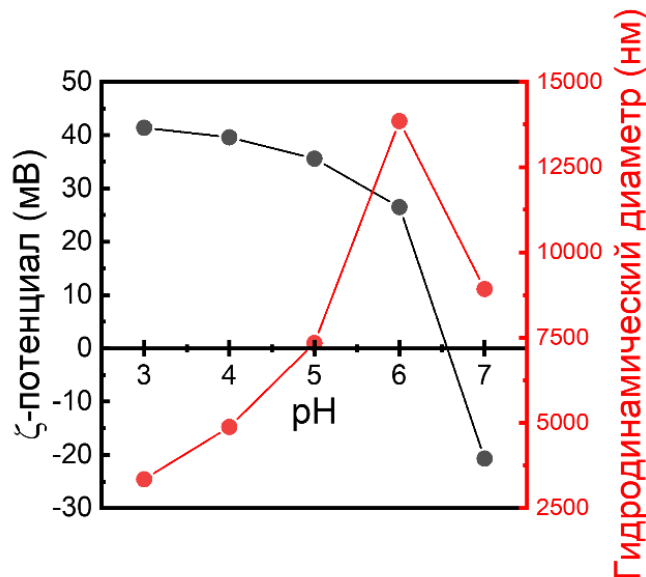
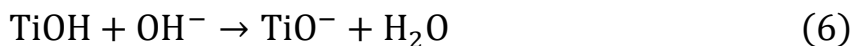


Рисунок 26 - Зависимость ζ-потенциала и гидродинамического диаметра наночастиц TiO₂ от pH гидрозоля

Изменение ζ-потенциала влияет на агрегативную устойчивость наночастиц и, как следствие, на размер агрегатов. Значения гидродинамического диаметра проходят через максимум, характерный для гидрофильных наночастиц TiO₂ [57,97]. Появление максимума связано с изменением знака поверхностного заряда с положительного на отрицательный в соответствии с уравнениями 5 и 6 при прохождении точки нулевого заряда и последующим частичным редиспергированием частиц. Следует отметить, что полученные значения гидродинамического диаметра достаточно велики, что, очевидно, не отражает реальный размер частиц, но качественно отражает тренд изменения размеров агрегатов.



На основании полученных данных можно проследить зависимость между рН среды, размером агрегатов и размером капель эмульсии. Рост агрегатов наночастиц приводит к увеличению размера капель стабилизированной эмульсии. Зависимость размера капель эмульсии от размера агрегатов частиц TiO_2 при изменении рН была показана ранее, однако авторам не удалось получить стабильные эмульсии при рН 6 и 7, что связано с наличием оставшихся после гидролиза спиртовых групп на поверхности частиц [53]. Таким образом, использование полностью гидролизированных наночастиц TiO_2 позволяет регулировать размер капель эмульсии не только путем изменения концентрации наночастиц и соотношения масла и воды, как было показано ранее, но и путем изменения рН среды [55,56].

Способность наночастиц к редиспергированию после перезарядки поверхности, скорее всего, является результатом гидрофильности наночастиц TiO_2 , в результате чего на их поверхности адсорбируется слой воды. Такой слой часто называют гидратированным и он может предотвратить необратимую коагуляцию наночастиц, даже если они находятся в первом энергетическом минимуме согласно теории ДЛФО [98].

Чтобы подтвердить наличие гидратированного слоя было изучено влияние электролита на стабильность исходного гидрозоля. В случае если единственным фактором стабилизации является заряд, то при падении ζ -потенциала ниже 30 мВ за счет сжатия двойного электрического слоя, оптическая плотность начнет увеличиваться.

На рисунке 27 показаны зависимости оптической плотности и ζ -потенциала исходного гидрозоля TiO_2 с рН 1.3 от концентрации NaCl.

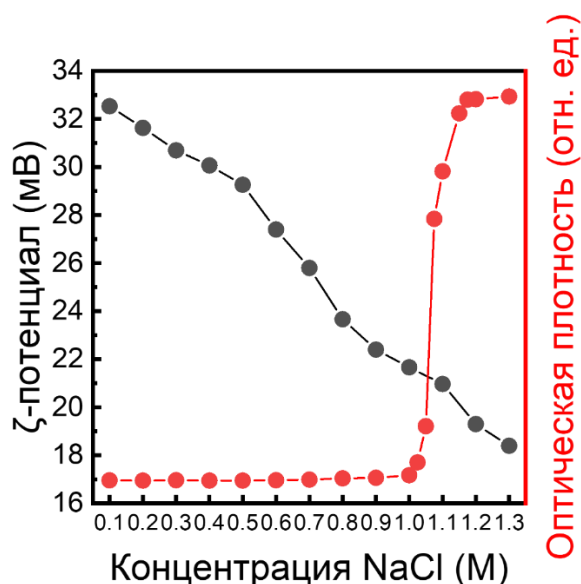


Рисунок 27 –Зависимость оптической плотности и ζ -потенциала наночастиц TiO_2 от концентрации NaCl

С увеличением концентрации NaCl в растворе наблюдается линейное падение ζ -потенциала. Гидрозо́ль находится в режиме медленной коагуляции до 1 М NaCl и переходит в режим безбарьерной быстрой коагуляции примерно при 1.1 М NaCl , когда ζ -потенциал уже составляет ~ 20 мВ. Оптическая плотность гидрозо́ля остается практически неизменной даже после того, как ζ -потенциал падает ниже 25 мВ, что не характерно для систем со стабилизированных только зарядом [99]. Таким образом, можно сделать вывод, что существует еще один стабилизирующий фактор наночастиц TiO_2 , а именно гидратированный слой.

4.5 Стабильность эмульсий Пикеринга

Для использования эмульсий Пикеринга в качестве шаблонов для пористых материалов, концентрация наночастиц TiO_2 в исходных гидрозо́лях была увеличена до 4 мас.%. На рисунке 28 представлен внешний вид эмульсий Пикеринга, полученных с использованием гидрозо́лей TiO_2 с концентрацией 4 мас. % сразу после получения и через две недели.

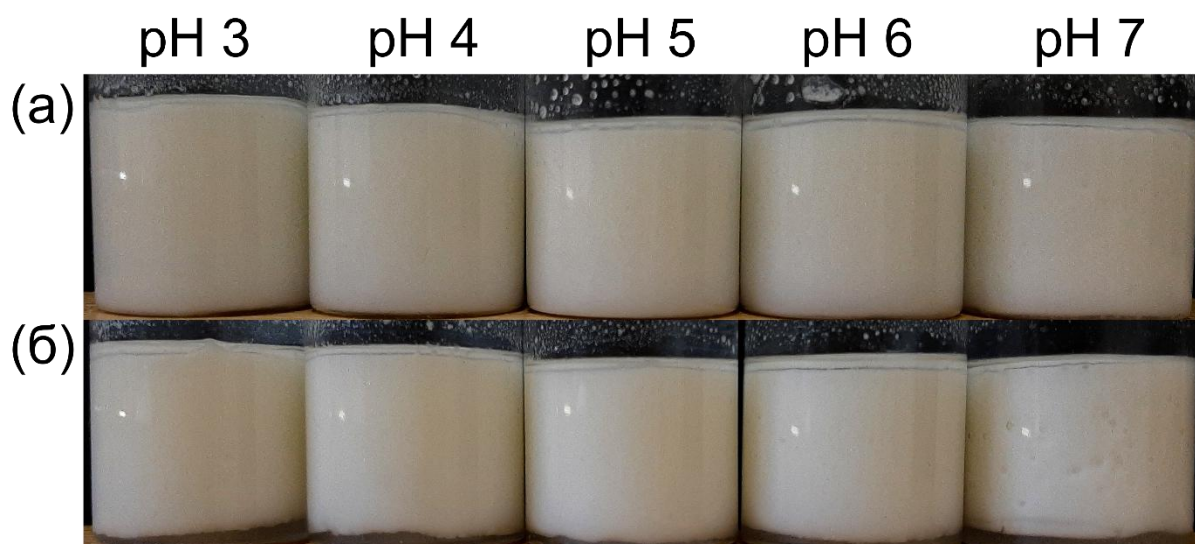


Рисунок 28 – Внешний вид эмульсий Пикеринга, полученных с использованием гидрозолей TiO_2 с концентрацией 4 мас. % при pH 3–7 сразу после получения (а) и через 2 недели (б)

Видно, что в полученных эмульсиях через 2 недели хранения наблюдается лишь небольшое отслоение воды.

Для оценки стабильности эмульсий с помощью оптической микроскопии был зафиксирован размер капель сразу после получения и через 2 недели. Результаты представлены на рисунке 29.

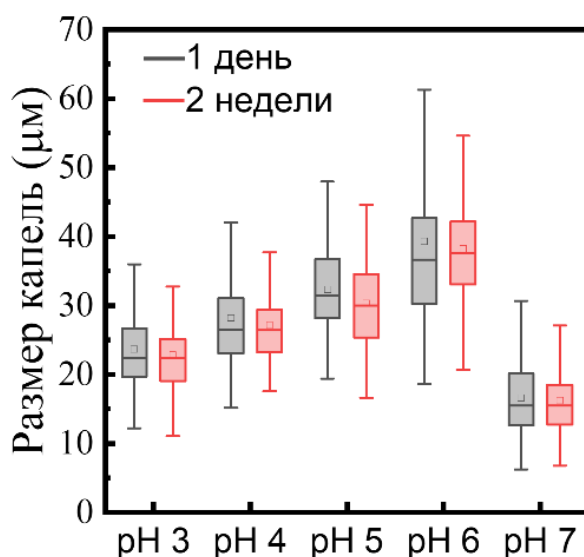


Рисунок 29 – Размер капель эмульсий Пикеринга при pH 3–7 сразу после получения и через 2 недели

Как видно из полученных результатов, размер капель эмульсий и их распределение по размерам практически не меняется во всем диапазоне pH, что свидетельствует о стабильности полученных эмульсий.

4.6 Реологические свойства эмульсий Пикеринга

Как уже было сказано, одним из методов получения ВЭП является центрифугирование эмульсий Пикеринга. Для успешного получения ВЭП, пригодной для дальнейшей сушки и спекания, необходимо правильно подобрать исходную эмульсию Пикеринга. В классических работах о компактировании наночастиц из гидрозолей с помощью центрифуги было показано, что максимальная относительная плотность 74% может быть достигнута только в том случае, когда между частицами имеется значительное электростатическое отталкивание, которое будет препятствовать образованию агломератов, а также будет облегчать образование плотнейшей упаковки за счет скольжения частиц относительно друг друга, т. е. за счет пониженной вязкости [100]. Для определения оптимального pH эмульсии для последующего центрифугирования были проведены реологические испытания эмульсий Пикеринга, полученных с использованием гидрозолей TiO_2 с концентрацией 4 мас. % с pH 3–7 (рисунок 30).

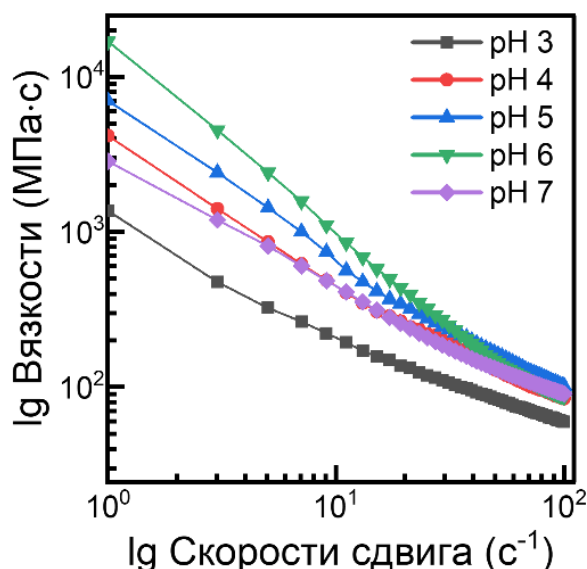


Рисунок 30 – Кривые течения эмульсий Пикеринга с pH 3–7

Как видно из полученных данных, все эмульсии проявляют тиксотропное поведение, т. е. с увеличением скорости сдвига вязкость падает. Таким образом, чем выше будет скорость центрифугирования, тем подвижнее будут капли эмульсии и тем проще им будет образовывать плотнейшую упаковку. Однако, эмульсии с pH 3 обладают наименьшей вязкостью во всем диапазоне скоростей сдвига. Соответственно, именно эмульсии Пикеринга с pH 3 были выбраны для использования в качестве исходных для получения ВЭП.

4.7 Влияние объемного отношения масла к воде на размер капель эмульсий Пикеринга

Важным фактором, значительно влияющим на размер капель эмульсий Пикеринга является объемное отношение дисперсной фазы (масла) к дисперсионной среде (воде). На рисунке 31 представлены оптические изображения капель эмульсий Пикеринга с pH 3 при объемных отношениях масла к воде (М/В) = 0.5, 0.75, 1, 1.25 и их распределение по размерам. Как видно, при изменении М/В от 0.5 до 0.75 размер капель увеличивается, но при М/В = 1 средний размер капель наименьший (25μм).

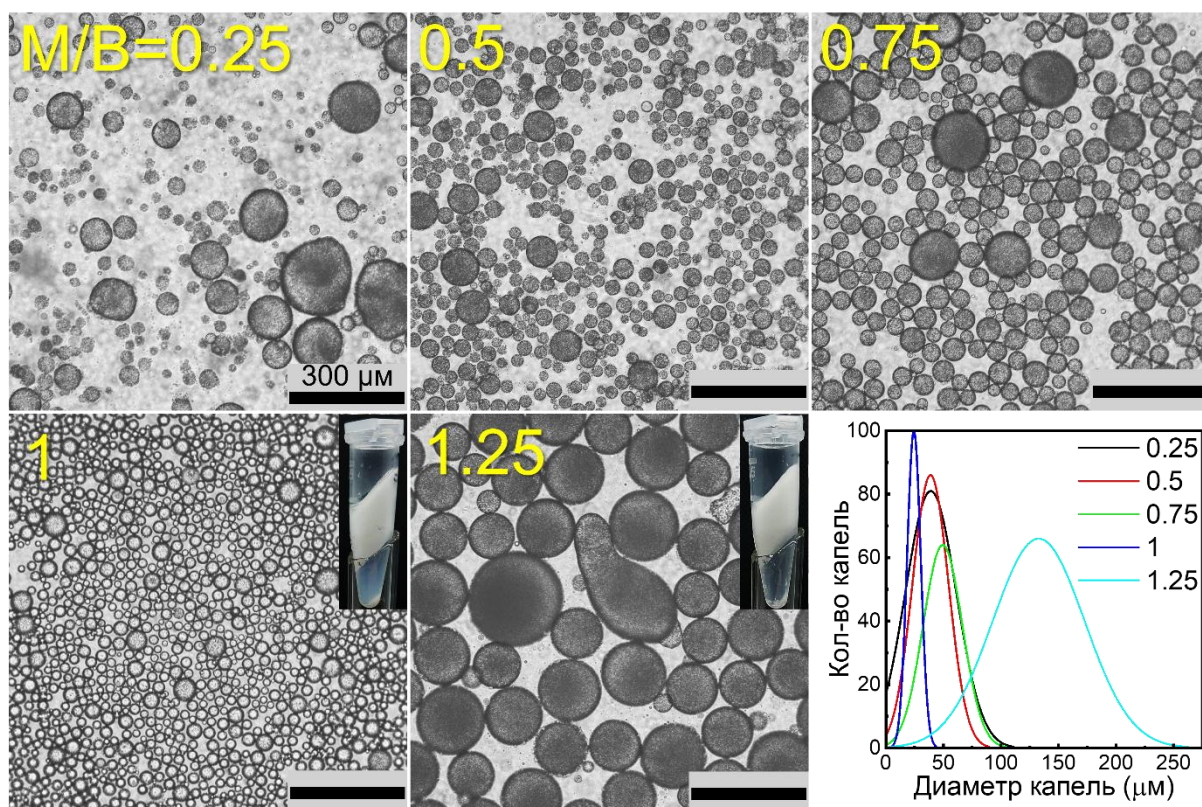


Рисунок 31 - Оптические изображения капель эмульсий Пикеринга при объемном отношении М/В 0.25–1.25 и внешний вид ВЭП, полученных из эмульсий с М/В=1 и 1.25 (вставки). рН=3

Дальнейшее увеличение М/В до 1.25 снова приводит к сильному увеличению размера капель (130 μm). При соотношении масла к воде = 1.25 наблюдается частичная коалесценция.

Так как при М/В=1 и 1.25 наблюдается наибольшая разница в размерах капель, именно эмульсии с этими отношениями были центрифугированы с получением ВЭП (вставки на рисунке 31). Как можно увидеть, при центрифугировании не происходит разрушения эмульсий, что в очередной раз свидетельствует об их стабильности.

4.8 Влияние размера капель исходных эмульсий Пикеринга на размер пор сорбента TiO₂

На рисунке 32 представлена микроструктура пористых сорбентов из TiO₂, полученных из ВЭП с рН = 3 и М/В = 1 и 1.25 и спеченных при

температуре 600 °С. Как видно из полученных результатов, размер макропор в полученных сорбентах зависит от размера капель исходной эмульсии. Поры имеют форму пятигранника, характерную для пен и высококонцентрированных эмульсий [101].

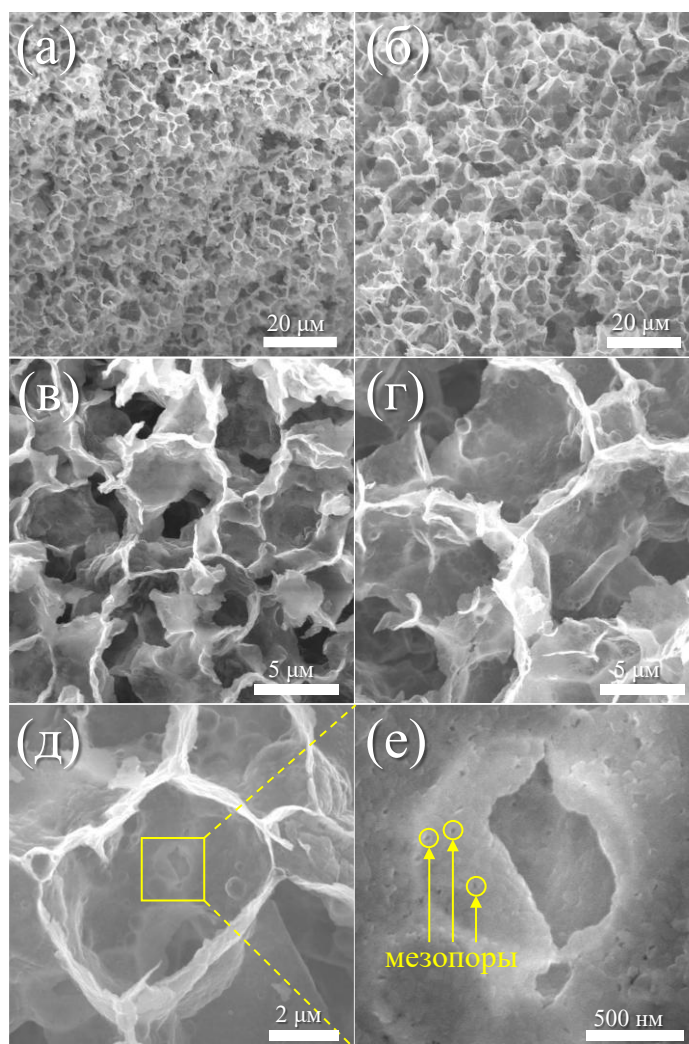


Рисунок 32 – РЭМ изображения пористых сорбентов TiO_2 , полученных из эмульсий Пикеринга с $\text{pH} = 3$ и $\text{M/V} = 1$ (а, в) и 1.25 (б, г) и спеченных при температуре 600 °С; РЭМ изображение макропоры (д) с мезопорами внутри (е)

Видно, что поры связаны между собой. Особенностью микроструктуры является наличие мезопор, что наряду с наличием макропор позволяет говорить об иерархической пористости материала. Образование мезопор связано с не до конца спекшимися агрегатами наночастиц TiO_2 . Общая пористость полученных сорбентов составила 92 %. Видно, что средний

размер макропор сорбента, полученного из эмульсии с меньшим размером капель меньше, чем у сорбента, полученного из эмульсии с большим размером капель. Таким образом, можно сделать вывод, что размер макропор в сорбенте регулируется размером капель исходных эмульсий Пикеринга.

4.9 Влияние температуры спекания на микроструктуру пористых сорбентов TiO_2

Чтобы оценить влияние температуры спекания на изменение фазового состава и микроструктуры пористого сорбента TiO_2 , высушенные эмульсии спекали при температурах 600 °С, 800 °С и 1000 °С. На рисунке 33 представлены данные РФА и газовой адсорбции после спекания образцов при 600 °С, 800 °С и 1000 °С.

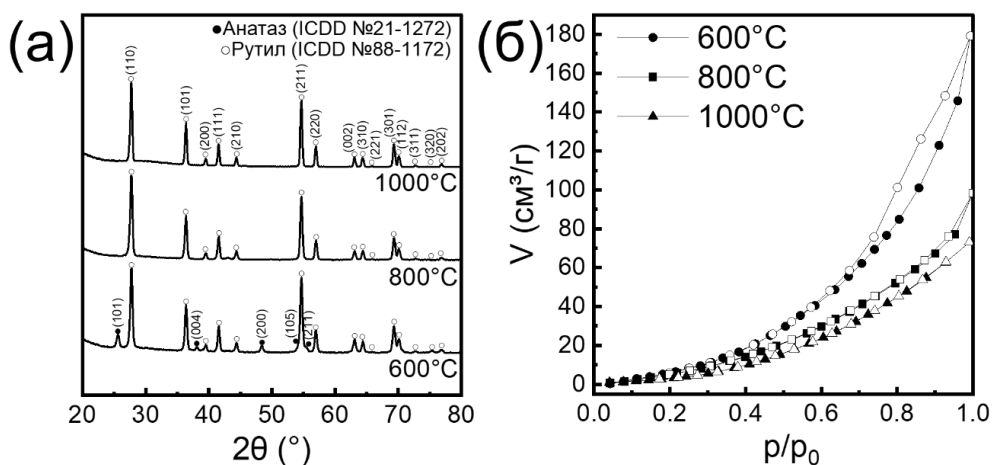


Рисунок 33 – РФА (а) и изотермы газовой адсорбции (б) пористой керамики TiO_2 , полученной из эмульсий Пикеринга с $\text{pH} = 3$ и $\text{M/V} = 1$ и спекенной при температуре 600 °С, 800 °С, 1000 °С

После спекания при 600 °С образец состоит из анатаза и рутила, а при переходе к 800 °С и 1000 °С образец представлен только фазой рутила. Все три полученные изотермы газовой адсорбции свидетельствуют о слабом взаимодействии адсорбата с поверхностью образца, что затрудняет определение удельной площади поверхности; тем не менее, наличие

гистерезиса типа НЗ подтверждает наличие мезопор между спеченными агрегатами в образце.

На рисунке 34 представлены РЭМ изображения микроструктуры пористого сорбента и распределение мезопор по размерам, полученное из эксперимента газовой адсорбции после спекания образцов при 600 °С, 800 °С и 1000 °С.

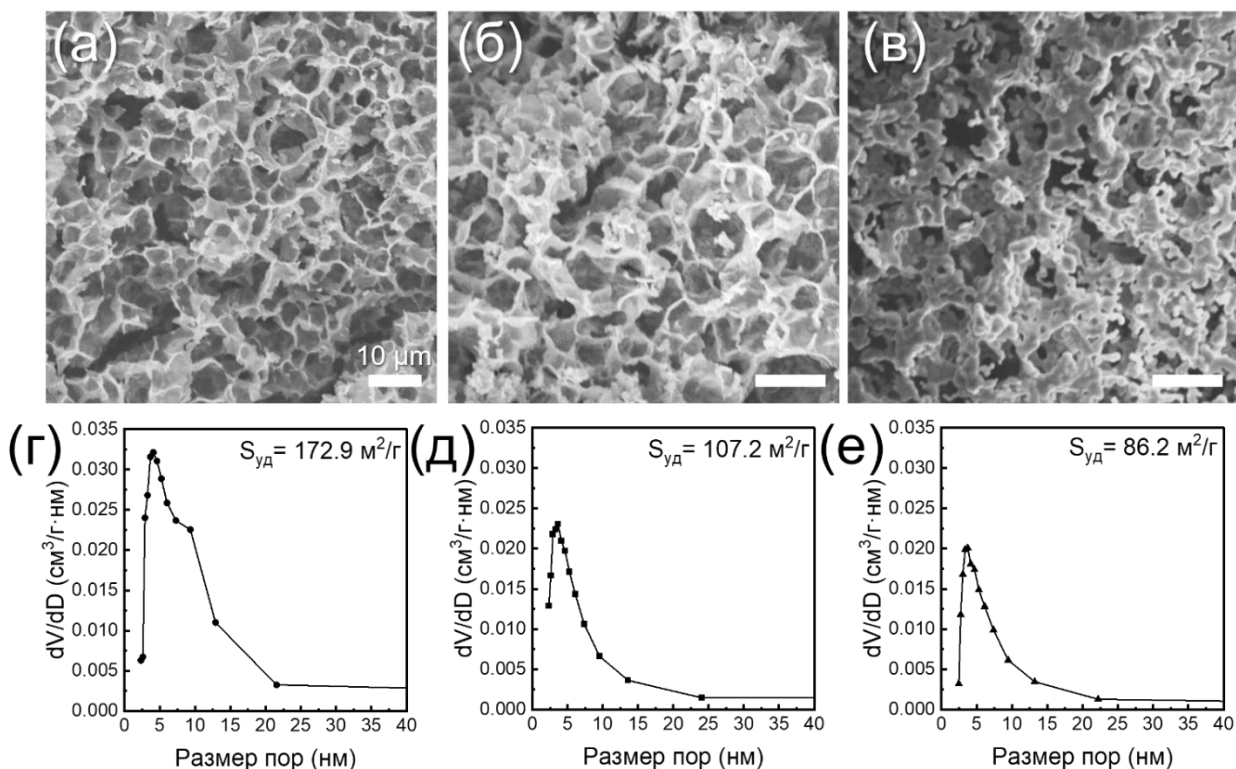


Рисунок 34 – РЭМ изображения (температура спекания: 600 °С (в), 800 °С (г) и 1000 °С (д)) и распределение пор по размерам (температура спекания: 600 °С (е), 800 °С (ж) и 1000 °С (з)) для пористого сорбента TiO₂ (pH = 3, M/V = 1)

С повышением температуры отжига пористая структура образца начинает претерпевать изменения. При температуре 800 °С структура становится более грубой, а при 1000 °С все макропоры разрушаются. С помощью газовой адсорбции были отслежены изменения в размере мезопор. С увеличением температуры спекания общий объем мезопор падает, сужается их распределение по размерам и сильно падает их удельная поверхность со 172.9 м²/г до 86.2 м²/г.

Таким образом, оптимальной температурой спекания среди других исследованных является 600 °С в течение 1 часа со скоростью нагрева 100 °С/час в потоке воздуха, т. к. в результате полученный сорбент наследует структуру от исходных эмульсий и обладает выраженной мезопористостью.

4.10 Выводы по разделу

Было показано, что наночастицы TiO_2 , полученные методом пептизации в азотной кислоте имеют высокое содержание гидроксильных групп на поверхности, а также окружены гидратированным слоем. Полученные наночастицы неспособны стабилизировать эмульсии, где в качестве масляной фазы используется неполярное вещество. С другой стороны, при использовании в качестве масла триглицеридов образуются стабильные эмульсии Пикеринга в диапазоне pH 3–7.

Механизмом стабилизации полученных эмульсий Пикеринга является образование водородных связей между гидроксильными группами на поверхности наночастиц TiO_2 и карбонильными группами молекул триглицеридов.

Показано, что размер капель полученных эмульсий Пикеринга можно регулировать путем изменения pH исходных гидрозолей, а также за счет изменения объемного отношения масла к воде.

При центрифугировании полученных эмульсий наблюдается обратная седиментация с образованием ВЭП. С помощью реологических испытаний показано, что оптимальным pH для получения ВЭП является pH 3. При последующих сушке и спекании ВЭП образуется пористый сорбент TiO_2 , в котором размер макропор можно регулировать, изменяя размер капель исходной эмульсии Пикеринга. Мезопористость сорбента можно регулировать, изменяя температуру спекания.

Показано, что оптимальным режимом спекания среди других исследованных является спекание при 600 °С в течение 1 часа со скоростью

нагрева 100 °С/час в потоке воздуха. Сорбент TiO_2 , полученный по данному режиму выбран в качестве подложки для дальнейшего получения нанокompозита.

РАЗДЕЛ 5. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂

5.1 Синтез и иммобилизация наночастиц ZnO на поверхности h-BN и TiO₂

Наночастицы ZnO были получены путем взаимодействия $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с NaOH в среде изопропилового спирта. На рисунке 35 представлены ПЭМ изображения полученных наночастиц ZnO.

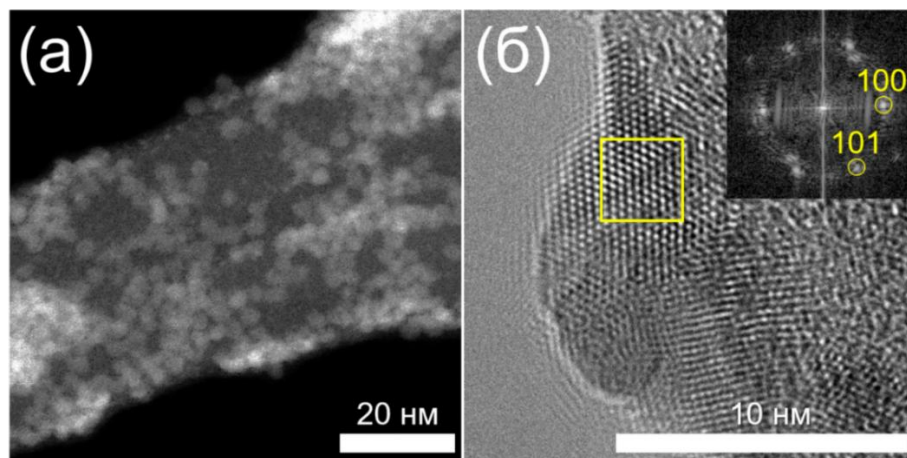


Рисунок 35 – РПЭМ (а) и ПЭМ изображения с БФП (вставка)(б) наночастиц ZnO

Как видно из полученных результатов размер наночастиц ZnO составляет 2–5 нм. Полученные наночастицы были высажены на поверхность подложек h-BN и TiO₂.

РФА и ИК спектры нанокompозита ZnO/h-BN и подложки h-BN представлены на рисунке 36.

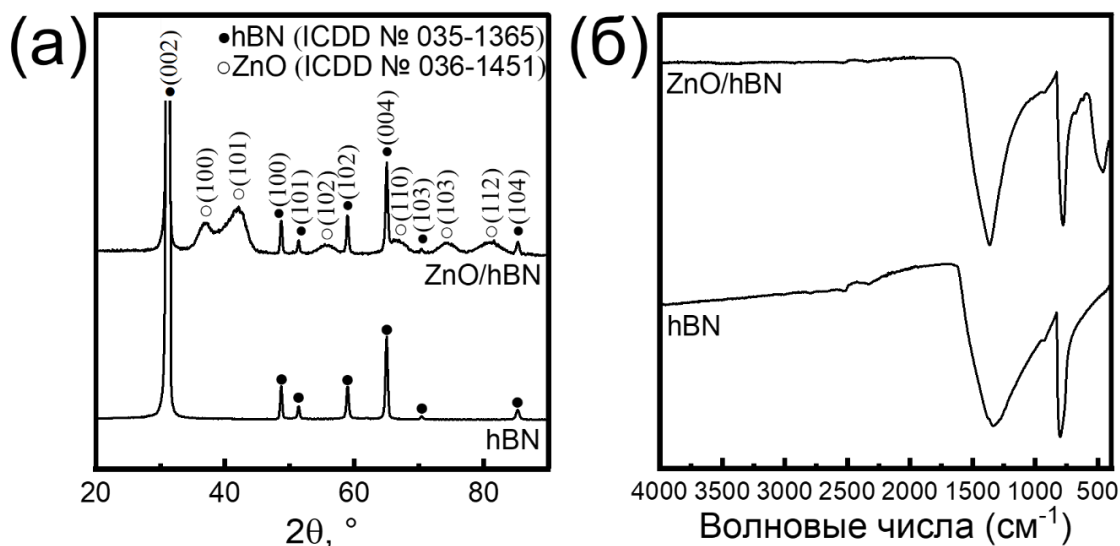


Рисунок 36 – РФА (а) и ИК спектры (б) микрочастиц h-BN и нанокompозита ZnO/h-BN

Размер наночастиц ZnO, оцененный по формуле Дебая-Шеррера, составляет 2–5 нм. ИК спектры образцов h-BN и ZnO/h-BN (рисунок 30б) демонстрируют два характерных пика h-BN на 804 и 1386 cm^{-1} . Наличие этих пиков связано с колебаниями связей B-N-B и B-N, соответственно. В ИК спектре нанокompозита ZnO/h-BN наблюдается дополнительный пик примерно на 450 cm^{-1} , характерный для колебаний Zn-O. Поскольку в диапазоне 1100–1700 cm^{-1} не наблюдается пиков, связанных с функциональными группами -COOH, можно сделать вывод, что полученные нанокompозиты ZnO/h-BN не содержат остатков ацетатного прекурсора.

Характерные РПЭМ и ПЭМ изображения нанокompозита ZnO/h-BN, а также карты распределения элементов представлены на рисунке 37.

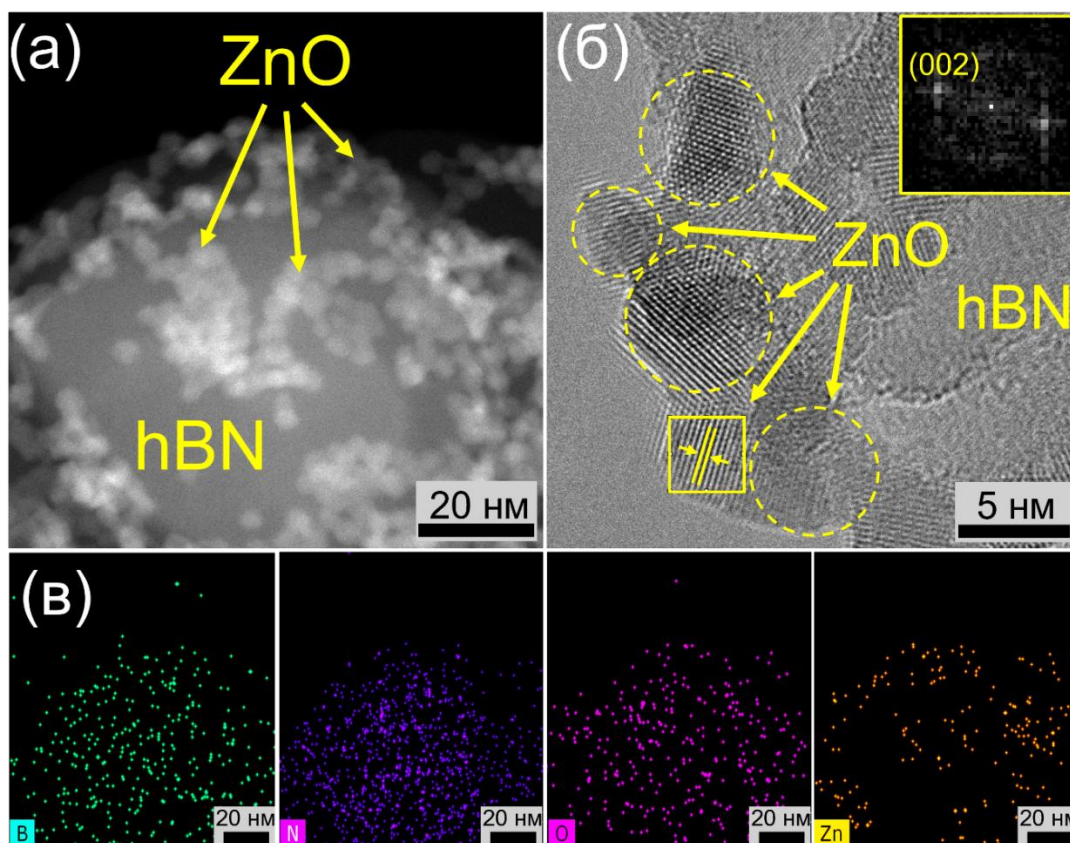


Рисунок 37 – РПЭМ (а) и ПЭМ изображения с БФП (вставка)(б) и карты распределения элементов нанокompозита ZnO/h-BN (в)

По данным ПЭМ и ЭДС, поверхность h-BN покрыта многочисленными наночастицами, содержащими Zn. Характерное межплоскостное расстояние $d = 0.260$ нм (рис. 36б), что хорошо соответствует плоскостям (002) ZnO.

Наночастицы ZnO аналогичным методом были высажены на пористый сорбент TiO_2 . Стоит отметить, внешняя поверхность образца представлена агломератами из разрушенных стенок пор (рисунок 38а, б). На рисунке 38в показано поперечное сечение с распределением наночастиц ZnO по глубине пористого сорбента TiO_2 .

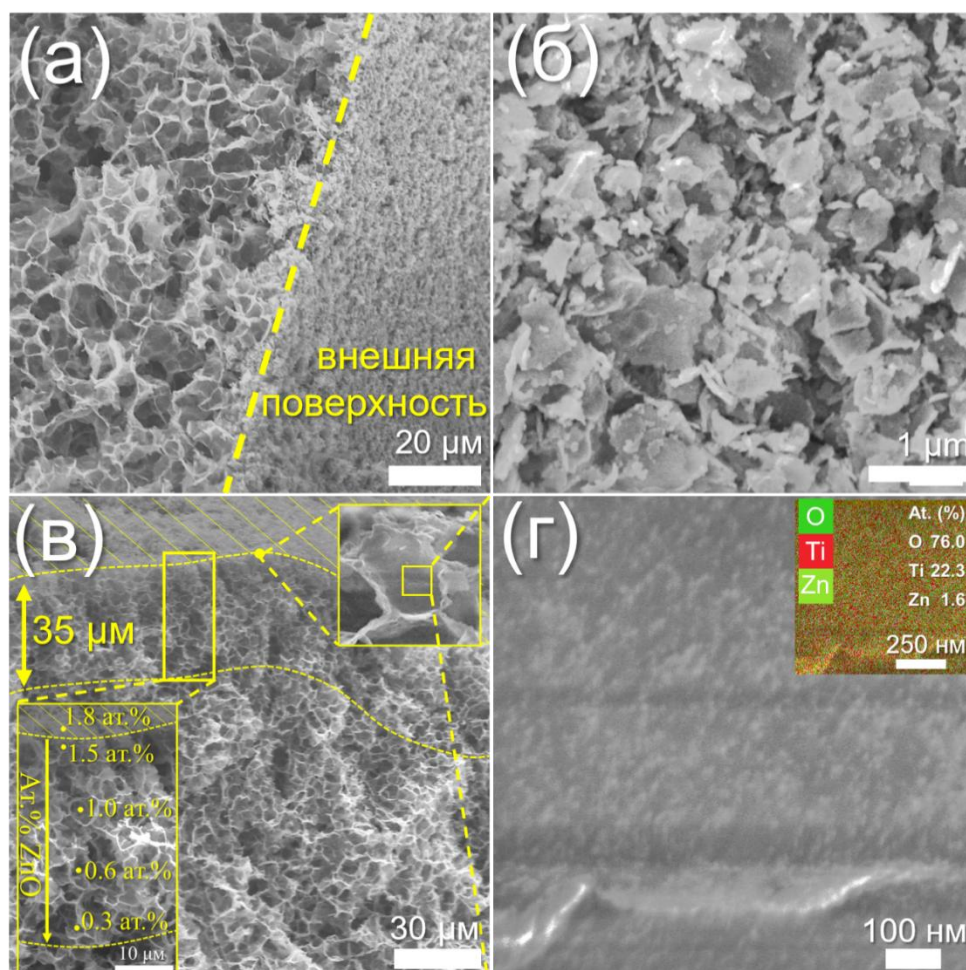


Рисунок 38 – РЭМ изображения внутренней микроструктуры (а) и внешней поверхности (а, б) пористого сорбента TiO_2 и РЭМ изображения микроструктуры нанокompозита ZnO/TiO_2 с распределением наночастиц ZnO по глубине (в) и внутренней поверхности макропоры покрытой наночастицами ZnO с картой распределения элементов (вставка)(г)

Видно, что наночастицы ZnO проникают через внешнюю поверхность сорбента на глубину около 35 μm с уменьшением концентрации от 1.8 ат. % на поверхности до 0.3 ат. % в глубине. Концентрация наночастиц в приповерхностных порах составляет порядка 1.5 ат. %. На рисунке 38г показано РЭМ изображение приповерхностной поры и карта распределения элементов (вставка). Как видно из полученных результатов, наночастицы ZnO равномерно распределены по стенкам поры.

Таким образом, в случае нанокompозита ZnO/TiO_2 , наночастицы ZnO находятся не только на поверхности, но и внутри пористой структуры, а в случае нанокompозита $\text{ZnO}/\text{h-BN}$ иммобилизованы только на поверхности.

5.2 Адсорбционные свойства нанокompозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂

Адсорбционные свойства, а именно скорость адсорбции и максимальная адсорбционная емкость полученных нанокompозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂, а также чистых подложек h-BN и TiO₂, была изучена в отношении тетрациклина и линезолида. Адсорбционные свойства в отношении тетрациклина представлены на рисунке 39.

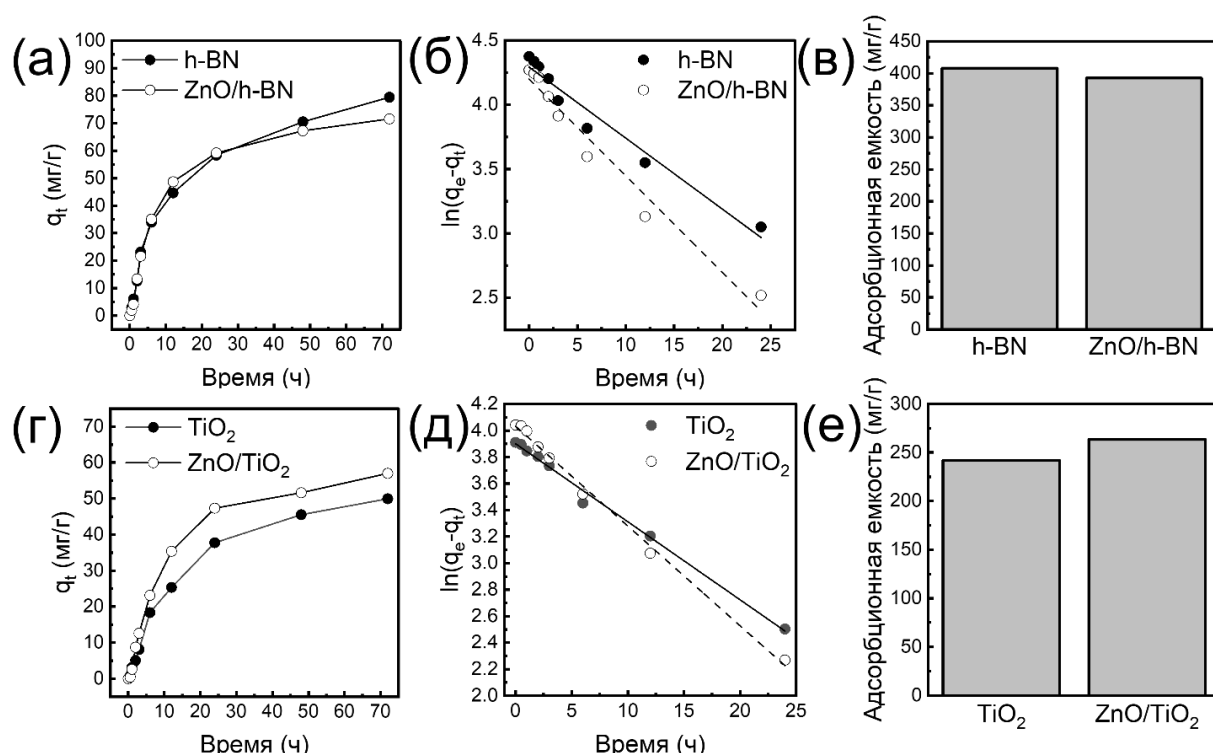


Рисунок 39 – Зависимости количества адсорбированного тетрациклина от времени (а, г), кинетические модели реакции первого порядка (б, д) и значения максимальной адсорбционной емкости (в, е) для микрочастиц h-BN, нанокompозита ZnO/h-BN, пористого сорбента TiO₂ и нанокompозита ZnO/TiO₂

Из полученных результатов видно, что нанесение наночастиц ZnO на поверхность h-BN увеличивает скорость адсорбции, но снижает адсорбционную емкость. Снижение адсорбционной емкости может быть связано с экранированием π - π взаимодействий адсорбированными наночастицами ZnO. Нанесение наночастиц ZnO на поверхность TiO₂

наоборот увеличивает адсорбционную емкость: в случае TiO_2 π - π взаимодействия с антибиотиками отсутствуют и наночастицы ZnO становятся дополнительными адсорбционными центрами. Максимальная адсорбционная емкость нанокompозита ZnO/h-BN превосходит максимальную адсорбционную емкость нанокompозита ZnO/ TiO_2 в 1.5 раза.

Адсорбционные свойства в отношении линезолида представлены на рисунке 40.

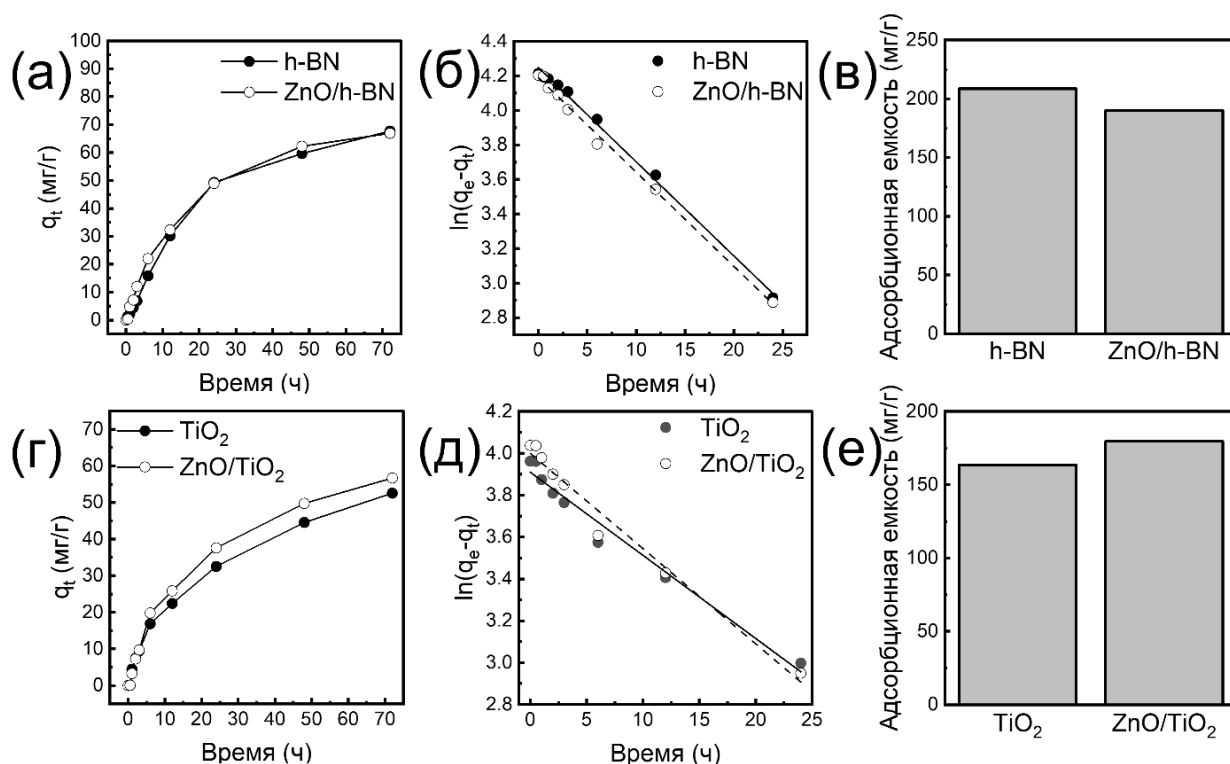


Рисунок 40 – Зависимости количества адсорбированного линезолида от времени (а, г), кинетические модели реакции первого порядка (б, д) и значения максимальной адсорбционной емкости (в, е) для микрочастиц h-BN, нанокompозита ZnO/h-BN, пористого сорбента TiO_2 и нанокompозита ZnO/ TiO_2

Результаты испытаний в отношении линезолида свидетельствуют о сохранении тренда влияния добавления наночастиц ZnO внутри пар h-BN–ZnO/h-BN и TiO_2 –ZnO/ TiO_2 . Максимальная адсорбционная емкость падает при добавлении ZnO к h-BN и растет при добавлении ZnO к TiO_2 , что так же можно объяснить выраженным преобладанием π - π взаимодействий в h-BN. Важно отметить, что разница между максимальной адсорбционной емкостью

наноккомпозитов ZnO/TiO₂ и ZnO/h-BN составляет всего 6 %, что говорит о перспективности использования наноккомпозита ZnO/TiO₂ в очистке воды от антибиотиков не склонных к π - π взаимодействиям.

Для оценки адсорбционных характеристик полученных подложек и наноккомпозитов было проведено их сравнение с традиционно используемым в очистке воды активированным углем (АУ), так же обладающим механизмом π - π взаимодействий. Сравнение адсорбционных характеристик h-BN, ZnO/h-BN, TiO₂, ZnO/TiO₂ и активированного угля, приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Сравнение адсорбционных характеристик h-BN, ZnO/h-BN, TiO₂, ZnO/TiO₂ и активированного угля (АУ) в отношении тетрациклина и линезолида

Материал	Тетрациклин			Линезолид		
	R^2	k , мин ⁻¹	Q_{max} , мг/г	R^2	k , мин ⁻¹	Q_{max} , мг/г
h-BN	0.9608	0.9×10^{-3}	435.1	0.9965	0.9×10^{-3}	210.9
ZnO/h-BN	0.9678	1.3×10^{-3}	392.6	0.9962	0.9×10^{-3}	190.1
TiO ₂	0.9937	1.1×10^{-3}	241.8	0.9731	0.7×10^{-3}	163.5
ZnO/TiO ₂	0.9956	1.3×10^{-3}	263.4	0.9777	0.8×10^{-3}	179.6
АУ	0.9621	0.9×10^{-3}	384.7	0.9980	0.8×10^{-3}	182.5

Из полученных данных следует что чистая подложка h-BN на 15% превосходит АУ в максимальной адсорбционной емкости в отношении тетрациклина. Наноккомпозит ZnO/h-BN так же превосходит АУ в максимальной адсорбционной емкости в отношении тетрациклина. Наноккомпозит ZnO/TiO₂ имеет схожую с АУ емкость по отношению к линезолиду.

Как уже было сказано, адсорбционная емкость наноккомпозита ZnO/h-BN в отношении тетрациклина превосходит адсорбционную емкость наноккомпозита ZnO/TiO₂ в 1.5 раза. Однако, важно принимать во внимание отсутствие π - π взаимодействий между TiO₂ и тетрациклином.

На рисунке 41 представлено сравнение адсорбционной емкости наноккомпозита ZnO/TiO₂ в отношении тетрациклина с другими

наноккомпозитами на основе TiO_2 на основании литературных данных [102–105].

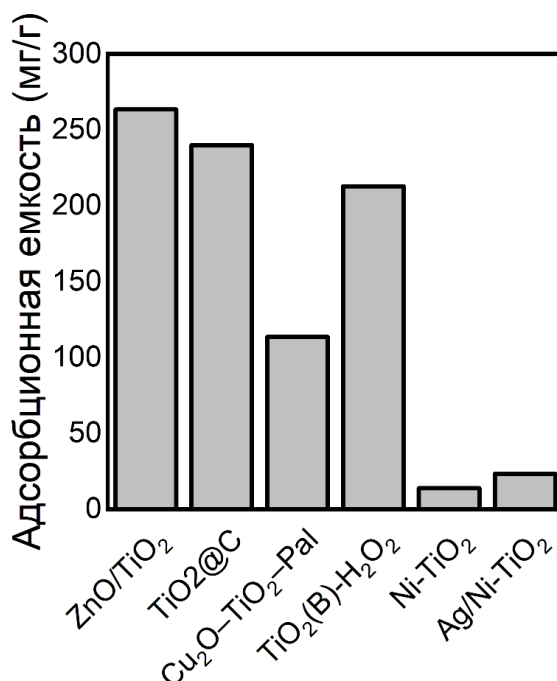


Рисунок 41 – Сравнение максимальной адсорбционной емкости по тетрациклину наноккомпозита ZnO/TiO_2 , полученному в данной работе, с другим наноккомпозитами на основе TiO_2

Как можно отметить, полученный в данной работе наноккомпозит ZnO/TiO_2 выделяется на фоне других своей высокой адсорбционной емкостью. Ближайший наноккомпозит, со схожими значениями, это TiO_2/C , т. е. материал, обладающий механизмом π - π взаимодействия благодаря углероду.

Кроме этого, TiO_2 обладает и другим механизмом очистки воды от органических загрязнителей, который все чаще используется в современных системах очистки воды, а именно фотокатализом.

5.3 Фотокаталитические свойства наноккомпозита ZnO/TiO_2

Чтобы оценить перспективность применения наноккомпозита ZnO/TiO_2 в очистке воды от тетрациклина были проведены фотокаталитические

испытания. На рисунке 42 представлены электронные спектры поглощения раствора тетрациклина (20 мг/л) подверженного УФ излучению в присутствии нанокompозита ZnO/TiO₂ (20 мг) в течение 90 минут.

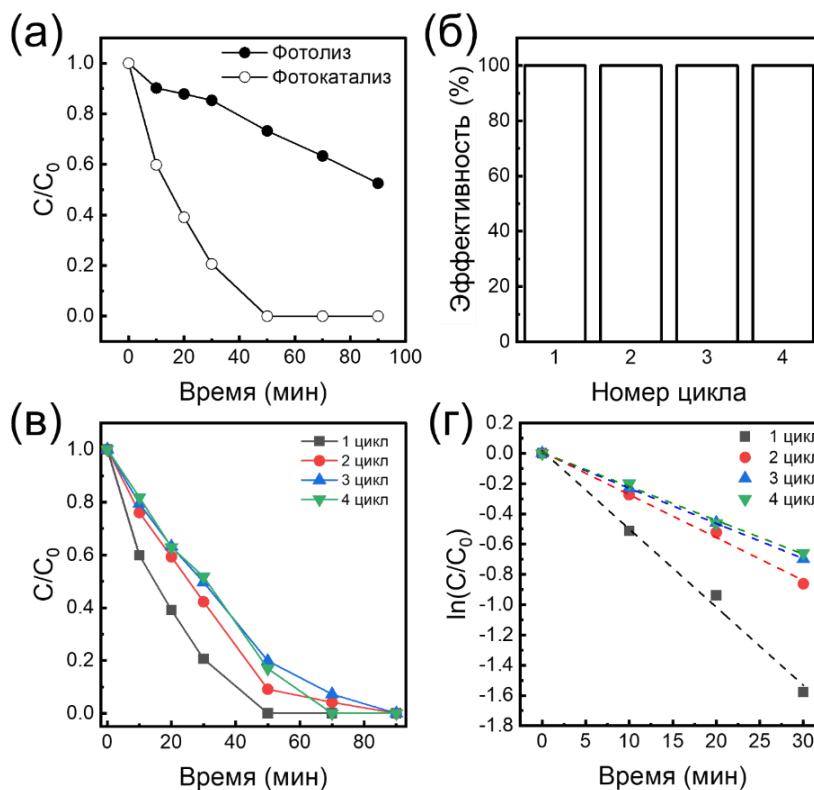


Рисунок 42 – Зависимость степени фотолиза и фотокаталитического разложения тетрациклина в присутствии нанокompозита ZnO/TiO₂ от времени УФ облучения (а), зависимость эффективности фотокатализа от номера цикла (б), сравнение скоростей фотокатализа для 4 циклов (в, г)

Полученные результаты показывают, что в результате фотолиза тетрациклин деградирует незначительно, тогда как в присутствии нанокompозита ZnO/TiO₂ фотодегградация составляет 100 %.

Нанокompозит ZnO/TiO₂ также демонстрирует превосходную фотокаталитическую стабильность, о чем свидетельствует 100 % эффективность разложения антибиотика в четырех последовательных циклах. Это можно объяснить эффективностью процесса восстановления фотокатализатора: в отличие от наночастиц, крупные гранулы TiO₂, покрытые ZnO, могут быть легко удалены из раствора с минимальными потерями материала для повторного использования.

Несмотря на то, что 4 цикла подряд наблюдается 100 % удаление антибиотика по прошествии 90 мин, важно отметить, что скорость фотодегградации падает уже на 2-м цикле, но остается постоянной на 3-м и 4-м циклах. Падение в скорости фотодегградации объясняется заполнением активных центров катализатора адсорбированными молекулами тетрациклина или другими побочными продуктами.

Высокая фотокаталитическая активность нанокompозита ZnO/TiO_2 может объясняться иерархической структурой сорбента TiO_2 , в которой мезопоры играют роль активных центров адсорбции для молекул тетрациклина, а макропоры увеличивают площадь воздействия ультрафиолетового излучения [48].

5.4 Антибактериальные свойства нанокompозитов $\text{ZnO}/\text{h-BN}$ и ZnO/TiO_2

В качестве патогенных бактерий для испытаний полученных нанокompозитов на антибактериальную активность были выбраны *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Результаты антибактериальных испытаний нанокompозитов $\text{ZnO}/\text{h-BN}$ и ZnO/TiO_2 представлены на рисунке 43.

Результаты антибактериальных испытаний показывают, что нанокompозиты $\text{ZnO}/\text{h-BN}$ и ZnO/TiO_2 полностью ингибируют рост штаммов *E. coli* U20, *P. aeruginosa* 2074/23 и *E. faecium* Ya253 уже через 3 ч инкубирования, а штамма *S. aureus* CSA154 - через 24 ч инкубирования.

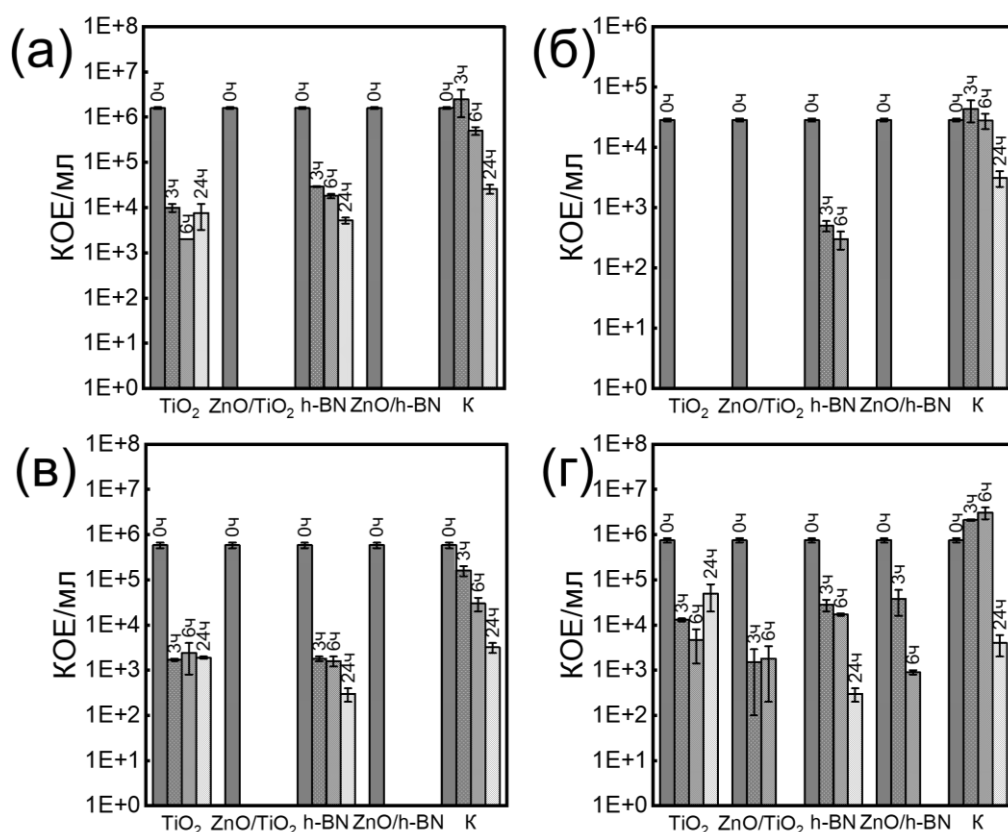


Рисунок 43 – Динамики концентрации штаммов (а) *E. coli* U20, (б) *E. faecium* Ya253, (в) *P. aeruginosa* 2074/23 и (г) *S. aureus* CSA154 под действием сорбентов TiO₂, ZnO/TiO₂, h-BN и ZnO/h-BN, а также в контрольном образце (К)

Кроме того, штамм *E. faecium* Ya253 ингибировался исключительно пористым сорбентом TiO₂ уже через 3 ч инкубирования, а h-BN через 24 ч. Данное явление может быть связано с механическим повреждением стенки бактерии осколками стенок пор на внешней поверхности сорбента TiO₂.

5.5 Изучение цитотоксичности нанокомпозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂

Для оценки применимости полученных нанокомпозитов в реальных системах очистки воды необходимо удостовериться в их безопасности для человека. Для этого были проведены испытания на цитотоксичность в отношении фибробластов человека линии BJ-5ta. Для сравнения так же был исследован образец АУ.

Исследование жизнеспособности фибробластов человека линии BJ-5ta на основе их метаболической активности в присутствии экстрактов из исследуемых образцов продемонстрировало, что образцы АУ, TiO_2 и ZnO/TiO_2 не проявляют острой цитотоксичности через 24 часа. Клетки имеют удлиненную веретенообразную или звездчатую форму, характерную для фибробластов (рисунок 44). Жизнеспособность клеток для образцов АУ, TiO_2 и ZnO/TiO_2 составила выше 93 % (рисунок 45).

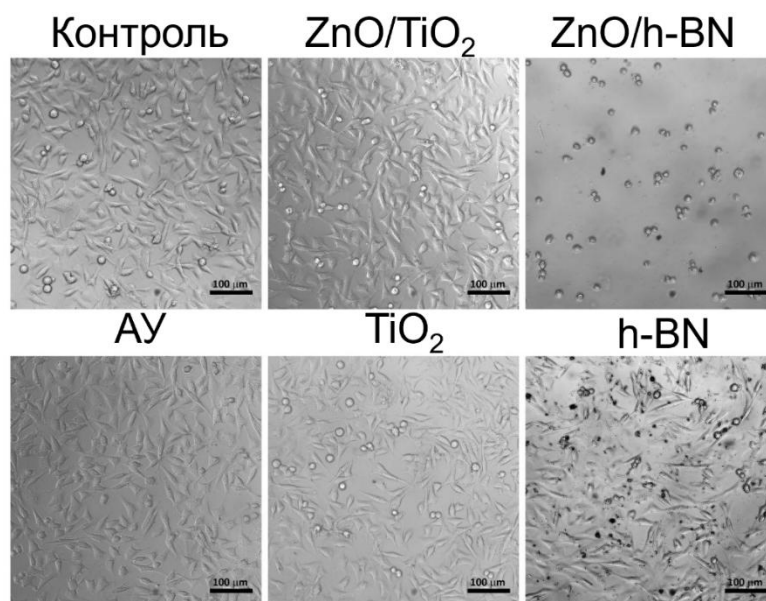


Рисунок 44 – Морфология клеток линии BJ-5ta после инкубации с экстрактами из образцов в течение 24 часов

Образец h-BN проявляет умеренную цитотоксичность, что отражается в снижении метаболической активности и изменении формы клеток, они становятся более вытянутыми по сравнению с клетками в контроле (в чистой культуральной среде). Жизнеспособность клеток составляет 72 % (рисунок 45). Образец ZnO/h-BN проявляет ярко выраженную цитотоксичность. Клетки имеют округлую форму, их количество значительно меньше, чем в контроле. Жизнеспособность клеток составляет 15 % (рисунок 45).

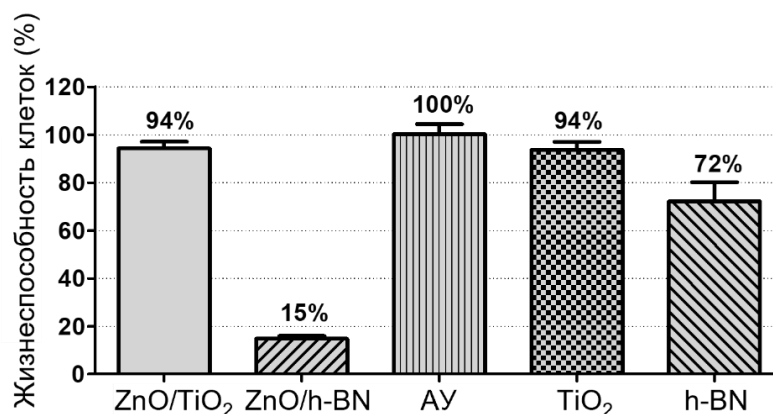


Рисунок 45 – Жизнеспособность клеток линии BJ-5ta после инкубации с экстрактами из образцов в течение 24 часов

Через 72 часа картина существенно не изменилась. Экстракты из образцов AY, TiO₂ и ZnO/TiO₂ не оказывают заметного влияния на плотность и морфологию клеток (рисунок 46). В присутствии экстракта из образца h-BN клетки имеют более вытянутую форму и сниженную плотность. В присутствии экстракта из образца ZnO/h-BN под микроскопом видны единичные округлые клетки. Жизнеспособность клеток в присутствии экстрактов из образцов после инкубации в течение 72 часов показана на рисунке 47.

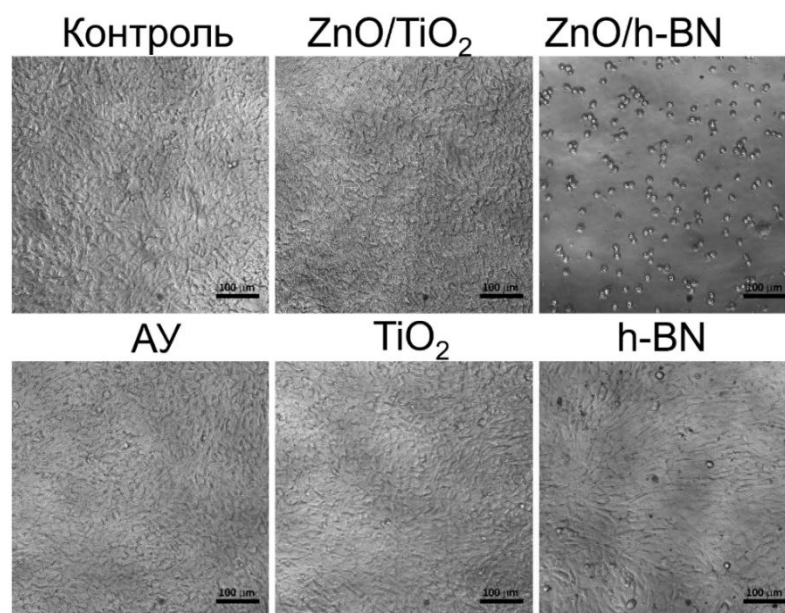


Рисунок 46 – Морфология клеток линии BJ-5ta после инкубации с экстрактами из образцов в течение 72 часов

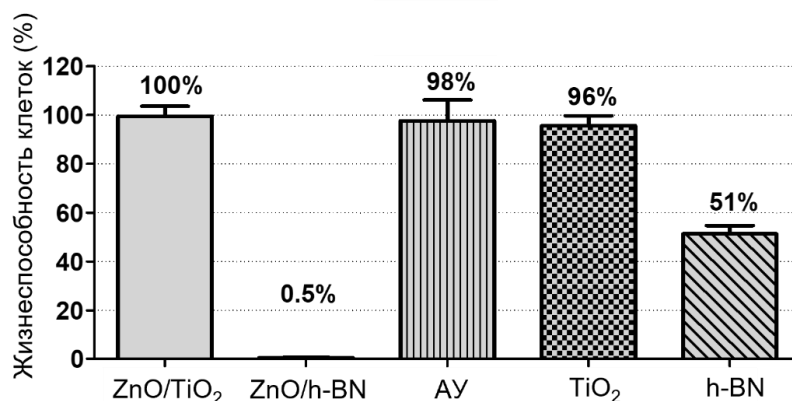


Рисунок 47 – Жизнеспособность клеток линии BJ-5ta после инкубации с экстрактами из образцов в течение 72 часов

Согласно ГОСТ ISO 10993–5–2023 биоматериал считается нецитотоксичным, если выживаемость клеток составляет не менее 70% по сравнению с контрольной группой. Образцы АУ, TiO₂ и ZnO/TiO₂ не проявляют цитотоксичности и влияния на пролиферацию клеток и могут быть рекомендованы для биомедицинского применения. Образец h-BN снижает жизнеспособность клеток до 72% через 24 часа и до 51% через 72 часа. Таким образом, он не проявляет значительную цитотоксичность, однако влияет на пролиферацию клеток. Образец ZnO/h-BN демонстрирует ярко выраженную цитотоксичность.

5.6 Выводы по разделу

Наноконпозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ были получены путем иммобилизации наночастиц ZnO на поверхности микрочастиц h-BN и пористого сорбента TiO₂. Микрочастицы h-BN без нанесенного ZnO превосходят АУ в адсорбции тетрациклина на 15 %. Важно отметить, что при нанесении ZnO на поверхность микрочастиц h-BN их адсорбционная емкость падает. Было показано, что наноконпозит ZnO/h-BN в 1.5 раза превосходит наноконпозит в ZnO/TiO₂ в адсорбционной емкости в отношении тетрациклина, но демонстрирует практически идентичную адсорбционную

емкость в отношении линезолида. Кроме этого, было показано, что наноккомпозит ZnO/TiO₂ обладает высокой фотокаталитической активностью и позволяет полностью очистить воду от тетрациклина посредством фотокаталитического разложения за 90 мин. Эффективность фотокатализа составила 100 % на протяжении 4 циклов с небольшим снижением скорости фоторазложения.

Было показано, что наноккомпозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ обладают высокой антибактериальной активностью. Так, наноккомпозиты ингибируют рост штаммов *E. coli* U20, *P. aeruginosa* 2074/23 и *E. faecium* Ya253 через 3 ч инкубирования. Рост штамма *S. aureus* CSA154 полностью ингибируется наноккомпозитами ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ через 24 ч инкубирования. Рост штамма *E. faecium* Ya253 ингибируется h-BN через 24 часа, а пористым сорбентом TiO₂ уже через 3 ч инкубации.

Было проведено исследование цитотоксичности наноккомпозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂. Показано, что наноккомпозит ZnO/h-BN обладает ярко выраженной цитотоксичностью по отношению к фибробластам человека линии BJ-5ta. Выживаемость клеток после контакта с наноккомпозитом ZnO/h-BN в течение 72 часов составила 0.5 % в то время как выживаемость клеток после контакта с наноккомпозитом ZnO/TiO₂ в течение 72 часов составила 100 %.

Полученные данные об антибактериальной активности и цитотоксичности, свидетельствуют о том, что пористая структура сорбента TiO₂ позволяет наиболее успешно иммобилизовывать наночастицы ZnO на внутренних стенках пор, позволяя им проявлять антибактериальную активность и при этом не допуская их чрезмерного выхода из структуры. С другой стороны, в наноккомпозите ZnO/h-BN наночастицы могут свободно десорбироваться с поверхности в свободный объем, что объясняет цитотоксичность.

Таким образом несмотря на то, что адсорбционная емкость наноккомпозита ZnO/TiO₂ в отношении тетрациклина меньше, чем у

нанокомпозита ZnO/h-BN, его превосходные фотокаталитические и антибактериальные свойства, а также биосовместимость делают его перспективной заменой АУ для очистки воды от антибиотиков и патогенных бактерий.

ОБЩИЕ ВЫВОодЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлено, что микрочастицы h-BN превосходят наночастицы h-BN в очистке воды от тетрациклина за счет низкой концентрации дефектов на поверхности. Показано, что адсорбционная емкость h-BN по отношению к тетрациклину в два раза больше, чем по отношению к линезолиду. Это объясняется тем, что между тетрациклином и поверхностью h-BN, находящейся в sp^2 -гибридизации, преобладают π - π взаимодействия.

2. Разработаны эмульсии Пикеринга типа масло-в-воде, стабилизированные наночастицами TiO_2 , с триглицеридами в качестве масла для использования в качестве шаблонов пористых сорбентов из TiO_2 . Установлено, что механизмом стабилизации эмульсий является взаимодействие гидрофильных наночастиц TiO_2 с триглицеридами путем образования водородных связей между поверхностными гидроксильными группами и карбонильными группами молекул триглицеридов. В условиях центрифугирования происходит обратная седиментация капель масла с образованием высококонцентрированных эмульсий Пикеринга. Стабилизация эмульсий невозможна, если в качестве масла используется вещество, не содержащее полярные группы.

3. Установлено, что средний размер капель эмульсий Пикеринга, регулирующий средний размер макропор в сорбенте, может быть изменен в диапазоне от 25 до 50 μm с помощью изменения pH в диапазоне от 3 до 6 и от 25 до 130 μm путем изменения объемного отношения масла к воде в диапазоне от 0.5 до 1.25. Эмульсии с отношением масла к воде = 1 и pH от 3 до 7 остаются стабильными на протяжении как минимум 2 недель.

4. Получен пористый сорбент из TiO_2 путем сушки и спекания высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO_2 . Показано, что сорбент обладает сквозной макро- и мезопористостью, в которой размер макропор коррелирует с размером капель

исходных эмульсий Пикеринга, а размер мезопор регулируется за счет изменения температуры спекания.

5. Новые наноконпозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ были успешно получены путем иммобилизации наночастиц ZnO размером 2–5 нм на поверхности сорбентов h-BN и TiO₂. Установлено, что полученные наноконпозиты обладают высокой адсорбционной емкостью в отношении тетрациклина и линезолида: 392.6 мг/г по тетрациклину и 190 мг/г по линезолиду для ZnO/h-BN и 263.4 мг/г по тетрациклину и 179.6 мг/г по линезолиду для ZnO/TiO₂. Кроме этого, показано, что наноконпозит ZnO/TiO₂ обладает высокой фотокаталитической активностью и позволяет полностью очистить воду от тетрациклина посредством фотокаталитического разложения за 90 мин. Эффективность фотокатализа составила 100 % на протяжении 4 циклов.

6. Установлено, что новые наноконпозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ полностью ингибируют рост штаммов *E. coli* U20, *P. aeruginosa* 2074/23 и *E. faecium* Ya253 через 3 ч инкубирования. Рост штамма *S. aureus* CSA154 полностью ингибируется наноконпозитами ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ через 24 ч инкубирования. Установлено, что выживаемость клеток фибробластов человека линии BJ-5ta после контакта с наноконпозитом ZnO/TiO₂ в течение 72 часов составила 100 %, что подтверждает его биосовместимость согласно ГОСТ ISO 10993–5–2023.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ehalt Macedo H. и др. Antibiotics in the global river system arising from human consumption // PNAS Nexus / под ред. Haas C. 2025. Т. 4, № 4. С. pgaf096.
2. Wang J. и др. Occurrence and fate of antibiotics, antibiotic resistant genes (ARGs) and antibiotic resistant bacteria (ARB) in municipal wastewater treatment plant: An overview // Science of The Total Environment. 2020. Т. 744. С. 140997.
3. Ihsanullah I. MXenes (two-dimensional metal carbides) as emerging nanomaterials for water purification: Progress, challenges and prospects // Chemical Engineering Journal. 2020. Т. 388. С. 124340.
4. Tripathy J. и др. Advances in Nanoparticles and Nanocomposites for Water and Wastewater Treatment: A Review // Water. 2024. Т. 16, № 11. С. 1481.
5. Mulchandani R. и др. Global trends in antimicrobial use in food-producing animals: 2020 to 2030 // PLOS Glob Public Health / под ред. Odetokun I.A. 2023. Т. 3, № 2. С. e0001305.
6. Johnson P.C. и др. A Triad of Linezolid Toxicity: Hypoglycemia, Lactic Acidosis, and Acute Pancreatitis // Baylor University Medical Center Proceedings. 2015. Т. 28, № 4. С. 466–468.
7. Maghsodian Z. и др. Occurrence and Distribution of Antibiotics in the Water, Sediment, and Biota of Freshwater and Marine Environments: A Review // Antibiotics. 2022. Т. 11, № 11. С. 1461.
8. Amangelsin Y. и др. The Impact of Tetracycline Pollution on the Aquatic Environment and Removal Strategies // Antibiotics. 2023. Т. 12, № 3. С. 440.
9. Kulkarni P. и др. Antibiotic Concentrations Decrease during Wastewater Treatment but Persist at Low Levels in Reclaimed Water // IJERPH. 2017. Т. 14, № 6. С. 668.

10. Hirano M. и др. Does Linezolid Cause Lactic Acidosis by Inhibiting Mitochondrial Protein Synthesis? // *Clinical Infectious Diseases*. 2005. Т. 40, № 12. С. e113–e116.
11. Marutescu L.G. и др. Wastewater treatment plants, an “escape gate” for ESCAPE pathogens // *Front. Microbiol.* 2023. Т. 14. С. 1193907.
12. Duarte A.C. и др. Antibiotic Resistance in the Drinking Water: Old and New Strategies to Remove Antibiotics, Resistant Bacteria, and Resistance Genes // *Pharmaceuticals*. 2022. Т. 15, № 4. С. 393.
13. Кошелева И.А. и др. Антибиотикорезистентные микроорганизмы и детерминанты множественной лекарственной устойчивости у бактерий рода *Pseudomonas* в очистных сооружениях г. Пущино // *Микробиология*. 2021. Т. 90, № 2. С. 179–190.
14. Activated Carbon Market Size, Share | Growth Report [2032] [Электронный ресурс]. URL: <https://www.fortunebusinessinsights.com/activated-carbon-market-102175> (дата обращения: 04.08.2025).
15. Cecen F., Aktas Ö. Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2012. 388 с.
16. Marsh H. Activated Carbon. 1st ed. Oxford: Elsevier Science & Technology, 2006. 1 с.
17. Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase. Vol.2.
18. Ebach E.A., White R.R. Mixing of fluids flowing through beds of packed solids // *AIChE Journal*. 1958. Т. 4, № 2. С. 161–169.
19. Mangla D. и др. Critical review on adsorptive removal of antibiotics: Present situation, challenges and future perspective // *Journal of Hazardous Materials*. 2022. Т. 425. С. 127946.

20. Kern M., Škulj S., Rožman M. Adsorption of a wide variety of antibiotics on graphene-based nanomaterials: A modelling study // *Chemosphere*. 2022. T. 296. С. 134010.
21. Yu F. и др. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials // *Chemosphere*. 2016. T. 153. С. 365–385.
22. Zhang X. и др. Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water // *Journal of Environmental Management*. 2016. T. 172. С. 193–200.
23. Document Display | NEPIS | US EPA [Электронный ресурс]. URL: <https://nepis.epa.gov/Exec/> (дата обращения: 04.08.2025).
24. Li J. и др. Template-free synthesis of three dimensional porous boron nitride nanosheets for efficient water cleaning // *RSC Adv*. 2018. T. 8, № 57. С. 32886–32892.
25. Liu D. и др. Template-Free Synthesis of Functional 3D BN architecture for removal of dyes from water // *Sci Rep*. Nature Publishing Group, 2014. T. 4, № 1. С. 4453.
26. Lei W. и др. Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning // *Nat Commun*. 2013. T. 4, № 1. С. 1777.
27. Bangari R.S., Sinha N. Adsorption of tetracycline, ofloxacin and cephalixin antibiotics on boron nitride nanosheets from aqueous solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. T. 293. С. 111376.
28. Superior adsorption of pharmaceutical molecules by highly porous BN nanosheets - *Physical Chemistry Chemical Physics* (RSC Publishing) DOI:10.1039/C5CP06399J [Электронный ресурс]. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/cp/c5cp06399j> (дата обращения: 14.06.2025).
29. Chao Y. и др. Synthesis of boron nitride nanosheets with N-defects for efficient tetracycline antibiotics adsorptive removal // *Chemical Engineering Journal*. 2020. T. 387. С. 124138.

30. Hadi P. и др. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Т. 260. С. 895–906.
31. Pelekani C., Snoeyink V.L. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size // *Water Research*. 1999. Т. 33, № 5. С. 1209–1219.
32. Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R.U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution // *Carbon*. 2002. Т. 40, № 12. С. 2085–2100.
33. Mangun C.L. и др. Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia // *Carbon*. 2001. Т. 39, № 12. С. 1809–1820.
34. Chao Y. и др. Gas-assisted exfoliation of boron nitride nanosheets enhancing adsorption performance // *Ceramics International*. 2019. Т. 45, № 15. С. 18838–18843.
35. Song Q. и др. The performance of porous hexagonal BN in high adsorption capacity towards antibiotics pollutants from aqueous solution // *Chemical Engineering Journal*. 2017. Т. 325. С. 71–79.
36. Li J. и др. Activated boron nitride as an effective adsorbent for metal ions and organic pollutants // *Sci Rep*. 2013. Т. 3, № 1. С. 3208.
37. Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Мезопористый диоксид титана, допированный диспрозием, как эффективный адсорбент некоторых органических поллютантов // *sorpchrom*. 2022. Т. 21, № 6. С. 833–840.
38. Kirk C.H. и др. TiO₂ photocatalytic ceramic membranes for water and wastewater treatment: Technical readiness and pathway ahead // *Journal of Materials Science & Technology*. 2024. Т. 183. С. 152–164.
39. Parvulescu V.I. и др. Recent Progress and Prospects in Catalytic Water Treatment // *Chem. Rev*. 2022. Т. 122, № 3. С. 2981–3121.

40. Barrocas B.T. и др. Optimization of TiO₂ loaded sol-gel derived MICROSCAFS® for enhanced minocycline removal from water and real wastewater // J Sol-Gel Sci Technol. 2025.
41. Zhu Y. и др. Preparation of porous adsorbent via Pickering emulsion template for water treatment: A review // Journal of Environmental Sciences. 2020. T. 88. С. 217–236.
42. Silverstein M.S. PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers // Progress in Polymer Science. 2014. T. 39, № 1. С. 199–234.
43. Dong Y. и др. TiO₂/P(AM-co-AMPS) monolith prepared by CO₂-in-water HIPEs and its potential application in wastewater treatment // Reactive and Functional Polymers. 2020. T. 152. С. 104604.
44. Durgut E., Claeysens F. Pickering polymerized high internal phase emulsions: Fundamentals to advanced applications // Advances in Colloid and Interface Science. 2025. T. 336. С. 103375.
45. Bago Rodriguez A.M., Binks B.P. High internal phase Pickering emulsions // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2022. T. 57. С. 101556.
46. Ikem V.O. и др. Highly Permeable Macroporous Polymers Synthesized from Pickering Medium and High Internal Phase Emulsion Templates // Advanced Materials. 2010. T. 22, № 32. С. 3588–3592.
47. Zhu W. и др. Pickering emulsion-templated polymers: insights into the relationship between surfactant and interconnecting pores // RSC Adv. 2019. T. 9, № 33. С. 18909–18916.
48. Li X. и др. Porous TiO₂ Materials through Pickering High-Internal Phase Emulsion Templating // Langmuir. 2014. T. 30, № 10. С. 2676–2683.
49. Nguyen H.T. и др. Modifications of conventional organic membranes with photocatalysts for antifouling and self-cleaning properties applied in wastewater filtration and separation processes: A review // Separation Science and Technology. 2022. T. 57, № 9. С. 1471–1500.

50. Gao N. и др. Ceramic supported composite nanofiltration membrane via a PDA interlayer induced mineralization of TiO₂ // *Ceramics International*. 2022. Т. 48, № 16. С. 23697–23705.
51. Akartuna I. и др. Macroporous Ceramics from Particle-stabilized Emulsions // *Advanced Materials*. 2008. Т. 20, № 24. С. 4714–4718.
52. Binks B.P., Lumsdon S.O. Catastrophic Phase Inversion of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Silica // *Langmuir*. 2000. Т. 16, № 6. С. 2539–2547.
53. Wang J., Yu M., Yang C. Colloidal TiO₂ nanoparticles with near-neutral wettability: An efficient Pickering emulsifier // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. Т. 570. С. 224–232.
54. Li Q. и др. One-step construction of Pickering emulsion via commercial TiO₂ nanoparticles for photocatalytic dye degradation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. Т. 249. С. 1–8.
55. Fessi N. и др. Pickering Emulsions of Fluorinated TiO₂: A New Route for Intensification of Photocatalytic Degradation of Nitrobenzene // *Langmuir*. 2020. Т. 36, № 45. С. 13545–13554.
56. Fessi N. и др. Photocatalytic Degradation Enhancement in Pickering Emulsions Stabilized by Solid Particles of Bare TiO₂ // *Langmuir*. 2019. Т. 35, № 6. С. 2129–2136.
57. Wang J. и др. Emulsions stabilized by highly hydrophilic TiO₂ nanoparticles via van der Waals attraction // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. Т. 589. С. 378–387.
58. Albert C. и др. Bare and Sterically Stabilized PLGA Nanoparticles for the Stabilization of Pickering Emulsions // *Langmuir*. 2018. Т. 34, № 46. С. 13935–13945.
59. Salari J.W.O., Van Heck J., Klumperman B. Steric Stabilization of Pickering Emulsions for the Efficient Synthesis of Polymeric Microcapsules // *Langmuir*. 2010. Т. 26, № 18. С. 14929–14936.

60. Ukaji E. и др. The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photo-catalytic activity of fine TiO₂ particles as inorganic UV filter // *Applied Surface Science*. 2007. Т. 254, № 2. С. 563–569.
61. Marina P.F. и др. Van der Waals Emulsions: Emulsions Stabilized by Surface-Inactive, Hydrophilic Particles via van der Waals Attraction // *Angew Chem Int Ed*. 2018. Т. 57, № 30. С. 9510–9514.
62. Intermolecular and surface forces. 3rd ed / под ред. Israelachvili J.N. Burlington, MA: Academic Press, 2011. 674 с.
63. Frelichowska J., Bolzinger M.-A., Chevalier Y. Pickering emulsions with bare silica // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. Т. 343, № 1–3. С. 70–74.
64. Wu F. и др. Investigation of the stability in Pickering emulsions preparation with commercial cosmetic ingredients // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. Т. 602. С. 125082.
65. French D.J. и др. Influence of salt concentration on the formation of Pickering emulsions // *Soft Matter*. 2020. Т. 16, № 31. С. 7342–7349.
66. Rossiter S.E., Fletcher M.H., Wuest W.M. Natural Products as Platforms To Overcome Antibiotic Resistance // *Chem. Rev*. 2017. Т. 117, № 19. С. 12415–12474.
67. McMurry L., Petrucci R.E., Levy S.B. Active efflux of tetracycline encoded by four genetically different tetracycline resistance determinants in *Escherichia coli*. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1980. Т. 77, № 7. С. 3974–3977.
68. Munita J.M., Arias C.A. Mechanisms of Antibiotic Resistance // *Microbiol Spectr* / под ред. Kudva I.T., Zhang Q. 2016. Т. 4, № 2. С. 4.2.15.
69. Wang L., Hu C., Shao L. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future // *IJN*. 2017. Т. Volume 12. С. 1227–1249.
70. Floss H.G., Yu T.-W. Rifamycin Mode of Action, Resistance, and Biosynthesis // *Chem. Rev*. 2005. Т. 105, № 2. С. 621–632.

71. Blair J.M.A. и др. Molecular mechanisms of antibiotic resistance // Nat Rev Microbiol. 2015. Т. 13, № 1. С. 42–51.
72. Gupta A., Landis R.F., Rotello V.M. Nanoparticle-Based Antimicrobials: Surface Functionality is Critical // F1000Res. 2016. Т. 5. С. 364.
73. Kumar R., Münstedt H. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites // Biomaterials. 2005. Т. 26, № 14. С. 2081–2088.
74. Liu J. и др. Controlled Release of Biologically Active Silver from Nanosilver Surfaces // ACS Nano. 2010. Т. 4, № 11. С. 6903–6913.
75. Sambhy V. и др. Silver Bromide Nanoparticle/Polymer Composites: Dual Action Tunable Antimicrobial Materials // J. Am. Chem. Soc. 2006. Т. 128, № 30. С. 9798–9808.
76. Oya A. и др. Antibacterial activated carbon fiber derived from phenolic resin containing silver nitrate // Carbon. 1993. Т. 31, № 1. С. 71–73.
77. Ma R. и др. Size-Controlled Dissolution of Organic-Coated Silver Nanoparticles // Environ. Sci. Technol. 2012. Т. 46, № 2. С. 752–759.
78. Pasquet J. и др. The contribution of zinc ions to the antimicrobial activity of zinc oxide // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2014. Т. 457. С. 263–274.
79. Borovanský J., Riley P.A. Cytotoxicity of zinc in vitro // Chemico-Biological Interactions. 1989. Т. 69, № 2–3. С. 279–291.
80. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1964. Т. 136, № 3B. С. B864–B871.
81. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. 1965. Т. 140, № 4A. С. A1133–A1138.
82. Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // Phys. Rev. B. 1991. Т. 43, № 3. С. 1993–2006.
83. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. Т. 54, № 16. С. 11169–11186.

84. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. 1976. T. 13, № 12. С. 5188–5192.
85. Leybo D. и др. Ball-Milled Processed, Selective Fe/h-BN Nanocatalysts for CO₂ Hydrogenation // *ACS Appl. Nano Mater.* American Chemical Society, 2022. T. 5, № 11. С. 16475–16488.
86. Kotyakova K.Yu. и др. Efficient and Reusable Sorbents Based on Nanostructured BN Coatings for Water Treatment from Antibiotics // *IJMS*. 2022. T. 23, № 24. С. 16097.
87. Antipina L.Yu. и др. Experimental and Theoretical Study of Sorption Capacity of Hexagonal Boron Nitride Nanoparticles: Implication for Wastewater Purification from Antibiotics // *Nanomaterials*. 2022. T. 12, № 18. С. 3157.
88. Antipina L.Yu., Kotyakova K.Yu., Sorokin P.B. Theoretical Analysis of Riboflavin Adsorption on Hexagonal Boron Nitride for Drug Delivery Applications: Unveiling the Influence of Point Defects // *IJMS*. 2023. T. 24, № 14. С. 11648.
89. Niu X. и др. Hydrothermal synthesis and formation mechanism of the anatase nanocrystals with co-exposed high-energy {001}, {010} and [111]-facets for enhanced photocatalytic performance // *RSC Adv*. 2017. T. 7, № 40. С. 24616–24627.
90. Bischoff B.L., Anderson M.A. Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂) // *Chem. Mater.* 1995. T. 7, № 10. С. 1772–1778.
91. Aravind M., Amalanathan M., Mary M.S.M. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by chemical and green synthesis methods and their multifaceted properties // *SN Appl. Sci.* 2021. T. 3, № 4. С. 409.
92. Benkoula S. и др. Water adsorption on TiO₂ surfaces probed by soft X-ray spectroscopies: bulk materials vs. isolated nanoparticles // *Sci Rep*. 2015. T. 5, № 1. С. 15088.

93. Tao S. и др. Pickering Emulsions Simultaneously Stabilized by Starch Nanocrystals and Zein Nanoparticles: Fabrication, Characterization, and Application // *Langmuir*. 2021. Т. 37, № 28. С. 8577–8584.
94. Binks B.P., Yin D. Pickering emulsions stabilized by hydrophilic nanoparticles: in situ surface modification by oil // *Soft Matter*. 2016. Т. 12, № 32. С. 6858–6867.
95. Raghavan S.R., Walls H.J., Khan S.A. Rheology of Silica Dispersions in Organic Liquids: New Evidence for Solvation Forces Dictated by Hydrogen Bonding // *Langmuir*. 2000. Т. 16, № 21. С. 7920–7930.
96. Binks B.P., Liu W., Rodrigues J.A. Novel Stabilization of Emulsions via the Heteroaggregation of Nanoparticles // *Langmuir*. 2008. Т. 24, № 9. С. 4443–4446.
97. Loosli F., Stoll S. Effect of surfactants, pH and water hardness on the surface properties and agglomeration behavior of engineered TiO_2 nanoparticles // *Environ. Sci.: Nano*. 2017. Т. 4, № 1. С. 203–211.
98. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Saint Louis: Elsevier Science, 2014.
99. Hegedűs T. и др. Specific Ion Effects on Aggregation and Charging Properties of Boron Nitride Nanospheres // *Langmuir*. 2021. Т. 37, № 7. С. 2466–2475.
100. Rhodes W.H. Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia // *Journal of the American Ceramic Society*. 1981. Т. 64, № 1. С. 19–22.
101. Kaganyuk M., Mohraz A. Impact of Particle Size on Droplet Coalescence in Solid-Stabilized High Internal Phase Emulsions // *Langmuir*. 2019. Т. 35, № 39. С. 12807–12816.
102. Wang Z. и др. Core-shell $\text{TiO}_2@\text{C}$ ultralong nanotubes with enhanced adsorption of antibiotics // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2019. Т. 7, № 32. С. 19081–19086.

103. Shi Y. и др. Adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using a palygorskite-supported Cu₂O–TiO₂ composite // *Applied Clay Science*. 2016. Т. 119. С. 311–320.
104. Fu D. и др. Uncovering potentials of integrated TiO₂(B) nanosheets and H₂O₂ for removal of tetracycline from aqueous solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2017. Т. 248. С. 112–120.
105. Ma S. и др. Round-the-Clock Adsorption–Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Ag/Ni-TiO₂ // *Materials*. 2024. Т. 17, № 12. С. 2930.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Технологическая инструкция

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Общество с ограниченной ответственностью
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ МИСИС
по науке и инновациям



УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс получения пористой керамики из диоксида титана с
использованием эмульсий

ТИ 68-11301236-2024

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт испытаний

УТВЕРЖДАЮ:
ВРИО директора ФБУН
«Государственный
научный центр прикладной
микробиологии и биотехнологии»
канд. мед. наук М.В. Храмов
« 15 » « 05 » 2025 г.

АКТ ИСПЫТАНИЙ от 25 апреля 2025 г.

сорбентов ZnO/hBN и ZnO/TiO₂ для обеззараживания воды

Объект испытаний: образцы сорбентов для обеззараживания воды ZnO/hBN и ZnO/TiO₂ с концентрацией ZnO, равной 3 масс.%, полученные от ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС».

Метод создания образцов: осаждение наночастиц ZnO, полученных путем реакции ацетата цинка с гидроксидом натрия, на поверхность частиц hBN марки А (ТУ 20.13.64-001-31847486-2018) и на поверхность пористой керамики TiO₂, изготовленной по ТИ 68-11301236-2024 в среде изопропилового спирта.

Сорбент ZnO/hBN, получен в виде образцов суспензий в количестве 4 шт. с концентрацией 50 мг/мл и запущен в испытания без дополнительной обработки.

Сорбент ZnO/TiO₂ получен в виде образцов массой по 5 мг в количестве 4 шт. и непосредственно перед испытаниями суспендирован в 0,1 мл дистиллированной воды до концентрации 50 мг/мл.

Цель испытаний: Оценка антимикробной активности образцов сорбентов ZnO/hBN и ZnO/TiO₂.

Даты начала и окончания проведения испытаний: 20.04.2025 - 30.04.2025.

Место проведения испытаний: лаборатория антимикробных препаратов отдела молекулярной микробиологии ФБУН «Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии», Территория «Квартал А», д. 24, п. Оболенск, г.о. Серпухов, Московская обл., 142279, на основании Соглашения о научно-исследовательском сотрудничестве от 04.04.2025 г.

Штаммы микроорганизмов, питательные среды и условия культивирования: Штаммы грамотрицательных и грамположительных бактерий *Escherichia coli* U20, *Pseudomonas aeruginosa* 2074/23, *Enterococcus faecium* Ya253 и *Staphylococcus aureus* CSA154, выращивали на плотной питательной среде Mueller-Hinton (Himedia, Индия) при температуре 37 °С в течение 24 ч.

Методика испытаний: Ночную бактериальную культуру суспендировали в физрастворе ($\text{NaCl} = 9 \text{ г/л}$, ФР) до концентрации клеток $\sim 10^9 \text{ КОЕ/мл}$, десятикратно титровали и делали высевы на плотные питательные среды для подсчета численности КОЕ в «нулевой» точке (до начала эксперимента). В лунки 48-луночного планшета вносили по 0,1 мл суспензии сорбента. В каждую лунку с сорбентом и в лунку без сорбента (контроль) для каждого штамма добавляли по 0,45 мл ФР, затем добавляли по 0,05 мл суспензии штамма с концентрацией клеток $\sim 10^6 \text{ КОЕ/мл}$. Инкубировали при температуре 37°C в течение 24 ч. Через 3, 6 и 24 ч из каждой лунки отбирали по 0,06 мл суспензии, десятикратно титровали и высевали на плотную питательную среду для подсчета численности КОЕ.

Результаты испытаний:

1. Сорбенты ZnO/hBN и ZnO/TiO_2 в концентрации 8,3 мг/мл через 3 ч совместного инкубирования проявляли бактерицидную активность против штаммов *E. coli* U20, *P. aeruginosa* 2074/23 и *E. faecium* Ya253.
2. Сорбенты ZnO/hBN и ZnO/TiO_2 в концентрации 8,3 мг/мл через 24 ч совместного инкубирования проявляли бактерицидную активность против штамма *S. aureus* CSA154.

Заключение:

На основании полученных результатов сделано заключение о возможности использования сорбентов ZnO/hBN и ZnO/TiO_2 для обеззараживания воды в указанных режимах (концентрация сорбентов 8,3 мг/мл, экспозиция 24 ч).

Старший научный сотрудник
лаборатории антимикробных препаратов
отдела молекулярной микробиологии

 П. В. Слукин

Ведущий научный сотрудник
лаборатории антимикробных препаратов
отдела молекулярной микробиологии

 Н. К. Фурсова

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Ноу-хау



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения проекта № К7-2022-061 от 07.11.2022г.:

***Способ получения гетерогенных структур на основе
слоистого гексагонального нитрида бора и оксида
цинка (ZnO/BN) с контролируруемыми
фотолюминесцентными свойствами***

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: *Барилук Данил Валерьевич,
Конопацкий Антон Сергеевич,
Штанский Дмитрий Владимирович*

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 16-457-2022 ОИС от “ 05” декабря 2022г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Использование полученных результатов в реальном секторе экономики

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИСИС»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

НИТУ МИСИС

М.Р. Филонов

«__» _____ 2024 г.



Методика стабилизации эмульсий типа масло-в-воде с помощью наночастиц TiO_2

Разработал

Барилков Д.В.

Директор НИЦ «Неорганические наноматериалы» д.ф.-м.н.

Штанский Д.В.

Москва, 2024 год

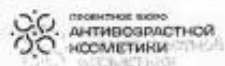
**АКТ
о внедрении результатов диссертационного исследования**

ООО «РОС-Химия» настоящим подтверждает, что методика «Стабилизация эмульсий типа масло-в-воде с помощью наночастиц TiO_2 », разработанная Барилюком Д. В. в рамках диссертационного исследования, внедрена и используется в научно-исследовательской деятельности ООО «РОС-Химия».

Использование методики позволяет получать устойчивые к расслоению продукты на основе эмульсий с полярными маслами благодаря дополнительной стабилизации гидрофильными наночастицами TiO_2 . Методика дает возможность использовать наночастицы TiO_2 как многофункциональный ингредиент, выполняющий роль пигмента, УФ-фильтра и эмульгатора, тем самым снижая количество поверхностно-активных веществ в составе продукта.

С уважением,

Директор ООО «РОС-Химия»
Прокопов А. Ю., к.м.н.

Общество с ограниченной ответственностью «Реантис (Оборудование, Сервис, Химия)» ООО «РОС-Химия»
Россиа, 630073, Екатеринбург, ул. Перовская, д. 15, оф. 703. Телефон/факс: (343) 355-77-05
ИНН 6670188273; КПП 667061909; ОГРН 16634238; ОГРН 112667003709
Расчетный счёт: 40702810895401016291 в Ф-Л Золотой Сибирский ПАО Банк «ОТКРЫТИЕ» с. Ханты-Мансийск
Корреспондентский счёт: 30101810465777106612, БИК 047162612