#### <u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-129-136</u> УДК 544.64:544.032.4

# СИНТЕЗ БИОГЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭНДЕМИЧНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА

<u>А. М. Жумабаев<sup>1,2</sup>, Н. А. Айманова<sup>1</sup>, А. Н. Алимханова<sup>1,2</sup>, Н. Г. Сейтжапар<sup>1,2</sup>, А. Т. Калкен<sup>2</sup>, А. А. Машенцева<sup>1,2\*</sup>, Д. Т. Нурпейсова<sup>2</sup></u>

<sup>1</sup> РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан <sup>2</sup> НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан

#### \*E-mail для контактов: a.mashentseva@inp.kz

Быстрое развитие нанотехнологий и интенсивное использование наноразмерных материалов в биологических и медицинских приложениях являются движущим фактором в разработке новых и улучшении существующих методов и технологий синтеза наноматериалов. Особое внимание исследователей привлекают методы зеленой химии, основанные на использовании высокоэффективных, недорогих и нетоксичных биологических ресурсов для синтеза наночастиц металлов и биогенных композитов на их основе. В отличие от традиционных методов синтеза, протоколы зеленой химии не только экологически безопасны, но также позволяют получать наноматериалы без следов примесей прекурсоров и восстановителей, используемых при синтезе. В данной работе с использованием эндемичного растительного сырья были синтезированы биогенные композиты на основе наночастиц серебра и вегетативных органов березы повислой. В качестве биогенной подложки для иммобилизации наночастиц использовали внутреннюю кору березы и березовую чагу (трутовик скошенный). Структура и состав образцов были комплексно охарактеризованы. Было изучено влияние времени допирования наночастиц на их каталитическую активность композитов в модельной реакции разложения ионов хрома (VI) под действием видимого света. Исследованы кинетические параметры реакции.

Ключевые слова: биогенные композиты, наночастицы серебра, береза повислая, удаление ионов хрома, катализ.

#### Введение

Хром является седьмым по распространенности элементом на Земле, который распределяется в подземных и поверхностных водах из-за его обширных промышленных применений, таких как добыча хромита, кожевенная, текстильная и гальваническая промышленность, производство стали и резины, синтез пигментов и др. Южная Африка, Турция и Казахстан являются ведущими странами в мире с самым высоким мировым производством хрома [1]. Хром может существовать в различных формах двухвалентного (Cr(II)), трехвалентного (Cr (III)) и шестивалентного (Cr (VI)), из которых Cr(III) и Cr(VI) являются его наиболее стабильными и преобладающими формами [2]. Сr (VI) считается его наиболее вредной формой и обычно представлен в виде ионов хромата (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) или дихромата (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>). Cr (VI) входит в число 14 наиболее значительных химических веществ, представляющих угрозу для человека, даже при концентрациях 1 нг/г: Агентство по охране окружающей среды (ЕРА) определило его как загрязнитель группы А и предложило максимально допустимый предел концентрации Cr (VI) в питьевой воде 0,05 мг/л [3]. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), максимально допустимые пределы содержания Cr(VI) в питьевой воде и его сброса во внутренние воды также составляют 0,05 мг/л и 0,1 мг/л соответственно. В Республике Казахстан предельно допустимая концентрация ионов хрома (VI) в воде составляет также 0,05 мг/л. Соединения Cr(VI) токсичны для всех форм живых организмов из-за высокой проницаемости и свойств биотрансформации, они не только обладают потенциально канцерогенными и мутагенными свойствами [4], но и могут вызывать множество пагубных последствий для здоровья, таких как аллергические реакции, ослабленная иммунная система, повреждения почек и печени, язвы желудка, кожная сыпь, генетические изменения, раздражение эпидермиса и даже смерть [5].

Из-за вышеупомянутого серьезного воздействия Cr (VI) на здоровье человека и окружающую среду вопрос очистки водных сред, содержащих соединения Cr (VI) или преобразование их в менее токсичные формы является актуальным и весьма востребованным. В литературе описано значительное количество различных примеров каталитического удаления разнообразных классов загрязнителей воды, в том числе на основе наноматериалов и нанокомпозитов [6, 7]. Однако многие из существующих катализаторов нуждаются в улучшении с точки зрения производственных затрат, эффективности и стабильности свойств. Разработка композиционных наноматериалов, обладающих высокими каталитическими и сорбционными свойствами, является одной из перспективных задач в отрасли современного материаловедения. Такой тип материалов позволяет успешно использовать комбинацию свойств подложки и активной фазы носителя, решая при этом такую основную проблему использования наночастиц, как затрудненное извлечение из реакционной среды и обусловленная этим непродолжительная эксплуатация [8]. Наночастицы (НЧ) металов, синтезированные экологически чистыми методами, в комбинации с материалами-подоложками, имеющими биологическую природу, предоставляют достойную альтернативу решения вышеописанной проблемы [9, 10]. Последние тенденции повсеместного внедрения технологий, адаптированных требованиям «зеленой химии» также затронул и процессы получения наноматериалов и нанокомпозитов. Применение сырья растительного и животного происхождения затрагивает не только процессы синтеза наноматериалов: различные части растений, волокна и угли на их основе являются идеальными кандидатами для применения в качестве подложек для иммобилизации наночастиц [11]. Биодоступность, низкая себестоимость, низкая токсичность и превосходные физико-химические характеристики таких природных материалов обуславливают высокий интерес к ним со стороны исследователей.

В данной работе нами рассматривается синтез биогенных композитов на основе различных вегетативных частей березы повислой *Betula Pendula Roth*, произрастающей на территории Северного Казахстана и наночастиц серебра. Представлялось также интересным изучение возможности их применения для каталитического удаления ионов хрома в модельных системах. Для приготовления композитов было использовано сырье на основе внутренней коры березы повислой (*Betula Pendula Roth*) и трутовика скошенного (*Inonotus Obliquus*), которые имеют пористую структуру и, соответственно, высокую удельную поверхность, что является одним из наиболее благоприятных факторов, обеспечивающих эффективность иммобилизации активной фазы в виде наночастиц.

#### Материалы и методы

#### Материалы и реагенты

Серебро азотнокислое, гидразин гидрат, кислота муравьиная и дихромат калия производства Sigma Aldrich ч.д.а.) использовались без дополнительной очистки. Во всех экспериментах использовалась деионизированная вода (18,2 МОм/см, «Аквилон – Д301», АО «Аквилон»).

#### Сбор сырья

Сбор растительного сырья выполнялся с середины марта до середины июня 2022 г. Район сбора сырья – Мещанский лес Северо-Казахстанской области, удаленность от трассы более 1 км. После сбора растительное сырье тщательно высушивалось при комнатной температуре в течение недели в сухом, прохладном и проветриваемом помещении при постоянном переворачивании во избежание порчи и загнивания.

#### Синтез биогенных композитов

Для получения композитов исходное растительное сырье вручную нарезалось на равные части массой 100±10 мг. Иммобилизацию ионов серебра проводили следующим образом: образец растительного сырья помещали в 25 мл насыщенного раствора AgNO<sub>3</sub> (10,0 M) и встряхивали на шейкере

(100 об/мин, IKA KS 3000, (IKA, Konigswinter, Германия) при температуре 25 °C в течение 14–72 ч.

Для восстановления сорбированных ионов серебра до атомарного серебра использовали раствор гидразин гидрата (50 об.%). Восстановление проводили при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего образцы промывали деионизированной водой и высушивали в течение 2-х часов при температуре 100 °С до их полного высыхания. Готовые образцы композитов хранили в герметичной посуде в атмосфере воздуха при комнатной температуре. Массу иммобилизированных НЧ определяли гравиметрически на весах AND BM-252G (AND, Япония). Все экспериментальные исследования проводились в пяти параллелях с последующей статистической обработкой данных в программном пакете Excel.

# Исследование структуры и состава наночастиц

Морфологию и размерность композитов, а также энергодисперсионный анализ исследовали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM3030 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ и на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-1400Plus (Jeol, Япония). Кристаллическая структура наночастиц была исследована на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в угловом диапазоне 20 0–100° с шагом  $20 = 0,02^\circ$ , время измерения 1 с; режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Средний размер кристаллитов определяли по уширению рефлексов рентгеновской дифракции с использованием формулы Шерера.

#### Исследование каталитических свойств

Каталитическую активность биогенных композитов изучали с помощью реакции восстановления ионов шестивалентного хрома из водного раствора дихромата калия [12]. К 25 мл раствора  $K_2Cr_2O_7$ (2,0·10<sup>-4</sup> M) добавляли 1 мл НСООН (88%) и интенсивно перемешивали при заданной температуре в течение 20 мин, после чего в реакционную смесь помещали образец катализатора (композита). Температуру реакции варьировали в диапазоне от 10 до 30 °С. Аликвоту реакционной смеси объемом 1,0 мл отбирали каждую минуту и измеряли на спектрофотометре Specord-250 (Jena Analytic, Германия) в интервале длин волн 250–600 нм. Степень разложения ионов хрома (*D*%) определяли по формуле (1):

$$D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% , \qquad (1)$$

где  $A_0$  и  $A_t$  – значения оптической плотности раствора  $K_2Cr_2O_7$  в начальный момент времени и момент времени t;  $C_0$  и  $C_t$  – значение концентрации раствора  $K_2Cr_2O_7$  в начальный момент времени и момент времени t при длине волны 350 нм [13].

#### Результаты и обсуждение

# Исследование структуры поверхности биогенных композитов

На рисунках 1а-б представлены электронные микрофотографии поверхности образцов композитов, на которых видно, что НЧ серебра иммобилизованы во всем объеме пористой поверхности растительной подложки. Образцы на основе березовой чаги (Ag@Ch) имеют тубулярную структуру, ширина растительных микротрубок порядка 4-5 µм. Исследование химического состава методом энергодисперсионного анализа показало, что в составе поверхности композитов имеются примеси углерода (порядка 7% для Ag@B и 20% для Ag@Ch), что подтверждает биогенную природу композита. Равномерное распределение серебра на поверхности биогенной подложки подтверждается данными ЭДС-картирования (рисунок 2а-б). Содержание серебра составило (ат.%) для образцов Ag@B и Ag@Ch соответственно. Размерность НЧ серебра в составе композитов исследовали методом ПЭМ (рисунок 2в), установлено, что средний диаметр НЧ серебра не превышает 40 нм (вкладка к рисунку 2в).

На рентгеновской дифрактограмме композита Ag@B (рисунки 1в-г) были идентифицированы диф-

ракционные пики, характерные для фазы Ag при  $2\theta$  = 38,.27° (111), 44,50° (200), 64,31° (220), 77,38° (311), 81,56° (222), 98,10° (400), что указывает на кубичес-кую структуру фазы серебра [14].

Соотношение интенсивностей в полученных спектрах характерно для классического типа ГЦК серебра с выделенным направлением ориентации структуры [111]. При этом при оценке параметров кристаллической решетки было учтено влияние вкладов всех рефлексов и их положение. Значения параметров ГЦК ячейки для синтезированных композитов для образцов Ag@Ch и Ag@B представлены в таблице 1 и вполне согласуются с данными PDF-03-065-2871.

Средний размер кристаллитов в композите Ag@Ch, вычисленный по уравнению Шерера, составил 28,30±7,04 нм, а в композите  $Ag@B - 26,61\pm13,33$  нм. Все иммобилизованные наночастицы характеризуются высокой степенью кристалличности, вычисленной путем аппроксимации величин ширины зарегистрированных линий FWHM необходимым числом симметричных функций псевдо-Фойгта [15]. Так для наночастиц в композите Ag@B значение степени кристалличности составило 69,4%, а в Ag@Ch - 69,3%.



Рисунок 1. Электронные микрофотографии поверхности композитов Ag@B (a) и Ag@Ch (б), спектр рентгеновской дифракции поверхности композитов Ag@B (в) и Ag@Ch (г)



Рисунок 2. ЭДС картирование поверхности композитов Ag@B (a) и Ag@Ch (б), электронная микрофотография ПЭМ Ag@Ch композита (в)

| Композит | Фаза /<br>содержание<br>фазы | Тип структуры /<br>Пространственная<br>группа | hkl | 20°   | d, Å  | L, нм | FWHM  | a, Å           | V, ų  |
|----------|------------------------------|-----------------------------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|----------------|-------|
| Ag@ Ch   | Ag                           | кубическая /<br>Fm-3m(225)                    | 111 | 39,86 | 2,326 | 23,82 | 0,393 | -<br>a=4,04524 | 66,20 |
|          |                              |                                               | 200 | 44,71 | 2,025 | 22,92 | 0,416 |                |       |
|          |                              |                                               | 220 | 64,72 | 1,439 | 28,85 | 0,363 |                |       |
|          |                              |                                               | 311 | 77,67 | 1,228 | 28,07 | 0,404 |                |       |
|          |                              |                                               | 222 | 81,77 | 1,177 | 29,18 | 0,400 |                |       |
|          |                              |                                               | 400 | 98,21 | 1,019 | 37,00 | 0,364 |                |       |
| Ag@B     | Ag                           | кубическая/<br>Fm-3m(225)                     | 111 | 38,28 | 2,350 | 23,88 | 0,391 | a=4,06031      | 66,94 |
|          |                              |                                               | 200 | 44,50 | 2,034 | 17,53 | 0,544 |                |       |
|          |                              |                                               | 220 | 64,31 | 1,447 | 23,42 | 0,446 |                |       |
|          |                              |                                               | 311 | 77,38 | 1,232 | 23,26 | 0,487 |                |       |
|          |                              |                                               | 222 | 81,57 | 1,179 | 27,38 | 0,426 |                |       |
|          |                              |                                               | 400 | 98,11 | 1,020 | 44,20 | 0,304 |                |       |

Таблица 1. Данные рентгеноструктурного анализа исследуемых биогенных композитов

# Исследование степени загрузки наночастиц серебра на биогенные подложки

На рисунке 3 представлены результаты изменения степени загрузки НЧ серебра на поверхность биогенных подложек в зависимости от времени иммобилизации. Для всех исследуемых образцов значение степени загрузки НЧ прямо пропорционально увеличивается с увеличением времени нахождения растительного сырья в растворе нитрата серебра. Для обоих типов образцов композитов наибольшее значение степени загрузки НЧ было установлено при 72-часовой сорбции. При дальнейшем увеличении продолжительности сорбции степень загрузки остается практически неизменной.



Рисунок 3. Влияние степени загрузки НЧ серебра в зависимости от времени сорбции для исследуемых биогенных композитов

#### Исследование каталитической активности композитов Ag@B и Ag@Ch в водном растворе с ионами шестивалентного хрома

Из представленных на рисунках 4а-б спектров оптической плотности разложения K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в присутствии исследуемых биогенных композитов видно, что композиты состава Ag@В полностью удаляют ионы хрома в течение 10 мин реакции, в то время как композит на основе трутовика скошенного (чага) – только после 12 мин. Интенсивность характеристического пика поглощения при 350 нм для Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, который обусловлен переносом заряда лиганда (кислород) на металл (Cr(VI)), уменьшается со временем (рисунок 4а), подтверждая быстрое восстановление Cr(VI). Эффективность восстановления Cr(VI) после 10 мин реакции составила порядка 98% для образцов Ад@В (время иммобилизации серебра – 72 ч) и 95% после 24 мин реакции в присутствии Ag@Ch (время иммобилизации серебра – 72 ч). Примечательно, что восстановление Cr(VI) в присутствии муравьиной кислоты и без добавления композитного катализатора не приводит к эффективному спектральному изменению поглощения Cr (VI) даже при повышении времени реакции до 180 мин (рисунок 4в). Каталитические свойства синтезированных композитов также полтверждаются визуальным наблюдением изменения цвета реакционной смеси, содержащей ионы Cr(VI), от насыщенного желтого до бесцветного в течение 10-12 мин (рисунок 4г), появление зеленого цвета, после добавления избытка раствора гидроксида натрия, указывает на образование гексагидроксохромата (III) [16].

На рисунке 5 представлены данные по изменению величины D в зависимости от времени сорбирования наночастиц в матрице растительного сырья. Как видно из представленных данных, все полученные образцы достаточно эффективно катализируют реакцию разложения бихромата калия. При этом композиты состава Ад@В ускоряют реакцию разложения за вдвое меньшее время, нежели образцы на основе чаги. Предполагаем, это обусловлено «вымыванием» НЧ серебра в раствор с поверхности малоэффективного чаги ввиду ковалентного связывания наночастиц с биогенной подложкой [17, 18]. Это подтверждается данными гравиметрического анализа: после проведения первого цикла испытанийкатализаторы состава Ag@Ch (время осаждения 72 ч) теряют порядка 47% активной фазы (НЧ Ag).



Рисунок 4. Изображение исходного раствора ионов Cr(VI) до и после катализа и после добавления избытка NaOH (a), изменение оптической плотности реакции разложения K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (концентрация K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 4·10<sup>-4</sup> M, pH = 2,0) в присутствии: Ag@B (б) и Ag@Ch (в) и без добавления катализатора (г)



Рисунок 5. Изменение степени разложения в зависимости от времени для Ag@B (a) и Ag@Ch (б)



Рисунок 6. Кинетические кривые разложения ионов хрома (VI) в присутствии биогенных композитов Ag@B (a); Ag@Ch (б), полученных при различном времени иммобилизации серебра

Для обоих типов синтезированных композитов оптимальным временем иммобилизации наночастиц серебра из насыщенного раствора AgNO<sub>3</sub> можно считать сорбирование в течение 24 ч.

Реакция разложения  $K_2Cr_2O_7$  протекает по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда [12] и имеет псевдопервый порядок, что позволяет вычислять константу скорости по изменению концентрации бихромата калия [5]. На рисунке 6 представлены кинетические кривые зависимости  $\ln(A_0/A_t) = f(t)$  с использованием которых были рассчитаны значения констант скоростей (таблица 2). Значения коэффициента детерминации  $\mathbb{R}^2$ , близкие к единице, указывают на то, что используемая нами кинетическая модель адекватно описывает полученные экспериментальные данные.

| Таблица 2. Кине                                 | гтические пар | раметры ј  | реакции  | разложен | ия |
|-------------------------------------------------|---------------|------------|----------|----------|----|
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> в | присутствии   | і биогеннь | ых компс | эзитов   |    |

| Время                       | Ag@B                 |                         |                | Ag@Ch                |                         |                |  |
|-----------------------------|----------------------|-------------------------|----------------|----------------------|-------------------------|----------------|--|
| иммобилизации<br>серебра, ч | D <sub>max</sub> , % | k,<br>мин <sup>-1</sup> | R <sup>2</sup> | D <sub>max</sub> , % | k,<br>мин <sup>-1</sup> | R <sup>2</sup> |  |
| 14                          | 94,76                | 0,307                   | 0,94           | 90,37                | 0,061                   | 0,97           |  |
| 24                          | 98,45                | 0,434                   | 0,96           | 95,43                | 0,124                   | 0,98           |  |
| 48                          | 84,40                | 0,177                   | 0,96           | 94,19                | 0,104                   | 0,99           |  |
| 72                          | 98,27                | 0,308                   | 0,96           | 94,91                | 0,120                   | 0,96           |  |

#### Заключение

В данной работе нами исследованы особенности получения биогенных композитов на основе растительного сырья березы повислой, произрастающей на территории Северного Казахстана, и наночастиц серебра, иммобилизованных на поверхности биогенных подложек - коры и березовой чаги. Исследовано влияние продолжительности процесса иммобилизации на эффективность сорбции серебра, установлено оптимальное время, обеспечивающее максимальную степень иммобилизации наночастиц серебра – 72 ч для обоих типов образцов. Морфология и химический состав композитов был изучен современными физико-химическими методами анализа. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии размерность наночастиц серебра составляет порядка 10–20 нм; анализ спектров рентгеновской дифракции указывает, что кристаллическая структура НЧ серебра в составе композитов соответствует структуре классического типа ГЦК серебра с выделенным направлением ориентации структуры [111].

Влияние продолжительности загрузки серебра на каталитическую активность полученных композитов была исследована на примере реакции восстановления ионов хрома(VI) под воздействием солнечного света. Показано, что все полученные образцы достаточно эффективно катализируют реакцию разложения бихромата калия. При этом композиты состава Ag@B ускоряют реакцию разложения за вдвое меньшее время, нежели образцы на основе чаги Ag@Ch. Установлено, что наиболее высокую степень разложения ионов хрома обеспечивают образцы композитов, полученные при 24-часовой иммобилизации серебра.

Полученные в рамках исследования результаты открывают широкие перспективы получения многфункциональных композиционных материалов на основе недорогого и доступного эндемичного биосырья.

Работа выполнена в рамках проекта ГФ AP09057856, финансируемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

 Saha B., Orvig C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents // Coord. Chem. Rev. – 2010. – Vol. 254. – No. 23–24. – P. 2959–2972.

- Tumolo M. et al. Chromium Pollution in European Water, Sources, Health Risk, and Remediation Strategies: An Overview // Int. J. Environ. Res. Public Health. –2020. – Vol. 17. – No. 15. – P. 5438.
- Islam M.A., Angove M.J., Morton D.W. Recent innovative research on chromium (VI) adsorption mechanism // Environ. Nanotechnology, Monit. Manag. – 2019. – Vol. 12. – P. 100267.
- Kimbrough D.E. et al. A Critical Assessment of Chromium in the Environment // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. – 1999. – Vol. 29. – No. 1. – P. 1–46.
- Zhitkovich A. Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks // Chem. Res. Toxicol. – 2011. – Vol. 24. – No. 10. – P. 1617–1629.
- Guerra F.D. et al. Nanotechnology for environmental remediation: Materials and applications // Molecules. – 2018. – Vol. 23, – No. 7. –P. 1760.
- Qu X., Alvarez P.J.J., Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment // Water Res. Elsevier Ltd. –2013. – Vol. 47. – No. 12. – P. 3931–3946.
- Shokouhimehr M. Magnetically separable and sustainable nanostructured catalysts for heterogeneous reduction of nitroaromatics // Catalysts. – 2015. – Vol. 5. – No. 2. – P. 534–560.
- Sharma D., Kanchi S., Bisetty K. Biogenic synthesis of nanoparticles: A review // Arab. J. Chem. – 2019. – Vol. 12. – No. 8. – P. 3576–3600.
- Kuppurangan G. et al. Biogenic synthesis and spectroscopic characterization of silver nanoparticles using leaf extract of Indoneesiella echioides: in vitro assessment on antioxidant, antimicrobial and cytotoxicity potential // Appl. Nanosci. Springer Berlin Heidelberg. – 2016. – Vol. 6. – No. 7. – P. 973–982.

- Ahmed S.F. et al. Green approaches in synthesising nanomaterials for environmental nanobioremediation: Technological advancements, applications, benefits and challenges // Environ. Res. – 2022. – Vol. 204. – P. 111967.
- Mashentseva A.A. et al. Application of the Cu@PET Composite Track-Etched Membranes for Catalytic Removal of Cr(VI) Ions // Bull. Karaganda Univ. "Chemistry" Ser. – 2022. – Vol. 107. – No. 3. – P. 227–238.
- Celebi M. et al. Palladium Nanoparticles Decorated Graphene Oxide: Active and Reusable Nanocatalyst for the Catalytic Reduction of Hexavalent Chromium(VI) // ChemistrySelect. – 2017. – Vol. 2. –No. 27. – P. 8312– 8319.
- Mashentseva A.A. et al. Application of Silver-Loaded Composite Track-Etched Membranes for Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue under Visible Light // Membranes (Basel). – 2021. – Vol. 11. – No. 1. – P. 60.
- Mashentseva A.A. et al. Cu/CuO Composite Track-Etched Membranes for Catalytic Decomposition of Nitrophenols and Removal of As(III) // Nanomaterials. –2020. –Vol. 10. – No. 8. – P. 1552.
- Huang Y. et al. Efficient catalytic reduction of hexavalent chromium using palladium nanoparticle-immobilized electrospun polymer nanofibers // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2012. - Vol. 4. - No. 6. - P. 3054–3061.
- Qi L. et al. Highly efficient flow-through catalytic reduction of methylene blue using silver nanoparticles functionalized cotton // Chem. Eng. J. – 2020. – Vol. 388. – P. 124252.
- Misson M., Zhang H., Jin B. Nanobiocatalyst advancements and bioprocessing applications // J. R. Soc. Interface. – 2015. – Vol. 12. – No. 102. – P. 20140891.

# ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ЭНДЕМИКАЛЫҚ ШИКІЗАТТАР НЕГІЗІНДЕГІ БИОГЕНДІК КОМПОЗИТТЕРДІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ХРОМ ИОНДАРЫН КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖОЮ ҮШІН ҚОЛДАНЫЛУЫ

<u>А. М. Жумабаев</u><sup>1,2</sup>, Н. А. Айманова<sup>1</sup>, А. Н. Алимханова<sup>1,2</sup>, Н. Г. Сейтжапар<sup>1,2</sup>, А. Т. Калкен<sup>2</sup>, А. А. Машенцева<sup>1,2\*</sup>, Д. Т Нурпейсова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ҚР ЭМ «Ядролық физика институты», Алматы, Қазақстан <sup>2</sup> «Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан

### \*Байланыс үшін E-mail: a.mashentseva@inp.kz

Нанотехнологияның қарқынды дамуы және олардың биологиялық және медициналық қолдануда наноөлшемді материалдарды қарқынды пайдалану наноматериалдарды синтездеудің жаңа әдістері мен технологияларын жетілдірудің қозғаушы факторы болып табылады. Зерттеушілердің ерекше назары металл нанобөлшектерін және олардың негізіндегі биогенді композиттерді синтездеу үшін тиімділігі жоғары, қымбат емес және улы емес биологиялық ресурстарды пайдалануға негізделген жасыл химия әдістеріне аударылады. Дәстүрлі синтез әдістерінен айырмашылығы, жасыл химия әдістері экологиялық таза ғана емес, сонымен қатар синтезде қолданылатын прекурсорлар мен тотықсыздандырғыш агенттердің іздері жоқ наноматериалдарды алуға мүмкіндік береді. Бұл жұмыста эндемикалық өсімдік шикізатын пайдалана отырып, нанобөлшектерді иммобилизациялау үшін биогендік субстрат ретінде қолданылатын қүміс нанобөлшектері мен қайыңның вегетативті мүшелері (ішкі қабығы мен саңырауқұлағы (чага)) негізінде биогенді композиттер синтезделді. Үлгілердің құрылымы мен құрамы жан-жақты сипатталды. Көрінетін жарық әсерінен хром (VI) иондарының ыдырауының модельдік реакциясында нанобөлшектерді қоспалау уақытының композиттердің каталитикалық белсенділігіне әсері қарастырылды. Реакцияның кинетикалық параметрлері зерттелді.

Кілттік сөздер: биогенді композиттер, күміс нанобөлшектері, қайың, хром иондарын жою, нанокатализ.

### SYNTHESIS OF BIOGENIC COMPOSITES BASED ON ENDEMIC RAW MATERIALS OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN AND THEIR APPLICATION FOR CATALYTIC REMOVAL OF CHROMIUM IONS

<u>A. M. Zhumabayev<sup>1,2</sup></u>, N. A. Aimanova<sup>1</sup>, A. N. Alimkhanova<sup>1,2</sup>, N. G. Seitzhapar<sup>1,2</sup>, A. T. Kalken<sup>2</sup>, A. A. Mashentseva<sup>1,2\*</sup>, D. T. Nurpeisova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> RSE "Institute of Nuclear Physics" ME RK, Almaty, Kazakhstan <sup>2</sup> L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

\*E-mail for contacts: a.mashentseva@inp.kz

The rapid development of nanotechnology and the intensive use of nanoscale materials in biological and medical applications is the driving factor in the development of new and improvement of existing methods and technologies for the synthesis of nanomaterials. Special attention from researchers is attracted to the green chemistry methods based on the use of highly efficient, inexpensive and non-toxic biological resources for the synthesis of metal nanoparticles and their oxides. Unlike traditional methods of synthesis, green chemistry approaches are not only environmentally friendly but also make it possible to obtain nanoparticles without trace impurities used in the synthesis of precursors and reducing agents. In this work, using endemic plant materials, biogenic composites were synthesized based on silver nanoparticles and vegetative organs of silver birch (inner bark and tinder fungus (birch chaga)) used as biogenic support for the immobilization of nanoparticles. The structure and composition of the samples were comprehensively characterized. The effect of nanoparticles' loading time on the catalytic activity of resulting composites was studied in the model reaction of decomposition of chromium (VI) ions under visible light. The kinetic parameters of the reaction have been studied.

Keywords: biogenic composites, silver nanoparticles, Betula Pendula Roth, removal of chromium ions, nanocatalysis.