

УДК 579.66

## Фотокаталитическая активность наночастиц CdS, полученных микробным синтезом, на модели обесцвечивания метиленового синего

© 2020 В.С. КУЛИГИН<sup>1,2\*</sup>, О.А. ЖУРАВЛЕВА<sup>1,2\*\*</sup>, Т.А. ВОЕЙКОВА<sup>1,2</sup>, В.Г. ДЕБАБОВ<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182<sup>2</sup> ФГБУ Государственный научно-исследовательский институт генетики и селекции промышленных микроорганизмов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, 117545

\*e-mail: vs.kuligin@yandex.ru

\*\*e-mail: zhuravlevaolgga@gmail.com

Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 16.06.2020 г.

Принята к публикации 15.11.2020 г.

Впервые продемонстрировано, что биогенные наночастицы сульфида кадмия (NPsCdS), полученные с использованием бактериального штамма *Bacillus subtilis* 168, по оптимизированной нами экологически безопасной, природоподобной методике микробного синтеза, способны при воздействии УФ-излучения фотокаталитически обесцвечивать краситель метиленовый синий. NPsCdS характеризуются как квантовые точки, флуоресцируют в синей области спектра (400–440 нм), имеют сферическую форму, диаметр  $5\pm 1$  нм, гидродинамический диаметр 250–300 нм. Изучена динамика деколоризации метиленового синего в зависимости от концентраций NPsCdS и красителя, толщины слоя его раствора, мощности и продолжительности воздействия УФ-облучения. Показана возможность многократного использования биогенных NPsCdS для деколоризации красителя, что характеризует их фотостабильность и является актуальным для практического применения фотонанокатализаторов биогенного происхождения.

*Ключевые слова:* биогенные наночастицы CdS, *Bacillus subtilis* 168, фотокатализ, УФ-излучение, метиленовый синий.

**doi:** 10.21519/0234-2758-2020-36-6-127-137

Во всем мире значительные объемы промышленных сточных вод, содержащих органические загрязняющие вещества, сбрасываются в окружающую среду. К ним относятся моющие средства, нефтехимические вещества, удобрения, пестициды, пластификаторы, фармацевтические препараты [1]. Около 50 000 т различных типов синтетических отходов ежегодно попадает в открытые водоемы [2], отмечается, что даже малые концентрации красителей, таких как метиленовый синий (МС) и метиловый фиолетовый, оказывают токсичное воздействие на все виды живых организмов и являются источниками проблем для здоровья людей [2, 3]. Данные красители устойчивы к аэробной биодеградации и периоды их полураспада под воздействием солнечного света превышают 2000 ч [4].

Существуют различные методы удаления красителей из промышленных сточных вод: биологическая обработка [5], электродиализ [6], озонирование [7], адсорбция на твердой фазе [8], мембранное разделение, электрохимическое окисление, ультрафильтрация и другие. Однако перечисленные способы очистки имеют ряд существенных недостатков: длительное время реакции и выделение неприятных запахов при биологической обработке, образование токсичных газов при сжигании отходов, высокая стоимость и трудоемкость процессов, их малая эффективность [2].

В настоящее время все большее развитие получает фотокаталитическая деградация загрязняющих веществ под действием УФ-видимого излучения в присутствии наночастиц. Выбор в пользу

*Список сокращений:* МС — метиленовый синий; ОП — оптическая плотность; УФ — ультрафиолетовое излучение; NPsCdS — наночастицы сульфида кадмия.

нанообъектов объясняется более высоким соотношением их поверхности к объему и, как следствие, большей площадью контакта фотокаталитической реакции по сравнению с поликристаллическими материалами [9]. На сегодняшний день для водоочистки исследуются наноматериалы различного состава, полученные физико-химическими методами, среди которых лидирующие позиции занимают фотонанокатализаторы на основе полупроводников, например,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ , обладающие уникальными оптическими, физико-химическими и фотокаталитическими свойствами [10–14]. Механизм фотокатализа исследован, в частности, на примере полупроводниковых наночастиц  $\text{CdS}$ . Наночастицы сульфида кадмия ( $\text{NPsCdS}$ ) являются наиболее изученным бинарным халькогенидным материалом, в состав которого входят элементы II (Cd) и VI (S) групп.  $\text{NPsCdS}$  представляет собой широкозонный материал с шириной запрещенной зоны 2,42 эВ. Так, при поглощении фотона с энергией, равной или большей энергии запрещенной зоны  $\text{NPsCdS}$ , образуются возбужденные пары электрон-дырка, некоторые из которых рекомбинируют и производят кванты света, другие — генерируют высоко реактивные свободные радикалы. Эти свободные радикалы инициируют окисление и деградацию молекул красителей, адсорбированных на поверхности наночастиц [9, 15]. Фотонанокатализаторы изготавливают различными промышленными способами: гидротермальным, сольвотермическим, сонохимическим, методами золь-гель и осаждения, электро-, фото-, химическими, и т. д. Все они, однако, сопряжены с экономическими, технологическими и экологическими ограничениями, поскольку зачастую являются сложными энергозатратными процессами, требующими использования токсичных реактивов, восстановителей и поверхностно-активных веществ [12, 16–19].

Для решения экологических проблем, связанных с производством наноматериалов, активно рассматривают альтернативные стратегии, использующие природоподобные, «зеленые» пути синтеза наночастиц с применением различных биологических субстанций — микроорганизмов, экстрактов растений, водорослей, грибов. Доказано, что биообъекты и их активные восстановительные и стабилизирующие компоненты способны участвовать в образовании разнообразных биогенных наночастиц, не уступающих по своим структурно-морфологическим, оптическим и фотокаталитическим свойствам химическим аналогам [20–24]. На сегодняшний день проводятся исследования по разработке и оптимизации биосинтеза наночастиц, изучению их характеристик, возможностей применения, в том числе,

в области деградации органических красителей в присутствии УФ- и видимого света [23, 25, 26]. Биогенные нанокатализаторы проявляют более высокую стабильность и фотокаталитическую активность, обусловленные наличием поверхностного белкового слоя, формируемого биологическим объектом. Увеличение площади поверхности покрытых белком наночастиц способствует образованию координационных центров, которые обладают повышенной способностью адсорбировать молекулы загрязняющих веществ и красителей. Это позволяет применять экологически безопасные биогенные наночастицы для фотокатализа при очистке сточных вод от органических красителей [20, 27]. Полное обесцвечивание малахитового зеленого и МС происходит в присутствии  $\text{NPsCdS}$ , синтезированных с использованием цианобактерии *Spirulina sp.* и водоросли *Chlamydomonas reinhardtii* при облучения видимым и УФ-светом [28, 29]. Биогенные квантовые точки  $\text{ZnS}$  демонстрировали фотокаталитическую деградацию МС при воздействии солнечным светом [23]. Эффективность фотокаталитической активности биогенных наночастиц  $\text{ZnS}$  при деколоризации МС превосходит результаты, полученные с применением химически синтезированных аналогов [30].

Одной из важных характеристик фотокатализаторов является возможность многократного использования их в процессах деколоризации красителей. Такие свойства полупроводниковых наноматериалов, как стабильность к фотокоррозии и сохранение длительной эффективности фотодеградации красителей, позволяют рассматривать их в качестве фотонанокатализаторов, пригодных к повторному использованию [17]. В исследовании [29] на примере биогенных  $\text{NPsCdS}$  была показана возможность их пятикратного использования в разложении МС с незначительным снижением активности на последнем этапе, что демонстрирует стабильность и мощную фотокаталитическую активность фотокатализатора такого типа, необходимую для практического использования.

Результаты, представленные в научной литературе по анализу свойств биогенных нанокристаллических частиц халькогенидов металлов, свидетельствуют об уникальности характеристик этих наноматериалов в отношении размеров, дзета-потенциала, стабильности, величины гидродинамического диаметра, фотокаталитической активности в зависимости от способов и условий биосинтеза, биологических субстратов, использованных при биосинтезе и подтверждают возможность их применения наряду с наночастицами, полученными традиционными методами [22, 24].

Ранее с использованием различных видов микроорганизмов нами был разработан и оптимизирован биосинтез наночастиц сульфидов металлов, определены их характеристики. Следует отметить, что NPsCdS впервые получены в аэробных условиях с использованием бактериальных штаммов *S. oneidensis* MR-1 и *B. subtilis* 168 и выделены из культуральной жидкости, что свидетельствует о внеклеточном биосинтезе наноматериала и доступности способов его выделения [31, 32]. Представляются актуальными исследования фотокаталитических характеристик NPsCdS, как перспективных биокатализаторов, полученных с применением микроорганизмов.

Цель настоящей работы — исследование фотокаталитической активности в отношении декolorизации органического красителя MC биогенных NPsCdS полученных микробным синтезом с использованием бактериальной культуры *Bacillus subtilis* 168.

## УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

### Культивирование бактериального штамма *B. subtilis* 168

Для биосинтеза NPsCdS был использован бактериальный штамм *B. subtilis* 168 (№ В-7360) из Национального биоресурсного центра Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов НИЦ «Курчатовский институт» — ГосНИИгенетика. *B. subtilis* 168 культивировали в 100 мл жидкой питательной среды Luria-Bertani, LB (1 л деионизированной воды Milli Q, 10 г триптона, 5 г дрожжевого экстракта, 5 г натрия хлористого, рН 7) при перемешивании на круговой качалке (220 об/мин, 30 °С, 24 ч).

### Бактериальный синтез NPsCdS

Водные растворы реакционных солей  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  («Химмед», Россия) и  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  («Химмед») вносили в 100 мл культуральной жидкости, содержащей выращенные клетки *B. subtilis* 168, до конечной концентрации 2 мМ:2мМ, и инкубировали при перемешивании на круговой качалке (220 об/мин, 30 °С, 24 ч) в соответствии с ранее опубликованной нами методикой биосинтеза наночастиц сульфидов металлов [32]. Полученные с использованием штамма *B. subtilis* 168 биогенные наночастицы сульфида кадмия обозначены как NPsCdS.

### Определение концентрации наночастиц в образцах

Для проведения экспериментов по фотокатализу необходимы концентрированные образцы

наночастиц. Для их получения использовали большие объемы культуральной жидкости, в которых проводили реакцию образования CdS (800–1000 мл), по оптимизированной методике. Кроме того, на последнем этапе осаждения наночастиц центрифугированием концентрировали осажденные наночастицы, используя малые объемы воды для ресуспендирования наноматериала (5–7 мл).

Концентрацию NPsCdS определяли весовым методом (гравиметрически). Для этого пять тонких покровных стекол высушивали до постоянной массы, в лабораторном эксикаторе с прокаленным гранулированным хлористым кальцием. На взвешенные стекла наносили по 200 мкл водной суспензии наночастиц. Стекла с нанесенными на них суспензиями наночастиц высушивали на воздухе при комнатной температуре, затем переносили в эксикатор с прокаленным хлористым кальцием и выдерживали до постоянной массы. Затем вычисляли разницу между усредненными значениями массы стекол с нанесенными суспензиями и исходными пустыми стеклами. Полученную величину массы суспензии наночастиц умножали на общее количество стекол, тем самым пересчитывая вес NPsCdS на 1 мл водной суспензии. Так, например, в объеме 200 мкл масса исходной суспензии NPsCdS составляла 2,4 мг, что в пересчете на 1 мл составило 12 мг/мл.

Далее 1 мл исходной суспензии NPsCdS (концентрация 12 мг/мл) добавляли к 15 мл раствора MC с концентрациями 25 или 50 ppm, при этом конечная концентрация наночастиц составляла ~ 0,7 мг/мл. Последующими разведениями исходной суспензии наночастиц водой в 2 и 4 раза и введением 1 мл этих образцов в 15 мл раствора MC были получены концентрации наночастиц в MC растворах 0,35 и 0,17 мг/мл, соответственно.

Для установления корреляции между значениями ОП и концентрациями наночастиц в водных суспензиях была построена калибровочная кривая. Были использованы два независимых образца водных суспензий, концентрации наночастиц в которых были определены ранее гравиметрическим методом. Оптическую плотность образцов измеряли с учетом разведения суспензий в 2; 4; 8 и 10 раз. Строили калибровочные кривые по значениям ОП для каждого из образцов и кривую по усредненным значениям ОП и концентрации наночастиц в образцах. Полученный график использовали для оценки концентрации наночастиц CdS в исследуемых образцах на основании измерения ОП.

### Фотокаталитическая активность NPsCdS

Фотокаталитическую активность биогенных наночастиц NPsCdS оценивали на примере

деколоризации раствора МС (ООО АО «Реахим», Россия), при рН 7, облучаемого в течение 3 ч УФ-светом лампы Вуда (ОЛДД-1, Россия) мощностью 9 Вт и длиной волны 365 нм, установленной на высоте 30 см над объектом.

Растворы МС необходимых концентраций — 25 ppm (0,025 мг/мл) и 50 ppm (0,05 мг/мл) — готовили из сухого порошка МС. Навески красителя доводили до необходимого объема деионизированной водой класса Milli Q. Растворы красителя затем смешивали с суспензией наночастиц в необходимых пропорциях для каждого эксперимента.

Измерения эффективности деколоризации для каждого типа экспериментов проводили в трех повторениях.

Для контрольных экспериментов использовали две чашки Петри, содержащие по 15 мл раствора красителя МС с концентрациями 25 или 50 ppm и 1 мл воды, без добавления наночастиц, при этом одна из них была облучена УФ в указанном режиме, другую выдерживали в темноте 3 ч.

**Величину начальной ОП ( $C_0$ ) всех проб определяли до начала эксперимента и далее с интервалом в 1 ч из каждого образца отбирали по 1 мл пробы для измерения ОП реакционных растворов ( $C$ ) на фотокolorиметре КФК-2МП (ЗОМЗ, Россия) при длине волны 670 нм, близкой к пику поглощения данного красителя — 665 нм [15]. Результаты фотокатализа от времени воздействия УФ-излучения при наличии и отсутствии NPsCdS оценивали по значениям ОП для каждого образца. На основании величин начальной ( $C_0$ ) и конечной ( $C$ ) ОП реакционных смесей и соответствующих контрольных образцов вычисляли эффективность фотодегradации (в %) и строили графики по формуле, адаптированной из [9].**

**Влияние толщины слоя МС на эффективность обесцвечивания красителя** определяли с использованием раствора МС в концентрации 50 ppm, при концентрации наночастиц в образце 0,7 мг/мл. Величину слоя в чашках Петри регулировали, используя различные объемы раствора МС.

**Фотокаталитическое обесцвечивание МС при различных концентрациях NPsCdS** определяли с использованием раствора МС в концентрации 50 ppm и конечными концентрациями наночастиц в образцах растворов МС 0,7 мг/мл, 0,35 мг/мл и 0,17 мг/мл.

**Многokратное использование NPsCdS** для обесцвечивания раствора МС в концентрации 25 ppm при концентрации наночастиц 0,7 мг/мл под воздействием УФ-света проводили в условиях, указанных выше. Для каждого цикла фотокатализа готовили новый раствор красителя

в концентрации 25 ppm. Эксперимент повторяли трехкратно, каждый раз по окончании 3-часовой УФ-обработки наночастицы из всего объема реакционной смеси осаждали и дважды отмывали центрифугированием (Beckman L5-50, США) в стерильной деионизированной воде Milli Q при 100 000g в течение 1 ч. Осадок NPsCdS ресуспендировали в 1 мл стерильной воды и использовали повторно. Данная методика адаптирована из [17]. По результатам данного эксперимента в программе MS Office Excel 2016 строили гистограмму зависимости эффективности фотодегradации МС от количества циклов использования биогенных NPsCdS.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Характеристика биогенных NPsCdS

Ранее нами было установлено, что NPsCdS, синтезированные с использованием клеток бактерии *B. subtilis* 168, представляли собой нанокристаллические структуры сферической формы размером  $5 \pm 1$  нм. Методами электрофореза белков в полиакриламидном геле в денатурирующих условиях и масс-спектрометрии MALDI-TOF/TOF на поверхности биогенных NPsCdS были обнаружены и идентифицированы молекулы белка флагеллина, входящего в состав жгутиков *B. subtilis* 168, расположенных на внешней мембране и закрепленных в цитоплазматической мембране клеток [31, 32]. Из литературных данных известно, что гидродинамический диаметр соответствует размеру неорганического ядра наночастицы с учетом биополимерного окружения [29], в нашем случае для NPsCdS величина данного параметра составила 250–300 нм, что свидетельствовало о наличии белкового слоя, адсорбированного на поверхности биогенных наночастиц [32]. Анализируемые наночастицы NPsCdS имели отрицательный заряд поверхности и величину дзета-потенциала  $-20,5 \pm 2$  мВ [33]. Биогенные NPsCdS охарактеризованы нами как квантовые точки, способные флуоресцировать в синей области спектра [34].

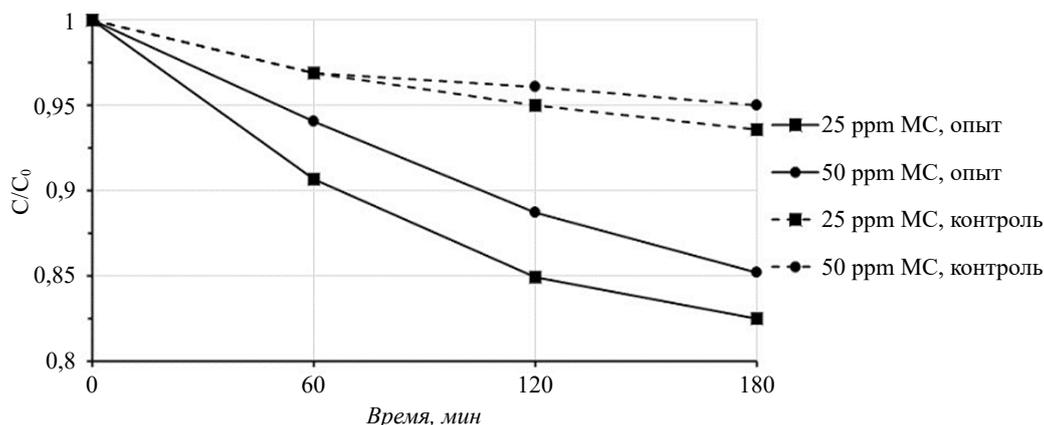
### Применение биогенных NPsCdS в качестве фотонанокатализатора для дегradации МС

**Влияние концентрации красителя на фотодегradацию МС.** Показано, что эффективность обесцвечивания растворов МС с концентрацией 25 ppm и 50 ppm составляет  $17,8 \pm 0,4\%$  и  $14,6 \pm 0,4\%$ , соответственно, при концентрации NPsCdS 0,7 мг/мл. Динамика деколоризации 25 ppm МС составляла  $\sim 10,0 \pm 0,2\%$ ,  $14 \pm 0,4\%$  и  $17,8 \pm 0,4\%$ ; для 50 ppm МС  $\sim 5,4 \pm 0,4\%$ ,  $10,0 \pm 0,2\%$  и  $14,6 \pm 0,4\%$  в течение 1, 2 и третьего

**Влияние концентрации красителя на эффективность его обесцвечивания**

**Influence of the concentration of the dye on the efficiency of its discoloration**

Концентрация красителя, ppm	25		50	
Наличие 0,7 мг/мл NPsCdS	NPsCdS	Контроль без NPsCdS под УФ	NPsCdS	Контроль без NPsCdS под УФ
Эффективность обесцвечивания красителя, %	17,8±0,4	5,7±0,4	14,6±0,4	3,8±0,2



**Рис. 1.** Зависимость эффективности ( $C/C_0$ ) фотокаталитического обесцвечивания водных растворов МС различной концентрации в присутствии NPsCdS (концентрация 0,7 мг/мл) от времени воздействия УФ-облучения.

**Fig. 1.** Dependence of the efficiency ( $C/C_0$ ) of photocatalytic discoloration of MB aqueous solutions of various concentrations in the presence of NPsCdS (concentration 0,7 mg/ml) on the time of UV irradiation.

часа, соответственно. Контрольные образцы с концентрацией 25 ppm и 50 ppm МС, не содержащие NPsCdS, под воздействием УФ-света за 3 ч были обесцвечены на 5,7±0,4% и 3,8±0,2% (табл. 1).

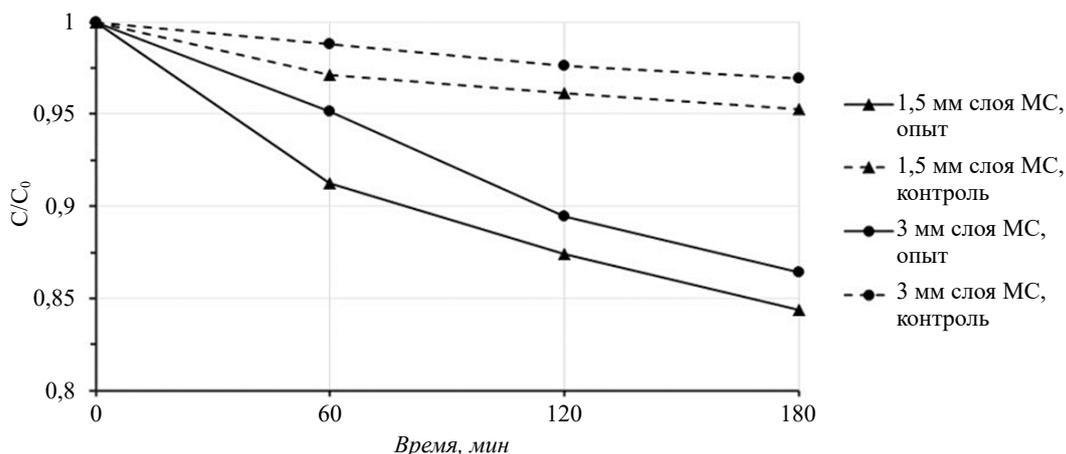
Прямой корреляции между концентрацией МС и эффективностью обесцвечивания МС не наблюдалось (рис. 1).

В этой связи интересно рассчитать реальную долю красителя, разлагающегося при различных концентрациях МС. Так, при концентрации 50 ppm и ~ 15% деколоризации разлагается 7,5 ppm МС, тогда как при 25 ppm и ~ 18% деколоризации обесцвечивается 4,5 ppm МС. Таким образом, за то же самое время при концентрации 50 ppm разлагается в 1,66 раз больше красителя, чем при 25 ppm. Сравнимые результаты были получены в работе [29] при исследовании фотокаталитических свойств наночастиц CdS, полученных с применением *Chlamydomonas reinhardtii*. Так, при использовании более низких концентраций МС — 5, 10 и 15 ppm, обесцвечивание МС составляло от 86%, 82% и 71%. Авторы предполагают, что эффективность фотокаталитической деградации можно соотнести с вероятностью образования гидроксильных

радикалов на поверхности фотокатализатора до их реакции с молекулами красителя. При постоянной концентрации фотокатализатора и количества гидроксильных радикалов, увеличение концентрации красителя, т.е. введение в реакцию значительно большего количества молекул красителя, может привести к потере эффективности фотокатализа, поскольку все активные центры на поверхности катализатора будут закрыты красителем. Однако, если произвести аналогичные расчеты по разложению реальной доли красителя, то окажется, что при концентрации 15 ppm разлагается в 2,5 раза больше МС, чем при 5 ppm. Таким образом, в случае использования концентраций красителя, указанных в статье и в наших экспериментах, на основании проведенных расчетов по разложению реальной доли красителя, окажется, что при увеличении концентрации МС происходит разложение большего количества красителя.

**Влияние толщины слоя МС на эффективность обесцвечивания красителя**

Высота слоя в чашках Петри (диаметр 8,0 см) составляла 3 мм и 1,5 мм при внесении в чашки



**Рис. 2.** Зависимость эффективности ( $C/C_0$ ) фотокаталитического обесцвечивания водных растворов МС с концентрацией 50 ppm и различной толщиной слоя красителя в присутствии NPsCdS (концентрация 0,7 мг/мл) от времени воздействия УФ-облучения.

**Fig. 2.** Dependence of the efficiency ( $C/C_0$ ) of photocatalytic discoloration of MB aqueous solutions at the concentration 50 ppm and different thickness of the dye layer in the presence of NPsCdS (concentration 0,7 mg/ml) on the time of UV irradiation.

Таблица 2

**Влияние толщины слоя красителя на эффективность его обесцвечивания**

**Influence of dye layer thickness on the efficiency of its discoloration**

Концентрация красителя, ppm	50			
	NPsCdS	Контроль без NPsCdS под УФ	NPsCdS	Контроль без NPsCdS под УФ
Наличие 0,7 мг/мл NPsCdS				
Величина слоя красителя, мм	1,5	1,5	3	3
Эффективность обесцвечивания красителя, %	15,8±0,4	5,0±0,2	13,8±0,3	3,2±0,4

реакционных растворов в объемах 16 мл и 8 мл, соответственно. Как следует из результатов, представленных на рис. 2, при концентрации наночастиц 0,7 мг/мл обесцвечивание слоя 50 ppm МС высотой 1,5 мм составляет 15,8±0,4%, а слоя в 3 мм — 13,8±0,8%. В контрольных чашках, облученных УФ-светом, но не содержащих NPsCdS, с такой же толщиной слоев (1,5 мм и 3 мм), величина деколоризации составляла 5,0±0,2% и 3,2±0,4%, соответственно.

Таким образом, деградация красителя от УФ-света в контрольных чашках зависит от толщины слоя. В чашке с более толстым слоем происходит ослабление интенсивности УФ-света за счет его поглощения красителем, и процент деградации красителя снижается. Поглощение красителем УФ-света происходит и в присутствии нанокатализатора. Однако если оценивать вклад в деградацию МС наночастиц в образцах с разной толщиной слоя, то она составит 10,8±0,2% при величине слоя 1,5 мм и 10,6±0,4% при толщине слоя 3 мм, т. е. за вычетом фоновых величин эффективность обесцвечивания наночастицами МС не зависит от толщины слоя (табл. 2).

**Влияние концентрации NPsCdS на обесцвечивание растворов МС** с концентрацией 50 ppm было исследовано в присутствии разных количеств фотонанокатализатора (0,7 мг/мл, 0,35 мг/мл и 0,17 мг/мл) в течение 3 ч УФ-облучения. Зависимость эффективности обесцвечивания МС от концентрации наночастиц представлена на рис. 3. Так, при концентрации биогенных наночастиц 0,7 мг/мл эффективность фотокаталитической деградации достигла 13,3±0,3%. Уменьшение концентрации NPsCdS до 0,35 мг/мл и 0,17 мг/мл привело к снижению эффективности фотодеградации до 7,8±0,7% и 5,8±0,3%, соответственно (табл. 3).

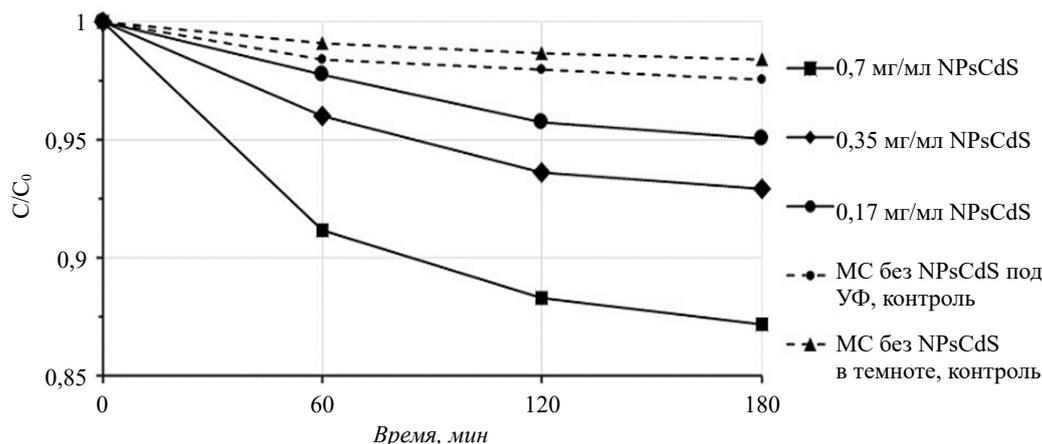
Такой результат может быть объяснен увеличением количества реакционных центров и образованием большего количества свободных радикалов при повышении концентрации наночастиц. УФ-облучение водного раствора МС, не содержащего биогенные NPsCdS, привело к незначительной (3,0±0,2%) фотодеградации красителя (рис. 3).

При проведении реакции фотокатализа в отсутствие NPsCdS в условиях темноты, без

**Влияние концентрации NPsCdS на эффективность обесцвечивания красителя**

**Influence of the NPsCdS concentration on the dye discoloration**

Концентрация красителя, ppm	50			
Концентрация NPsCdS, мг/мл	0,7	0,35	0,17	Контроль без NPsCdS под УФ
Эффективность обесцвечивания красителя, %	13,3±0,3	7,8±0,7	5,8±0,3	3,0±0,2



**Рис. 3.** Зависимость эффективности ( $C/C_0$ ) фотокаталитического обесцвечивания водного раствора МС (концентрация 50 ppm) от времени воздействия УФ-облучения при различных концентрациях NPsCdS.

**Fig. 3.** Dependence of the efficiency ( $C/C_0$ ) of photocatalytic discoloration of an aqueous MB solution (concentration 50 ppm) on the time of UV irradiation in presence of different NPsCdS concentrations.

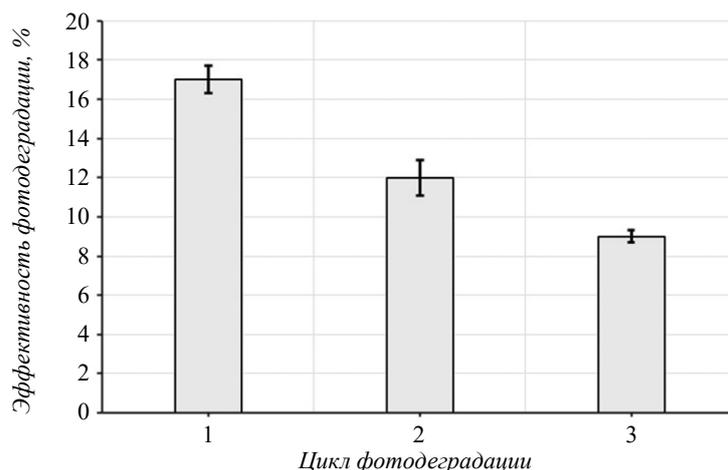
УФ-облучения, МС практически не обесцвечивался, эффективность фотодеградация красителя составила  $1,5 \pm 0,1\%$ . Такой результат подтверждает ранее сделанный вывод об обязательном участии как биогенных наночастиц, так и УФ облучения для достижения эффективного фоторазложения растворов МС различной концентрации. Влияние концентрации нанокатализатора на результат фотокаталитического разложения МС также было показано на примере «зеленых» наночастиц Ag, полученных с использованием растительного экстракта *Salvadora persica* [35]. Интересен сравнительный анализ эффективности обесцвечивания МС под воздействием наночастиц CdS, полученных химическим способом с использованием мальтозы и глюкозы [36], и биогенных NPsCdS/*Chlamydomonas reinhardtii*. Авторы показали, что при одинаковых концентрациях наночастиц эффективность обесцвечивания МС биогенными NPsCdS/*Chlamydomonas reinhardtii* была на 25% и 35% выше по сравнению с NPsCdS, полученными с использованием мальтозы и глюкозы, соответственно [29]. Этот результат можно

объяснить присутствием на поверхности наночастиц белков, которые за счет увеличения поверхности уменьшают ее насыщение координационными центрами, что способствует поглощению молекул красителя и облегчает их взаимодействие с биогенными наночастицами [37].

**Многokратное использование фотокатализатора NPsCdS**

Возможность многократного использования биогенных наночастиц продемонстрирована результатами, представленными на рис. 4.

В течение первого цикла применения наночастиц с концентрацией 0,7 мг/мл раствор МС (25 ppm) обесцветился на  $17,0 \pm 0,7\%$ , при повторном использовании наночастиц деколоризация составила  $12 \pm 0,9\%$ , в третьем цикле обесцвечивание красителя составляло  $9,0 \pm 0,3\%$ . Наличие фотокаталитической активности NPsCdS в течение второго и третьего циклов фотодегградации демонстрирует фотостабильность исследуемых наночастиц, что является важной характеристикой для фотонанокатализаторов биогенного происхождения (табл. 4).



**Рис. 4.** Эффективность фотокаталитического обесцвечивания водного раствора МС (25 ppm) при многократном использовании NPsCdS (начальная концентрация 0,7 мг/мл).

**Fig. 4.** The efficiency of photocatalytic discoloration of an aqueous solution of the MB (25 ppm) with reusability of NPsCdS (initial concentration 0,7 mg/ml).

Таблица 4

**Влияние многократного использования NPsCdS на эффективность обесцвечивания метиленового синего**  
**Influence of reusability of NPsCdS on the dye discoloration**

Концентрация красителя, ppm	25		
Концентрация NPsCdS, мг/мл	0,7		
Число циклов обесцвечивания	1	2	3
Эффективность обесцвечивания красителя, %	17,0±0,7	12,0±0,9	9,0±0,3
Контроль без NPsCdS под УФ	5,0±0,3	4,6±0,2	4,7±0,3

Анализ результатов многократного использования биогенных наночастиц, представленный в научных публикациях [29, 38], подтверждает возможность применения наночастиц в 3–5 циклах с незначительным снижением эффективности деколоризации красителей, причиной которого может быть частичная потеря наночастиц во время промежуточных этапов их центрифугирования и осаждения с последующим ресуспендированием, либо неполное удаление молекул красителя с поверхности белкового слоя наночастиц.

Не меньшую роль в оптимизации фотокаталитического процесса играют рабочие характеристики УФ-оборудования. Так, ранее проведенные нами исследования показали, что применение УФ-лампы мощностью 4 Вт и длиной волны излучения 365 нм (Cole-Parmer, США) не обеспечивает деколоризацию МС. В работе [39] проведено исследование эффективности обесцвечивания МС при использовании УФ-света с длиной волны 254 нм и ксеноновой лампы мощностью 300 Вт и фильтрами НЧ 400 или 460 нм, имитирующими солнечный свет, при наличии контура охлаждения водой. Необходимость охлаждения

реакционной смеси при использовании мощных источников облучения отмечена также в [29], где использовали УФ-лампу с мощностью 30 Вт. Установлена общая закономерность повышения деколоризации красителей при использовании более мощных УФ-источников, с длинами волн, имитирующих солнечный свет.

В работе показана способность биогенных NPsCdS, полученных микробным синтезом с применением бактериального штамма *Bacillus subtilis* 168, осуществлять фотокаталитическое обесцвечивание метиленового синего при воздействии УФ-света. Установлено, что эффективность деколоризации МС возрастает при увеличении концентрации наночастиц. При увеличении концентрации МС реальная доля обесцвеченного красителя возрастает, однако не наблюдается прямой зависимости между увеличением концентрации красителя и уровнем деколоризации МС. Продемонстрировано, что в отсутствие наночастиц при увеличении толщины слоя раствора МС, происходит уменьшение интенсивности УФ-света вследствие его поглощения молекулами МС, при этом процент деградации красителя снижается.

Наличие наночастиц в исследуемой концентрации в растворе МС не приводит к дополнительному ослаблению интенсивности УФ-света, фотокаталитическая активность NPsCdS одинакова в слоях различной величины. Показано, что эффективность деколоризации МС возрастает в зависимости от мощности источника УФ-света. Установлена фотостабильность NPsCdS и возможность трехкратного использования наночастиц для деколоризации красителя, что является важным аспектом для практического применения фотонанокатализаторов биогенного происхождения в процессах очистки окрашенных производственных стоков воды.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы исследования выражают благодарность Национальному биоресурсному центру Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов НИЦ «Курчатовский институт» — ГосНИИгенетика за предоставление бактериальных штаммов, а также Курчатовскому Геномному центру — НИЦ «Курчатовский институт» — ГосНИИгенетика за предоставление возможности определения фотокаталитической деградации красителя с использованием биогенных наночастиц с помощью спектрофотометрического оборудования.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-04-00088.

## ЛИТЕРАТУРА

- Uddandarao P., Hingnekar T.A., Balakrishnan R.M., Rene E.R. Solar assisted photocatalytic degradation of organic pollutants in the presence of biogenic fluorescent ZnS nanocolloids. *Chemosphere*, 2019, 234, 287–296. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.265
- Nagajyothi P.C., Prabhakar Vattikuti S.V., Devarayapalli K.C. et al. Green synthesis: Photocatalytic degradation of textile dyes using metal and metal oxide nanoparticles—latest trends and advancements. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 2019, 1–107. doi: 10.1080/10643389.2019.1705103.
- Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J. Hazard. Mater.*, 2010, 177(1–3), 70–80. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047
- Jafari S., Azizian S., Jaleh B. Enhancement of methyl violet removal by modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with AgI. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2012, 18(6), 2124–2128. doi: 10.1016/j.jiec.2012.06.006
- Deepika B., Neeta R.S., Joginder S., Rameshwar S.K. Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 2017, 47(19), 1836–1876. doi: 10.1080/10643389.2017.1393263
- Sindelar F.W., Silva, L.F.O., Machado, V.R. et al. Treatment of effluent from the agate dyeing industry using photodegradation and electro dialysis processes. *Sep. Sci. Technol.*, 2015, 50(1), 142–147. doi: 10.1080/01496395.2014.947519
- Venkatesh S., Venkatesh K., Rahman Quaff A. Dye decomposition by combined ozonation and anaerobic treatment: Cost effective technology. *J. Appl. Res. Technol.*, 2017, 15(4), 340–345. doi: 10.1016/j.jart.2017.02.006
- Meziti C., Boukerroui A. Removal of a basic textile dye from aqueous solution by adsorption on regenerated clay. *Pro. Eng.*, 2012, 33, 303–312. doi: 10.1016/j.proeng.2012.01.1208
- Bhadwal A.S., Tripathi R.M., Gupta R.K. et al. Biogenic synthesis and photocatalytic activity of CdS nanoparticles. *RSC Advances*, 2014, 4(19), 9484–9490. doi: 10.1039/c3ra46221h
- Shanker U., Rani M., Jassal V. Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials. *Environ. Chem. Lett.*, 2017, 15, 623–642. doi: 10.1007/s10311-017-0650-2
- Byrne C., Subramanian G., Pillai S.C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *J. Env. Chem. Eng.*, 2018, 6(3), 3531–3555. doi: 10.1016/j.jece.2017.07.080
- L. Cheng, Q. Xiang, Y. Liao et al. CdS-Based photocatalysts. *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11, 1362–1391. doi: 10.1039/c7ee03640j
- Azeez F., Al-Hetlani E., Arafa M. et al. The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. *Scientific Reports*, 2018, 8(7104), 1–9. doi: 10.1038/s41598-018-25673-5
- Ariyanti D., Maillot M., Gao W. Photo-assisted degradation of dyes in a binary system using TiO<sub>2</sub> under simulated solar radiation. *J. Env. Chem. Eng.*, 2018, 6(1), 539–548. doi: 10.1016/j.jece.2017.12.031
- Chiu Y.-H., Chang T.M., Chen C.-Y. et al. Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts. *Catalysts*, 2019, 9(5), 430–461. doi: 10.3390/catal9050430
- Arachchige I.U., Nahar L. Sol-Gel methods for the assembly of metal and semiconductor nanoparticles. *JSM Nanotechnol. Nanomed.*, 2013, 1(1), 1–6.
- Wang H.-J., Cao Y., Wu L.-L. et al. ZnS-based dual nano-semiconductors (ZnS/PbS, ZnS/CdS or ZnS/Ag<sub>2</sub>S): A green synthesis route and photocatalytic comparison for removing organic dyes. *J. Env. Chem. Eng.*, 2018, 6(6), 6771–6779. doi: 10.1016/j.jece.2018.10.034

18. Kakarndee S., Nanan S. SDS capped and PVA capped ZnO nanostructures with high photocatalytic performance toward photodegradation of reactive red (RR141) azo dye. *J. Env. Chem. Eng.*, 2018, 6(1), 74–94. doi: 10.1016/j.jece.2017.11.066
19. Senasu T., Hemavibool K., Nanan S. Hydrothermally grown CdS nanoparticles for photodegradation of anionic azo dyes under UV-visible light irradiation. *RSC Advances*, 2018, 8(40), 22592–22605. doi: 10.1039/c8ra02061b
20. Fang X., Wang Y., Wang Z. et al. Microorganism assisted synthesized nanoparticles for catalytic applications. *Energies*, 2019, 12(1), 190–210. doi: 10.3390/en12010190
21. Gebre S.H., Sendeku M.G. New frontiers in the biosynthesis of metal oxide nanoparticles and their environmental applications: an overview. *SN Applied Sciences*, 2019, 1(928), 1–28. doi: 10.1007/s42452-019-0931-4
22. Rani M., Shanker U. Green synthesis of TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic activity. Handbook of Smart Photocatalytic Materials. Charter 2. *Elsevier Inc.* 2020, 11–61. doi: 10.1016/B978-0-12-819051-7.00002-6
23. Jacob J.M., Rajan R., Aji M. et al. Bio-inspired ZnS quantum dots as efficient photo catalysts for the degradation of methylene blue in aqueous phase. *Ceram. Int.*, 2018, 1–19. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.11.182
24. Ahmed S., Annu, Chaudhry S.A. A review on biogenic synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and microbes: A prospect towards green chemistry. *J. Photochem. Photobiol. B*, 2017, 166, 272–284. doi: 10.1016/j.jphotobiol.2016.12.011
25. Mao J., Chen X.M., Du X.W. Facile synthesis of three dimensional CdS nanoflowers with high photocatalytic performance. *J. All. Com.*, 2016, 656, 972–977. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.064
26. Mansur A.A.P., Mansur H.S., Ramanery F.P. et al. “Green” colloidal ZnS quantum dots/chitosan nano-photocatalysts for advanced oxidation processes: study of the photodegradation of organic dye pollutants. *App. Cat. B: Env.*, 2014, 158-159, 269–279. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.04.026
27. Gour A., Jain N.K. Advances in green synthesis of nanoparticles. *Artif. Cells. Nanomed. Biotechnol.*, 2019, 47(1), 844–851. doi: 10.1080/21691401.2019.1577878
28. Mandal R.P., Sekh S., Sarkar N.S. Algae mediated synthesis of cadmium sulphide nanoparticles and their application in bioremediation. *Mater. Res. Express*, 2016, 3, 1–12. doi: 10.1088/2053-1591/3/5/055007
29. Rao M.D., Pennathur G. Green synthesis and characterization of cadmium sulphide nanoparticles from *Chlamydomonas reinhardtii* and their application as photocatalysts. *Mater. Res. Bull.*, 2016, 85, 64–73. doi: 10.1016/j.materresbull.2016.08.049
30. Chen J., Hu B., Zhi J. Optical and photocatalytic properties of *Corymbia citriodora* leaf extract synthesized ZnS nanoparticles. *Physica E*, 2015, 79, 103–106. doi: 10.1016/j.physe.2015.12.015
31. Воейкова Т.А., Журавлева О.А., Булушова Н.В. и др. «Белковая корона» наночастиц сульфида серебра, полученных в присутствии грамотрицательных и грамположительных бактерий. *Молекулярная генетика, микробиология и вирусология*, 2017, 35(4), 151–156. doi: 10.18821/0208-0613-2017-35-4-151-156
32. Воейкова Т.А., Журавлева О.А., Кулигин В.С. и др. Природоподобный метод получения полимерных нанокompозитов и изучение их физико-химических свойств. *Вопросы материаловедения*, 2019, 4(100), 113. doi: 10.22349/1994-6716-2019-100-4-00-00
33. Садовников С.И., Гусев А.И., Ремпель А.А. Полупроводниковые наноструктуры сульфидов свинца, кадмия и серебра. М.: Физматлит, 2018, 428 с.
34. Журавлева О.А., Воейкова Т.А., Кедик С.А. и др. Перспектива применения биогенных квантовых точек сульфидов серебра, кадмия и цинка для создания полимерных бионанокompозитных материалов. *Тонкие химические технологии*, 2019, 14(3), 50–59. doi: 10.32362/2410-6593-2019-14-3-50-59
35. Tahir K., Nazir S., Li B. et al. An efficient catalytic activity of green synthesized silver nanoparticles using *Salvadora persica* stem extract. *Sep. Purif. Technol.*, 2015, 150, 316–324. doi: 10.1016/j.seppur.2015.07.012
36. Shakir M., Faraz M., Khan M.S. et al. The photocatalytic, in vitro anthelmintic activity of biomolecule-inspired CDS nanoparticles. *Comptes Rendus Chimie*, 2015, 18(9), 966–978. doi: 10.1016/j.crci.2015.07.009
37. Jain N., Bhargava A., Panwar J. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using biologically synthesized “protein-capped” ZnO nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, 2014, 243(1), 549–555. doi: 10.1016/j.cej.2013.11.085
38. Pakzad K., Alinezhad H., Nasrollahzadeh M. Green synthesis of Ni@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CuO nanoparticles using *Euphorbia maculata* extract as photocatalysts for the degradation of organic pollutants under UV-irradiation. *Ceram. Int.*, 2019, 45(14), 17173–17182. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.05.272
39. Zeng M., Xu H., Huang X.-H. Study on the Synthesis and Electrochemical Properties of Cr-Sb Co-doped TiO<sub>2</sub>. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, 10, 9877–9884

# Photocatalytic Activity of CdS Nanoparticles Obtained by Microbial Synthesis on the Model of Decolorization of Methylene Blue Dye

V.S. KULIGIN<sup>1,2\*</sup>, O.A. ZHURAVLIOVA<sup>1,2\*\*</sup>, T.A. VOEIKOVA<sup>1,2</sup>, and V.G. DEBABOV<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182, Russia

<sup>2</sup> State Research Institute of Genetics and Selection of Industrial Microorganisms of National Research Center “Kurchatov Institute” (NRC “Kurchatov Institute” — GOSNIIGENETIKA), Moscow, 117545, Russia

\*e-mail: vs.kuligin@yandex.ru

\*\*e-mail: zhuravlevaolgga@gmail.com

Received June 8, 2020

Revised June 16, 2020

Accepted November 15, 2020

**Abstract**—It has been demonstrated for the first time that biogenic nanoparticles of cadmium sulfide (NPsCdS) obtained using the bacterial strain *Bacillus subtilis* 168 by an optimized environmentally friendly, nature-like microbial synthesis are able to photocatalytically decolorize methylene blue dye under UV irradiation (365 nm). NPsCdS, characterized as quantum dots, fluoresce in the blue spectral region (400–440 nm), have a spherical shape, a diameter of 5±1 nm and a hydrodynamic diameter of 250–300 nm. The dynamics of methylene blue decolorization was studied depending on the NPsCdS and the dye concentrations, the thickness of the dye solution layer, as well as the power and time of exposure to UV irradiation. The possibility of reusing biogenic NPsCdS for dye decolorization was shown, which characterizes the photostability of the nanoparticles and is relevant for the practical application of biogenic photonanocatalysts.

**Key words:** biogenic CdS nanoparticles, *Bacillus subtilis* 168, photocatalysis, UV irradiation, methylene blue

**Acknowledgments**—The authors are grateful to the Russian National Collection of Industrial Microorganisms of NRC “Kurchatov Institute” — GOSNIIGENETIKA for providing the bacterial strains and to the NRC “Kurchatov Institute” — GOSNIIGENETIKA Kurchatov Genomic Center for the opportunity to determine the photocatalytic degradation of the dye using biogenic nanoparticles on spectrophotometric equipment.

**Funding**—This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research in the framework of project no. 19-04-00088.

**doi:** 10.21519/0234-2758-2020-36-6-127-137