

## КОМПОЗИТТІ ТРЕКТІ МЕМБРАНАЛАР ҚАТЫСЫНДА КАРБЕНДАЗИМ ПЕСТИЦИДІНІҢ ФОТОКАТАЛИЗДІК ЫДЫРАУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

Нұрмахан А.Е.<sup>1,2</sup>, Алтынбаева Л.Ш.<sup>3</sup>, Айманова Н.А.<sup>1,4</sup>, Мендибаева А.Ж.<sup>5</sup>

[akerke.nurmakhan@bk.ru](mailto:akerke.nurmakhan@bk.ru)

<sup>1</sup>ҚР Ядролық физика институтының тректі мембраналар технологиялық зертханасының инженері, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің химия кафедрасының студенті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

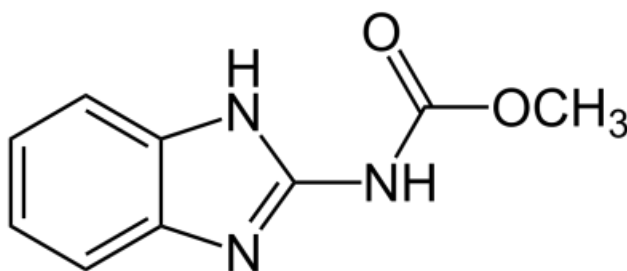
<sup>3</sup>Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің химия кафедрасының докторанты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

<sup>4</sup>Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің химия кафедрасының магистранты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

<sup>5</sup>Қарағанды техникалық университетінің химия және химиялық технологиялар кафедрасының магистранты, Қарағанды, Қазақстан

Ғылыми жетекшілер: PhD Машенцева А.А., х.ғ.к. Джакупова Ж.Е.

Карбендазим (Czm) немесе метил-2-бензимидазол карбаматы (сурет 1) фунгицидтер класында бензимидазол карбаматтары жиі қолданылатын белсенді заттар болып табылады [1]. Бұл фунгицид саңырауқұлақ ауруларының кең спектріне қарсы қорғаныс және емдік белсенділікке ие және беномил немесе тиофанат-метил сияқты басқа бензимидазол фунгицидтерінің ыдырауының негізгі өнімі болып табылады [2,3]. Czm суда (жартылай ыдырау кезеңі 5-26 күн), ағынды суларда, топырақта, дақылдар мен тамақ өнімдерінде өте тұрақты және адамдарға, жануарлар мен өсімдіктер үшін улы [4-6]. Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымымен (ДДСҰ) Czm "қалыпты пайдалану кезінде қауіпті емес" деп жіктеледі [7]. Құрамында пестицидтер бар қалдықтар пестицидтерді өндірудің немесе қолданудың барлық кезеңдерінде түзіледі.



Сурет 1 – Czm құрылымдық формуласы

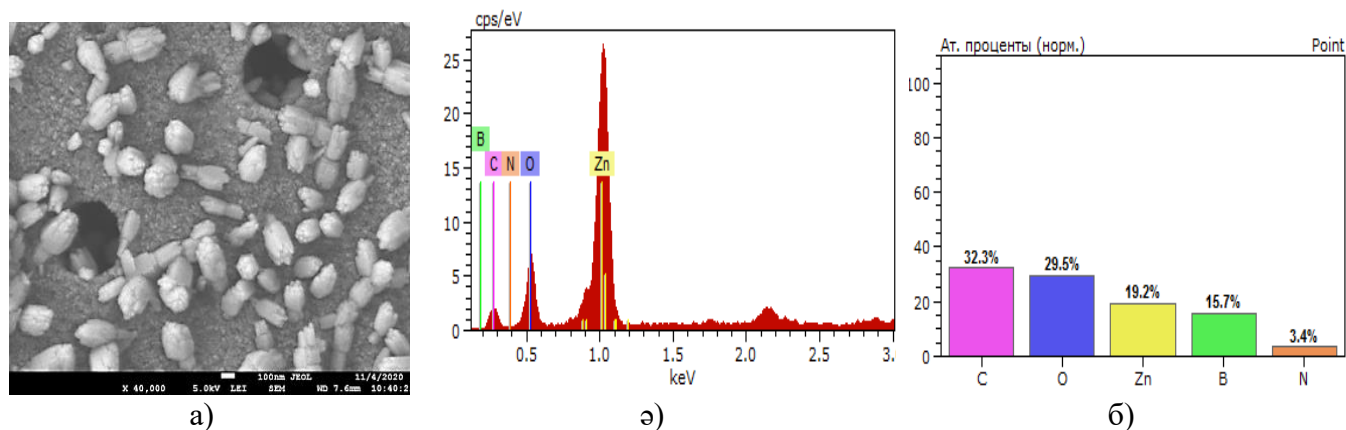
Czm жиналуы мүмкін су ресурстарын ластаушы болып табылатындықтан, оны анықтауға [8,9], ыдыратуға [10] және жоюға әкелетін процестерді зерттеу қызықты. Қазіргі уақытта Czm жою үшін радиолитикалық [3,11] және катализдік ыдырау [7], тотықтыру және озондау [12,13], мембраналық айдау [14], микробиологиялық [15] және т. б. әдістер кеңінен қолданылады. Титан диоксиді [7], Fe/TiO<sub>2</sub> [16], Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiFeO<sub>3</sub> [17] сияқты наноматериалдардың әртүрлі түрлері ультракүлгін сәулеленудің әсерінен карбендазимнің фотокатализдік ыдырауы үшін қолданылады.

Бұл жұмыста сулы ортаны  $C_{zm}$ -нен тазарту үшін катализатор ретінде мырыш оксиді микротүтікшелері (МТ) бар композитті тректі мембраналарды (КТМ) қолдану мүмкіндігі зерттелді.

Кеуек тығыздығы  $4,2 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$  және диаметрі  $397 \pm 12 \text{ нм}$  болатын тректі мембраналардың (ТМ) ПЭТФ негізіндегі полимерлі матрицаларға мырыш оксидінің химиялық тұнуы диметиламинборан (ДМАБ) тотықсыздандырғышын пайдалана отырып орындалды [18]. ТМ ПЭТФ бетінің сенсбилизациясы және активтенуі бөлме температурасында 15 минут ішінде  $\text{SnCl}_2$  (20 г/л),  $\text{HCL}$  (60 мл/л, 37%) және  $\text{PdCl}_2$  (0,1 г/л),  $\text{HCL}$  (20 мл/л, 37%) бар ерітіндіге пленкаларды жүйелі түрде батыру арқылы жүзеге асырылды.

Тұндыру ерітіндісінің құрамы: 0,0013 М  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  және 0,05 М ДМАБ. Активтелген ТМ ПЭТФ үлгісін тұндыру ерітіндісіне ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 20 минут орналастырып, содан кейін  $\text{ZnO}/\text{ПЭТФ}$  құрамды КТМ деионизацияланған сумен шайылды және  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  температурада пеште кептірілді [19]. 2а-суретте  $\text{ZnO}/\text{ПЭТФ}$  электронды микрофотографиялары көрсетілген. Элементтік құрамы энергодисперсиялық талдау (ЭДТ) әдісімен зерттелді.

2ә-суретте көрсетілген композиттің ЭДТ спектрінен көрініп тұрғандай,  $\text{ZnO}/\text{ПЭТФ}$  құрамында көміртектің (полимерлі ПЭТФ матрицасы) және бор мен азоттың қарқынды шыңдары бар, бұл ДМАБ тотықсыздандырғышының темплат бетіне қоса тұнуына байланысты.



Сурет 2 – Электронная микрофотография поверхности (а), ЭДА спектр (б) и элементный состав в ат.% (в) композита  $\text{ZnO}/\text{ПЭТФ}$  композитінің электронды микрофотографиясы, ЭДТ спектрі және элементтік құрамы ат.% (б)

$C_{zm}$  ыдырау реакциясындағы КТМ фотокаталитикалық белсенділігі келесідей зерттелді:  $2 \times 2 \text{ см}$  өлшемді мембрана үлгісі берілген концентрациядағы 50 мл пестицид ерітіндісіне салынды, жарық көзінен (Ultra-Vitalux 300W, Osram) ерітіндінің бетіне дейінгі қашықтық 15 см. Көлемі 1,5 мл реакциялық қоспаның аликвотасы әрбір 5 мин сайын алынып, толқын ұзындығы 200-600 нм интервалында Specord-250 (Jena Analytic, Германия) спектрофотометрінде өлшенді. Пестицидтің ыдырау дәрежесі ( $D\%$ ) төмендегі формула (1) бойынша анықталды [20]:

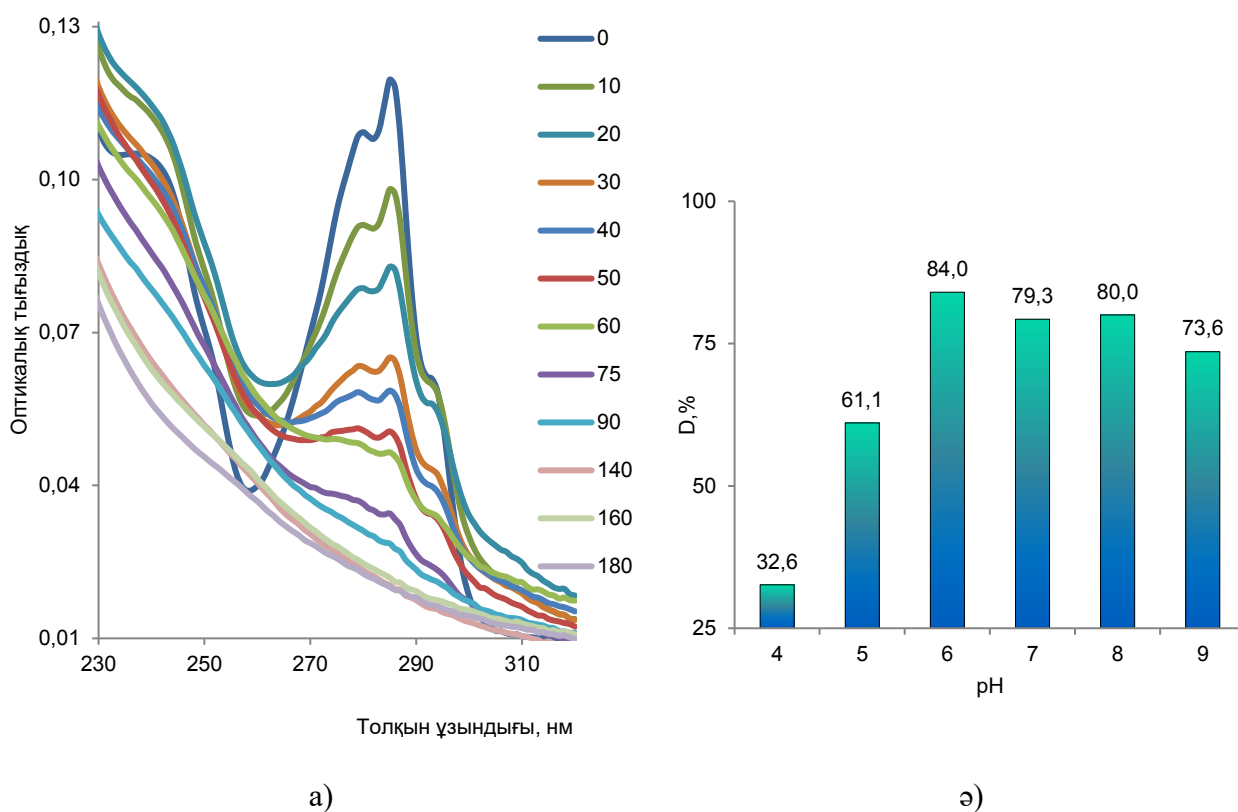
$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%, \quad (1)$$

мұндағы  $A$  және  $C$  – әртүрлі уақыт аралықтарындағы толқын ұзындығы 285 нм болатын оптикалық тығыздық мәндері және  $C_{zm}$  ерітіндісінің концентрациясы.

$C_{zm}$  фотохимиялық әсерін зерттеуге арналған бұрын жарияланған еңбектерде фотохимиялық минералданудың тиімділігі рН мәні мен ерітілген оттегінің концентрациясына тікелей байланысты екендігі көрсетілген [21].  $\text{ZnO}/\text{ПЭТФ}$  қатысуымен  $C_{zm}$  ыдырауының тиімділігін анықтау үшін рН 4-9 мәндерінің аралығында катализ бойынша бірқатар тәжірибелер жүргізілді, қажетті рН деңгейі  $\text{HCl}$  немесе  $\text{NaOH}$  1,0 М ерітіндісімен өзгертілді. Пестицидтің

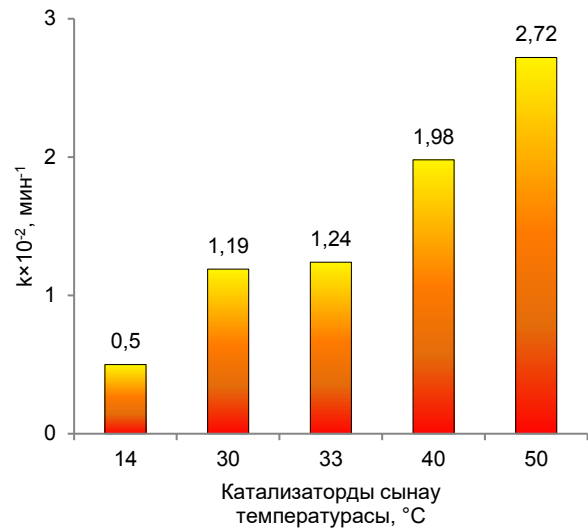
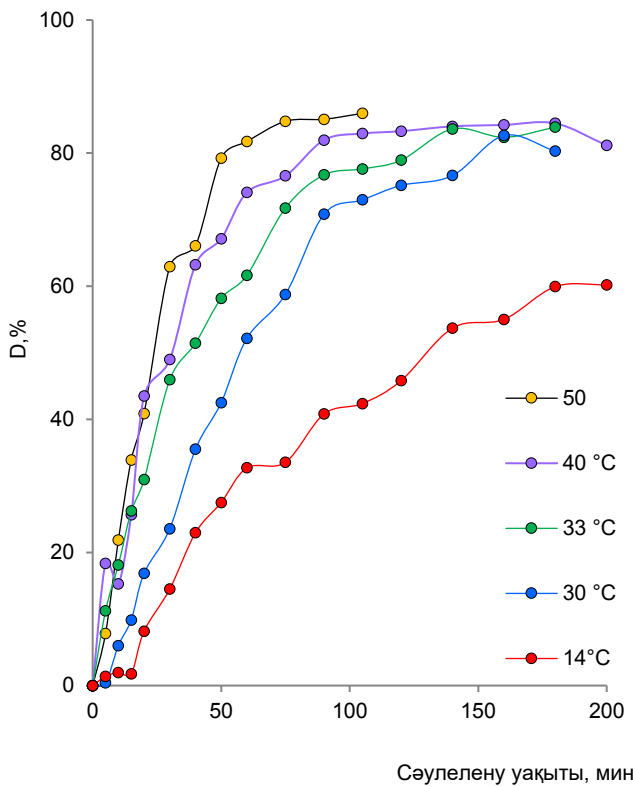
концентрациясы 1,0 мг/л, температурасы – 30 °С. Czm типтік сіңіру спектрі 3а-суретте көрсетілген.

Ерітіндінің рН мәні фотокаталитикалық процестердің негізгі параметрі болып табылады. рН мәндерінің өзгеруі катализатордың беттік зарядына, иондану дәрежесіне, катализатор беті арасындағы өзара әрекеттесудің электростатикалық әсеріне және катализатордың белсенді орталықтарындағы функционалды топтардың бөлінуіне, сондай-ақ ерітіндінің химиялық құрамына әсер етеді [22]. 3ә-суретте көрсетілген деректерден көріп отырғанымыздай, Czm ыдырауының ең жоғары тиімділігіне рН=6,0 болғанда қол жеткізіледі. рН мәні 4-тен 6-ға дейін жоғарылағанда, жою тиімділігі 32,52%-дан 83,7%-ға дейін өсті. Алайда, рН мәндерінің 9-дан одан әрі жоғарылауымен жою тиімділігі аздап төмендеді. Осылайша, рН=6.0 оңтайлы ретінде таңдалды, ал қалған эксперименттер оңтайлы рН мәнінде жүргізілді.



Сурет 3 – КТМ ZnO/ПЭТФ қатысуымен czm ыдырауының оптикалық тығыздығының спектрі (а) және реакциялық қоспаның рН мәніне байланысты D шамасының өзгеруі (б)

Температураның Czm ыдырау тиімділігіне әсері 14-50 °С температуралық режимде зерттелді (рН=6, Czm концентрациясы – 1,0 мг/л). Пестицидтің ыдырау дәрежесінің әртүрлі температуралық режимдер үшін сәулелену уақытына тәуелділігі 4а-суретте көрсетілген. Ұсынылған графиктік мәліметтерден 30 мин сәулеленуден кейін 90 °С-тан жоғары температуралық режимдер үшін карбендазимнің ыдырау тиімділігінің шамасы іс жүзінде өзгеріссіз қалған кезде тепе-теңдік күйге шығу байқалады.



а)

б)

Сурет 4 – әртүрлі температуралық режимдер үшін ыдырау дәрежесі (а) мен реакция жылдамдығы константасының (б)  $C_{zm}$  тәуелділігі

$E_a$  активтендіру энергиясы Аррениус теңдеуімен есептелді (2):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}, \quad (2)$$

мұндағы  $k$  – жылдамдық константасы,  $\text{мин}^{-1}$ ;

$A$  – экспоненциалдық фактор;

$E_A$  – активтену энергиясы, Дж/моль;

$R$  – 8.314 Дж/моль,

$K$  – газ тұрақтысы;  $T$  – температура, К.

Графикалық түрде  $E_a \ln k - (1000/T)$  тәуелділіктен анықталды. Алынған тәуелділік  $R^2$  жоғары анықталу коэффициентімен сипатталады (сурет 5а). Зерттелетін реакцияның энтальпиясы мен активтену энтропиясын графикалық анықтау үшін Эйринг графигі жасалды (сурет 5б) [23]. Көрсетілген термодинамикалық сипаттамалар теңдеу негізінде графикалық түрде анықталды (3):

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \left( \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right), \quad (3)$$

мұндағы  $k_B$ -Больцман тұрақтысы, Дж / К;

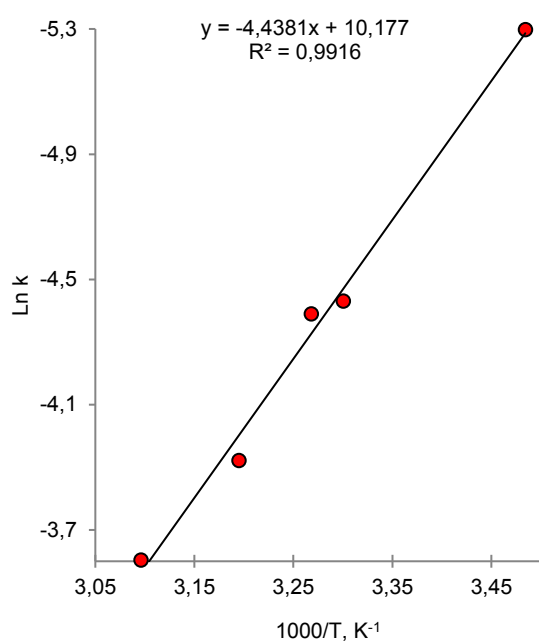
$h$ -Планк тұрақтысы, Дж·с;

$T$  – температура, К;

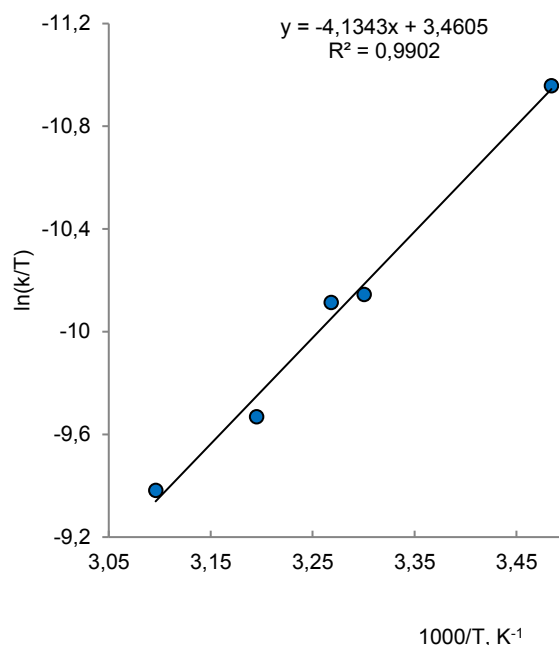
$k$ -реакция жылдамдығының тұрақтысы.

(3) теңдеуіне сәйкес 5ә-суреттегі сызықтар  $y = -mx + b$  түрінде болады, мұндағы  $x = 1/T$ ,  $y = \ln(k/T)$ ,  $m = \Delta H/R$ ,  $b = y(x=0)$ . Осылайша, активация энтальпиясы  $\Delta H$  берілген сызықтың көлбеуінен есептелді:  $\Delta H = mR$ . Активтендіру энтропиясы  $x=0$  кезінде сол түзуден есептелді:

$$y(x = 0) = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}, \quad (4)$$



а)



ә)

Сурет 5 – Czm ыдырау реакциясының жылдамдық константасының логарифмінің температураға (а) тәуелділігі және энтропия мен активтендіру энтальпиясын (ә) анықтауға арналған Эйринг графигі

Кесте 1-Czm ыдырау реакциясының кинетикалық және термодинамикалық параметрлері

$k \times 10^{-2}$ , мин <sup>-1</sup>	$E_A$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль×К)
1,19	36.90	-168.79	34.37

#### Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Miguel N. et al. Photocatalytic degradation of pesticides in natural water: Effect of hydrogen peroxide // Int. J. Photoenergy. 2012. Vol. 2012.
2. Boudina A. et al. Photochemical behaviour of carbendazim in aqueous solution // Chemosphere. 2003. Vol. 50, № 5. P. 649–655.

3. Bojanowska-Czajka A. et al. Radiolytic decomposition of pesticide carbendazim in waters and wastes for environmental protection // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011. Vol. 289, № 2. P. 303–314.
4. Farag A. et al. Developmental toxicity of fungicide carbendazim in female mice // *Birth Defects Res. Part B Dev. Reprod. Toxicol.* 2011. Vol. 92, № 2. P. 122–130.
5. Jiang J. et al. Carbendazim has the potential to induce oxidative stress, apoptosis, immunotoxicity and endocrine disruption during zebrafish larvae development // *Toxicol. Vitr.* 2015. Vol. 29, № 7. P. 1473–1481.
6. Singh S. et al. Toxicity, monitoring and biodegradation of the fungicide carbendazim // *Environ. Chem. Lett.* 2016. Vol. 14, № 3. P. 317–329.
7. Saien J., Khezrianjoo S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO<sub>2</sub> process: Optimization, kinetics and toxicity studies // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 157, № 2–3. P. 269–276.
8. Huang L. et al. Silver-nanocellulose composite used as SERS substrate for detecting carbendazim // *Nanomaterials.* 2019. Vol. 9, № 3. P. 1–9.
9. Ma Y. et al. Detection of Carbendazim Residues with a Colorimetric Sensor Based on Gold Nanoparticles // *J. Appl. Spectrosc.* 2017. Vol. 84, № 3. P. 460–465.
10. Singh A. et al. Catalyst-coated cement beads for the degradation and mineralization of fungicide carbendazim using laboratory and pilot-scale reactor: catalyst stability analysis // *Environ. Technol. (United Kingdom).* Taylor & Francis, 2018. Vol. 39, № 4. P. 424–432.
11. Jornet D. et al. Photodegradation of carbendazim sensitized by aromatic ketones // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2013. Vol. 256. P. 36–41.
12. Rajeswari R., Kanmani S. Comparative study on photocatalytic oxidation and photolytic ozonation for the degradation of pesticide wastewaters // *Desalin. Water Treat.* 2010. Vol. 19, № 1–3. P. 301–306.
13. da Costa E.P. et al. Degradation of carbendazim in water via photo-Fenton in Raceway Pond Reactor: assessment of acute toxicity and transformation products // *Environ. Sci. Pollut. Res. Environmental Science and Pollution Research*, 2019. Vol. 26, № 5. P. 4324–4336.
14. Yeszhanov A.B. et al. Membrane distillation of pesticide solutions using hydrophobic track-etched membranes // *Chem. Pap. Springer International Publishing*, 2020. Vol. 74, № 10. P. 3445–3453.
15. Alvarado-Gutiérrez M.L. et al. Degradation kinetics of carbendazim by *Klebsiella oxytoca*, *Flavobacterium johnsoniae*, and *Stenotrophomonas maltophilia* strains // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. Vol. 27, № 23. P. 28518–28526.
16. Kruanetr S., Wanchanthuek R. Studies on preparation and characterization of Fe/TiO<sub>2</sub> catalyst in photocatalysis applications // *Mater. Res. Express.* 2017. Vol. 4, № 7. P. 076507.
17. Bhoi Y.P. et al. Photocatalytic mineralization of carbendazim pesticide by a visible light active novel type-II Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiFeO<sub>3</sub> heterojunction photocatalyst // *Catal. Commun. Elsevier*, 2018. Vol. 114, № June. P. 114–119.
18. Preda N. et al. Zinc oxide electroless deposition on electrospun PMMA fiber mats // *Mater. Lett.* 2015. Vol. 138. P. 238–242.
19. Fu Z. et al. Multiple morphologies of ZnO films synthesized on flexible poly(ethylene terephthalate) by electroless deposition // *Mater. Lett.* 2016. Vol. 184. P. 185–188.
20. Mashentseva A.A. et al. Photocatalytic Activity of Copper(II) Oxide Nanoparticles Synthesized Using *Serratula coronata* L. Extract // *Pet. Chem.* 2020. Vol. 60, № 10. P. 1141–1147.
21. Panadés R. Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions // *Water Res.* 2000. Vol. 34, № 11. P. 2951–2954.
22. Malakootian M., Nasiri A., Amiri Gharaghani M. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic by TiO<sub>2</sub> nanoparticles immobilized on a glass plate // *Chem. Eng. Commun.* 2020. Vol. 207, № 1. P. 56–72.
23. Hu Q. et al. Temperature effect on the photocatalytic degradation of methyl orange under UV-vis light irradiation // *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* 2010. Vol. 25, № 2. P. 210–213.