

Лекція 3. Сировина для «зеленого синтезу»

3.1. Перехід до відновлюваної сировини

За останні 80 років хімічна промисловість базується на сирій нафті та природньому газі як основній сировині, звідси і назва нафтохімія. Однак, хімічна промисловість в даний час знаходиться на межі нової революції, заснованої на переході від викопних ресурсів до відновлюваної сировини на основі сільського господарства. Необхідність переходу від невідновлюваних викопних ресурсів до відновлюваної сировини, такої як вуглеводи та тригліцериди, які отримані з біомаси, були важливим висновком доповіді Римського клубу 1972 року. Однак, слід зауважити, що приблизно 80% світового виробництва нафти перетворюється на теплову або електричну енергію. Якщо світ стикається з нафтовою кризою, то це, енергетична криза, а не сировинна криза для хімічної промисловості. Насправді є достатні запаси викопної сировини, щоб задовольнити потреби хімічної промисловості на довгий час [1].

Тим не менш, частковий перехід на відновлювані джерела енергії бажаний з інших причин, таких як біосумісність, біорозкладність та менша токсичність, тобто відновлювана сировина залишає менший «екологічний слід». Хімічна промисловість протягом чотирьох десятиліть після доповіді Римського клубу повільно здійснює перехід, що є наслідком того, що нафта та природний газ є чудовою базовою сировиною і високоефективними атомами, маловідходними, а каталітичні процеси доступні для їх перетворення в товарні хімікати.

Продукти на основі відновлюваної сировини отримують із CO_2 та H_2O за допомогою фотосинтезу і, після їх використання, в кінцевому результаті повертаються до біосфери як CO_2 та H_2O шляхом біологічного розкладання. В принципі, вони є нейтральними CO_2 і, отже, сприятливо впливають на викиди парникових газів. Крім того, в епоху стрімко зростаючих цін на нафту та природний газ, вони стають все більш надійними і порівняно дешевшими.

Відновлювана сировина може сприяти стійкості хімічних продуктів двома способами: а) шляхом розробки «зелених» (екологічно чистих) продуктів, отриманих з біомаси, які замінять існуючі продукти на основі нафти (наприклад, біорозкладний пластик); б) шляхом «зелених» (екологічно чистих) процесів для виробництва існуючих хімічних речовин

з біомаси замість викопної сировини. Ці процеси перетворення, безумовно, повинні бути каталітичними з метою максимальної ефективності атомів та мінімізації відходів (Е-факторів), але вони можуть бути хімічно або біокаталітичними (наприклад, бродіння). Навіть хемокаталізатори самі по собі можуть бути отримані з біомаси (наприклад, модифікований кукурудзяний крохмаль з поверхневими SO_3H або аміновими фрагментами можна використовувати як переробну тверду кислоту або базові каталізатори відповідно) [1].

3.2. Біологічні складові для «зеленого» синтезу

Для отримання наноматеріалів бажаних розмірів, форми та функціональних властивостей досліджуються два різних фундаментальних принципи синтезу: «зверху вниз» та «знизу вгору» (рис. 1) [2].

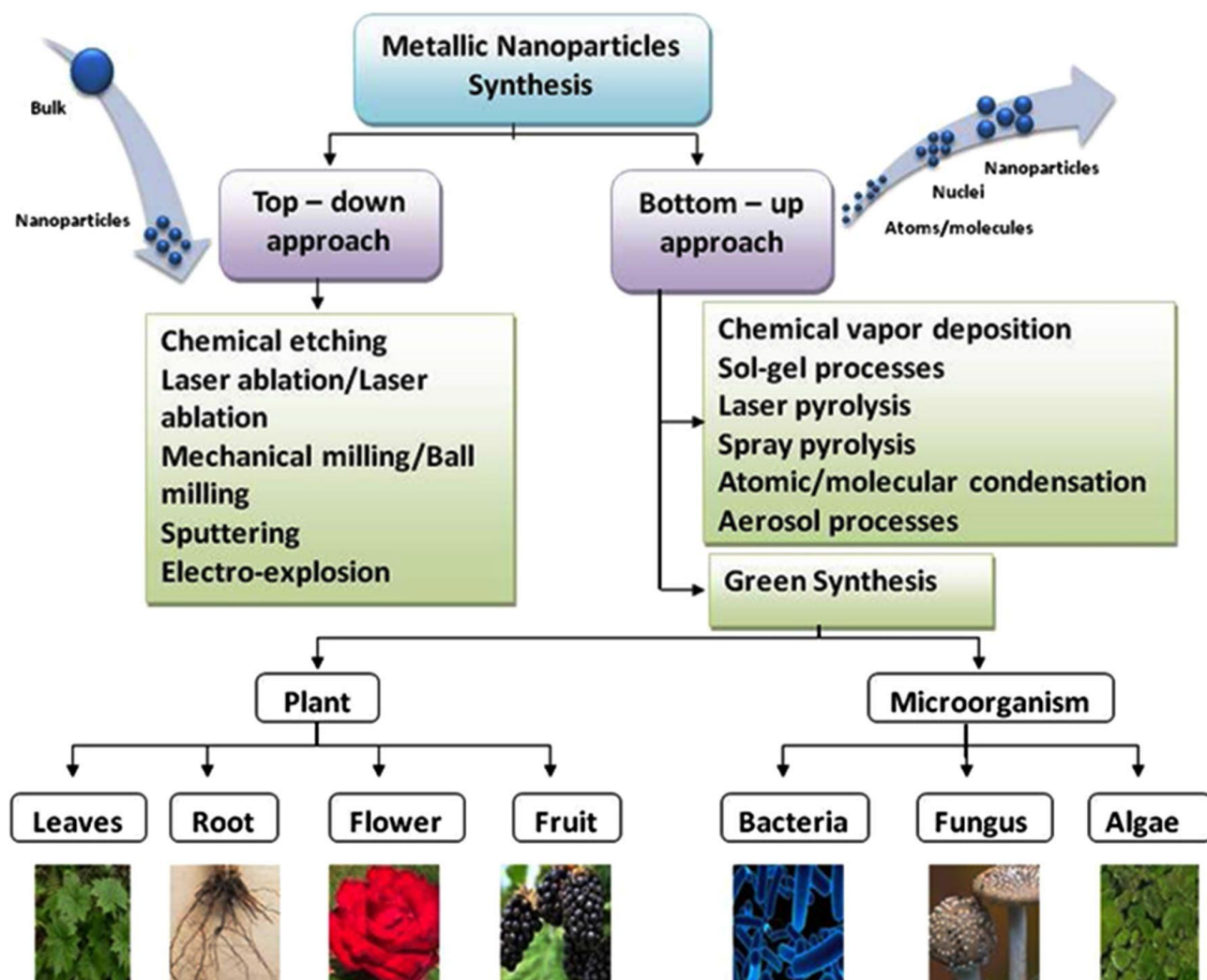


Рис. 1. Різні підходи до синтезу металевих наночастинок [2].

Як видно з рис. 1 [2], підхід «знизу вгору» (або самостійне складання) відноситься до побудови структури атом за атомом, молекула за молекулою або кластер за кластером. При такому підході спочатку утворюються наноструктуровані будівельні блоки (тобто наночастинки), які згодом збираються у кінцевий матеріал з використанням хімічних чи біологічних методик синтезу. Відмінна перевага підходу «знизу вгору» – це підвищена можливість отримання металевих наночастинок із порівняно меншими дефектами та більш гомогенним (однорідним) хімічним складом. У підході «зверху вниз» відповідний вихідний матеріал зменшується у розмірах за допомогою фізичних (наприклад, механічних) чи хімічних способів. Основним недоліком цього підходу є недосконалість поверхневої структури. Такі дефекти у поверхневій структурі можуть мати суттєвий вплив на фізичні властивості та хімію поверхні металевих наночастинок [3].

«Зелений» синтез необхідний для уникнення виробництва небажаних або шкідливих побічних продуктів за допомогою створення надійних, стійких та екологічних методик синтезу. Використання ідеальних розчинних систем та природних ресурсів (наприклад, органічних систем) є важливим для досягнення цієї мети. Різноманітні біологічні матеріали (наприклад, бактерії, гриби, водорості та рослинні екстракти) використовуються у «зеленому» синтезі металевих наночастинок. Серед доступних «зелених» методів синтезу наночастинок метал / оксид металу використання рослинних екстрактів – досить простий і легкий процес для отримання наночастинок у великих масштабах відносно синтезу з бактеріями та грибами. Ці продукти відомі в сукупності як біогенні наночастинки [2].

Методології «зеленого» синтезу, які засновані на біологічних прекурсорах, залежать від різних умов реакції, таких як розчинник, температура, тиск та рН. Для синтезу наночастинок метал / оксид металу широко розглядається біорізноманіття рослин через доступність ефективних фітохімічних речовин у різних рослинних екстрактах (особливо в листках), таких як кетони, альдегіди, флавоноїди, терпеноїди, карбонові кислоти, феноли і аскорбінові кислоти. Ці компоненти здатні до відновлення солей металів у металеві наночастинки [2].

Існують різні механізми утворення наночастинок з використанням мікроорганізмів (рис. 2 [4]). Спочатку іони металів уловлюються на поверхні або всередині мікробних клітин, а потім ці іони металу перетворюються на металеві наночастинки під дією ферментів.

Different Methods of Metal Nanoparticles Synthesis

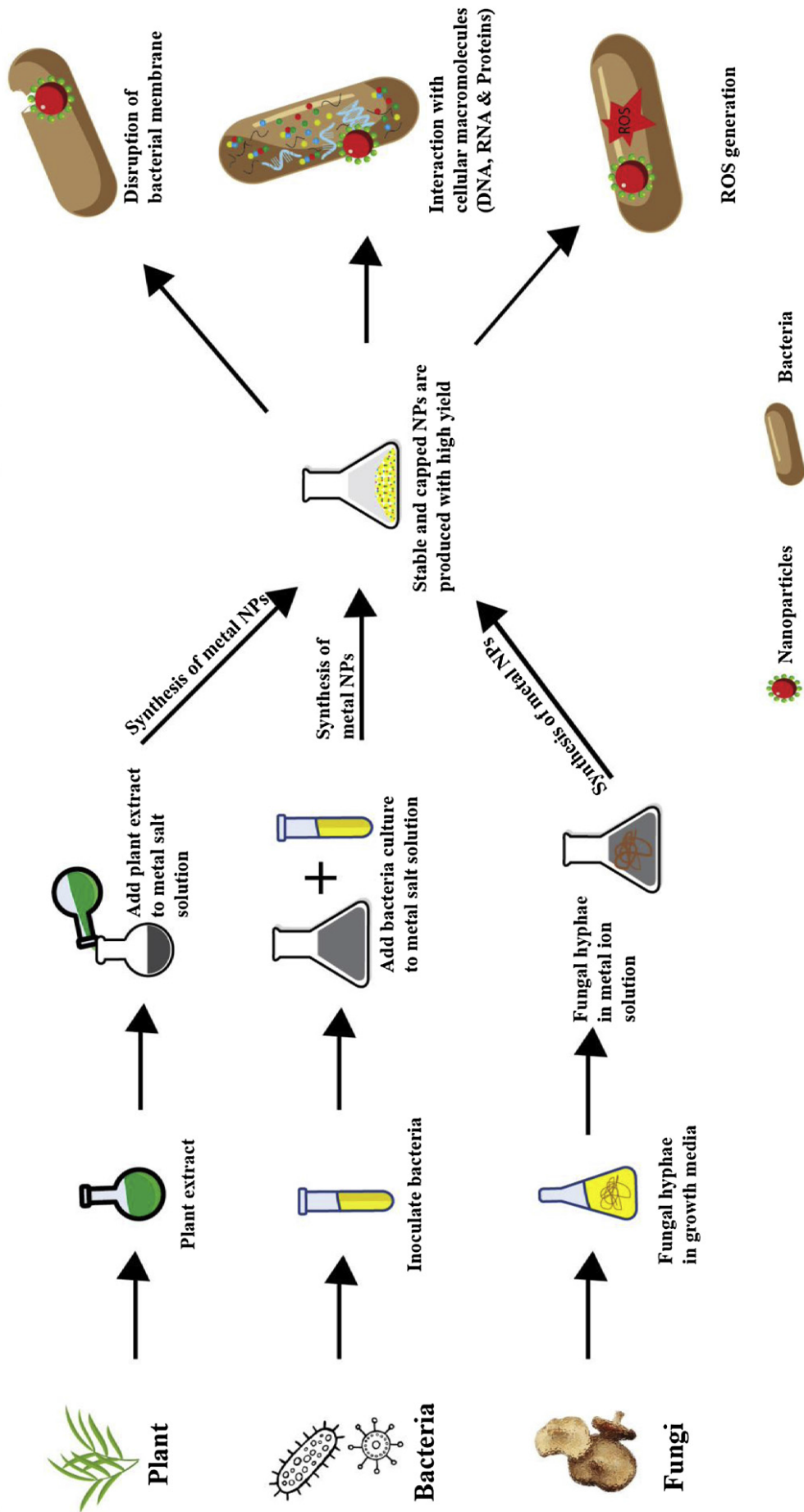


Рис. 2. Ілюстрація механізму «зеленого» синтезу металевих наночастинок [4].

Величезний масив біологічних ресурсів, які наявні у природі, у тому числі рослини та рослинні продукти, водорості, гриби, дріжджі, бактерії, віруси тощо, можуть бути використані для синтезу «зелених» наночастинок (рис. 3) [5].

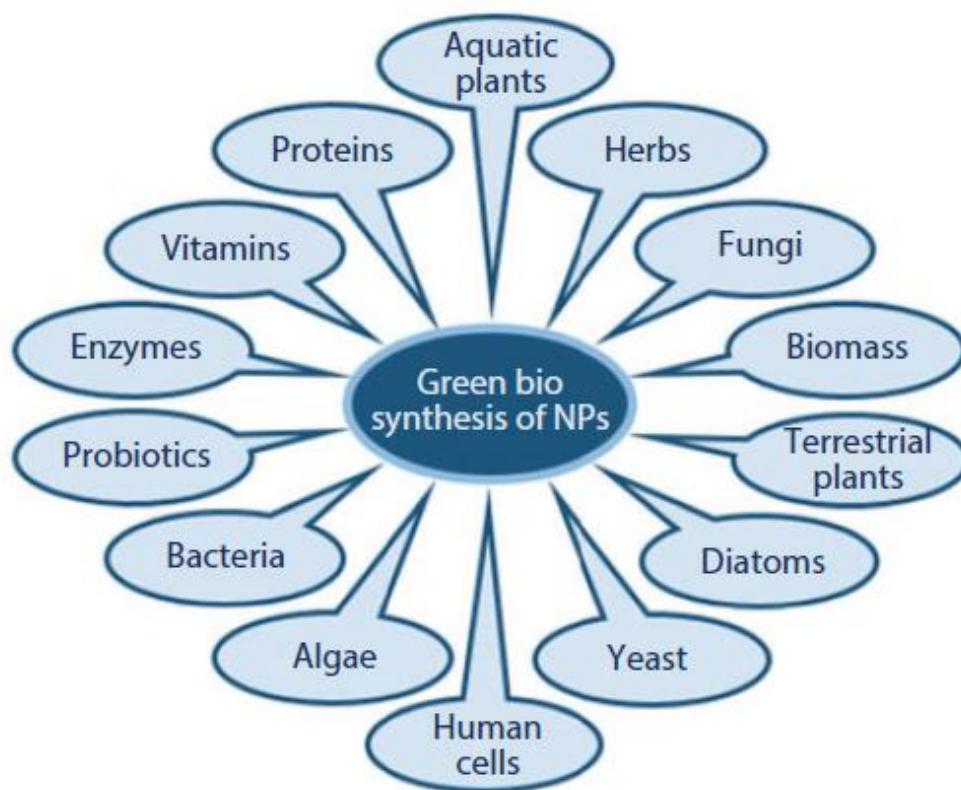


Рис. 3. Різні природні ресурси, що використовуються для синтезу «зелених» наночастинок [5].

3.2.1. Бактерії

Бактеріальні види широко використовуються для комерційних біотехнологічних застосувань, таких як біоремедіація, генна інженерія та біовилучення. Бактерії володіють здатністю відновлювати іони металів і є важливими в отриманні наночастинок. Для отримання металевих та інших новітніх наночастинок використовуються різноманітні види бактерій, зокрема для синтезу наночастинок метал / оксид металу широко використовуються прокаріотичні бактерії та актиноміцети [2].

Бактеріальний синтез наночастинок прийнятний завдяки відносній легкості маніпулювання бактеріями. Деякі приклади бактеріальних штамів, які широко використовуються для синтезу біовідновлених наночастинок срібла з різними морфологіями розміру / форми, включають [3]: *Escherichia coli*, *Lactobacillus casei*, *Bacillus cereus*, *Aeromonas* sp. SH10 *Phaeocystis*

antarctica, *Pseudomonas proteolytica*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Bacillus indicus*, *Bacillus cecembensis*, *Enterobacter cloacae*, *Geobacter* spp., *Arthrobacter gangotriensis*, *Corynebacterium* sp. SH09 і *Shewanella oneidensis*. Так само, для отримання наночастинок золота широко використовуються такі види бактерій як: *Bacillus megaterium* D01, *Desulfovibrio desulfuricans*, *E. coli* DH5a, *Bacillus subtilis* 168, *Shewanella alga*, *Rhodopseudomonas capsulate* та *Plectonema boryanum* UTEX 485.

3.2.2. Гриби

Біосинтез наночастинок метал / оксид металу, опосередкований грибами, також дуже ефективний процес для утворення монодисперсних наночастинок з чітко визначеними морфологіями. Вони діють як кращі біологічні агенти для отримання наночастинок металу та оксиду металу через наявність різноманітного внутрішньоклітинного ферменту. Відповідні гриби можуть синтезувати більшу кількість наночастинок, порівняно з бактеріями. Більше того, гриби мають багато заслуг перед іншими організмами завдяки наявності ферментів / білків / відновних компонентів у їх клітинних поверхнях. Ймовірним механізмом формування металевих наночастинок є ферментативне відновлення (редуктаза) в клітинній стінці або всередині грибової клітини [2].

Чітка перевага використання грибів у синтезі наночастинок полягає у простоті їх масштабування (наприклад, за допомогою методу бродіння тонкого твердого субстрату). Враховуючи це, гриби є надзвичайно ефективними секреторами позаклітинних ферментів. Таким чином, можна легко отримати масштабне виробництво ферментів. Наступними перевагами використання опосередкованих грибів у «зеленому» синтезі металевих наночастинок є економічна життєздатність та простота поводження з біомасою. Однак, істотний недолік використання цих біоутворень у синтезі наночастинок полягає в тому, що генетична маніпуляція еукаріотичними організмами набагато складніша, ніж прокаріотами [3].

3.2.3. Дріжджі

Дріжджі – це одноклітинні мікроорганізми, які присутні в еукаріотичних клітинах. Ідентифіковано всього 1500 видів дріжджів. Про успішний синтез наночастинок / наноматеріалів за допомогою дріжджів повідомляли численні дослідницькі групи. Багато різноманітних видів

використовуються для отримання незліченної кількості металевих наночастинок [2].

3.2.4. Рослини

Рослини можуть накопичувати певні кількості важких металів у своїх різноманітних частинах. Тому, методи біосинтезу з використанням рослинних екстрактів привернули увагу як прості, ефективні, економічно ефективні та здійсненні методи, а також вони є відмінною альтернативою звичайним методам отримання наночастинок. Є різні рослини, які можна використовувати для відновлення та стабілізації металевих наночастинок у процесі синтезу в «один горщик». Багато дослідників застосовують процес «зеленого» синтезу для отримання наночастинок металу / оксиду металу з екстрактів рослинного листа з метою подальшого дослідження їх різних застосувань [2].

Для синтезу наночастинок за участю екстракту рослинного листа, цей екстракт змішують з розчинами прекурсорів металу при різних умовах реакції. За допомогою таких параметрів рослинного екстракту як види фітохімічних речовин, фітохімічна концентрація, концентрація солі металу, рН і температура, можна контролювати швидкість утворення наночастинок, а також їх осідання та стабільність. Фітохімічні речовини (рис. 4 [5]), які присутні в екстрактах рослинного листа, мають надзвичайний потенціал до відновлення іонів металу у набагато коротший термін, порівняно з грибами і бактеріями, які вимагають тривалішого часу інкубації. Основними фітохімічними речовинами в рослинах є флавоноїди, терпеноїди, цукри, кетони, альдегіди, карбонові кислоти та амідни, які відповідають за біовідновлення наночастинок [2].

Флавоноїди містять різні функціональні групи, які мають підвищену здатність відновлювати іони металів. Реактивний атом водню вивільняється за рахунок таутомерних перетворень у флавоноїдах, за допомогою яких енол-форма перетворюється в кето-форму. Цей процес реалізується за рахунок відновлення іонів металу в металеві наночастинки. Такі цукри, як глюкоза та фруктоза, які існують у рослинних екстрактах, також можуть бути відповідальні за утворення металевих наночастинок.

Рослини мають біомолекули (вуглеводи, білки і коензим) із зразковим потенціалом до відновлення металів солей у наночастинки. Як і інші процеси біосинтезу, металеві наночастинки золота та срібла були

дослідженні першими у синтезі за участю рослинних екстрактів. Для синтезу наночастинок золота та срібла використовуються різноманітні рослини: алое вера (*Aloe barbadensis* Miller), овес (*Avena sativa*), люцерна (*Medicago sativa*), тулсі (*Osimum sanctum*), лимон (*Citrus limon*), нім (*Azadirachta indica*), коріандр (*Coriandrum sativum*), гірчиця (*Brassica juncea*) та лимонна трава (*Cymbopogon flexuosus*). Основна частина цього типу дослідження вивчає синтез наночастинок *ex vivo*, тоді як металеві наночастинки можуть утворюватися в живих рослинах (*in vivo*) за рахунок відновлення іонів металу солі, поглинених у вигляді розчинних солей. Синтез *in vivo* таких наночастинок як цинк, нікель, кобальт та мідь спостерігається також у гірчиці (*Brassica juncea*), люцерни (*Medicago sativa*) і соняшнику (*Helianthus annuus*). Також наночастинки ZnO були отримані з великої різноманітності екстрактів рослинного листа, таких як коріандр (*Coriandrum sativum*), квітка крони (*Calotropis gigantean*), мідний лист (*Acalypha indica*), Китайська троянда (*Hibiscus rosa-sinensis*), зелений чай (*Camellia sinensis*) та екстракту відвару листя алое (*Aloe barbadensis* Міллер) [2,6].

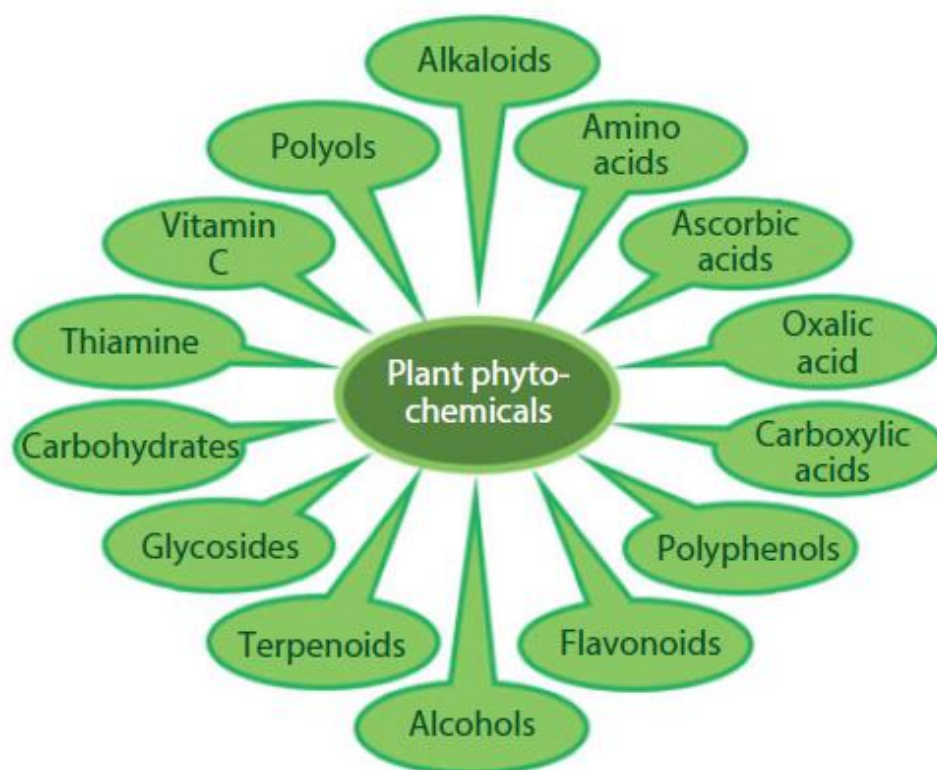


Рис. 4. Важливі біоредуктанти, що містяться в рослинних екстрактах [5].

3.3. «Зелений» синтез на основі розчинників

Більшість поширених розчинників спричиняють серйозні небезпеки. Одним з відомих загальнозживаних розчинників є бензол, який викликає рак у людини. Деякі з інших ароматичних розчинників, наприклад толуол, може спричинити пошкодження мозку, негативно впливати на мовлення, зір, викликати проблеми з печінкою та нирками. Всі ці розчинники широко застосовуються через свої чудові платоспроможні властивості. Тим не менше, ці переваги пов'язані з великими ризиками для здоров'я. Також часто використовуються галогенвмісні розчинники, такі як метиленхлорид, хлороформ, перхлоретилен та карбон тетрахлорид, які вже давно визнані канцерогенами [7].

Системи розчинників є основними складовими в процесі синтезу, будь то «зелений» синтез чи ні. Вода завжди вважалася ідеальним і придатним розчинником для процесів синтезу. За словами Шелдона, «найкращий розчинник – не розчинник, і якщо розчинник бажаний, тоді вода ідеальна». Вода – найдешевший і найбільш загальнодоступний розчинник на землі. З моменту появи нанонауки та нанотехнології було здійснено використання води як розчинника для синтезу різних наночастинок. У літературі «зелений» синтез складається з двох основних шляхів: де вода використовується як система розчинників і де природне джерело / екстракт використовується як основний компонент [2].

Універсальним розчинником є карбон діоксид, який використовується як рідкий CO_2 або надкритичний CO_2 (стан CO_2 який найбільше використовується як розчинник). Газ зазвичай перетворюється у рідкий стан при збільшенні тиску на нього. Однак, якщо речовина розміщується при температурі вище за її критичну температуру (31 °C для CO_2) і при надкритичному тиску (72,8 атм для CO_2), то отримується надкритична рідина. Критична температура речовини – це температура, вище якої рідка фаза речовини не може існувати незалежно від прикладеного тиску, а критичний тиск – це тиск, при якому речовина не може існувати в газоподібному стані. У надкритичному стані такі властивості розчинника як густина, теплопровідність і в'язкість значно видозмінюються [7].

Іонні і надкритичні рідини є одними з найкращих прикладів застосування у «зеленому» синтезі. Іонні рідини складаються з іонів, які мають точки плавлення менше 100 °C. Їх ще називають «іонними рідинами кімнатної температури». Процес синтезу наночастинок спрощується,

оскільки іонна рідина може служити як відновником, так і захисним агентом. Іонні рідини можуть бути гідрофільними або гідрофобними залежно від природи катіонів та аніонів [2].

До переваг використання іонних рідин замість інших розчинників можна віднести наступне [2]:

1. Багато металевих каталізаторів, полярних органічних сполук і газів легко розчиняються в іонній рідині при підтримці біокаталізаторів.

2. Іонні рідини мають конструктивну термостабільність при роботі у широкому температурному діапазоні. Більшість з них плавиться нижче кімнатної температури і розкладається вище 300 або 400 °С. В іонних рідинах більший температурний діапазон синтезу (у 3-4 рази), у порівнянні з водою.

3. Розчинні властивості іонних рідин можна модулювати модифікацією катіонів та аніонів, які пов'язані з ними.

4. На відміну від інших полярних розчинників чи спиртів, іонні рідини не координуються.

5. Іонні рідини не випаровуються у навколишнє середовище як леткі розчинники, оскільки вони не мають тиску пари.

6. Іонні рідини мають подвійну функціональність, оскільки у них є і катіони і аніони.

Проблеми, які пов'язані з біологічним розкладом іонних рідин, роблять їх неприйнятними для синтезу металевих наночастинок. Щоб зменшити ці проблеми небіорозкладності розробляються багато нових потенційних доброякісних іонних рідин з максимальною ефективністю біодеградації.

Література

- [1] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, 2007. doi:10.1002/9783527611003.
- [2] J. Singh, T. Dutta, K.H. Kim, M. Rawat, P. Samddar, P. Kumar, “Green” synthesis of metals and their oxide nanoparticles: Applications for environmental remediation, *J. Nanobiotechnology*. 16 (2018) 1–24. doi:10.1186/s12951-018-0408-4.
- [3] K.N. Thakkar, S.S. Mhatre, R.Y. Parikh, Biological synthesis of metallic nanoparticles, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 6 (2010) 257–262. doi:10.1016/j.nano.2009.07.002.
- [4] A. Singh, P.K. Gautam, A. Verma, V. Singh, P.M. Shivapriya, S. Shivalkar, A.K. Sahoo, S.K. Samanta, Green synthesis of metallic nanoparticles as effective alternatives to treat antibiotics resistant bacterial infections: A review, *Biotechnol. Reports*. 25 (2020) e00427. doi:10.1016/j.btre.2020.e00427.
- [5] S. Sajjad, S.A.K. Leghari, N.U.A. Ryma, S.A. Farooqi, *Green synthesis of metal-based nanoparticles and their applications*, 2018. doi:10.1002/9781119418900.ch2.
- [6] S. Iravani, Green synthesis of metal nanoparticles using plants, *Green Chem.* 13 (2011) 2638–2650. doi:10.1039/c1gc15386b.
- [7] V.K. Ahluwalia, M. Kidwai, *New Trends in GREEN CHEMISTRY*, Kluwer Academic Publishers with Anamaya Publishers, New Delhi, India, 2004. doi:10.1007/978-1-4020-3175-5.