



Научно-исследовательская работа  
«Получение биоцидных составов на  
основе наночастиц цинка»

Новикова Анастасия Сергеевна



# Цели и задачи работы

## Цель работы:

получение наночастиц оксида цинка и изучение их биоцидных свойств для разработки и изготовления дезинфицирующего состава с пенообразователями природного происхождения – сапонинами.

## Задачи:

1. Выполнить литературный анализ в соответствии с тематикой научно-исследовательской работы.
2. Изготовить гексагидрат азотнокислого цинка  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  как основу для химического синтеза золь наночастиц оксида цинка.
3. Получить наночастицы оксида цинка при помощи комбинированного физико-химического метода, базирующегося на золь-гель технологии и ультразвуковом диспергировании.
4. Исследовать биоцидные свойства наночастиц оксида цинка.
5. Изготовить вспенивающийся биоцидный состав на основе сапонинов природного происхождения, модифицированный наночастицами оксида цинка.

**Научная новизна работы** заключается в углублении теоретических познаний в области получения наночастиц оксидов металлов, а в частности цинка, и его воздействия на бактерии и микроорганизмы различного происхождения.

**Практическую значимость** результатов исследований составляют дополнительные практические представления о физико-химических методах синтеза наночастиц оксидов металлов с применением золь-гель технологии и ультразвукового диспергирования, а так же методах экстракции пенообразователей природного происхождения.



# Актуальность работы

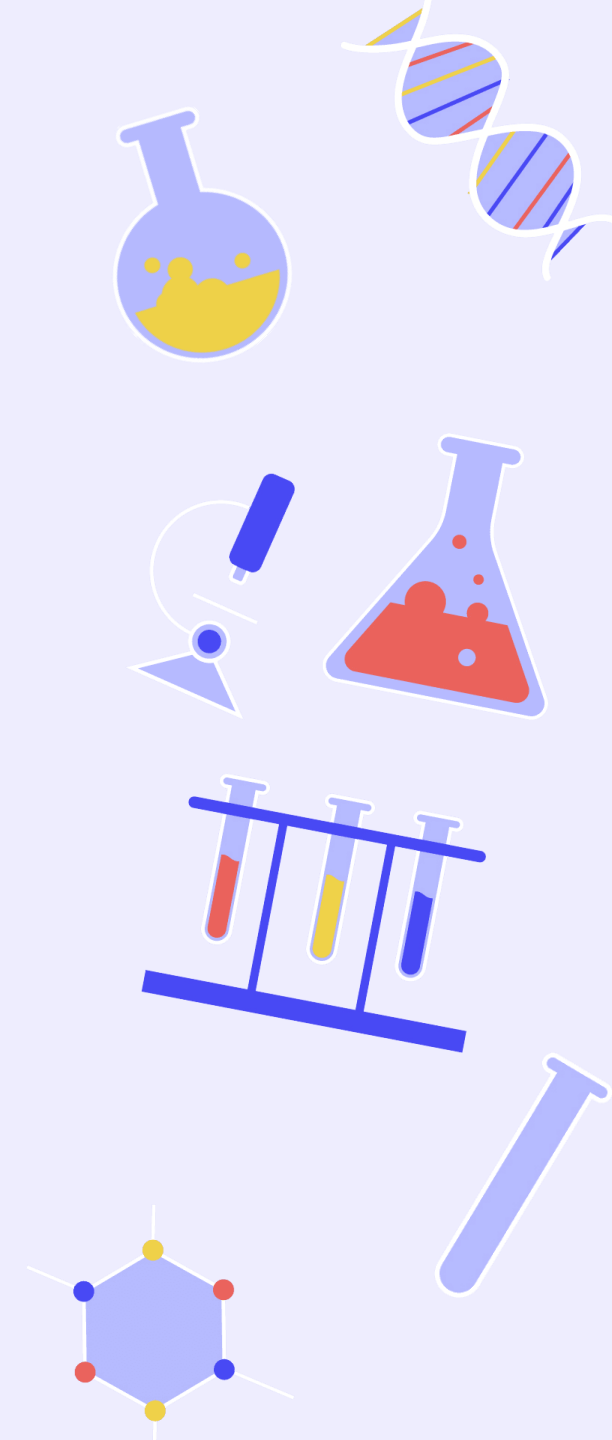
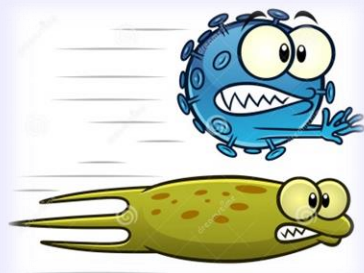
Сегодня наиболее распространенными и изученными наночастицами, обладающими биоцидными свойствами считаются ионы серебра, в то время как наночастицы оксидов металлов, имеющие схожий механизм действия, а так же ряд других полезных качеств, практически не применяются в промышленности. Вместе с тем учеными доказано, что серебро, как тяжелый металл, в долгосрочной перспективе имеет накопительный токсический характер воздействия на организм человека. Альтернативу ионам серебра могут составить наночастицы оксида цинка. Цинк является важным микроэлементом для организма человека, в условиях недостатка которого такие ферменты, как алкогольдегидрогеназа, карбоксипептидаза и карбоангидраза теряют свою активность, при этом цинк применяется для лечения воспалений путем регулирования активности каспазы-1, а наночастицы оксида цинка способствуют снижению экспрессии мРНК воспалительных цитокинов путем ингибирования активации В-клеток. Таким образом, разработка и применение биоцидных составов на основе оксида цинка является актуальной и важной задачей научно-исследовательской работы.



## Биоцидные свойства наночастиц цинка.

Влияние оксида цинка на биологические функции зависит от его морфологии, размера частиц, времени воздействия, концентрации, pH и биосовместимости. Они более эффективны против таких микроорганизмов, как золотистый стафилококк, желтая сарцина, кишечная палочка. Механизм действия был приписан активации наночастиц оксида цинка светом, которые проникают через бактериальную клеточную стенку путем диффузии.

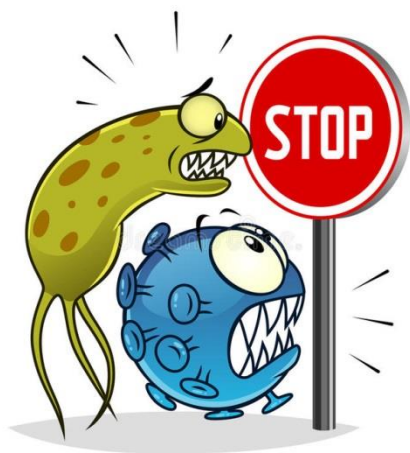
Морфология наночастиц оксида цинка зависит от процесса синтеза. Это могут быть наностержни, нанопластины, наносферы, нанопокрyтия, и наноцветки. Наночастицы оксида цинка более активны в отношении грамположительных бактерий по сравнению с другими НЧ той же группы элементов. Наночастицы оксида цинка нарушают метаболические функции микробов, вызывая их гибель



## Биоцидная активность наночастиц оксида цинка:

Общеизвестно, что наночастицы оксида цинка обладают антибактериальными свойствами и подавляют рост микроорганизмов, проникая в клеточную мембрану. Окислительный стресс повреждает липиды, углеводы, белки и ДНК.

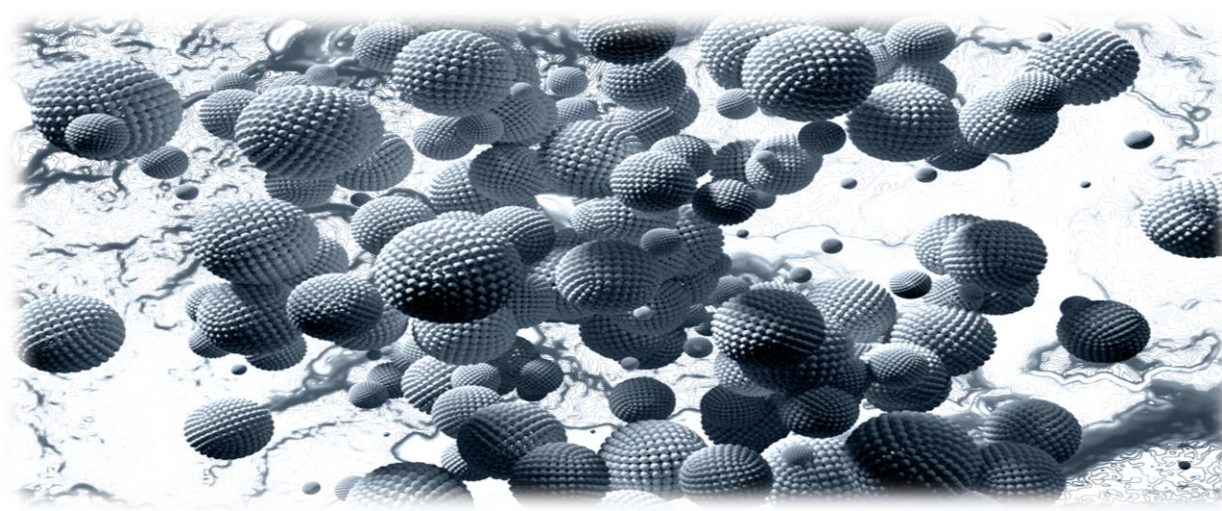
Свободные ионы  $Zn^{2+}$  немедленно связываются с биомолекулами, такими как белки и углеводы, и все жизненно важные функции бактерий прекращаются. Было обнаружено, что  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  в шесть раз более токсичен, чем наночастицы оксида цинка и оксид цинка.



## Наночастицы цинка в зависимости от размера:

Все характеристики наночастиц оксида цинка зависят от их размера, формы, концентрации и времени воздействия на бактериальную клетку. Кроме того, были также изучены исследования биораспределения наночастиц оксида цинка.

влияние длительного воздействия наночастиц оксида цинка на биораспределение и метаболизм цинка у мышей в течение 3-35 недель. Их результаты показали минимальную токсичность для мышей, когда они подвергались воздействию наночастиц оксида цинка в дозе 50 и 500 мг/кг в рационе. При более высокой дозе 5000 мг/кг наночастицы оксида цинка снижали массу тела, но увеличивали массу поджелудочной железы, головного мозга и легких.



# Изготовление гексагидрата азотнокислого цинка

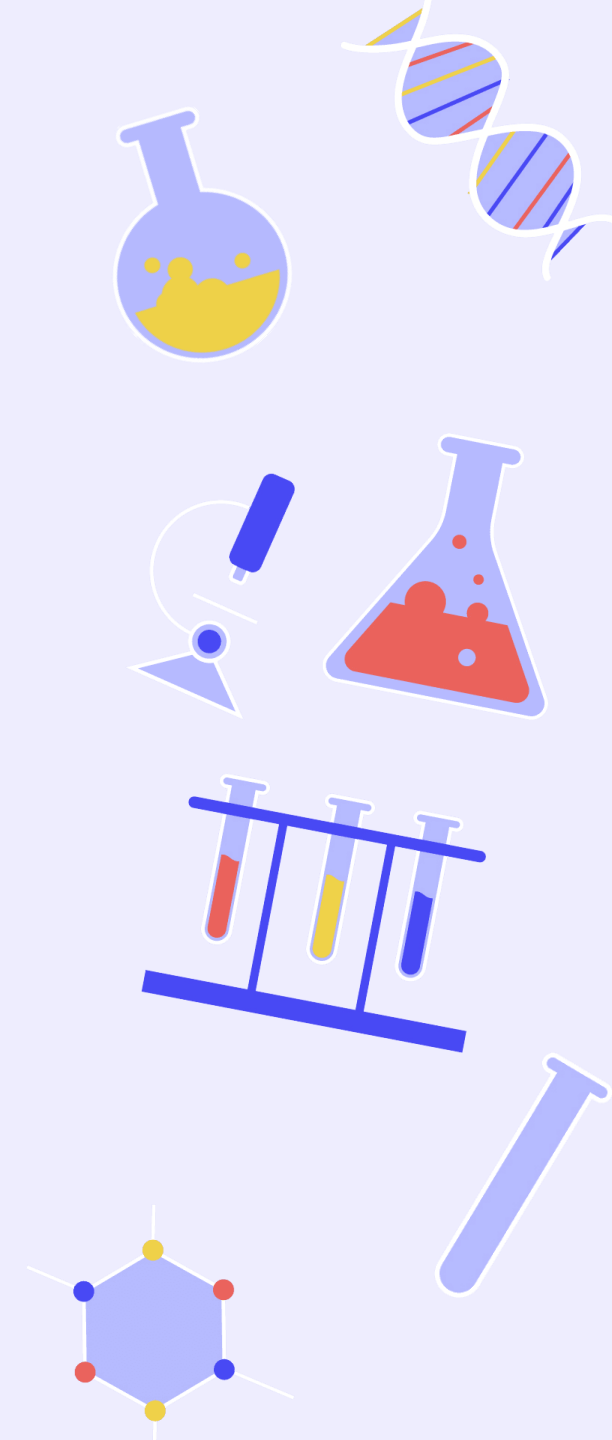
Гексагидрат азотнокислого цинка  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  изготавливали путем растворения металлического цинка в азотной кислоте  $HNO_3$ . На первом этапе работы был выполнен расчет необходимого массового соотношения исходных реактивов. Исходя из справочных данных, реакция взаимодействия цинка и азотной кислоты протекает по следующим уравнениям



Измерение плотности концентрированного раствора азотной кислоты  $HNO_3$

|   |       |
|---|-------|
| $Zn + 4HNO_3 (60\%) \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$  | (2.1) |
| $3Zn + 8HNO_3 (30\%) \rightarrow 3Zn(NO_3)_2 + 2NO \uparrow + 4H_2O$  | (2.2) |
| $4Zn + 1HNO_3 (20\%) \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + N_2O \uparrow + 5H_2O$ | (2.3) |
| $5Zn + 12HNO_3 (10\%) \rightarrow 5Zn(NO_3)_2 + N_2 \uparrow + 6H_2O$ | (2.4) |
| $4Zn + 10HNO_3 (3\%) \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$      | (2.5) |

В ходе эксперимента было установлено, что плотность лабораторного концентрированного раствора азотной кислоты составила  $1,3667 \text{ г/см}^3$ , что соответствует концентрации 60%. Молярную концентрацию  $C_M$  определяли при помощи электронных таблиц



Объем  $\text{HNO}_3$  необходимый для выполнения условий реакции вычисляли исходя из следующей системы уравнений

$$n = \frac{m}{M} \quad \rho = \frac{m}{V}$$

$$m = n \cdot M \quad \rho \cdot V = n \cdot M$$

где  $m$  – масса вещества, г

$M$  – молярная масса вещества г/моль.

Преобразовав уравнение 2.6, определим массу вещества

$V$  – объем вещества,  $\text{м}^3$ .

$$V = \frac{n \cdot M}{\rho}$$

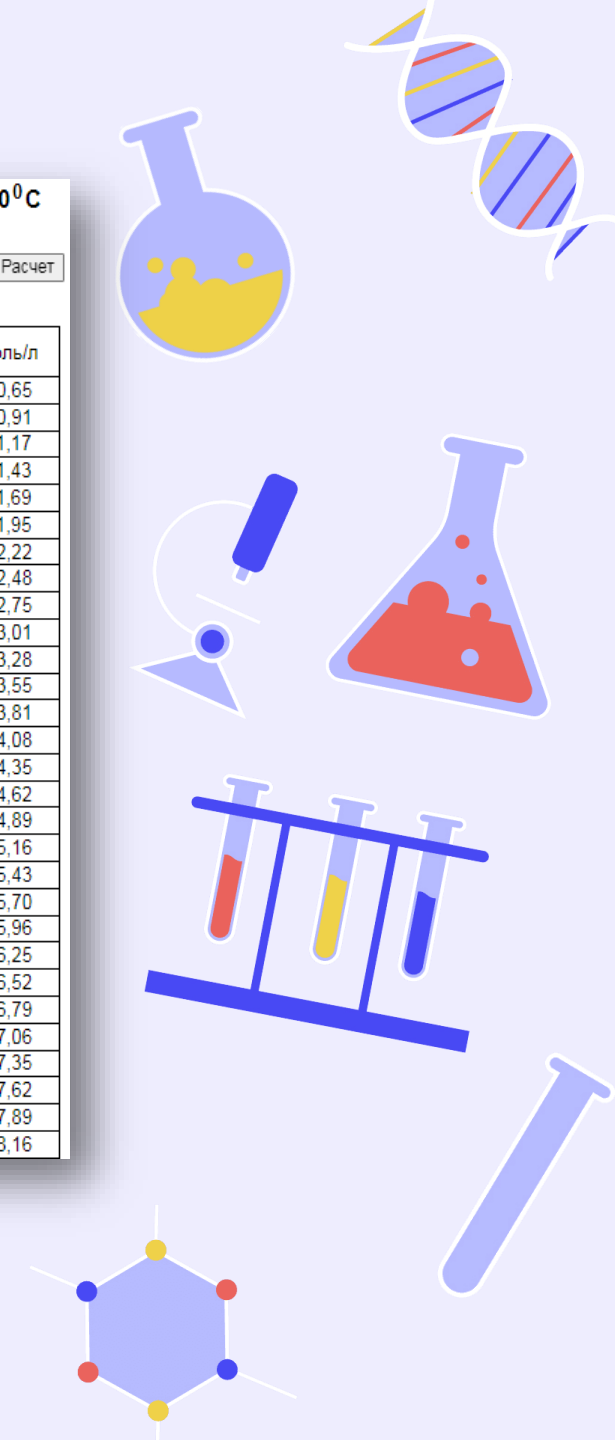
$$V = \frac{12 \cdot 63,012}{1,0543} = 717,2 \text{ см}^3$$

ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ( $\text{HNO}_3$ ) ПРИ 20<sup>0</sup>С

1,3667 плотность 60,00 % 820,00 г/л 13,0100 моль/л Расчет

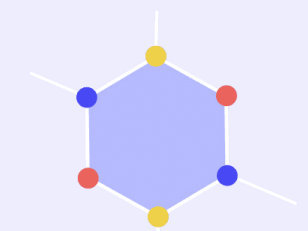
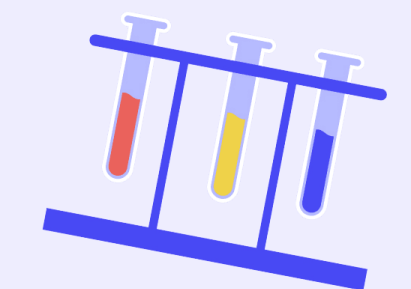
| плотность г/мл | %  | г/л   | моль/л | плотность г/мл | %  | г/л   | моль/л |
|----------------|----|-------|--------|----------------|----|-------|--------|
| 1,0036         | 1  | 10,04 | 0,1593 | 1,316          | 51 | 671,2 | 10,65  |
| 1,0091         | 2  | 20,18 | 0,3203 | 1,3219         | 52 | 687,4 | 10,91  |
| 1,0146         | 3  | 30,44 | 0,4831 | 1,3278         | 53 | 703,7 | 11,17  |
| 1,0201         | 4  | 40,8  | 0,6475 | 1,3336         | 54 | 720,1 | 11,43  |
| 1,0256         | 5  | 51,28 | 0,8138 | 1,3393         | 55 | 736,6 | 11,69  |
| 1,0312         | 6  | 61,87 | 0,9819 | 1,3449         | 56 | 753,1 | 11,95  |
| 1,0369         | 7  | 72,58 | 1,152  | 1,3505         | 57 | 769,8 | 12,22  |
| 1,0427         | 8  | 83,42 | 1,324  | 1,3560         | 58 | 786,5 | 12,48  |
| 1,0480         | 9  | 94,37 | 1,498  | 1,3614         | 59 | 803,2 | 12,75  |
| 1,0543         | 10 | 105,4 | 1,673  | 1,3667         | 60 | 820   | 13,01  |
| 1,0602         | 11 | 116,6 | 1,850  | 1,3719         | 61 | 836,9 | 13,28  |
| 1,0661         | 12 | 127,9 | 2,03   | 1,3769         | 62 | 853,7 | 13,55  |
| 1,0721         | 13 | 139,4 | 2,212  | 1,3818         | 63 | 870,5 | 13,81  |
| 1,0781         | 14 | 150,9 | 2,395  | 1,3866         | 64 | 887,4 | 14,08  |
| 1,0842         | 15 | 162,6 | 2,58   | 1,3913         | 65 | 904,3 | 14,35  |
| 1,0903         | 16 | 174,4 | 2,768  | 1,3959         | 66 | 921,3 | 14,62  |
| 1,0964         | 17 | 186,4 | 2,958  | 1,4004         | 67 | 938,3 | 14,89  |
| 1,1026         | 18 | 198,5 | 3,150  | 1,4048         | 68 | 955,3 | 15,16  |
| 1,1088         | 19 | 210,7 | 3,343  | 1,4091         | 69 | 972,3 | 15,43  |
| 1,1150         | 20 | 223   | 3,539  | 1,4134         | 70 | 989,4 | 15,70  |
| 1,1213         | 21 | 235,5 | 3,737  | 1,4176         | 71 | 1006  | 15,96  |
| 1,1276         | 22 | 248,1 | 3,937  | 1,4218         | 72 | 1024  | 16,25  |
| 1,1340         | 23 | 260,8 | 4,139  | 1,4258         | 73 | 1041  | 16,52  |
| 1,1404         | 24 | 273,7 | 4,344  | 1,4298         | 74 | 1058  | 16,79  |
| 1,1469         | 25 | 286,7 | 4,550  | 1,4337         | 75 | 1075  | 17,06  |
| 1,1534         | 26 | 299,9 | 4,758  | 1,4375         | 76 | 1093  | 17,35  |
| 1,1600         | 27 | 313,2 | 4,970  | 1,4413         | 77 | 1110  | 17,62  |
| 1,1666         | 28 | 326,6 | 5,183  | 1,4450         | 78 | 1127  | 17,89  |
| 1,1733         | 29 | 340,3 | 5,401  | 1,4486         | 79 | 1144  | 18,16  |

Электронная таблица зависимости плотности азотной кислоты от ее концентрации при 20 °С



Расчет необходимого количества компонентов выполняли исходя из массы цинка 5 г, методом составления пропорций.

$$\begin{aligned} 5 \text{ моль} &- 326,9 \text{ г} \\ x \text{ моль} &- 5 \text{ г.} \end{aligned}$$



Таким образом, установили, что имеющиеся в начале реакции 5 г цинка соответствуют 0,0765 молям, при этом, вступающее в реакцию количество  $\text{HNO}_3$  должно быть в 2,4 раза больше, т.е. 0,1836 молей, поэтому конечный объем 10 % азотной кислоты из уравнения 2.11 составит

$$V = \frac{0,1836 \cdot 63,012}{1,0543} = 11,97 \text{ см}^3$$

Зная начальную и конечную концентрации  $\text{HNO}_3$ , вычисляли ее объемы. Кислоту брали с избытком для обеспечения полного протекания реакции.

$$\begin{aligned} 13,0100 \cdot x &= 1,673 \cdot 13 \\ x &= 1,67 \text{ см}^3 \end{aligned}$$





# Получение наночастиц оксида цинка

Изготовление наночастиц оксида цинка выполняли комбинированным физико-химическим методом золь-гель технологии и ультразвукового диспергирования. Для этого в химическом стакане готовили водный раствор гексагидрата азотнокислого цинка концентрацией 0,015 моль/л. С этой целью 0,3112 г  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  растворяли в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Массу реактива вычисляли из формулы

$$m = M \cdot C \cdot V$$

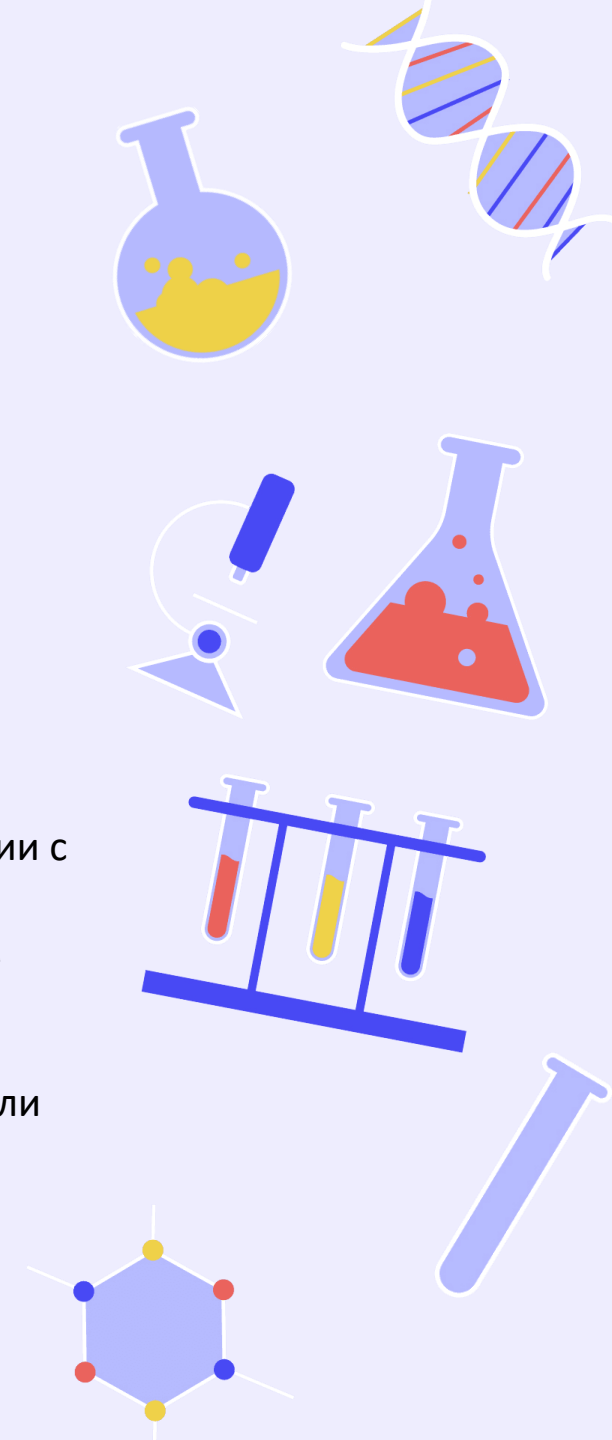
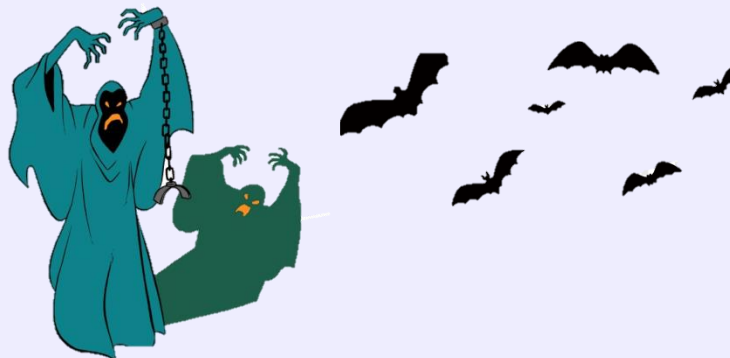
$$m = 207,4343 \cdot 0,015 \cdot 0,1 = 0,3112 \text{ г}$$

где  $m$  – масса навески  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , г;  
 $M$  – молярная масса  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , г/моль;  
 $C$  – концентрация раствора  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , моль/дм<sup>3</sup>;  
 $V$  – объем раствора  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , дм<sup>3</sup>.

Раствор азотнокислого цинка нагревали на водяной бане до 70 °С при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки с подогревом. Данную операцию выполняли в течение 2 часов при постоянной температуре. По истечении заданного промежутка времени в раствор  $Zn(NO_3)_2$  по каплям добавляли раствор гидроксида натрия концентрацией 0,03 моль/л. Для приготовления 100 см<sup>3</sup> NaOH необходимой концентрации отвешивали 0,1100 г реактива.

Прибавление раствора NaOH осуществляли до прекращения выпадения осадка, после чего продолжали перемешивание в течение еще 2 часов, поддерживая постоянную температуру 70 °С. В результате в реакционном сосуде образовывался коллоидный раствор гидроксида цинка  $Zn(OH)_2$ .

Полученный осадок промывали 3 раза дистиллированной водой, после чего фильтровали и сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °С.

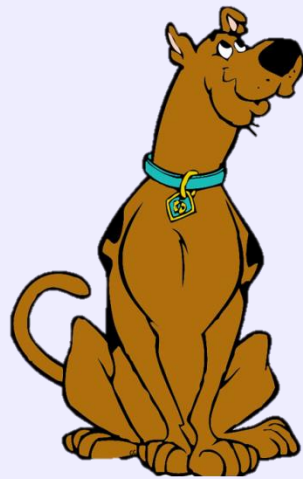


# Оценка биоцидной эффективности наночастиц оксида цинка

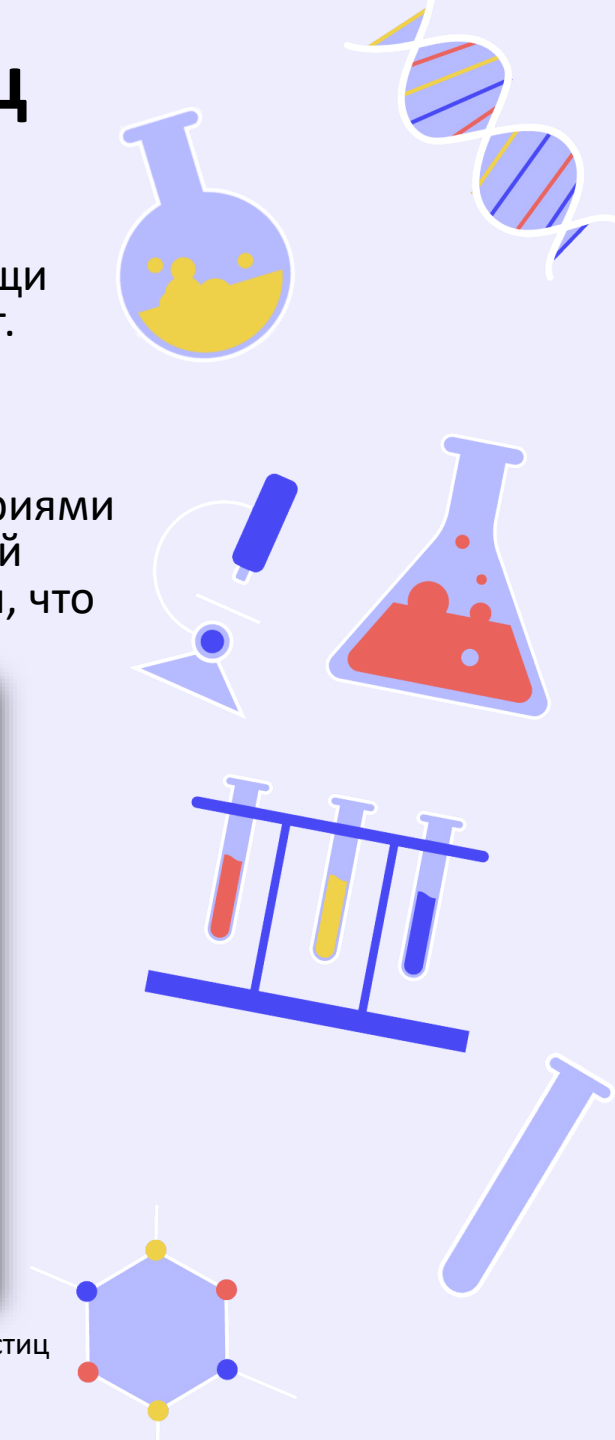
Оценка биоцидной активности раствора наночастиц цинка выполнялась при помощи рассева приготовленной питательной среды бактериями из наиболее загрязненных мест. Обработка питательных сред исследуемым препаратом проводилась с помощью градуированной пипетки, каждые 3 дня в течение 2 недель, после чего в зависимости от площади образца питательной среды определялась степень заражения. По данным из таблицы установлен стабильный прирост площади заражения питательной среды бактериями не обработанном наночастицами ZnO, в то время как образец, содержащий исследуемый препарат демонстрирует стабильные показатели, не изменяющиеся с течением времени, что свидетельствует о полной остановке размножения бактерий

Результаты оценки биоцидной эффективности наночастиц оксида цинка

| Наименование образца | Дата выполнения исследований          |  |            |            |            |            |
|----------------------|---------------------------------------|--|------------|------------|------------|------------|
|                      | Площадь заражения до обработки ZnO, % | Площадь заражения после или без обработки ZnO, % |            |            |            |            |
|                      |                                       | 08.12.2023                                       | 11.12.2023 | 13.12.2023 | 16.12.2023 | 19.12.2023 |
| Контрольный          | 40                                    | 40   | 45         | 50         | 55         | 60         |
| Обработанный ZnO     | 55                                    | 55   | 55         | 55         | 55         | 55         |



Оценка биоцидной эффективности наночастиц цинка в питательной среде



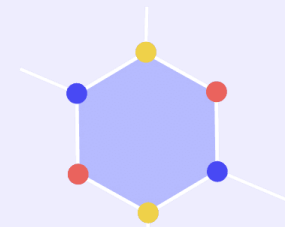
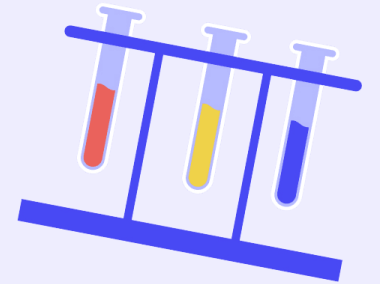
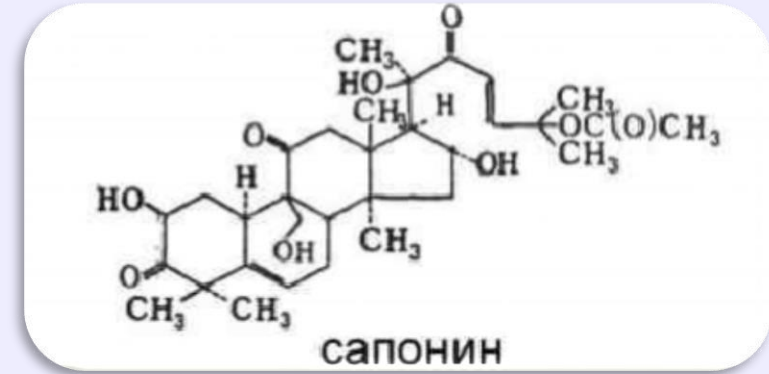
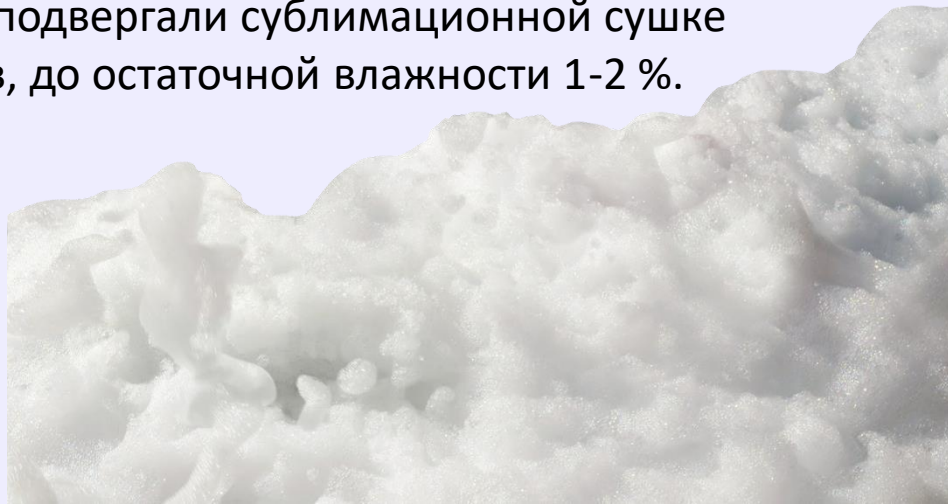
# Приготовление средства эффективной биоцидной защиты на основе наночастиц оксида цинка

В работе в качестве средства биоцидной защиты предполагается использование вспенивающегося состава на основе природных сапонинов, модифицированного наночастицами оксида цинка.

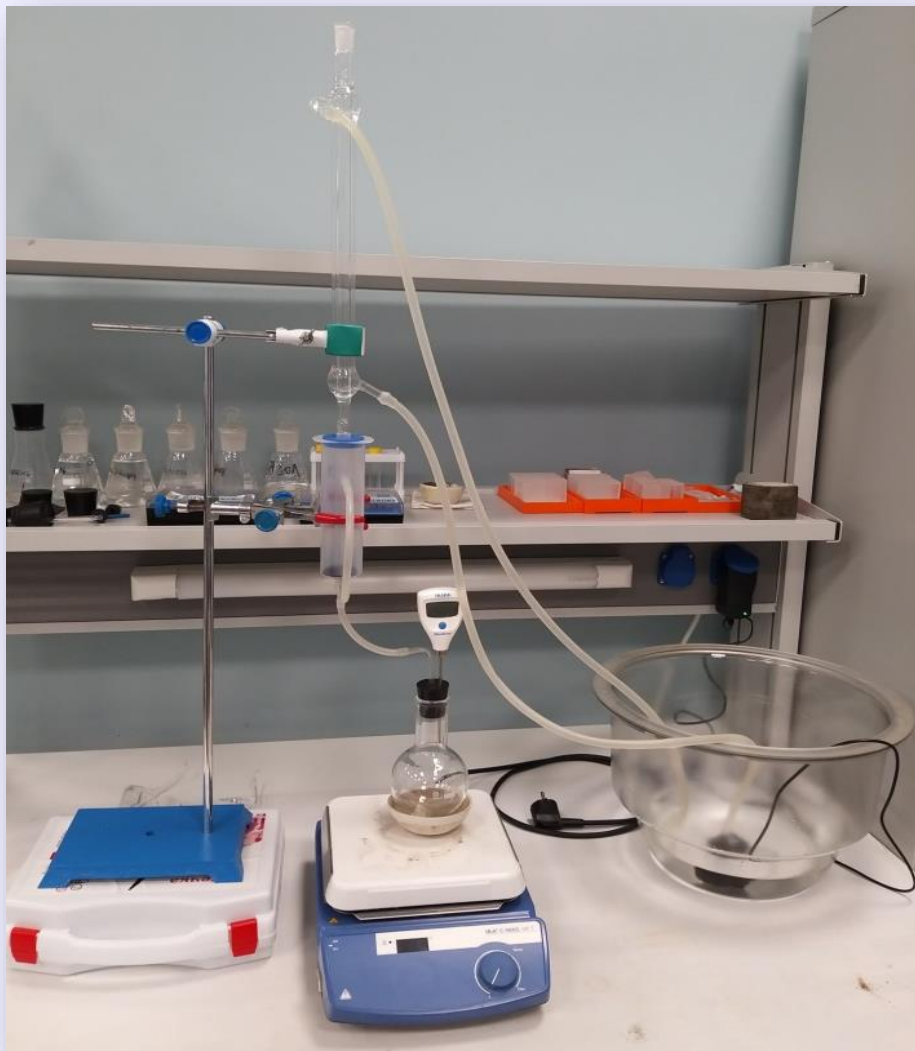
Сапонин – природное поверхностно-активное вещество, производное тритерпенов, гликозидного происхождения, которое представляет из себя бесцветные или желтоватые аморфные вещества, хорошо растворимые в воде. Сапонин применяется в качестве пенообразователя в водных растворах.

Одним из растений, содержащих в своем составе высокую концентрацию сапонинов, является сахарная свекла.

Получение сапонины осуществляли при помощи метода экстракции растворителем. Для этого кожуру и хвостики сахарной свеклы измельчали в бытовом блендере, после чего продукт подвергали сублимационной сушке при температуре 50 °С в течение 3 часов, до остаточной влажности 1-2 %.



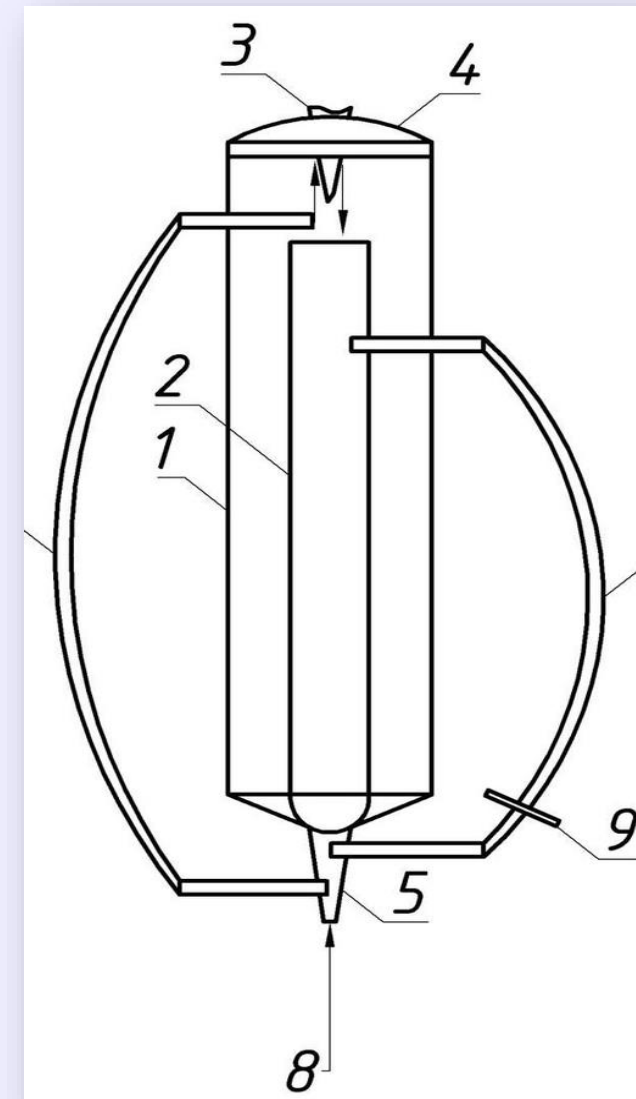
# Экстракция сапонинов



Процесс экстрагирования сапонинов из сахарной свеклы при помощи разработанного лабораторного экстрактора

Для извлечения сапонинов из подготовленного сырья применяли метод экстракции, осуществляемый при помощи разработанного для этих целей лабораторного экстрактора

Лабораторный экстрактор работает следующим образом. Пары растворителя из приемной колбы 8 подаются по приемной трубке 6 в корпус экстрактора 1, откуда поступают в лабораторный обратный холодильник 3. В холодильнике 3 пары растворителя конденсируются и стекают в рабочую камеру 2, в которой находится экстрагируемый материал. Рабочая камера 2 наполняется экстрагентом, который удаляется из нее через сливную трубку 7, снабженную клапаном 9, представляющим собой пружинный зажим. Клапан необходим для предотвращения попадания паров растворителя в сливную трубку. Из сливной трубки 7 через клапан 9 экстрагент направляется обратно в приемную колбу, после чего, нагреваясь, снова попадает в экстрактор, где процесс повторяется. Таким образом, достигается замкнутый цикл экстракции, загруженного в рабочую камеру 2, материала.



Разработанный лабораторный экстрактор для экстрагирования сапонинов из сахарной свеклы

# Заключение

В литературном анализе, проведенном по теме научно-исследовательской работы, рассмотрены биоцидные свойства наночастиц цинка, биоцидная активность наночастиц оксида цинка, а так же Наночастицы цинка в зависимости от размера.

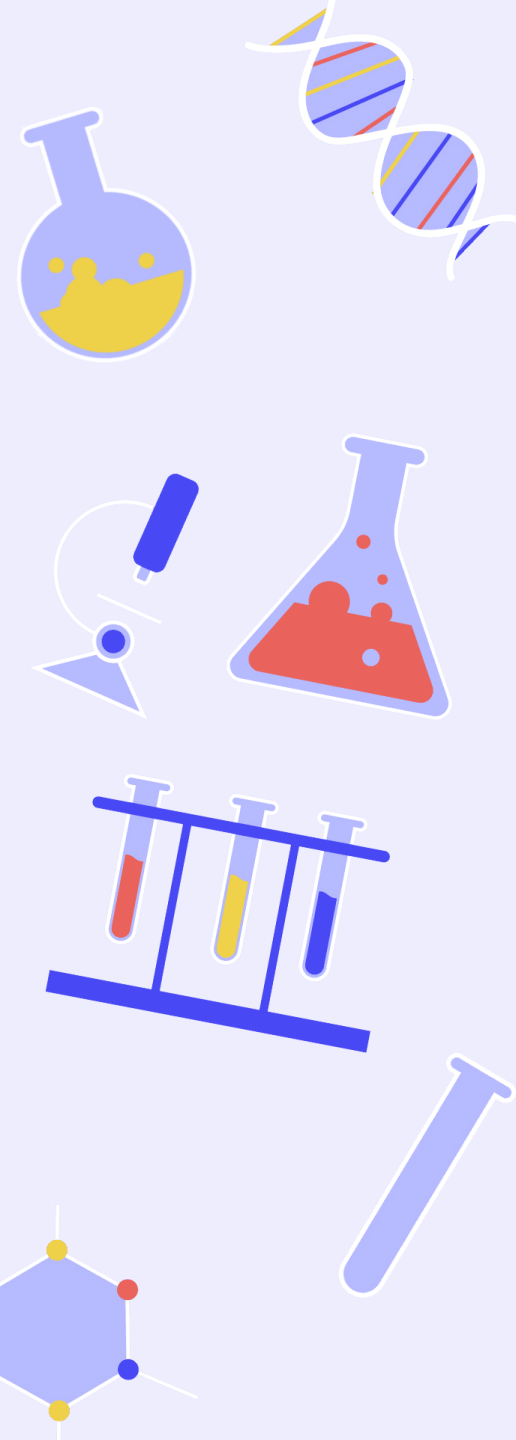
В качестве основы для получения наночастиц оксида цинка использован гексагидрат азотнокислого цинка. Выполнен расчет необходимого массового соотношения исходных реактивов для приготовления  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , который изготавливали путем растворения металлического цинка в 10 % азотной кислоте  $HNO_3$ .

В ходе выполнения исследований по оценки биоцидной эффективности наночастиц ZnO в контрольном образце, не обработанном ZnO, установлен стабильный прирост площади заражения питательной среды бактериями в зависимости от даты выполнения исследований, в то время как образец, содержащий исследуемый препарат, демонстрирует стабильные показатели, не изменяющиеся с течением времени, что свидетельствует о полной остановке размножения бактерий и эффективности биоцидной защиты применяемого раствора.

Комбинированным физико-химическим методом на основе золь-гель технологии и ультразвукового диспергирования синтезированы наночастицы оксида цинка.

Методом экстрагирования растворителем из сахарной свеклы получен сапонин, который использован для изготовления вспенивающегося защитного состава. Экстракция выполнена при помощи разработанного для этих целей лабораторного экстрактора.

Получен эффективный биоцидный вспенивающийся состав на основе сапонинов природного происхождения, модифицированный наночастицами оксида цинка. Таким образом, все цели и задачи научно-исследовательской работы выполнены в полном объеме.



**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**

