

**УМЕНЬШЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА АДСОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ В ВОДНЫХ
СУСПЕНЗИЯХ ПРОМЫШЛЕННЫХ НАНОПОРОШКОВ**

Ю.В. Папина

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Ю. Годымчук

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: papinayuliya@gmail.com

**DECREASE OF ADSORPTION COEFFICIENT IN WATER SUSPENSIONS OF INDUSTRIAL
NANOPOWDERS**

Yu.V. Papina

Scientific Supervisor: Dr. A.Yu. Godymchuk

Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina avenue, Tomsk 634050 Russia

E-mail: papinayuliya@gmail.com

***Abstract.** Applications of industrial nanopowders are limited by the lack of information about their adsorption properties in aqueous solutions of surfactants. The adsorption coefficient of aminoacetic acids in aqueous suspensions of nanosized (40 nm) and microsized (200 nm) ZnO particles was determined in the research. It has been experimentally shown that the coefficient of surfactant adsorption depends on the aging time, the nature of the surfactant and the size of the particles being studied. An increase of the adsorption coefficient is characteristic for all particles through the series "glutamic acid-lysine-glycine". As the specific surface area of plasma-chemical particles increases, the adsorption coefficient decreases: at 60-min exposure in the "Glut-Lys-Gly" series, the Ads coefficient is "0,3–0,7–1,5 mM/m²" and "0,9–2, 6–7,5 mM/m² for ZnO-40 and ZnO-200, respectively. Non-ionic glycine is most efficiently adsorbed and more easily retained by the surface of highly dispersed zinc oxide particles.*

Введение. Возможности применения водных суспензий нанопорошков в промышленности и медицине ограничены склонностью высокодисперсных частиц к агрегации при попадании в жидкие среды [1]. Наиболее эффективным способом сдерживания коагуляции твердых частиц является создание адсорбционного слоя на их поверхности из поверхностно-активных веществ (ПАВ). На сегодняшний день показана достаточно высокая адсорбционная активность промышленных нанопорошков по отношению к карбоновым кислотам [2–4]. Создание устойчивых гидрозолей наночастиц с использованием низкомолекулярных аминокислот перспективно для медицинских, косметических и пищевых применений, так как они не токсичны и являются компонентами многих биологических жидкостей. Однако, в литературе данных о физико-химической природе взаимодействия в системе «наночастица-ПАВ» недостаточно. В то время, как изучение адсорбционных, дисперсионных и электрокинетических свойств наночастиц в растворах различных ПАВ позволит разработать методики их диспергирования для промышленного применения.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны порошки ZnO, полученные плазмохимическим методом, со средним размером частиц (по данным просвечивающей

электронной микроскопии): 40/51 нм (образец ZnO-40, удельная поверхность - 26,8 м²/г) и 178/234 нм (ZnO-200, удельная поверхность - 5,1 м²/г). В качестве ПАВ выбраны карбоновые аминокислоты: аминокислотная кислота (глицин), глутаминовая кислота и лизин неионогенная, анионогенный и катионогенный ПАВ, соответственно. В работе выдерживали образцы в водных суспензиях с концентрацией наночастиц 0,02 г/мл на основе 1М растворов аминокислот (раствор глутаминовой кислоты подщелачивали добавкой NaOH в соотношении 1:1 М). Кривые адсорбции снимали в течение 3 часов (время достижения максимальной адсорбции ПАВ). Эксперимент проводили при температуре 25 °С в закрытых емкостях с постоянным перемешиванием суспензий на магнитной мешалке со скоростью 700 об/мин в течении 160 минут. Периодично отбирали аликвоту суспензии, разделяли центрифугированием (центрифуга Sigma 1-14, 10 минут, скорость 10000 об/мин), и полученный центрифугат исследовали с помощью ИК-Фурье спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Thermo Nicolet 6700). Эксперимент проводили дважды. Для расчета коэффициента адсорбции ПАВ на поверхности наночастиц (Ads , мМ/м²) использовали методику, описанную в работе [5].

Основные результаты. Согласно экспериментальным данным коэффициент адсорбции выбранных ПАВ зависит от времени выдерживания, природы ПАВ и размера исследуемых частиц.

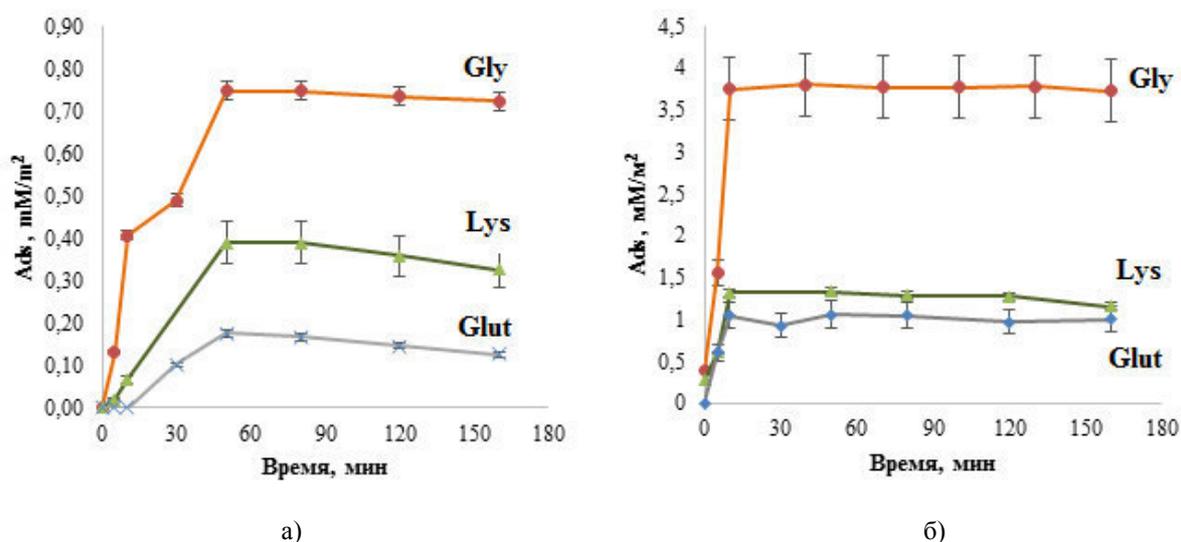


Рис. 1. Изменение коэффициент адсорбции ПАВ (Ads) на поверхности наночастиц: а) ZnO-40 б) ZnO-200; Gly – аминокислотная кислота, Lys – лизин, Glut – глутаминовая кислота

Показано, что независимо от типа ПАВ максимальное значение Ads при выбранных условиях достигается за 50 минут для ZnO-40 (рис.1а) и за 10 минут для ZnO-200 (рис.1б). Однако, уменьшение величины удельной поверхности адсорбентов способствует уменьшению скорости адсорбции на данном этапе. Адсорбция ПАВ на поверхности нанонаноразмерных частиц протекает медленнее, чем у микроразмерных, что, вероятно, связано с более активной агрегацией наночастиц, способствующей уменьшению рабочей поверхности частиц, участвующей в адсорбции молекул из раствора. При более длительном проведении эксперимента наблюдается достижение некоторого равновесия или незначительная десорбция ПАВ.

Экспериментально продемонстрировано, что в ряду «*Glut – Lys – Gly*» коэффициент Ads увеличивается, при этом тенденция сохраняется независимо от исходного размера сухих порошков. Например, при 60-минутной экспозиции в ряду «*Glut – Lys – Gly*» коэффициент Ads составляет «0,3 – 0,7 – 1,5 мМ/м²» и «1,05 – 2,6 – 7,5 мМ/м²» для ZnO-40 и ZnO-200, соответственно. Очевидно, что с уменьшением размера частиц при выбранных условиях уменьшается эффективность сорбции. Также размерные свойства ZnO повлияли на интенсивность десорбции ПАВ: на поверхности нанозмерного оксида цинка десорбция протекает активнее. Так, в ряду ПАВ «*Glut – Lys – Gly*» наблюдали уменьшение коэффициента Ads для образца ZnO-40 на «29 – 16 – 4 %» и для микроразмерного оксида цинка на «3,8 – 11–0,7 %». Был сделан предварительный вывод о том, что неионогенный глицин наиболее эффективно адсорбируется и легче удерживается поверхностью высокодисперсных частиц оксида цинка. При этом при выбранных условиях с увеличением удельной поверхности частиц в 4,4 раза коэффициент адсорбции глицина на единицу поверхности уменьшается в 5 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Studart A.R., Amstad E., Gauckler L.J. Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions // *Langmuir*. – 2007. – Vol.23. – P.1081–1090.
2. Morais P.C., Santos R.L., Pimenta A.C.M., Azevedo R.B., Lima E.C.D. Preparation and characterization of ultra-stable biocompatible magnetic fluids using citrate-coated cobalt ferrite nanoparticles // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol.515. – P.266–270.
3. Hidber P.C., Graule T.J., Gauckler L.J. Citric acid – a dispersant for aqueous alumina suspensions // *Journal of American Ceramic Society*. – 1996. – Vol.79(7). – P.1857–1867.
4. I.P. P. Soares, A. M.R. Alves, L. C.J. Pereirab, J.T. Coutinho, I. M.M. Ferreira, C. M.M. Novoc, J.P.M.R. Borges Effects of surfactants on the magnetic properties of iron oxide colloids // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – Vol. 419. – P. 46–51.
5. Папина Ю. В. Адсорбция глутаминовой кислоты на поверхности наночастиц TiO₂ // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 26-29 Апреля 2016. - Томск: ТПУ, 2016 – Т. 2 Химия – С. 343–345 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://sciencepersp.tpu.ru/Arch/Proceedings_2016_vol_2.pdf 28.02.16.