

С.В. Ткаченко, канд. техн. наук,
Ю.О. Дашковський, канд. техн. наук, с.н.с.,
С.Т. Олійнічук, д-р. техн. наук, с.н.с.,
Л.М. Хомічак, д-р.техн.наук, професор, член-кореспондент НААН
Інститут продовольчих ресурсів НААН
К.Г. Лопатько, канд. техн. наук, доц.,
Національний університет біоресурсів і природокористування України
А.І. Маринін, канд. техн. наук, с.н.с.
Національний університет харчових технологій

ПРЕПАРАТИ З ТВЕРДОЮ ФАЗОЮ В НАНОРОЗМІРНОМУ СТАНІ НА ОСНОВІ МЕТАЛІВ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У БІОЛОГІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

Проведено аналіз основних фізичних та хімічних методів отримання препаратів з твердою фазою в нанорозмірному стані. Обґрунтовано доцільність використання методу отримання препаратів з твердою фазою в нанорозмірному стані на основі металів шляхом об'ємного електроіскрового диспергування. Відпрацьовано режими отримання цих препаратів методом об'ємного електроіскрового диспергування. Визначено основні фізико-хімічні характеристики отриманих препаратів.

Ключові слова: нанорозмірний стан, тверда фаза, диспергування, біологічна активність, біологічні середовища

Проведен анализ основных физических и химических методов получения препаратов с твердой фазой в наноразмерном состоянии. Обоснована целесообразность использования метода получения препаратов с твердой фазой в наноразмерном состоянии на основе металлов путем объемного электроискрового диспергирования. Отработаны режимы получения этих препаратов методом объемного электроискрового диспергирования. Определены основные физико-химические характеристики полученных препаратов.

Ключевые слова: наноразмерное состояние, твердая фаза, диспергирование, биологическая активность, биологические среды

The analysis of the basic physical and chemical methods of agents obtaining with the solid phase in the nanodimensional state was conducted. The using expediency of the method of agents obtaining with the solid phase in the nanodimensional state on the metals basis by the bulk electrical-sparkling dispersion was proved. Tried and tested procedures of these agents obtaining by the bulk electrical-sparkling dispersion method were done. The main physico-chemical characteristics of the obtained agents were also determined.

Key words: nanodimensional state, solid phase, dispersion, biological activity, biological surroundings

В теперішній час дослідники ряду країн проводять дослідження з використання речовин з твердою фазою у нанорозмірному стані для створення нових матеріалів і інтенсифікації існуючих технологій. За рахунок високого ступеня подрібнення (від долей до десятків нанометрів) цим речовинам притаманні властивості, що не притаманні їх хімічним сполукам, зокрема високорозвинена питома поверхня яка характеризуються підвищеною хімічною активністю до взаємодії з навколишнім середовищем. Це сприяє прискорення процесів сорбції, іонного обміну, контактної взаємодії з різними структурними елементами.

Згідно класифікації агентства по охороні навколишнього середовища США (United States Environmental Protection Agency(EPA)) [1] розрізняють кілька діапазонів розмірів частинок (таблиця 1).

Характеристики розмірів частинок згідно ЄРА

| Назва | Гідродинамічний діаметр частинок d, нм |
|--------------|--|
| Дуже великі | $d > 10000$ |
| Великі | $2500 < d \leq 10000$ |
| Дрібні | $100 < d \leq 2500$ |
| Наночастинки | $d \leq 100$ |

Через незкомпенсованість зв'язків у атомах, що знаходяться в приповерхневих шарах наночастинок наприклад, коли їх частка на поверхні наночастинок із середнім діаметром 5,0 нм досягає 15% [2], матеріал має надзвичайно розвинену міжфазну поверхню, що володіє надмірною, порівняно з масивними частинками, енергією. Специфічні властивості таких енергонасичених систем дали підстави для зародження нового напрямку науки – нанотехнології. Особливо широкого розповсюдження в сфері розвитку нанотехнологій набуло виробництво і використання препаратів з твердою фазою в нанозмірному стані (ПвНС) на основі металів [2, 3].

Висока біологічна активність нанопрепаратів металів на основі срібла, міді, цинку, магнію, заліза, кобальту, марганцю, молібдену, алюмінію знаходить практичне застосування у медицині і ветеринарії, рослинництві та харчовій промисловості. Нанопрепарати таких металів утворюють у воді хелатні сполуки, що складаються з комплексоутворювача, яким є одна або декілька наночастинок і лігандів, представлених в комплексі молекулами води. При порівнянні з хімічними сполуками хелати наночастинок біоцидних і біогенних металів менш токсичні та завдяки наявності водної оболонки досить легко проникають через мембрану в середину клітини, за рахунок чого може бути досягнута інтенсифікація різних технологічних процесів, в яких використовуються біологічні середовища, зокрема технологічних процесів харчових виробництв.

Таким чином постає питання оцінки активності металевих наночастинок при внесенні їх у різноманітні харчові середовища, що пов'язано, перш за все, з їх розмірами. Крім цього науковий та практичний інтерес представляє синтез, методи досліджень, вивчення властивостей і використання матеріалів з твердою фазою у нанорозмірному стані.

Найбільш поширені способи отримання ПвНС показані на рисунку 1 [4].

Діапазон методів отримання наноматеріалів дуже широкий. Серед існуючих на даний час методів отримання сформувалися два основних підходи – конденсація і диспергування. Перший пов'язаний з «складанням» наноматеріалів із окремих атомів, а другий – з подрібненням грубодисперсних частинок до розмірів наночастинок.

Конденсаційні способи, в яких використовуються різноманітні експериментальні методи, в свою чергу можна розділити на хімічні та фізичні. В хімічних способах основним «постачальником» формуючого матеріалу є хімічні перетворення, але утворення нової фази обов'язково пов'язане з фізичним процесом фазового переходу. У другому випадку слід розуміти фізичні методи отримання наноматеріалів при наявності хімічних реакцій [4, 5].



Рис. 1. Класифікація методів отримання ПвНС [4]

Ці способи дозволяють отримувати наноматеріали різного рівня дисперсності з різноманітними фізико-хімічними властивостями. Вибір тої чи іншої технології синтезу визначається, наряду з продуктивністю, екологічністю, енергоємністю, комплексом фізичних та хімічних властивостей отримуваних ПвНС, метою і задачами їх подальшого використання.

Для отримання максимального ефекту застосування наноматеріалів у біотехнологіях, крім суто фізичних властивостей (розміри, структура, гранулометричний склад, значення електричного заряду на поверхні частинки), вони повинні мати зручну препаративну форму, бути біологічно доступними і не мати домішок. Крім того, природа і походження наноматеріалів впливатиме на токсикологічні характеристики [6-9], що обмежує їх використання на біологічних об'єктах.

Виходячи з того, що основні властивості наноматеріалів формуються на стадії їх отримання, при аналізі способів отримання наноматеріалів необхідно враховувати природу основного процесу, в наслідок якого відбувається синтез цих наноматеріалів. Необхідно також враховувати параметри визначальних процесів (температура і швидкість нагрівання та охолодження, частота та тривалість впливу фізичних факторів) у тих чи інших способах, оскільки ступінь рівноважності процесу формування наночастинок суттєво впливатиме на властивості отриманих матеріалів [10, 11].

З точки зору зручності апаратного забезпечення, можливості керування параметрами технологічного процесу і високої продуктивності потрібно відзначити фізичний спосіб одержання ПвНС металів шляхом об'ємного електроіскрового диспергування (ОЕД), що поєднує в собі диспергувальний та конденсаційний підходи. Суть методу полягає в тому, що внаслідок імпульсного підведення електричної енергії до електродів, в контактах між металевими гранулами, шар яких занурений у рідину одночасно формуються іскрові канали і відбувається ерозія металу. У результаті іскрової ерозії частина металу гранул випаровується й, загартовуючись у рідині, утворює тонку фракцію іскроерозійних частинок

[12]. Цей метод зарекомендував себе як один з ефективних і технологічних при виробництві мікророзмірних порошків жароміцних, тугоплавких, надтвердих, магнітом'яких і воднесорбуючих сплавів, а також сплавів із магнітною пам'яттю форми [13]. При цьому, як правило, у кінцевому продукті частина наноструктурних частинок складала не менше 2,0% від маси розчину. Спільні дослідження вчених Інституту електродинаміки НАН України та Національного університету біоресурсів та природокористування України дозволили розвинути наведений метод в напрямку підвищення долі наночастинок в кінцевій продукції до 80% від маси розчину за рахунок використання нового електрофізичного підходу – примусової механічної активації шару вихідних гранул металу безпосередньо в процесі їх об'ємного електроіскрового диспергування [12, 14]. Спосіб одержання ПвНС металів із застосуванням примусової механічної активації шару гранул в процесі їх диспергування дозволяє одержати стійкі до седиментації гідрозолі біологічно активних металів - Ag, Cu, Zn, Fe, Mn, Co, Mo. При використанні в якості робочої рідини деіонізованої води марки "В" за ОСТ 11.029.003-80 з питомим електричним опором при температурі 20°C більше 1 МОм×см і вихідних гранул металів марок «хч» і «чда», одержані таким методом водні дисперсії не седиментують протягом 2...6 місяців [12].

Крім цього вищеназаний метод екологічно чистий і найбільш придатний для застосування в технологічних процесах харчових виробництв оскільки дозволяє отримувати ПвНС металів в рідинних середовищах, зокрема такому як деіонізована вода.

Нами були проведені дослідження з отримання біологічно активних нанопрепаратів металів на основі срібла, міді, цинку, магнію, заліза, кобальту, марганцю, молібдену, алюмінію методом ОЕД і визначення їх основних фізико-хімічних характеристик. Експериментальні дослідження виконувалися у лабораторії технології цукровмісних продуктів та інгредієнтів Інституту продовольчих ресурсів НААН України, на кафедрі технології конструкційних матеріалів і матеріалознавства Національного університету біоресурсів і природокористування МОН України, у відділі електроживлення технологічних систем Інституту електродинаміки НАН України і Національному університеті харчових технологій.

Об'єктами досліджень були: метод об'ємного електроіскрового диспергування, отримані препарати з твердою фазою в нанорозмірному стані на основі металів.

Для реалізації процесу об'ємного електроіскрового диспергування використовували пристрій з генератором імпульсних струмів [15]. Концентрації одержаних препаратів у нанорозмірному стані встановлювали ваговим методом. Дослідження розмірів частинок у препаратах проводили із застосуванням методів динамічного світлорозсіювання. Визначення електрокінетичного потенціалу частинок твердої фази у препаратах, тобто дослідження стабільності препаратів виконували із застосуванням комбінації методів електрофорезу та динамічного світлорозсіювання. Оцінку стабільності отриманих препаратів проводили згідно даних світових стандартів [16]. Питому поверхню частинок твердої фази у препаратах визначали виходячи із їх гідродинамічного діаметру за формулою Дерягіна [3].

В ході лабораторних досліджень використовувались такі прилади: для визначення реакції середовища – Іономір «И-160М», питомої електропровідності – прецизійний кондуктометр ОК 102/1 угорської фірми Radelkis, розмірів частинок і електрокінетичного потенціалу – аналізатор Zetasizer Nano ZS.

До складу пристрою для об'ємного електроіскрового диспергування входить генератор імпульсів, реактор з перфорованим днищем і патрубком для прокачування робочої рідини, електроди, які розміщені в реакторі і з'єднані струмопроводами з виходами генератора імпульсів. Пристрій додатково містить віброплатформу зі встановленим під нею вібратором, що з'єднаний за допомогою пружних елементів з основою, при цьому реактор встановлений на віброплатформі [17]. Принципова схема пристрою для отримання наносистем методом об'ємного електроіскрового диспергування наведена на рис. 2.

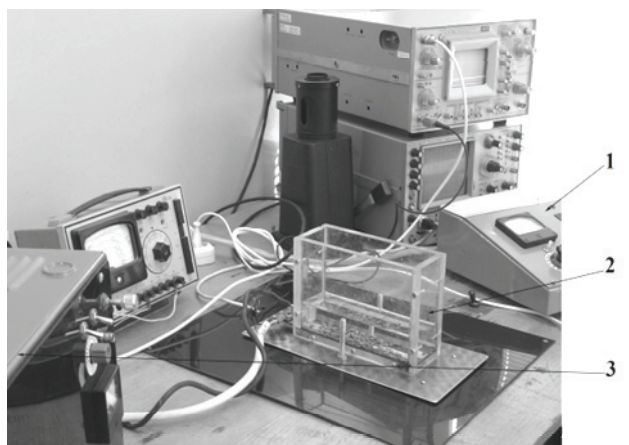


Рис.2. Принципова схема пристрою для отримання наносистем методом об'ємного електроіскрового диспергування металів:

1 – пульт керування; 2 – реактор; 3 – генератор імпульсів

В реактор 2, який виготовлений з діелектричного матеріалу і має перфороване днище і електроди, завантажують металеві гранули, що підлягають диспергуванню. Електроіскрове диспергування гранул здійснюють електричними імпульсами, які формує генератор імпульсів 3. Імпульси напруги надходять на електроди. В реактор 2 через патрубок і отвори в перфорованому днищі надходить робоча рідина. Прокачування робочої рідини через патрубок, перфороване днище і міжелектродну зону реактора 2 створює початковий ефект псевдозрідженого шару. Для посилення ефекту псевдозрідження шару металевих гранул використовується віброплатформа.

Таким чином, за рахунок ефективного псевдозрідження створюються практично однакові умови електроіскрового диспергування металу по всій висоті псевдозрідженого шару, що забезпечує однорідний розмір отримуваних частинок, а за рахунок зменшення вірогідності коротких замикань досягається висока продуктивність електроіскрового диспергування.

Для отримання препаратів з твердою фазою в нанорозмірному стані застосовується генератор розрядних імпульсів з наступними характеристиками:

- напруга розрядного імпульсу.....до 1 кВ;
- сила струму.....до 1 кА;
- опір реакційної камери.....> 0,1 Ом;
- частота імпульсу.....до 2 кГц;
- тривалість імпульсу.....20 – 100 мкс;
- енергія розрядного імпульсу.....≤ 200 Дж;
- потужність іскроерозійного навантаження.....до 10 кВт.

Використовуючи метод об'ємного електроіскрового диспергування були отримані препарати з твердою фазою в нанорозмірному стані на основі срібла, міді, цинку, магнію, заліза, кобальту, марганцю, молібдену, алюмінію шляхом зміни напруги розрядного імпульсу і сили струму. Режимми отримання препаратів з твердою фазою в нанорозмірному стані наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Електрофізичні параметри процесу отримання металевих наночастинок

| Параметр | Препарат на основі: | | | | | | | | |
|----------|---------------------|---------|---------|--------|----------|----------|-----------|----------|---------|
| | Міді | Срібла | Заліза | Цинку | Марганцю | Алюмінію | Молибдену | Кобальту | Магнію |
| I, A | 160-140 | 180-140 | 120-140 | 60-80 | 50-70 | 60-80 | 50-70 | 60-80 | 50-70 |
| U, B | 240-200 | 200-180 | 160-180 | 80-120 | 120-160 | 80-100 | 120-140 | 80-120 | 120-150 |

В отриманих препаратах визначали концентрацію твердої фази, реакцію середовища, питому електропровідність розмір частинок твердої фази і їх електрокінетичний потенціал. Результати проведених вимірювань представлені у таблиці 3.

Аналіз дослідних даних свідчить, що препарати отримані методом ОЕД мають лужну реакцію середовища. Це говорить про наявність гідроксидів у структурі міцел частинок твердої фази препаратів. Отримані препарати в середньому мають розмір частинок твердої фази у діапазоні 32,0–415,0 нм, що характеризує отримані препарати, як системи які містять у своєму складі частинки з розміром більшим ніж 100 нм тобто субнаносистеми. Електрокінетичний потенціал частинок препаратів знаходиться в межах від ± 30 до ± 60 мВ, що є ознакою стабільності даних систем [16]. Частинки твердої фази препаратів мають значну питому поверхню, що знаходиться у межах 2,7–55,0 м²/г.

Таблиця 3

Характеристики препаратів металів з твердою фазою в нанорозмірному стані отриманих методом ОЕД

| Препарат на основі: | Параметр | | | | | |
|--------------------------|---|------------------|------------------------|---|---|---------------------------------------|
| | Концентрація твердої фази, мг/дм ³ | pH ₂₀ | Розмір частинок, d, нм | Питома електропровідність, мСм·см ⁻¹ | Електрокінетичний потенціал, ζ , мВ | Питома поверхня, S, м ² /г |
| Міді (Cu ⁺) | 100 | 6,8 | 63,4–177,4 | 0,0552 | +47,6 | 10,1–28,3 |
| Міді (Cu ²⁺) | 100 | 9,0 | 42,0–127,0 | 0,101 | +33,0 | 14,0–42,4 |
| Срібла | 150 | 9,3 | 94,0–316,0 | 0,157 | -38,9 | 2,7–9,0 |
| Заліза | 100 | 8,5 | 32,0–89,0 | 0,0355 | +30,2 | 19,8–55,0 |
| Цинку | 80 | 8,3 | 70,0–415,0 | 0,137 | -38,1 | 4,7–28,1 |
| Марганцю | 120 | 7,7 | 39,0–134,0 | 0,120 | -58,4 | 13,7–47,2 |
| Алюмінію | 100 | 8,2 | 317,0–320,0 | 0,024 | +41,5 | 7,7–7,8 |
| Молибдену | 100 | 6,5 | 48,0–209,0 | 0,111 | -30,8 | 4,4–26,7 |
| Кобальту | 100 | 7,6 | 86,4–219,1 | 0,103 | +45,3 | 7,6–19,4 |
| Магнію | 100 | 10,1 | 55,3–168,2 | 0,241 | +39,7 | 15,2–46,5 |

Висновки

1. ПвНС, які отримують фізичним і хімічним методами мають інакші фізико-хімічні властивості порівняно з їхніми мікро-іонними формами.

2. Вибір способу одержання ПвНС на основі металів залежить від ряду факторів, до числа яких відносяться продуктивність, енергоємність процесу, а також фізико-хімічні властивості отримуваних частинок, розмір частинок, однорідність, концентрація і мета їх використання.

3. Серед способів одержання ПвНС металів найбільш ефективними є спосіб об'ємного електроіскрового диспергування в силу своєї низької вартості і технологічної простоти реалізації при забезпеченні високого вмісту нанофракції в кінцевому продукті.

4. Відпрацьовано режими отримання препаратів на основі металів з твердою фазою у нанорозмірному стані методом ОЕД отримано стабільні препарати частинки твердої фази яких мають значну питому поверхню.

5. Практична реалізація використання досягнень нанотехнологій в процесах харчових виробництв вимагає ретельного підбору наноматеріалів з відповідними фізико-хімічними характеристиками, що будуть ефективними з технологічної і економічної точок зору. Також ці матеріали потребують усебічного вивчення для мінімізації ризиків і негативних наслідків їх використання.

Література

1. Characteristics of Particles – Particle Size Categories // United States Environmental Protection Agency. – Режим доступу: <http://web.archive.org/web/20101203205130/http://www.epa.gov/apti/bces/module3/category/category.htm>
2. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М. : Химия, 2000. – 672 с.
3. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
4. Коллоидно-химические основы нанонауки: [Кол. авторов под редакцией акад. Шпака А.П. и проф. Ульберг З.Р.]. – К. : Академперіодика, 2005. – 462 с.
5. Рамбиди Н.Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н.Г. Рамбиди, А.В. Берёзкин. – М. : Физматлит, 2008. – 456 с.
6. Чекман І.С. Нанофармакологія: стан та перспективи наукових досліджень / І.С. Чекман, О.В. Ніцак // Вісн. фармакол. та фармацевції. – 2007. – №11. – С. 7–10.
7. Лобаева Т.А. Изучение биологической активности природных адаптогенов - фитомасел и микроэлементов в виде наночастиц / Т.А. Лобаева, О.А. Богословская, Л.А. Володина // Материалы X Международного симпозиума, посвященного проблеме адаптации, 2000, Москва: тез. док. – Москва, изд-во «РУДН», 2000. – С. 60–63.
8. Soni I. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria / I. Soni, B. Salopek-Bondi // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – №27. P. 70–82.
9. Nanotechnologies and perspectives of their application in medicine and biotechnology / V.M. Lakhtin, S.S. Afanasiev, M.V. Lakhtin [et al.] // Vestn Ross Akad Med Nauk 2008; – V. (4). – P. 50–55.
10. Суздаев І.П. Нанотехнологія: Фізико-хімія нанокластерів, наноструктур і наноматеріалів. / І.П.Суздаев – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ» 2009. – 592с.
11. Балабанов В.И. Нанотехнологии. Наука будущего / В.И. Балабанов. – М. : «Эксмо», 2009. – 256 с.
12. Применение объемного электроискрового диспергирования для получения седиментационно устойчивых гидрозолей биологически активных металлов / А.А. Щерба, С.М. Захарченко, К.Г. Лопатько, Е.Г. Афтандиянц // Пр. Ін-ту електродинаміки НАН України : Зб. наук. пр. – К. : ІЕД НАНУ.– 2009.– № 22.– С. 74–79.
13. Электроэрозионная технология соединений и порошков металлов / [Асанов У.А., Цой А.Д., Щерба А.А., Казекин В.И.]. – Фрунзе : Илим, 1990. – 256 с.
14. Патент 38458 Україна, МПК⁶ B22F 9/08. Спосіб отримання ультрадисперсного порошку / Лопатько К. Г., Афтандиянц Є. Г., Щерба А. А., Захарченко С.М., Яцюк С.А. ; заявник і патентовласник Національний аграрний університет. – № 200810315 ; заявл. 12.08.2008 ; опубл. 12.01.2009, Бюл. №1.
15. Патент 38461U Україна, МПК⁶ B22F 9/08. Пристрій для отримання колоїдних розчинів ультрадисперсних порошоків металів / Лопатько К.Г., Афтандиянц Є.Г., Щерба А.А., Захарченко С.М., Яцюк С.А. ; заявник і патентовласник Національний аграрний університет. – № 200810312 ; заявл. 2.08.2008 ; опубл. 12.01.2009, Бюл. №1.
16. Zeta potential of colloids in water and waste water: ASTM Standard D 4187-82. – American Society for Testing and Materials, 1985.
17. Розрядно-імпульсні системи виробництва наноколоїдних розчинів біологічно активних металів методом об'ємного електроіскрового диспергування / К.Г. Лопатько, Е.Г. Афтандиянц, О.А. Щерба [та ін.] // Науковий вісник НУБіП України. – 2010.– Вип. 148.– С. 152–162.