

ОСОБЕННОСТИ АГРЕГАЦИИ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 В НЕЙТРАЛЬНЫХ АМИНОКИСЛОТАХ

Милехин Павел Павлович

магистрант Томского политехнического университета, РФ, г. Томск

Папина Юлия Владимировна

магистрант Национального центрального университета, Тайвань, г. Таюань

Годымчук Анна Юрьевна

канд. техн. наук, ведущий эксперт НИТУ «МИСиС», РФ, г. Москва

Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00438.

Введение

С развитием нанотехнологий, с одной стороны, наночастицы диоксида титана (TiO_2) могут сыграть большую роль в развитии раковой терапии [4], антибактериальной обработки поверхностных вод [5] и борьбы с бактериальными заболеваниями [3]. С другой стороны, благодаря малому размеру и высокой фотокаталитической активности наночастиц TiO_2 характеризуются повышенной *in vivo* [1] и *in vitro* [6] токсичностью. Поэтому для биомедицинского применения наночастиц TiO_2 необходимо изучать их взаимодействие с клеточными компонентами, включая протеины и аминокислоты [2]. Не смотря на высокую актуальность, до сих пор не достаточно данных о взаимодействии наночастиц TiO_2 при с аминокислотами в разных кислотно-основных условиях. Поэтому целью настоящей работы являлось оценить влияние pH и размера наночастиц TiO_2 на дисперсионные и электрокинетические свойства наночастиц в растворах низкомолекулярных алифатических аминокислот.

Материалы и методики

В работе исследовали наночастицы TiO_2 со средним размером 30 нм (TiO_2 -30, PlasmaChem GmbH, Germany) и 140 нм (TiO_2 -140, Plasmatherm, Russia). Размер частиц был рассчитан из значений удельной площади поверхности (метод БЭТ, Сорби-М, 10,05 и 46,02 м²/г, соответственно, для TiO_2 -30 и TiO_2 -140). Согласно данным рентгенофазового анализа (XRD-7000, Shimadzu) порошки представляли собой смесь рутила и анатаза.

В качестве аминокислот использовали глицин (Gly, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) и цистеин (Cys, $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-SH}$). Обе аминокислоты являются нейтральными аминокислотами, при растворении не образующими заряженные частицы (неионогенными поверхностно-активными веществами).

Наночастицы выдерживали в водных суспензиях аминокислот с молярным содержанием «наночастицы : аминокислота = 1:1» при pH=3...9 (титрование 0,1 М NaOH и HNO_3) в течение

24 ч с периодической УЗ обработкой.

Дисперсионные (средний размер агрегатов, d_{cp}) и электрокинетические (ζ -потенциал) свойства наночастиц исследовали с помощью метода динамического рассеяния света с помощью анализатора Zetasizer Nano (Malvern, США, He-Ne-лазер, мощность 4 мВт, длина волны 633 нм) при 25°C. Степень агрегации (α) оценивали, как число частиц со средним размером в агрегате со средним размером, определенным из распределения частиц по размерам.

Результаты и их обсуждение

Согласно полученным данным кислотность среды оказывает неоднозначное влияние на агрегацию исследуемых частиц, которое больше зависит от природы аминокислоты и от размера частиц.

В целом, очевидно, что в глицине pH не оказывает большого влияния на свойства крупных частиц (рис.1): при pH 3...5...7...11 степень агрегации TiO_2 -140 колеблется незначительно и составляет, соответственно, 3,7...2,7...2,9...3,7. В то время, как для TiO_2 -30 – агрегация усиливается в области pH=5: так, в ряду pH 3...5...7...9...11 α составляет, соответственно 4,5...19,3...17,3...7,7...14,8.

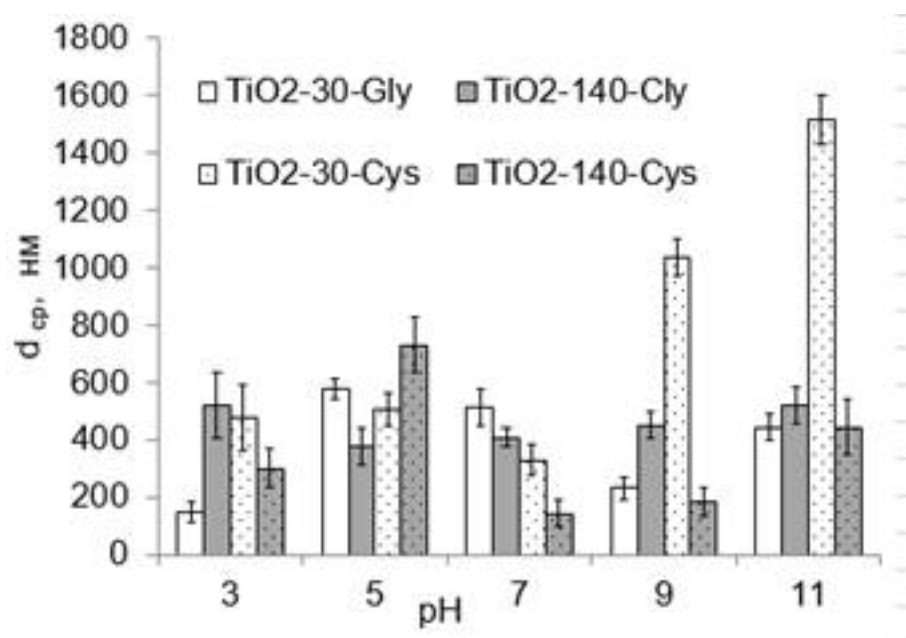


Рисунок 1. Влияние pH на средний размер агрегатов (d_{cp} , нм) в суспензии

Следует отметить, что независимо от аминокислоты для обоих порошков при $pH \leq 7$ наблюдается наиболее интенсивная агрегация при $pH=5$. Такое поведение может быть связано с низкой электрокинетической стабильностью приготовленных суспензий. Согласно данным динамического рассеяния света при $pH=3$ все исследуемые частицы заряжены положительно (ζ -потенциал составляет 26...40 мВ), а при $pH=5$ – отрицательно (-17...-22 мВ, рис.2). Из этого следует, что точка нулевого заряда для частиц TiO_2 находится вблизи $pH=5$, что объясняет образование крупных агрегатов в исследуемых суспензиях.

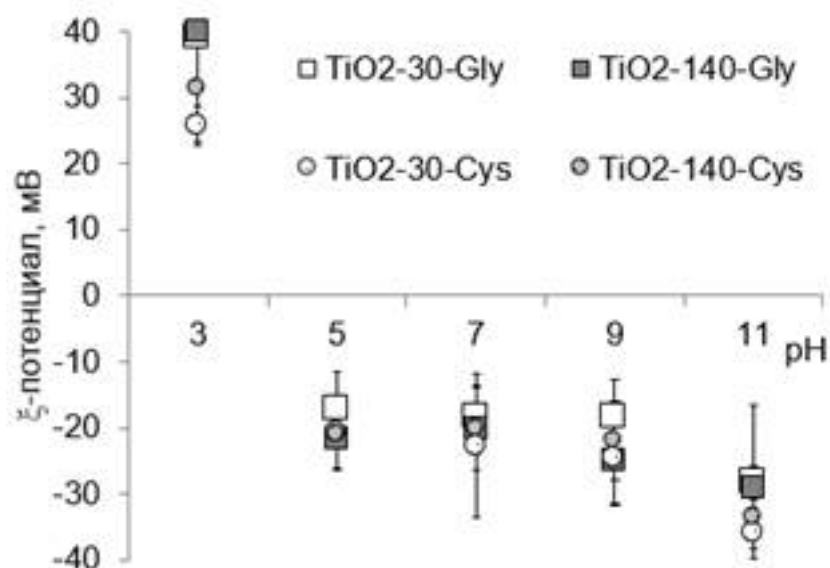


Рисунок 2. Влияние pH на ζ -потенциал частиц (мВ) в суспензии

Важно отметить, что независимо от выбранных условий и размера частиц характер изменения заряда поверхности не меняется. Несмотря на то, что при увеличении pH от 3 до 5 происходит резкое изменение знака заряда, в области pH=5...9 заряд практически не меняется, а при достижении сильно основной среды заряд немного уменьшается. Например, ζ -потенциал при pH 5...7...9...11 составляет -17...-18...-18...-28 мВ для TiO₂-30 в глицине (рис.2). Аналогичные тенденции наблюдаются для всех других экспериментов.

Сравнение степени дисперсности частиц разного размера показало, что практически при всех условиях эксперимента частицы с размером 30 нм подвергаются более интенсивной агрегации. Даже когда размер агрегатов крупного порошка больше, степень дисперсности меньше. Например, при pH=3 в Gly d_{cp} составляет 147 и 521 нм, соответственно для TiO₂-30 и TiO₂-140 (рис.1), а степень дисперсности – 4,9 и 3,7, это разница в свойствах усиливается в цистеине при более высоких pH: например, при pH=7 d_{cp} составляет 330 и 144 нм (рис.1), а α – 1,1 и 1,0, соответственно для TiO₂-30 и TiO₂-140.

При всех выбранных условиях за исключением pH=5 показано, что с уменьшением размера частиц агрегация TiO₂ в цистеине – усиливается, а в глицине – ослабляется. Например, при pH=9 величина d_{cp} , соответственно для TiO₂-140 и TiO₂-30, в цистеине составляет 184 и 1038 нм в цистеине (рис.1) – 452 и 232 нм – в глицине (рис.2). На примере цистеина видно, что разница в степени агрегации частиц разного размера усиливается при добавлении OH⁻ ионов: так, при pH 3...7...9 степень агрегации крупных частиц уменьшается в 8...11...27 раз, а в Gly – степень агрегации увеличивается в 1...2...4 раз, соответственно, при pH=3...7...11.

Сравнение электрокинетических свойств показало, что в сильно кислой и сильно основной средах крупные частицы имеют более положительный заряд в глицине по сравнению с цистеином: например, ζ -потенциал TiO₂-30 при pH=3 в Gly и Cys равен, соответственно, +39 и +26 мВ (рис.2)

Закключение

Таким образом, в работе на примере наночастиц TiO₂ со средним размером 30 и 140 нм (метод БЭТ) показано образование неустойчивых суспензий в области pH=5 в растворах нейтральных аминокислот. При в интервале pH=3...5 происходит резкое изменение знака заряда с «+» на «-», а при pH=5...9 заряд практически не меняется. Продемонстрировано, что с уменьшением размера частиц агрегация TiO₂ в цистеине – усиливается, а в глицине – ослабляется. Также показано, что в цистеине для TiO₂-30 при pH=7...9 образуются крупные агрегаты, в которых

находится 34...51 наночастиц.

Список литературы:

1. Chézeau L., Sébillaud S., Safar R., Seidel C., Dembélé D., Lorcín M., Langlais C., Grossmann S., Nunge H., Michaux S., Dubois-Pot-Schneider H., Rihn B., Joubert O., Binet S., Cosnier F., Gaté L. Short- and long-term gene expression profiles induced by inhaled TiO₂ nanostructured aerosol in rat lung. *Toxicology and Applied Pharmacology* 1 2018. – 356.
2. Costa D., Savio L., Pradier C-M. Adsorption of amino acids and peptides on metal and oxide surfaces in water environment: a synthetic and prospective review // *Journal of Physical Chemistry. Part B*. – 2016. – 120.
3. Das P., Karankar V.S. New avenues of controlling microbial infections through anti-microbial and anti-biofilm potentials of green mono-and multi-metallic nanoparticles: a review // *Journal of Microbiological Methods*. – 2019. – 167.
4. Jukapli N.M., Bagheri S. Recent developments on titania nanoparticle as photocatalytic cancer cells treatment // *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*. – 2016. – 163.
5. Li Q., Mahendra S., Lyon D.Y., Brunet L., Liga M.V., Li D., Alvarez P.J. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications // *Journal of Water Research*. –2008. – 42.
6. Montalvo-Quiros S., Jose L. Luque-Garcia. Combination of bioanalytical approaches and quantitative proteomics for the elucidation of the toxicity mechanisms associated to TiO₂ nanoparticles exposure in human keratinocytes // *Food and Chemical Toxicology*. – 2019. – 127