

УДК 666.213

DOI: 10.15587/2313-8416.2017.109083

НАНОДИСПЕРСНИЙ TiO₂, ДОПОВАНИЙ СУЛЬФУРОМ ЯК ДОБАВКА ДО УПАКУВАНЬ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

© М. М. Воробець, І. М. Кобаса, О. І. Панімарчук

*Наведено результати дослідження композиційних матеріалів на основі Титан(IV) оксиду, допованого Сульфуром, які володіють антибактеріальною активністю. Досліджено вплив концентрації Сульфур у умов попередньої температурної обробки на антибактеріальну дію цих матеріалів по відношенню до бактерії *Bacillus subtilis*. Показано, що нанодисперсний TiO₂, допований Сульфуром та пакувальні матеріали на його основі володіють антибактеріальною активністю по відношенню до зазначених вище бактерій*

Ключові слова: *упакування, нанодисперсний Титан(IV) оксид, допант, Сульфур, антибактеріальна активність, *Bacillus subtilis**

1. Вступ

Забезпечення антибактеріального захисту об'єктів життєдіяльності людини у зв'язку з екологічною ситуацією, що склалася у світі – актуальна проблема, яку потрібно негайно вирішувати. Незважаючи на швидкий прогрес у створенні лікарських препаратів і розвитку фармацевтичних технологій, інфекційні захворювання, викликані бактеріями, залишаються однією з найбільших проблем охорони здоров'я в усьому світі, вражаючи мільйони людей щорічно [1]. Велике число інфекційних захворювань можна попередити. Тому науковцями проводиться пошук сучасних технологічних рішень, здатних розв'язати проблему антибактеріального захисту.

Відомо цілий ряд хімічних сполук, які володіють бактерицидними властивостями, а саме: озон, калій перманганат, гідроген пероксид, принцип дії яких ґрунтується на окисненні структурних протеїнів і ферментів, а також іонів металів, які проявляють „олігодинамічні” властивості. У порядку послаблення дії на мікроби їх можна розташувати в ряд: Ag⁺>Hg²⁺>Cd²⁺>Cu²⁺>Au³⁺>Ni²⁺>Zn²⁺ [2].

Значне зацікавлення викликають розробки, засновані на використанні нанотехнологій, оскільки фізико-хімічні та біологічні властивості наночастинок суттєво відрізняються від їх макроаналогів [3].

В останній час, з метою одержання композиційних матеріалів, які володіють антибактеріальними властивостями, запропоновано використання наночастинок TiO₂. Композиційні матеріали на їх основі можуть мати практичне застосування під час створення антибактеріальної кераміки, лакофарбових покриттів і упакування, які володіють антибактеріальними властивостями.

2. Літературний огляд

Аналіз літературних даних [4] засвідчує про суттєве зацікавлення у створенні композиційних матеріалів, які володіють бактерицидними властивостями, зокрема нових, екологічно безпечних, недорогих пакувальних матеріалів, здатних забезпечити ефективний захист продуктів харчування від негативного впливу патогенних мікроорганізмів під час їх виробництва та зберігання. Перспективними для одержання антибактеріального упакування є компози-

ційні матеріали на основі нанодисперсного TiO₂. Титан(IV) оксид використовують у харчовій промисловості – під час виробництва сипучих, порошкоподібних продуктів, сухого молока, сніданків швидкого приготування тощо [5].

Відомо [6], що фотокаталітична активність (ФА) й антибактеріальна дія (АД) TiO₂ суттєво відрізняється залежно від методів його одержання, умов попередньої температурної обробки, природи та концентрації домішок, ступеня розвиненості поверхні, кристалічних утворень, наявності дефектів структури, їх природи та кількості. Змінюючи вище зазначені умови можна управляти ФА й АД – отримати як високоефективні фотокаталізатори і бактерицидні компоненти, так і матеріали з низькими значеннями цих характеристик.

З трьох основних структурних модифікацій TiO₂ (рутил, анатаз і брукіт) найбільшою фотокаталітичною і антибактеріальною активністю володіє анатаз та суміш анатаз+рутил [4]. Відмінність ФА й АД різних кристалічних модифікацій TiO₂, очевидно, пов'язана з різною формою кристалічних решіток, дефектністю їх структури, присутністю сторонніх домішок тощо.

Для підвищення ФА й АД TiO₂ застосовують модифікування фотокаталітичних систем: додавання до них переносників електронів і дірок, нанесення на напівпровідник металів або їх оксидів, використання як фотокаталізаторів наночастинок з квантово-розмірними ефектами, наноструктурних напівпровідникових матеріалів, створення систем з двох напівпровідників [7]. Завдяки цьому змінюється спектр фізико-хімічних властивостей і, відповідно, розширюється можливість застосування таких нових матеріалів.

Особливої уваги як бактерицидні компоненти заслуговують функціональні матеріали, що містять Титан(IV) оксид, допований Сульфуром [8]. Це пов'язано з доступністю сульфурвмісної сировини та високою результуючою фотокаталітичною й антибактеріальною активністю кінцевого матеріалу.

У даній роботі для створення бактерицидного компоненту на основі TiO₂, допованого Сульфуром (S-TiO₂), мабуть вперше використано синтезований нами нанодисперсний Титан(IV) оксид, який володіє

високою фотокаталітичною активністю [9]. Висока активність TiO_2 як фотокаталізатора редокс-перетворень великої кількості субстратів стимулювала дослідження на розробку цілеспрямованого синтезу S- TiO_2 , що володіє певним кількісним складом, необхідними фотокаталітичними й антибактеріальними характеристиками.

3. Мета та задачі дослідження

Мета – дослідження можливості використання нанодисперсного Титан(IV) оксиду, допованого Сульфуром, як добавки до упакувань харчової продукції та створення на його основі пакувальних композиційних матеріалів, які володіють антибактеріальними властивостями.

Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

1. Одержати зразки Титан(IV) оксиду, допованого Сульфуром різного кількісного складу.
2. Визначити антибактеріальну активність створених матеріалів по відношенню до бактерії *Bacillus subtilis*.
3. Створити полімерні пакувальні матеріали, що містять S- TiO_2 та визначити їх бактерицидну дію.
4. З'ясувати можливість використання нанодисперсного TiO_2 , допованого Сульфуром, як антибактеріальної добавки до упакувань харчової продукції.

4. Матеріали та методи

Для синтезу S- TiO_2 використано нанодисперсний Титан(IV) оксид, одержаний гідролізом парів TiCl_4 в повітряно-водневому полум'ї за температури 700–1100 °C [9] з площею питомої поверхні 50 м²/г. Як допант – тіосечовина кваліфікації „ос. ч.”. Доповані зразки S- TiO_2 отримували методом, який полягав в обробці TiO_2 водним розчином тіосечовини, з наступним їх висушуванням та прожарюванням. Термічну обробку проводили за температури 100, 300, 500 і 700 °C протягом 2 год. Отримані матеріали подрібнювали в агатовій ступці. Одержано й дослідже-

но серію зразків S- TiO_2 із вмістом Сульфуру від 0,001 до 10 мас. %.

Дослідження антибактеріальної активності TiO_2 проводили дифузійним методом (метод дисків) відповідно до Стандарту ISO 27447:2009(E), згідно з методикою описаною в [4]. Використовували TiO_2 недопований і допований Сульфуром у вигляді суспензій (10 % водний розчин) та чисту культуру *Bacillus subtilis* (грам-позитивна ґрунтова бактерія). Антибактеріальну активність оцінювали за площею зон затримки росту мікроорганізмів.

5. Результати дослідження та їх обговорення

Аналіз отриманих результатів з визначення антибактеріальної активності зразків S- TiO_2 (табл. 1) засвідчує, що для проб, засіяних *Bacillus subtilis*, зона інгібування відрізняється залежно від вмісту Сульфуру і температури обробки. Установлено, що для не прожарених зразків S- TiO_2 ефект антибактеріальної дії проходить через максимум, а потім зменшується. Найбільшою антибактеріальною активністю володіють зразки, які містять 0,01 мас. % допанта. Зі збільшенням вмісту Сульфуру площі зон затримки росту мікроорганізмів зменшуються і досягають мінімального значення для зразків TiO_2 з концентрацією Сульфуру, що дорівнює 10 мас. %. Отримані дані добре узгоджуються з результатами дослідження авторів [10], які відзначають зростання антибактеріальної активності S- TiO_2 порівняно із чистим Титан(IV) оксидом за невеликих кількостей Сульфуру.

Установлено (табл. 1), що в діапазоні концентрацій Сульфуру, що дорівнює 0,01÷1 мас. %, найбільші площі затримки росту бактерій спостерігаються для зразків 2 і 3, які прожарені за температури 300 і 500 °C.

На рис. 1 подано графічні залежності площі затримки росту бактерій *Bacillus subtilis* від температури прожарювання зразків TiO_2 , допованого Сульфуром.

Таблиця 1

Площа зон затримки росту мікроорганізмів*

№ зразка	Вміст Сульфуру, мас. %	Температура, °C				
		без температурної обробки	100	300	500	700
1	0,001	13,6	30,5	26,0	34,5	37,6
2	0,01	21,8	21,0	28,2	26,0	24,0
3	0,1	18,6	22,5	26,7	29,5	21,0
4	1	14,1	19,7	24,6	24,6	20,7
5	5	17,0	9,4	28,2	28,2	18,4
6	10	13,2	14,1	14,1	17,6	16,6

Примітка: * – площа зон затримки росту мікроорганізмів (S) визначена у відсотках від загальної площі засіяної культуурою ($S_0=70,85 \text{ см}^2$)

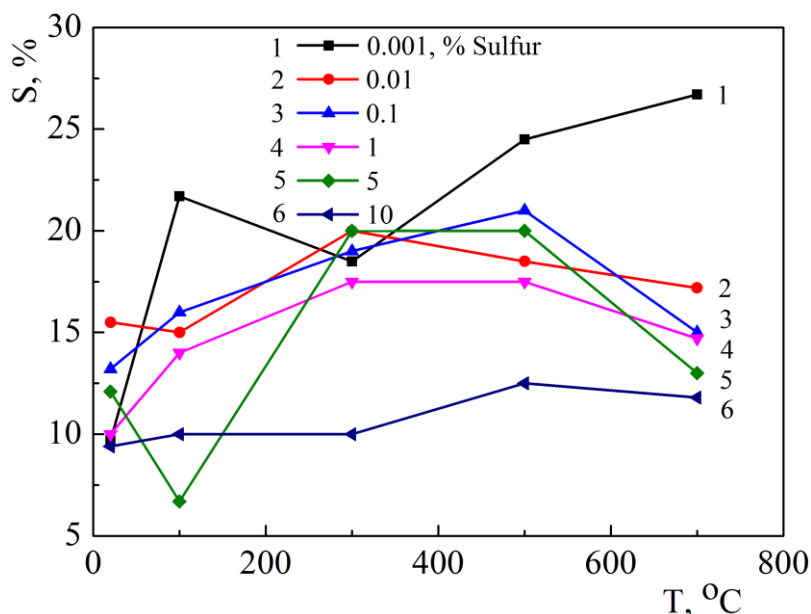


Рис. 1. Залежність площі затримки росту бактерій *Bacillus subtilis* від температури прожарювання зразків Титан(IV) оксиду, допованого Сульфуром

Аналіз отриманих результатів показує, що значення площі затримки росту бактерій для зразків 2 і 5 проходить через мінімум, а для зразка 1 – через максимум, тоді як для зразків 3, 4, 6 – така залежність має монотонний характер. Для інтервалу температури 300÷500 °C площа можливого антибактеріального впливу для всіх досліджуваних зразків, окрім 1-го, – практично не змінюється. Для зразка 6 (10 мас. % Сульфур) спостерігається найменша залежність площі затримки росту бактерій *Bacillus subtilis* від температури прожарювання. Подальше збільшення температури до 700 °C у всіх випадках, окрім зразка 1, призводить до зменшення площі затримки росту бактерій. Такі закономірності узгоджуються з даними авторів [8], якими встановлено, що з підвищенням температури прожарювання і вмісту Сульфуром спостерігається тенденція до агломерування частинок і зростання їх розмірів, тобто до зменшення площі питомої поверхні, і відповідно зниження активності S-TiO₂. Підтвердженням цього є результати електронної мікроскопії, які показують, що у зразках S-TiO₂, прожарених за 500 °C зосереджено окремі дрібні і рідкоагломеровані частинки. Підвищення температури прожарювання до 600 °C призводить до різкого зменшення кількості окремих дрібних частинок, а розміри агломерованих – збільшуються. У зразках, прожарених за температури 700 °C спостерігаються суцільні агломерати [8]. Природно, що у всіх випадках, незалежно від рівня доповання TiO₂ Сульфуром, зі збільшенням температури антибактеріальна активність досліджуваних зразків зменшується. Особливої уваги заслуговує залежність 1 (рис. 1), яка за температури 700 °C має тенденцію до зростання і, можливо, виходу на насичення. Таку особливість, імовірно, можна трактувати слабкою взаємодією допованих частинок між собою, що потребує додаткових досліджень зразків з малими концентраціями добавки-допанта та їх прожарювання за температури більше 700 °C.

Отже, аналіз отриманих результатів з визначення антибактеріальної активності синтезованих

зразків S-TiO₂, по відношенню до бактерій *Bacillus subtilis* показав, що вони проявляють бактерицидні властивості.

Для подальшого практичного використання одержаних композиційних матеріалів, які володіють антибактеріальною активністю, важливо дослідити можливість створення на їх основі бактерицидних пакувальних матеріалів. З цією метою виготовлено зразки упакування на полімерній основі, що містять 10 мас. % S-TiO₂ із концентрацією Сульфуром 1 мас. %. Проведений, згідно з вимогами ISO 27447:2009(E), тест показав високу антибактеріальну активність упакування до бактерій *Bacillus subtilis*. Установлено, що після 8 год. контакту цих бактерій з поверхнею упакування 97,2 % бактерій гинуть. Упакування, які не містять S-TiO₂ не проявляють антибактеріальну активність по відношенню до досліджуваних бактерій.

З огляду на сказане вище, можна сподіватися, що внесення Титан(IV) оксиду, допованого Сульфуром у пакувальні матеріали дозволить створити нетоксичні, бактерицидні пакувальні матеріали для зберігання харчової продукції.

6. Висновки

1. Нанодисперсний Титан(IV) оксид, допований Сульфуром, володіє антибактеріальними властивостями щодо бактерії *Bacillus subtilis* порівняно з недопованим TiO₂. Найбільшу площу зони затримки росту культури проявляють зразки з 0,01÷1 мас. % Сульфуром та прожарені за температури 300÷500 °C.

2. Установлено, що внесення S-TiO₂ у пакувальні матеріали на полімерній основі надає їм високу бактерицидну дію до бактерій *Bacillus subtilis*.

3. З огляду на відсутний ефект антибактеріальної дії полімерних композиційних матеріалів, які містять нанодисперсний TiO₂, допований Сульфуром, його можна рекомендувати як бактерицидну добавку до упакування харчової продукції.

Література

1. Jones, K. E. Global trends in emerging infectious diseases [Text] / K. E. Jones, N. G. Patel, M. A. Levy, A. Storeygard, D. Balk, J. L. Gittleman, P. Daszak // Nature. – 2008. – Vol. 451, Issue 7181. – P. 990–993. doi: 10.1038/nature06536
2. Vob, E. Evaluation of bacterial growth on various materials [Text]: the 20th International Enameller Congress / E. Vob, C. Storch. – Istanbul, 2005. – P. 194–210.
3. Pelgrift, R. Y. Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance [Text] / R. Y. Pelgrift, A. J. Friedman // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2013. – Vol. 65, Issue 13-14. – P. 1803–1815. doi: 10.1016/j.addr.2013.07.011
4. Kobasa, I. Nanosized titanium dioxide as an antibacterial admixture for the food packaging materials [Text] / I. Kobasa, M. Vorobets, L. Arsenieva // Journal Food and Environment Safety. – 2016. – Vol. 15, Issue 4. – P. 306–311.
5. Ресурсо- та енергоощадні технології виробництва і пакування харчової продукції – основні засади її конкурентоздатності [Текст]: мат. III Міжнар. спец. наук.-пр. конф. – К.: НУХТ, 2014. – 161 с.
6. Mazurkevich, Ya. S. TiO₂-Bi₂O₃ materials [Text] / Ya. S. Mazurkevich, I. M. Kobasa // Inorganic Materials. – 2002. – Vol. 38, Issue 5. – P. 522–526. doi: 10.1023/a:1015487425528
7. Крюков, А. І. Нано-фотокаталіз [Текст] / А. І. Крюков, О. Л. Стрюк, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко. – К.: Академперіодика, 2013. – 618 с.
8. Бесага, Х. С. Особливості технології порошоків S-TiO₂ для фотокаталізу [Текст] / Х. С. Бесага, І. В. Луцюк, Я. І. Вахула // Вісник національного університету “Львівська політехніка”. – 2015. – № 812. – С. 106–110.
9. Pat. No. 2008/0146441 US. Highly photosensitive titanium dioxide and process for forming the same [Text]. – Kobasa I. M., Strus W., Kovbasa M. A.
10. Вахула, Я. І. Закономірності формування поверхні наночастинок Титан(IV) оксиду, допованих сіркою [Текст] / Я. І. Вахула, Х. С. Бесага, М. В. Добротворська // Вісник національного університету “Львівська політехніка”. – 2011. – № 700. – С. 329–333.

Дата надходження рукопису 14.06.2017

Воробець Марія Михайлівна, кандидат хімічних наук, доцент, кафедра хімічного аналізу, експертизи та безпеки харчової продукції, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, Україна, 58012
E-mail: m.vorobets@chnu.edu.ua

Кобаса Ігор Михайлович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри, кафедра хімічного аналізу, експертизи та безпеки харчової продукції, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, Україна, 58012
E-mail: I.Kobasa@chnu.edu.ua

Панімарчук Оксана Іванівна, кандидат хімічних наук, асистент, кафедра медичної та фармацевтичної хімії, Буковинський державний медичний університет, пл. Театральна, 2, м. Чернівці, Україна, 58002
E-mail: imk-11@hotmail.com

УДК 519.681

DOI: 10.15587/2313-8416.2017.109175

СИНТЕЗ НОМОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЕТА СУБОПТИМАЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КОНСТРУКЦИОННОГО ЧУГУНА НА ОСНОВЕ ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОТКЛИКА ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ

© Д. А. Дёмин

На основе математической модели, описывающей влияние углерода (C) и углеродного эквивалента (Сэкв) на предел прочности на растяжение (σв) конструкционного чугуна, выполнено параметрическое описание поверхности отклика $\sigma_v = \sigma_v(C, C_{ЭКВ})$. Показано, что для рассмотренной модели в виде уравнения регрессии применение ридж-анализа позволяет найти множество субоптимальных значений входных переменных (C, СЭКВ), обеспечивающих получение заданных марок конструкционного чугуна. Графическое представление таких множеств формирует номограмму для расчета субоптимального химического состава конструкционного чугуна

Ключевые слова: конструкционный чугун, субоптимальный химический состав, уравнение регрессии, стационарная область, ридж-анализ, номограмма

1. Введение

В качестве конструкционного чугуна в современных условиях литейного производства зачастую используют высокопрочный чугун или чугун с вермикулярным графитом. Использование таких типов чугуна оправдывается с точки зрения получения

сплава с повышенными механическими свойствами. Это обеспечивает возможность снижения металлоемкости готовых отливок и, как следствие, их массогаритных характеристик, за счет уменьшения толщины стенок отливок. При этом прочностные свойства не ухудшаются. Перспектива использования таких