

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АДсорбЦИОННЫЕ  
СВОЙСТВА МАКРОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2019 г. Т. Д. Хохлова<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
119991, Москва, Россия

\* e-mail: khokhlova939@gmail.com

Поступила в редакцию 13.11.2018 г.

После доработки 13.11.2018 г.

Принята к публикации 12.12.2018 г.

Синтезирован макропористый оксид алюминия из раствора алюмината натрия осаждением серной кислотой. Установлено, что введение в реакционную смесь коагулирующего агента – хлористого натрия, препятствующего образованию макрогеля, позволяет получать высокопористые образцы оксида алюминия с удельной поверхностью  $\sim 100$  м<sup>2</sup>/г, большим объемом пор 1.6–1.7 см<sup>3</sup>/г и средним диаметром пор 50–75 нм. На примере изотерм и рН-зависимости адсорбции гемоглобина показано, что такие образцы обладают большой емкостью в отношении макромолекул белка; предельная адсорбция гемоглобина при рН 7 составляет  $\sim 500$  мг/г; наибольшая адсорбция наблюдается при рН 6–7, значительно падает при уменьшении рН до 4 или увеличении рН до 9 и становится близка к нулю при рН 11.

**Ключевые слова:** макропористый оксид алюминия, синтез, структура, адсорбция гемоглобина

DOI: 10.1134/S0044453719080144

Оксидные макропористые адсорбенты с большой удельной поверхностью и большим объемом пор используются для концентрирования биополимеров, их иммобилизации, хроматографии, очистки, удаления из растворов [1–4]. Синтез оксида алюминия золь–гель–методом позволяет получать адсорбенты с относительно небольшим средним диаметром пор  $D$  от 2 до 20 нм [5–7]. Такой диаметр пор малодоступен для адсорбции белков. Макропористый оксид алюминия с большим объемом пор  $V$  до 4 см<sup>3</sup>/г и удельной поверхностью  $S = 200–500$  м<sup>2</sup>/г может быть получен осаждением гидроксида алюминия из раствора алюмината натрия галогенгидридами [8]. Макропористый оксид алюминия, полученный с помощью гидротермальной обработки гамма-оксида алюминия, был использован для иммобилизации ферментов [9].

Ранее Р. Айлером [10] было показано, что введение электролита при синтезе диоксида кремния из силиката натрия позволило получать порошки кремнезема с большим объемом пор, значительно превышающим объем пор силикагеля. Осаждение кремнезема из силиката натрия серной кислотой в присутствии хлористого натрия позволило получить высокопористый адсорбент с объемом пор  $V$  около 2–4 см<sup>3</sup>/г [11]. Адсорбция белков (гемоглобина, гамма-глобулина) на таком

высокопористом кремнеземе ( $S = 580$  м<sup>2</sup>/г,  $V = 2.1$  см<sup>3</sup>/г,  $D = 14$  нм) была существенно больше, чем на промышленном силикагеле ( $S = 600$  м<sup>2</sup>/г,  $V = 0.8$  см<sup>3</sup>/г,  $D = 5.5$  нм) [12]. Магнитные композиты Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, содержащие высокопористый кремнезем, осажденный в присутствии хлористого натрия, обладали высокой емкостью в отношении цитохрома  $c$  и гемоглобина [13].

В данной работе проведен синтез макропористого оксида алюминия осаждением кислотой из раствора алюмината натрия (по аналогии с синтезом кремнезема из силиката натрия [11]). Рассмотрено влияние введения хлористого натрия в реакционную смесь на структурные характеристики оксида алюминия. Адсорбционные свойства оксида алюминия представлены на примере изотерм адсорбции и рН-зависимости адсорбции белка – гемоглобина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез оксида алюминия

Для синтеза оксида алюминия использовали хлористый алюминий AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, гидроксид натрия, серную кислоту и хлористый натрий. К водному раствору хлористого алюминия добавляли 5 или 12% хлористого натрия и раствор гидроксида натрия в количестве, эквивалентном алюминату

**Таблица 1.** Условия синтеза, структурные характеристики образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $S$ ,  $V$ ,  $D$  и  $A_m$  при pH 7.0

Образец	Условия синтеза	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$V$ , см <sup>3</sup> /г	$D$ , нм	$A_m$ , мг/г
1	без NaCl 23°C	124	0.42	13	35
2	5% NaCl 23°C	87	1.64	75	—
3	5% NaCl 60°C	115	1.71	59	380
4	12% NaCl 23°C	130	1.58	48	500

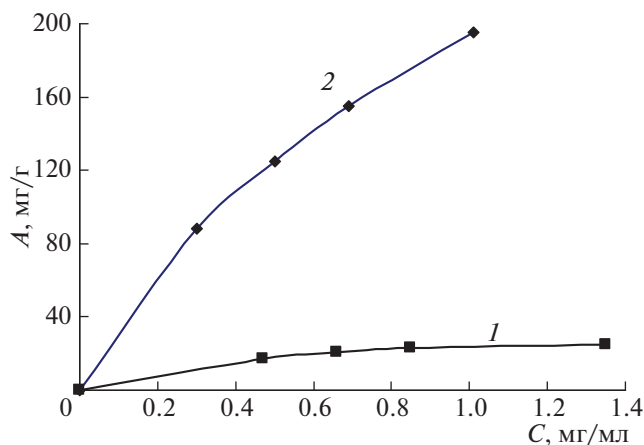
натрия. Осаждение гидроксида алюминия из приготовленного раствора алюмината натрия проводили при 23 или 60°C раствором серной кислоты до pH 7. Для сравнения тот же синтез проводили при 23°C без добавления хлористого натрия. Осажденный гидроксид алюминия оставляли на сутки для созревания, отмывали до отсутствия сульфат- и хлор-ионов. Для получения оксида алюминия образцы высушивали при 160°C в течение 6 ч.

#### Определение удельной поверхности и объема пор

Удельную поверхность синтезированных образцов определяли методом тепловой десорбции азота [14]. Объем пор образцов определяли по кинетике конденсации насыщенных паров воды в эксикаторе.

#### Адсорбция гемоглобина

Использовали бычий гемоглобин производства Sigma. Измеряли изотермы адсорбции гемоглобина из 0.01 М фосфатного буферного раствора с pH от 4 до 11, содержащего 0.15 М NaCl. Для этого навески по 10 мг образца выдерживали в



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции гемоглобина на образцах 1 и 3 оксида алюминия (кривые 1 и 2 соответственно). Адсорбция из 0.01 М фосфатного буферного раствора, содержащего 0.15 М NaCl, pH 7.0.

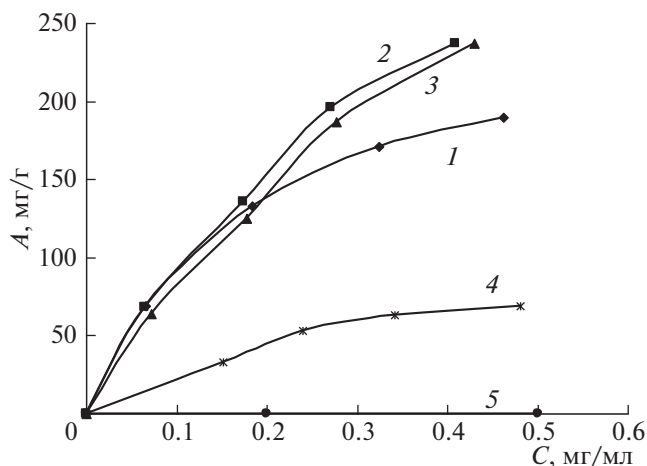
5 мл растворов гемоглобина при температуре 20°C в течение 2–4 суток при периодическом перемешивании до установления равновесия. Концентрацию белка в растворах определяли с помощью фотометра КФК-3 при длине волны 370 нм.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

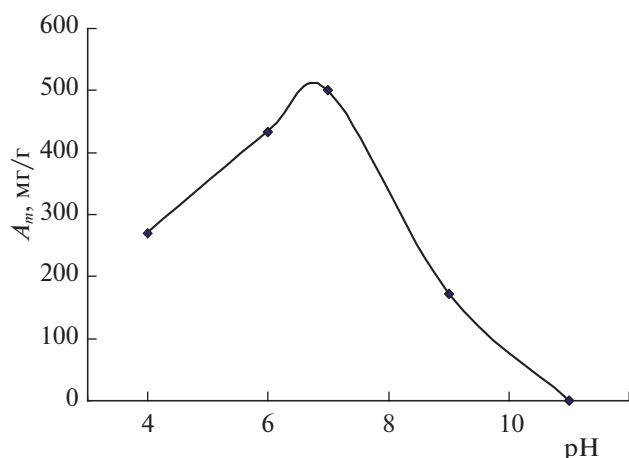
В табл. 1 представлены структурные характеристики образцов оксида алюминия, синтезированных при разных условиях: объемы пор  $V$ , см<sup>3</sup>/г, определенные по конденсации воды; удельные поверхности  $S$ , м<sup>2</sup>/г, определенные методом тепловой десорбции, и средние диаметры пор  $D$ , нм, рассчитанные по формуле  $D = 4V/S$ . У образца 1, синтезированного без введения хлористого натрия в реакционную смесь объем пор относительно небольшой — 0.42 см<sup>3</sup>/г. Если же осаждение происходит в присутствии хлористого натрия, то объем пор оксида алюминия увеличивается в ~4 раза. Удельные поверхности образцов различаются незначительно. Соответственно увеличивается и средний диаметр пор. На примере трех образцов, полученных с добавлением хлористого натрия, видно, что изменения содержания хлористого натрия от 5 до 12% и температуры реакционной смеси от 23 до 60°C лишь незначительно влияют на структурные характеристики оксида алюминия. Можно предположить, что введение электролита (хлористого натрия) приводит к тому, что коагуляция гидроксида алюминия происходит в виде частиц микрогеля без образования макрогеля. В процессе высушивания частицы микрогеля не подвергаются такому сильному сжатию как макрогель. В результате образуется оксид алюминия с большими объемом и диаметром пор.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции гемоглобина при pH 7 на образце 1 оксида алюминия, синтезированном без NaCl и образце 3, синтезированном с 5% NaCl при 60°C. В табл. 1 приведены величины предельной адсорбции  $A_m$  гемоглобина на трех образцах. На образцах 3 и 4, синтезированных в присутствии хлористого натрия, величина  $A_m = 380$  и 500 мг/г соответственно, что на порядок больше чем на образце 1, синтезированном без хлористого натрия ( $A_m = 35$  мг/г). Следовательно, при мало различающихся удельных поверхностях увеличение среднего диаметра пор оксида алюминия с 13 до ~50–60 нм (в результате введения хлористого натрия) приводит к значительному увеличению доступности поверхности для адсорбции глобул гемоглобина с гидродинамическим диаметром  $D_h = 6.2$  нм [15].

Было исследовано влияние pH на адсорбцию гемоглобина на макропористом образце 4, синтезированном из 12%-го раствора NaCl. Изотермы адсорбции гемоглобина приведены на рис. 2. За-



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции гемоглобина на образце 4 оксида алюминия при различных значениях pH: 1 – 4, 2 – 6, 3 – 7, 4 – 9, 5 – 11. Адсорбция из 0.01 М фосфатных буферных растворов, содержащих 0.15 М NaCl.



**Рис. 3.** Зависимость предельной адсорбции гемоглобина от pH раствора на образце 4 оксида алюминия.

висимость от pH предельной адсорбции гемоглобина, рассчитанной из этих изотерм, приведена на рис. 3. Видно, что наибольшая предельная адсорбция  $A_m = 500$  мг/г наблюдается при pH 7, т.е. вблизи изоэлектрической точки гемоглобина [16]. Уменьшение pH до 4 уменьшает предельную

адсорбцию в 2 раза, а при увеличении pH до 11 гемоглобин перестает адсорбироваться.

Таким образом, макропористый оксид алюминия, синтезированный из алюмината натрия в присутствии хлористого натрия, обладает большой адсорбционной емкостью в отношении макромолекул белков, что показано на примере гемоглобина.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иммуобилизованные ферменты / Под ред. И.В. Березина. М.: Изд-во МГУ, 1976. Т. 1. С. 106.
2. Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С., Ворошилова О.И. // Журн. ВХО им. М.Д. Менделеева. 1989. Т. 34. № 3. С. 363.
3. Eltekov Yu.A., Kiselev A.V., Khokhlova T.D., Nikitin Yu.S. // Chromatographia. 1973. V. 6. № 4. P. 187.
4. Artyomova A.A., Voroshilova O.I., Nikitin Yu.S. et al. // Advances in Colloid and Interface Sci. 1986. V. 25. № 3. P. 235.
5. Чукин Г.Д. Структура оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Паладин ООО "Принта", 2010. 288 с.
6. Вишнякова Г.П., Дзисько В.А., Кофели Л.М. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 6. С. 1545.
7. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 290 с.
8. Радченко Е.Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987. 224 с.
9. Ворошилова О.И., Никитин Ю.С., Шония Н.К. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 5. С. 492.
10. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 1, 2. 1127 с.
11. Бебрис Н.К., Никитин Ю.С., Рудакова Н.М. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. № 6. 45. С. 382.
12. Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46. № 4. С. 227.
13. Хохлова Т.Д. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1500.
14. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 316 с.
15. Determann H.W., Michel W. // J. Chromat. 1966. V. 25. P. 303.
16. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты. Пептиды. Белки. М.: Мир, 1985. 456 с.