

## АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ

Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Митькина В.А.

*ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30), e-mail: [mva09@sibmail.com](mailto:mva09@sibmail.com)*

---

В статье проведено исследование процесса адсорбции органических ионов (доксорубинин, гемзар, фторурацил, метиленовый голубой, эозин) на железоуглеродном сорбенте, полученном электроискровым диспергированием железа в гексане. Получены изотермы сорбции органических адсорбатов, которые аппроксимируются уравнением Лэнгмюра, и рассчитаны значения максимальных сорбционных емкостей. Установлено, что механизм сорбции зависит от знака и величины дзета – потенциала железоуглеродного сорбента и сорбируемых ионов. Показано, что адсорбция катионов происходит не только по электростатическому механизму, но и по ионному обмену с участием поверхностных гидроксильных групп сорбента с функциональными группами органических адсорбатов. Из кинетических зависимостей, полученных при различных температурах, рассчитаны константы адсорбции и десорбции, из которых в координатах Аррениуса определена величина энергии активации, она составила 29 кДж/моль.

---

Ключевые слова: сорбция, железоуглеродный сорбент, изотермы сорбции, нанопорошок.

## SORPTION OF ORGANIC IONS BY IRON-CARBON SORBENT

Galanov A.I., Yurmasova T.A., Mitjkina V.A.

*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, (634050, Lenin str., 30), e-mail: [mva09@sibmail.com](mailto:mva09@sibmail.com)*

---

The article investigates the process of selective extraction of organic (doxorubicin, gemzar, fluorouracil, methylene blue, eosin) ions by iron-carbon sorbent, were prepared by electric-spark dispersion method in hexane solution. Sorption isotherms of organic ions were obtained which were well approximated using Langmuir equation. Also maximum sorption capacity was calculated. It was established that sorption mechanism depends on charge and value of zeta-potential of iron-carbon sorbent and ions to be sorbed. It is shown that cation adsorption occurs not only according to electrostatic mechanism, but also by ion exchange with the participation of surface hydroxyl groups of sorbent with functional groups of organic adsorbates (doxorubicin, gemzar, methylene blue). Adsorption and desorption constants were calculated using kinetic data obtained at different temperatures. These constants were used for activation energy calculation in Arrhenius coordinates which comprised 29 kJ/mole

---

Key words: adsorption, iron –carbon sorbents, adsorption isotherm, nanopowder.

### Введение

Анализ опубликованных за последние годы работ по применению магнитных наночастиц показывает актуальность и практическую значимость этих объектов [6; 8; 9]. Адсорбционные процессы с использованием данного типа частиц привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их использования в биомедицинских технологиях [8; 9] и в процессах водоочистки [5; 10].

Среди различных типов сорбентов все большее внимание привлекают углеродосодержащие сорбенты. Они отличаются высокими сорбционными свойствами, что позволяет использовать такие сорбенты для избирательного извлечения компонентов из растворов, а также как магнитоуправляемые носители лекарственных препаратов в медицине. Известно, что применение химиопрепаратов в терапии онкологических

заболеваний приводит не только к лечебному эффекту, но и к возникновению тяжелых осложнений. В связи с этим в фармации возникает новое направление, связанное с созданием лекарственных форм на основе магнитных наночастиц.

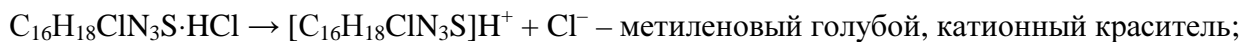
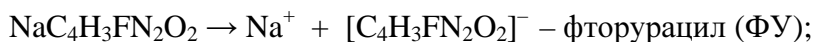
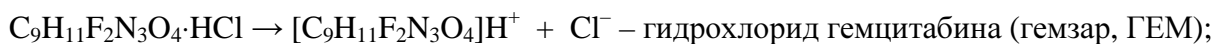
Работы по созданию магнитных лекарственных форм проводятся в настоящее время по нескольким направлениям [1], одно из которых связано с «прямой посадкой», то есть с адсорбцией лекарственного вещества на поверхность магнитного носителя [1; 2]. Это направление обладает рядом преимуществ, связанных, прежде всего, с простотой и высокой скоростью получения магнитных лекарственных форм. Обзор [6; 8; 9] периодических изданий по сорбционным процессам на углеродосодержащих сорбентах показал, что данное направление довольно новое и требует более детального изучения механизма процесса.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование кинетических и электрокинетических свойств процесса адсорбции органических молекул на железоуглеродном сорбенте, полученном методом электроискрового диспергирования железных гранул в гексане.

### Материалы и методы исследования

Наноразмерный железоуглеродный сорбент (ЖУС) был получен в результате электроискрового диспергирования железных гранул в гексане. Методика импульсного диспергирования, схема установки, геометрия реактора подробно описаны нами в работах [7; 8]. Полученную суспензию, состоящую из ЖУС и среды диспергирования, разделяли на фракции с использованием центрифугирования. Крупную фракцию, выпадающую в осадок при числе оборотов до 5000 об/мин [5], использовали для процессов адсорбции неорганических ионов, оставшуюся часть ЖУС использовали для изучения процессов адсорбции органических адсорбатов для последующего использования в медицинских целях (размер наночастиц, используемых в медицинских целях, не должен превышать 1 мкм [1]).

Значение заряда поверхности ( $\xi$ -потенциал) определяли с использованием метода движущейся границы [7]. В качестве адсорбатов использовали следующие органические соединения:

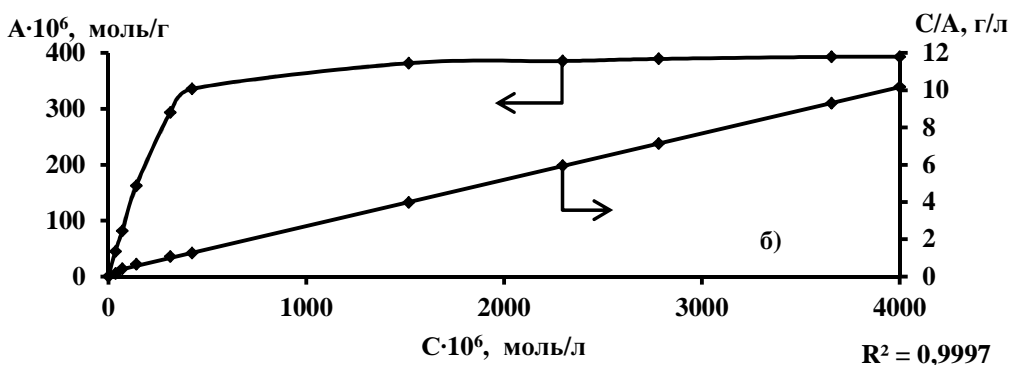
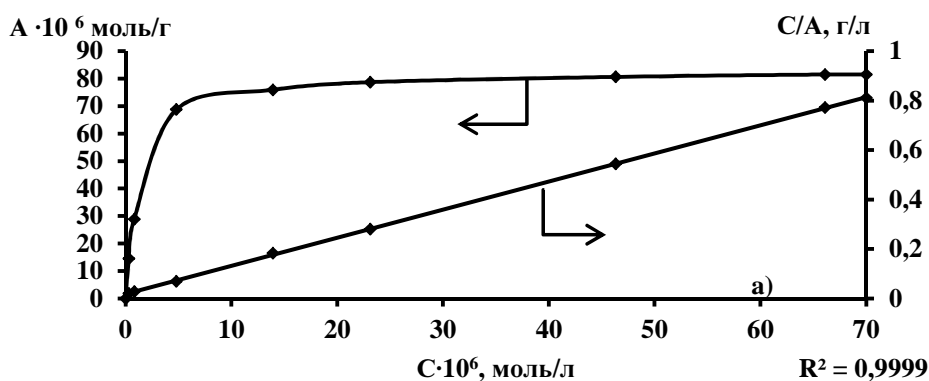


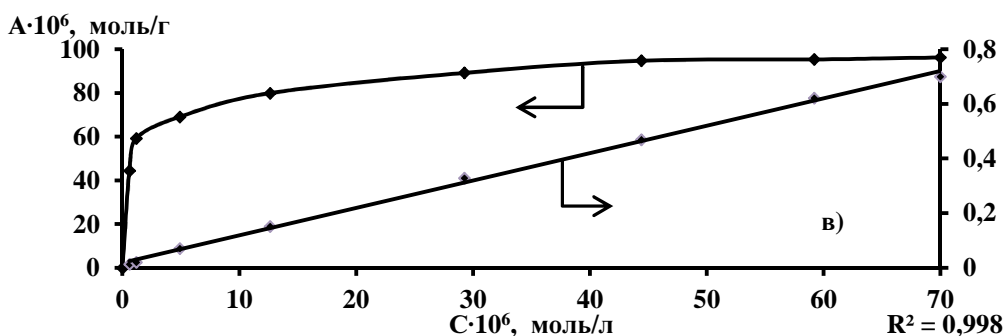
При изучении адсорбционных свойств использовали статический метод сорбции из растворов. Адсорбцию проводили при 20 °С в течение 48 ч. Исходную и равновесную концентрации адсорбатов определяли фотометрически с использованием спектрофотометра Arel PD-300UV. По результатам исследований были получены изотермы адсорбции, определена максимальная сорбционная емкость ( $A_{\infty}$ ) образцов и константа сорбционного равновесия ( $K$ ). Для оценки значения энергии активации адсорбции ( $E_{ак}$ ) на примере доксорубина были измерены величины адсорбции  $A$  при различных температурах. Значение энергии активации оценивалось по уравнению Аррениуса в координатах  $\ln V_{адс} - 1/T$  ( $V_{адс}$  – скорость адсорбции).

Для определения характера взаимодействия препарата и носителя были записаны инфракрасные спектры диффузного отражения с использованием ИК-спектрометра Nicolet 5700 в диапазоне 400...4000  $см^{-1}$ .

### Результаты исследования и их обсуждение

В данной работе была исследована адсорбция органических молекул на железоуглеродном сорбенте, изотермы адсорбции представлены на рис. 1. Из представленных изотерм видно, что для катионных адсорбатов характерны высокие значения сорбции. Электронеутральные и анионные формы адсорбатов не сорбируются (схемы диссоциаций приведены выше). Это может свидетельствовать об электростатическом взаимодействии адсорбата с поверхностью сорбента.





**Рис. 1. Изотермы адсорбции:**  
а) доксорубицина; б) гемзара; в) метиленового голубого.

При адсорбции катионных форм адсорбатов для установления адсорбционного равновесия требуется не менее 48 ч, что может быть связано с наличием диффузионного и кулоновского барьеров, возникающих при прохождении органических катионов через одноименно заряженный диффузный слой Гуи–Чепмена и/или с химическим превращением при хемосорбции.

Для подтверждения электростатической природы механизма адсорбции были проведены эксперименты по изучению изменения потенциала поверхности с адсорбированными органическими ионами. При достижении максимального значения адсорбции для всех систем происходит изменение не только величины, но и знака  $\xi$ -потенциала (табл. 1).

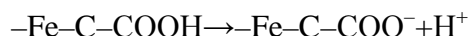
**Таблица 1 – Сорбционные характеристики и заряд поверхности железоуглеродных наночастиц (ЖУС)**

Образец	М адсорбата, г/моль	Сорбционные характеристики			$\xi$ -потенциал, мВ
		А, мкмоль	К, л/мкмоль	Количество десорбир-го адсорбата, %	
ЖУС+Н <sup>+</sup>	1	–	–	–	-68±2
ЖУС+доксорубин	543	82,6	0,796	0	+22±2
ЖУС+гемзар	282	416,6	0,0052	5,2	+34±2
ЖУС+метиленовый голубой	319,5	115,0	0,11	0,45	+35±2

Предположительно причиной перезарядки может быть не только адсорбция ионов по электростатическому механизму, но и наличие специфической адсорбции. В то же время вся совокупность данных свидетельствует об определяющей роли заряда поверхности в адсорбции, так как на отрицательно заряженной поверхности адсорбируются только

катионные формы органических молекул. Определение электро-кинетического потенциала, проведенное в изоионном состоянии, то есть в условиях, когда равновесие определяется только диссоциацией воды и твёрдой фазы, показало, что частицы образца заряжены отрицательно, причём абсолютное значение  $\xi$ -потенциала составляет  $-68 \pm 2$  мВ (табл. 1).

В связи с этим заряд поверхности и сорбционные свойства определяются процессами диссоциации или адсорбции поверхностных гидроксильных групп:

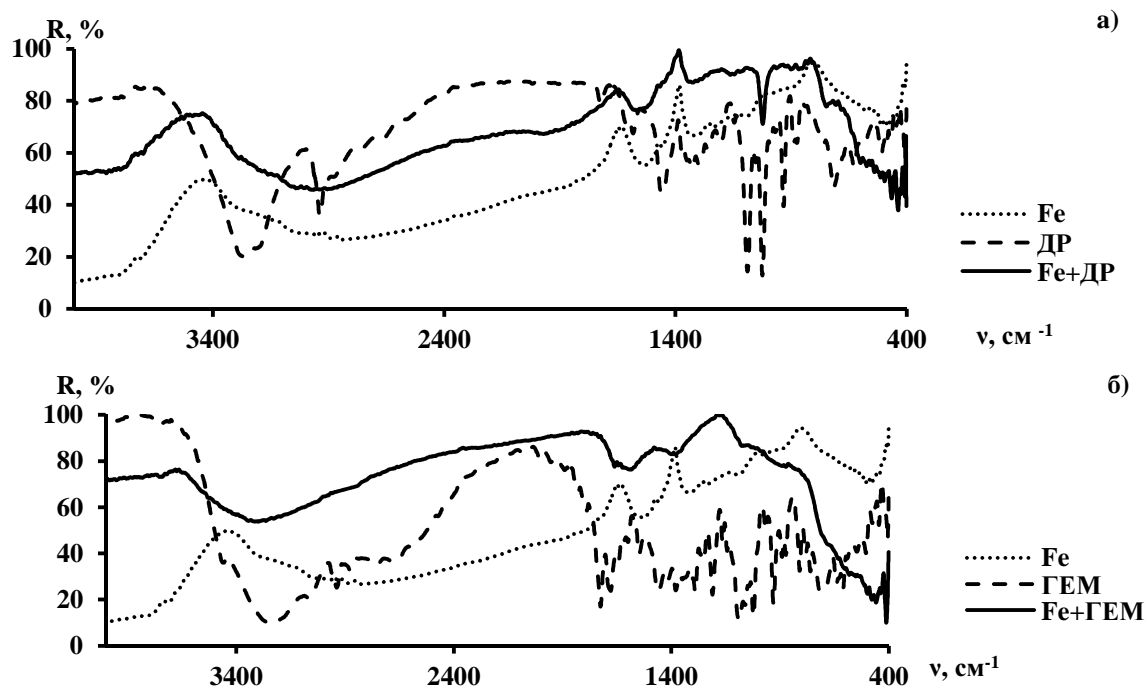


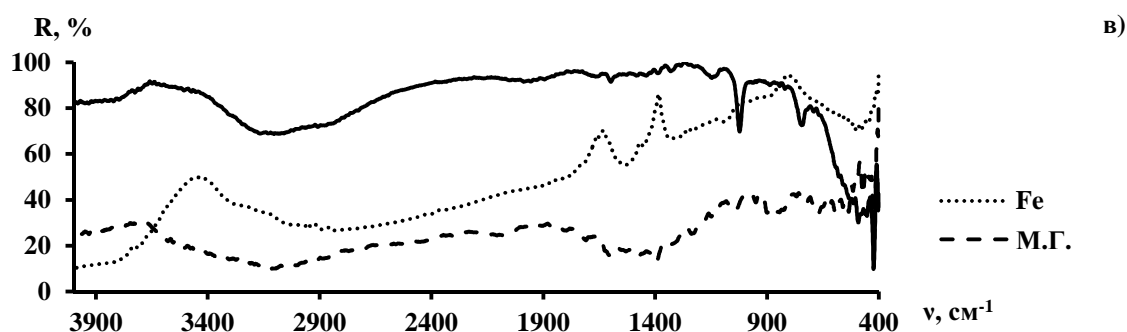
Исходя из значения полученного  $\zeta$ -потенциала, структуру мицеллы наночастицы в воде можно представить:  $\{[m(\text{Fe}, \text{FeC}, \text{Fe}_3\text{C})] \cdot n\text{OH}^- \cdot (n-x)\text{H}^+\}^{x-} \cdot x\text{H}^+$

При адсорбции доксорубина наблюдается постепенное изменение значения дзета-потенциала, и при концентрации ДР более  $16 \cdot 10^{-6}$  моль/г происходит смена знака заряда поверхности. С учетом полученных данных по перезарядке поверхности ЖУС можно представить структуру мицеллы после адсорбции ДР следующим образом:



Для подтверждения предположения о формировании прочного поверхностного соединения железоуглеродного сорбента и органических молекул были записаны ИК-спектры диффузного отражения как ЖУС, индивидуальных веществ, так и адсорбированных на ЖУС органических молекул (рис. 2).





**Рис. 2. ИК-спектры диффузного отражения:** а) железоуглеродный сорбент, доксорубицин, доксорубицин, адсорбированный на железоуглеродном сорбенте; б) железоуглеродный сорбент, гемзар, гемзар, адсорбированный на железоуглеродном сорбенте; в) железоуглеродный сорбент, метиленовый голубой, метиленовый голубой, адсорбированный на железоуглеродном сорбенте.

Из рис. 2 видно, что в адсорбированном состоянии адсорбаты сохраняют только характеристические полосы поглощения деформационных колебаний связи С–Н (группа полос в области  $950\text{...}550\text{ см}^{-1}$  и  $1020\text{...}1030\text{ см}^{-1}$ ). Отсутствие характеристических полос валентных колебаний карбонильных и амидных и др. функциональных групп свидетельствует об их участии в образовании химического соединения на поверхности ЖУС. Очевидно, образование продуктов взаимодействия сорбента с доксорубицином, гемзаром и метиленовым голубым происходит не только по электростатическому, но и по обменному механизму ОН- групп поверхности ЖУС с функциональными группами, входящими в состав органических адсорбатов.

В настоящей работе для определения величины энергии активации были получены кинетические зависимости изменения концентрации ДР при адсорбции на ЖУС при различных температурах. Из полученных данных были рассчитаны значения констант скоростей адсорбции и десорбции, значение энергии активации, данные приведены в табл. 2.

**Таблица 2 – Значения кинетических параметров процесса сорбции доксорубицина на железоуглеродном сорбенте**

Температура сорбции, °С	$K_{\text{адс}}, \text{мин}^{-1}$	$K_{\text{дес}}, \text{мин}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
18	0,0013	0,00072	29
40	0,0032	0,00080	
60	0,0052	0,00085	

Экспериментальное значение энергии активации адсорбции составило 29 кДж/моль – значение, промежуточное между энергией активации диффузионно лимитированного процесса (около 5...10 кДж/моль) и активационного барьера хемосорбционных процессов (который может составлять до 40 кДж/моль – для адсорбции при комнатных температурах) [4]. Значение константы адсорбции много больше константы десорбции, что свидетельствует о том, что данный процесс практически не обратим.

Таким образом, в случае адсорбции крупных органических ионов на заряженной поверхности лимитирующей стадией является диффузия одноименно заряженных ионов в слое Гуи:  $A^+ \rightarrow A^+_Г$ , где  $A^+$  – органический катион,  $A^+_Г$  – органический катион, находящийся в слое Гельгольца.

Энергия активации этой стадии складывается из энергии активации диффузии адсорбата ( $E_D$ ) и энергии кулоновского отталкивания в диффузном слое Гуи–Чепмена. Так что  $E_{a1} = E_D + zF\xi \approx 29$  кДж/моль. Вторая стадия – хемосорбция адсорбата – протекает быстро и практически необратимо:  $A^+_Г + X^- = AX$ .

## Выводы

1. Установлены физико-химические закономерности адсорбции сложных органических ионов (доксорубицина, гемзара, метиленового голубого) на поверхности железоуглеродного сорбента, полученного в условиях импульсного электрического диспергирования в гексане.
2. Показано, что адсорбция катионов происходит не только по электростатическому механизму, но и по ионному обмену с участием поверхностных гидроксильных групп сорбента с функциональными группами органических адсорбатов.
3. Из кинетических зависимостей показано, что величина энергии активации 29 кДж/моль, складывается из энергии активации стадии диффузии одноименно заряженных ионов к слою Гельгольца и хемосорбции адсорбата, которая протекает быстро и практически необратимо.
4. Вся совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что железоуглеродный сорбент можно использовать в качестве магнитного носителя лекарственных препаратов.

## Список литературы

1. Беликов В.Г., Курегян А.Г. Получение продуктов взаимодействия магнетита с лекарственными веществами // Химико-фармацевтический журнал. – 2004. – Т. 38. – № 3. – С. 35–38.

2. Галанов А.И. [и др.] Магнитные наночастицы, получаемые электроимпульсным методом, их физико-химические свойства и взаимодействие с доксорубицином и плазмой крови // Перспективные материалы. – 2010. – № 4. – С. 49–55.
3. Даниленко Н.Б. [и др.] Изучение состава и кинетики образования продуктов эрозии металлической загрузки электроразрядного реактора // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 9. – С. 1463–1468.
4. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М. : Мир, 1972. – 556 с.
5. Митькина В.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И. Извлечение ионов  $As^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Ni^{2+}$  из водных растворов железоуглеродным сорбентом // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 1 [Электронный ресурс]. – URL: [www.science-education.ru/101-5606](http://www.science-education.ru/101-5606).
6. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 75. – № 5. – С. 474–500.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). – М. : Химия, 1982. – 400 с.
8. Arruebo M., Galan M., Navascues N., Tellez C., Marquina C., Ricardo Ibarra M., Santamaria J. Development of magnetic nanostructured silica-based materials as potential vectors for drug-delivery application // Chemical Materials. – 2006. – V. 18. – P. 1911–1919.
9. Duran J.D.G., Arias J.L., Gallardo V., Delgado A.V. Magnetic Colloids as Drug Vehicles // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2008. – V. 97. – № 8. – P. 2948–2983.
10. Goldberg S., Johnston C.T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 234. – P. 204–216.

## Рецензенты

Коробочкин В.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии, Институт природных ресурсов, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Юсубов М.С., д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии, фармацевтический факультет, Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации, г. Томск.