

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.18+544.72+547.47+543.4

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. Н. А. Скорик<sup>1, \*</sup>, Т. С. Харламова<sup>1</sup>, Е. Н. Вострецова<sup>1</sup>, Н. Н. Дюкарев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

\*e-mail: skorikninaa@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.

После доработки 30.01.2022 г.

Принята к публикации 30.01.2022 г.

Проведены исследования водных дисперсий углеродных материалов: наноалмаза марок УДА-СП, УДА-ГО-ВК, шихты марки АШ-А, фуллерена C<sub>60</sub>, нанотрубок, активированного угля. Изучены некоторые физико-химические свойства их поверхности (кислотность, электрокинетические характеристики), рассчитаны для нее  $pK_{a1}$ . Проведено обсуждение и сравнение адсорбции на указанных адсорбентах иода, яблочной кислоты, катионных красителей из водного и 1 моль/л раствора NaCl. Данные по адсорбции красителей, величинам  $\zeta$ -потенциала и суспензионного эффекта свидетельствуют об отрицательно заряженной поверхности наноалмаза УДА-СП в интервале pH адсорбции (5.5–8.0).

*Ключевые слова:* адсорбция, углеродные материалы, УДА,  $\zeta$ -потенциал, иод, яблочная кислота, катионные красители

DOI: 10.31857/S0044185622030214

#### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы углеродные наноматериалы (УНМ), такие как наноалмазы (ND) и фуллерены (Ful), углеродные нанотрубки (УНТ), графен и его производные, а также углеродные материалы (УМ), например активированные угли (АУ), широко используются в качестве адсорбентов. В обзорах [1, 2] рассмотрены современное состояние УНМ, использование их в водоочистке, в удалении ртути из сточных вод, в использовании на промышленном уровне.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Наноалмазы – тип углеродных наноматериалов с большим количеством функциональных групп на поверхности, которая хорошо поддается модифицированию. Так, модифицированные ионными жидкостями ND [3] показали высокую эффективность удаления (92.8%) конго красного из водного раствора, а адсорбция модифицированного карбоксильными группами детонационного наноалмаза (ДНА), диспергированного в водных растворах, по отношению к нитрат-ионам и катионам металлов (Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) в три раза эффективнее, чем у немодифицированного ДНА [4]. Однако практическое применение наноалмаза ограничивается его плохой диспергируемостью в воде.

Фуллерены обладают высокой химической стабильностью, могут взаимодействовать с клеточной средой, проходить через клеточные мембраны для доставки терапевтических молекул [5]. Предложен [6] инновационный синтез магнитного фуллеренового нанокompозита, механизм адсорбции на котором красителя метиленового синего и анионного красителя Acid Blue 25 объяснен, в основном, электростатическим,  $\pi$ - $\pi$  стековым взаимодействиями и водородной связью.

В исследовании [7] описан синтез адсорбента с магнитными многостенными УНТ, и исследованы его адсорбционные свойства для эффективного удаления из водного раствора опасного для здоровья микотоксина. Исследовано [8] удаление из растворов фенола и красителя кристаллического фиолетового с использованием модифицированных УНТ. В работе [9] дан обзор процессов адсорбции тяжелых металлов из воды углеродными нанотрубками.

Широко используются недорогие активированные угли, чаще всего не являющиеся наноматериалами. Активный уголь на основе ила сточных вод является эффективным и устойчивым сорбентом для удаления металлов из водных сред [10]; АУ, модифицированный многостенными углеродными нанотрубками, показал высокое значение адсорбции при удалении гуминовой кислоты [11]; показано улучшение адсорбции ионов

меди(II) на модифицированных активированных углях в присутствия аминогрупп [12]; достигнута эффективная адсорбция метиленового синего активированными углями, полученными на основе пробки и бумажных отходов (имеют высокое значение удельной площади поверхности,  $1670 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [13].

Важной характеристикой для водных коллоидов и суспензий является дзета-потенциал  $\zeta$ , знание величины и знака которого помогает разобраться в механизме адсорбции. Так, антибактериальную активность низкомолекулярных продуктов хитозана (LMWC) связывают, в основном, с разницей в дзета-потенциале между поверхностью частиц LMWC и бактерий [14]; высокую адсорбцию анионных красителей на коллоидных частицах — с положительным знаком дзета-потенциала их агрегатов [15]. Высказано предположение об участии в адсорбции на поверхности УНТ при pH 6 ( $\zeta_{\text{УНТ}} < 0$ ) частично положительно заряженной аминогруппы глицина [16]. При электрофлотационном извлечении из растворов частиц АУ марки ОУ-Б наиболее эффективны ПАВ катионного и неионогенного типов, и неэффективны ПАВ анионного типа, что объясняется отрицательным значением электрокинетического  $\zeta$ -потенциала частиц угля [17].

Разрушение агрегатов адсорбента обычно проводят с помощью физических методов: ультразвуковой обработки, центрифугирования, фильтрации или с помощью введения противоионов. Дзета-потенциал является мерой электростатического взаимодействия (отталкивания/притяжения) между частицами, а также одним из основных параметров, влияющих на стабильность дисперсных систем. Измерение, знание величины и знака дзета-потенциала позволяет глубже понять и лучше контролировать механизмы диспергирования, дает возможность повысить стабильность систем, увеличить их срок хранения. Так, изобретение [18] относится к способу получения дзета-отрицательной дисперсии карбоксилированных нанодIAMON (дзета-потенциал более  $-35 \text{ мВ}$  при  $\text{pH} > 7$ ). С использованием Pluronic F-127 (неионогенное поверхностно-активное вещество) приготовлены концентрированные водные суспензии углеродных нанотрубок, которые проявили стабильность при длительном хранении (более 4 лет) [19]. В [20] обсуждены природа отрицательного заряда частиц и причины агрегативной устойчивости дисперсий фуллеренов. Обычно наноразмерные агрегаты фуллеренов в полярных растворителях заряжены отрицательно, что обусловлено избирательной адсорбцией ионов  $\text{OH}^-$  на поверхности  $\text{C}_{60}$ .

Целью настоящей работы является исследование, сравнение физико-химических свойств поверхности и адсорбционной активности некоторых углеродных материалов к веществам неорганической и органической природы.

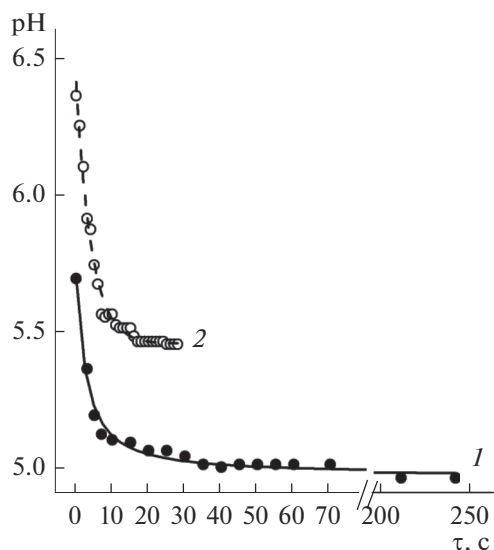
## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы УНМ производства НП ЗАО “Синта” — ДНА марок УДА-СП, УДА-ГО-ВК, шихта марки АШ-А; фуллерен  $\text{C}_{60}$ ; нанотрубки, а также фармакопейный АУ марки Медисорб, яблочная кислота и красители марки ч.д.а. Измерения дзета-потенциала проведены на приборе Omni S/N analyzer, Brookhaven (USA) при комнатной температуре в автоматическом режиме; удельная поверхность материалов НТ, АУ измерена методом БЭТ с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора 3Flex и рассчитана по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота. Электронные спектры поглощения растворов сняты на спектрофотометре LEKISS 2107UV, оптическую плотность измеряли также на фотоколориметре КФК-2-УХЛ 4.2 при толщине поглощающего слоя  $l = 10 \text{ мм}$ . В растворах pH измеряли на pH-метре марки pH-673, стеклянный электрод которого калибровали по буферным растворам с pH в интервале 3.56–6.86.

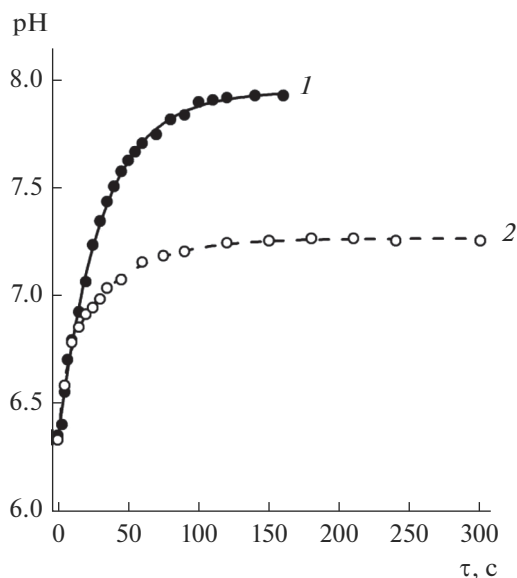
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исследование водных суспензий УМ.** Исследование кислотности поверхности адсорбентов кинетическим методом проводили по методике, описанной в [21]. Из кинетических кривых зависимости  $\text{pH}-\tau$  (где  $\tau$  — время) водной суспензии образцов нанодIAMON адсорбентов и активированного угля после установления равновесия определяли кислотно-основный параметр поверхности — pH изоионного состояния  $\text{pH}_0$ . На рис. 1 приведены кинетические кривые для адсорбентов,  $\text{pH}_0$  которых лежит ниже исходного значения pH воды (УДА-СП, Ful), на рис. 2 — выше исходного значения pH воды (АУ и АШ-А). Увеличение времени контакта изученных образцов с водой до одного часа и более практически не приводит к дальнейшему изменению pH суспензии.

**Исследование электрокинетического потенциала УНМ в водных дисперсиях в зависимости от pH.** Для измерения дзета-потенциала готовили суспензии исследуемых сорбентов с различным значением pH. Для этого навеску адсорбента вносили в 5 мл 0.01 моль/л раствора  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ), для достижения равновесия суспензию встряхивали 5 ч и выдерживали 20 ч, подвергали ультразвуковому воздействию в течение 3 мин в среде воды комнатной температуры. Затем пипеткой отбирали хорошо суспендированную среднюю фракцию (~1.5 мл) и помещали в измерительную ячейку, после определения дзета-потенциала измеряли pH суспензии. На рис. 3 приведены зависимости дзета-потенциала от pH суспензий нанодIAMON марки УДА-СП (а), НТ (б) и шихты марки АШ-А (в). Используемые значения  $\zeta$ -потенциала



**Рис. 1.** Изменение pH во времени в системах: 1 – Ful–H<sub>2</sub>O (0.025 г Ful, 5 мл H<sub>2</sub>O); результаты расчета:  $R^2 = 0.991$ ,  $pH_0 = 4.96 \pm 0.01$ ,  $pH_{\text{эксп}}^{\text{нач}} = 5.69$ ,  $pH_{\text{расч}}^{\text{нач}} = 5.69$ ,  $pK_1 = 4.23$ . 2 – УДА-СП–H<sub>2</sub>O (0.05 г УДА-СП, 10 мл H<sub>2</sub>O); результаты расчета:  $R^2 = 0.988$ ,  $pH_0 = 5.45 \pm 0.01$ ,  $pH_{\text{эксп}}^{\text{нач}} = 6.36$ ,  $pH_{\text{расч}}^{\text{нач}} = 6.41$ ,  $pK_1 = 4.49$ .



**Рис. 2.** Изменение pH во времени в системах: 1 – АУ–H<sub>2</sub>O (0.05 г АУ, 10 мл H<sub>2</sub>O); результаты расчета:  $R^2 = 0.998$ ,  $pH_0 = 7.95 \pm 0.06$ ,  $pH_{\text{эксп}}^{\text{нач}} = 6.36$ ,  $pH_{\text{расч}}^{\text{нач}} = 6.33$ ,  $pK_{a1} = 9.57$ ; 2 – АШ-А–H<sub>2</sub>O (0.05 г АШ-А, 10 мл H<sub>2</sub>O); результаты расчета:  $R^2 = 0.981$ ,  $pH_0 = 7.25 \pm 0.01$ ,  $pH_{\text{эксп}}^{\text{нач}} = 6.36$ ,  $pH_{\text{расч}}^{\text{нач}} = 6.41$ ,  $pK_{a1} = 8.09$ .

представляют собой средние значения из 3-х измерений.

Ниже также приведены данные измерения дзета-потенциала фуллерена (0.002 г в 5 мл его водной суспензии) при некоторых pH:

pH <sub>сусп</sub>	2.01	3.43	5.77
ζ (сред.), мВ	+10.29	–15.74	–26.03

**Адсорбция иода, красителей и яблочной кислоты на некоторых УНМ и АУ.** При изучении адсорбции к навеске адсорбента, находящейся в сосуде с притертой пробкой, добавляли определенный объем адсорбтива с известной концентрацией адсорбируемого вещества, встряхивали 5 ч и выдерживали 20 ч в темноте. В полученной суспензии измеряли pH, смесь центрифугировали (3400–4000 об./мин) в течение 30 мин и измеряли оптическую плотность адсорбата, в котором определяли количество неадсорбированного вещества. Величину адсорбции ( $a$ , ммоль/г) вычисляли по формуле

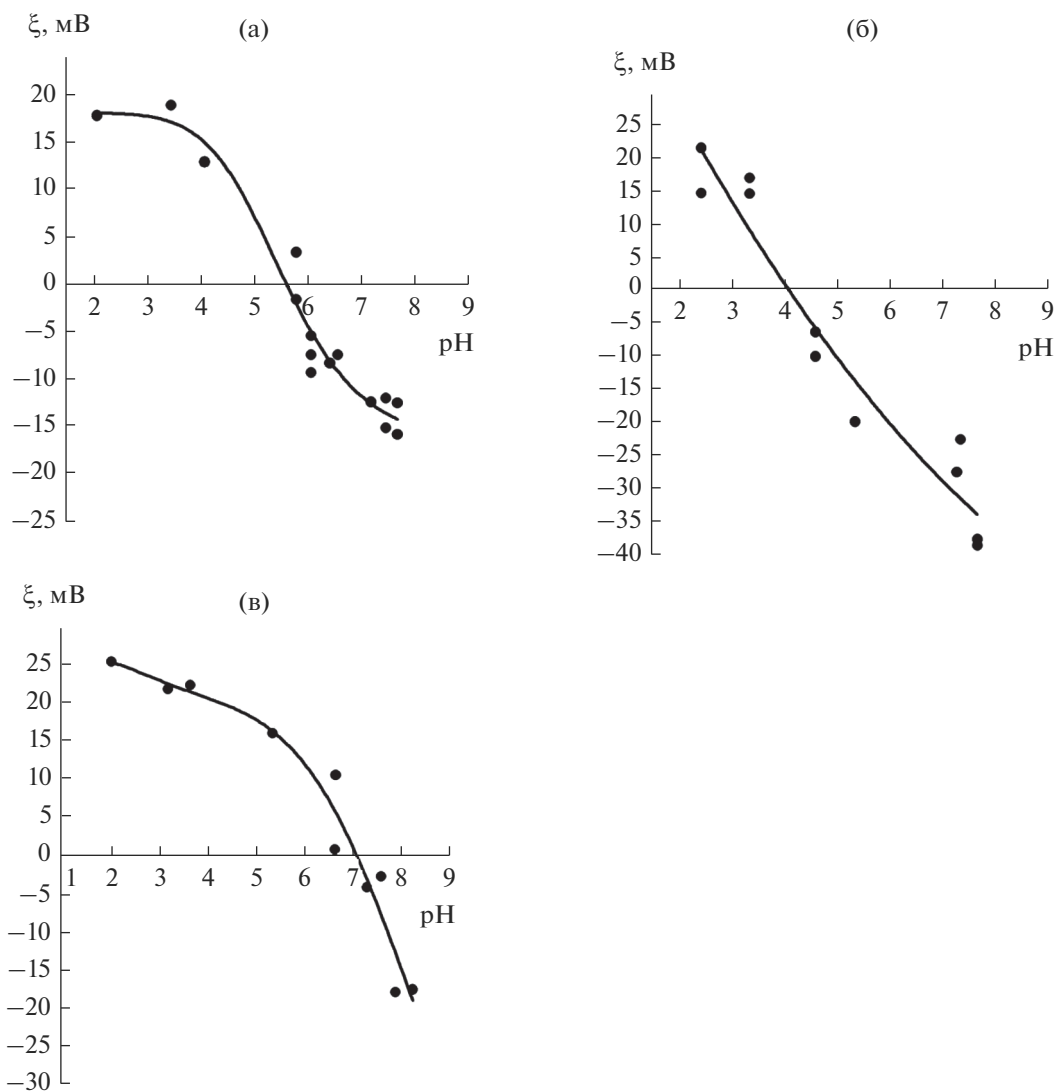
$$a = \{(C^0 - [C])V\} / m,$$

где  $V$  – объем адсорбата,  $m$  – масса адсорбента,  $C^0$ ,  $[C]$  – начальная и равновесная концентрации вещества в растворе. Используя величину удельной поверхности адсорбента  $s$  (для УДА-СП, АШ-А величина  $s$  взята из паспортов – 295, 404 м<sup>2</sup>/г соответственно; для НТ и АУ – 703, 400 м<sup>2</sup>/г определена в Центре коллективного пользования ТГУ), проведен пересчет адсорбции на массу адсорбента ( $a$ , ммоль/г) в адсорбцию на единицу его поверхности ( $a$ , мкмоль/м<sup>2</sup>, табл. 1, 5).

Адсорбция иода, водорастворимых красителей является чувствительным методом исследования поверхности адсорбента. Адсорбция иода изучена на адсорбентах УДА-СП, АШ-А и фуллерене С<sub>60</sub>. Согласно ГОСТу 6217-74 адсорбционную активность активированного угля по иоду определяют с применением тиосульфата натрия для нахождения содержания иода в равновесном адсорб-

**Таблица 1.** Данные по адсорбции иода разными адсорбентами ( $C^0(I_2) = 2.45 \times 10^{-3}$  моль/л,  $V(I_2) = 6$  мл,  $m_{\text{адс-та}} = 0.05$  г)

Адсорбент	pH <sub>сусп</sub>	$D_{540}$ , нм	$[I_2]$ , моль/л	$a$ , ммоль/г // $a$ , мкмоль/м <sup>2</sup>
УДА-СП	3.45	0.220	$2.19 \times 10^{-3}$	0.031 // 0.11
АШ-А	5.80	0.046	$3.77 \times 10^{-4}$	0.250 // 0.62
Фуллерен	2.82	0.051	$5.26 \times 10^{-4}$	0.232



**Рис. 3.** Зависимость  $\zeta$ -потенциала поверхности частиц от pH суспензии: (а) – УДА-СП ( $m_{УДА} = 0.01$  г,  $d_{\text{част}} \approx (300-800)$  нм),  $R^2 = 0.949$ ; (б) – НТ ( $m_{НТ} = 0.001$  г,  $d_{\text{част}} \approx (300-800)$  нм),  $R^2 = 0.936$ ; (в) – шихта марки АШ-А ( $m_{АШ-А} = 0.001$  г,  $d_{\text{част}} \approx (200-800)$  нм),  $R^2 = 0.897$ .

тиве. Нами разработана фотометрическая методика определения иода в водном растворе при  $\lambda = 540$  нм. Равновесные концентрации иода в адсорбате (табл. 1) рассчитаны с учетом зависимости оптической плотности раствора иода от pH. Для этого были измерены  $D_{540}$  растворов иода ( $C(I_2) = 2.35 \times 10^{-3}$  моль/л), в которых были созданы значения pH, лежащие в интервале pH равновесных растворов системы раствор иода–адсорбент:

$D_{540}$ , нм	0.228	0.236	0.271	0.287	0.290
pH	2.7	3.4	3.8	5.6	5.2

Указанная зависимость  $D(I_2) = f(\text{pH})$  аппроксимирована линейным уравнением  $y = 0.020x + 0.176$

( $R^2 = 0.898$ ). После определения  $D_{540} = f(\text{pH})$  по пропорции рассчитывали концентрацию иода, поскольку предварительно было показано, что при  $\text{pH} \approx \text{const}$  в интервале концентрации иода  $8.15 \times 10^{-4} - 2.45 \times 10^{-3}$  моль/л соблюдается закон Бера. Зависимость  $D(I_2) = f(C(I_2))$  аппроксимирована линейным уравнением  $y = 117.3x - 0.0014$ ,  $R^2 = 0.980$ .

Адсорбция красителей катионного типа – малахитового зеленого  $[C_{23}H_{25}N_2]^+Cl^-$  (МЗ) и метиленового синего  $[C_{16}H_{18}N_3S]^+Cl^-$  (МС) была исследована на адсорбентах УДА-СП, АШ-А, АУ в воде и 1 моль/л растворе NaCl. Предварительные опыты показали, что оптическая плотность метиленового синего и малахитового зеленого прак-

**Таблица 2.** Зависимость оптической плотности индикаторов от pH ( $C_{MC} = 6.82 \times 10^{-5}$  моль/л,  $C_{M3} = 1.67 \times 10^{-5}$  моль/л,  $l = 10$  мм)

pH		4.50	5.50	6.00	6.50	7.00	7.50
Метиленовый синий	$D_{540}$	0.351	0.351	0.350	0.352	0.353	0.350
Малахитовый зеленый	$D_{670}$	0.368	0.365	0.366	0.367	0.368	0.365

**Таблица 3.** Адсорбция метиленового синего и малахитового зеленого на различных адсорбентах в воде и 1 моль/л растворе NaCl ( $C_{MC}^0 = 5.00 \times 10^{-4}$  моль/л,  $C_{M3}^0 = 5.00 \times 10^{-5}$  моль/л,  $V_{p-ра} = 10$  мл,  $m_{адсорб} = 0.05$  г)

Крас-ль	Среда	Адс-т	pH <sub>суп</sub>	$\lambda$ , нм	$D$	[C] <sub>MC, M3</sub> моль/л	$a$ , ммоль/г	Адсор-я, %
MC	H <sub>2</sub> O	УДА-СП	5.50	540	0.498	$2.69 \times 10^{-4}$	0.0462	46.2
		АШ-А	7.00					
		АУ	6.66					
	1 М NaCl	УДА-СП	5.40	670	0.282	$7.72 \times 10^{-5}$	0.0846	84.6
		АШ-А	7.94					
		АУ	7.45					
M3	H <sub>2</sub> O	УДА-СП	6.65	670	0.114	$5.93 \times 10^{-6}$	0.0088	88.1
		АШ-А	7.4–7.8					
		АУ	7.45					
	1 М NaCl	УДА-СП	6.52	670	0.00	–	–	~100
		АШ-А	7.90–8.61					
		АУ	7.47–7.57					

тически постоянна в области pH 4.50–7.50 (табл. 2), поэтому в равновесном растворе концентрацию красителей определяли, используя градуировочные характеристики  $D = b + aC$  (для MC при  $\lambda = 540$  нм  $R^2 = 0.999$ ,  $a = 6301$ ,  $b = -0.066$ ; при  $\lambda = 670$  нм  $R^2 = 0.987$ ,  $a = 2563$ ,  $b = 0.084$ ; для M3 при  $\lambda = 670$  нм  $R^2 = 0.998$ ,  $a = 25342$ ,  $b = -0.036$ ). При высокой плотности адсорбтива (система УДА-СП–MC,  $\lambda = 540$  нм) его предварительно разбавляли. Выбор рабочей длины волны проводили по элек-

тронным спектрам поглощения, которые по форме подобны для обоих красителей.

Результаты адсорбции красителей в воде и 1 моль/л растворе NaCl на различных адсорбентах содержатся в табл. 3.

В табл. 4 приведены данные по адсорбции красителей в зависимости от pH среды (различные значения pH в исходном адсорбате красителей создавались растворами HCl и NaOH).

**Таблица 4.** Состав равновесного адсорбата, величина сорбции в системах MC–H<sub>2</sub>O–УДА-СП и M3–H<sub>2</sub>O–УДА-СП ( $C_{MC}^0 = 2.4 \times 10^{-4}$  моль/л,  $\lambda$  540 нм;  $C_{M3}^0 = 1.48 \times 10^{-5}$  моль/л,  $\lambda$  490, 540 нм;  $V = 10$  мл,  $m_{УДА} = 0.05$  г)

Метиленовый синий			Малахитовый зеленый		
pH	[MC], моль/л	$a_{MC}$ , ммоль/г	pH	[M3], моль/л	$a_{M3}$ , ммоль/г
3.30	$1.81 \times 10^{-4}$	0.0118	2.13	$1.15 \times 10^{-5}$	0.0007
5.40	$8.05 \times 10^{-5}$	0.0319	5.51	$6.22 \times 10^{-6}$	0.0017
5.53	$8.00 \times 10^{-5}$	0.0320	5.70	$6.00 \times 10^{-7}$	0.0028
6.50	$2.41 \times 10^{-5}$	0.0430	6.04	$3.40 \times 10^{-7}$	0.0029

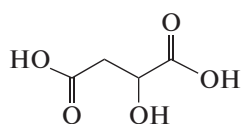
**Таблица 5.** Данные по адсорбции яблочной кислоты на различных адсорбентах ( $V_{\text{адс-га}}^0 = 10$  мл;  $m_{\text{адсорб}} = 0.05$  г;  $C^0(\text{H}_2\text{Malat}) = 3.200 \times 10^{-3}$  моль/л,  $\text{pH}^0 = 2.86$ )

Адс-т	Характеристика равновесного адсорбата		$a_{\text{Malat}}$ , ммоль/г // $a_{\text{Malat}}$ , мкмоль/м <sup>2</sup>
	$\text{pH}_{\text{сусп}}$	$C_{\text{Malat}}$ , моль/л	
УДА-СП	2.96	$2.849 \times 10^{-3}$	0.070 // 0.24
АШ-А	3.34	$1.386 \times 10^{-3}$	0.363 // 0.89
АУ	3.74	$1.231 \times 10^{-3}$	0.394 // 0.99

**Таблица 6.** Значения  $\text{pH}$  изосоостояния ( $\text{pH}_0$ ,  $\text{pH}_{\text{ИЭС}}$ ) водных суспензий и  $\text{p}K_{a1}$  поверхности углеродных материалов

№	УМ	Значения $\text{pH}_0$ суспензии, рассчитанных $\text{p}K_{a1}$			$\text{pH}_{\text{ИЭС}}$
		$R^2$	$\text{pH}_0$	$\text{p}K_{a1}$	
1	УДА-СП (разные партии)	0.990	$5.57 \pm 0.01$	4.39	5.5
		0.985	$5.45 \pm 0.01$	4.49	5.6
		0.990	$5.52 \pm 0.01$	5.26	—
	УДА-ГО-ВК	0.998	$5.61 \pm 0.01$	4.57	~6.3
2	Ful	0.991	$4.96 \pm 0.01$	4.23; 3.5 [27]	~3
3	УНТ	—	(5.5–6.3) [26]	—	4.2
4	АШ-А (партии № 4, 5)	0.981	$7.25 \pm 0.01$	8.09	7.1
		0.996	$7.63 \pm 0.03$	8.72	—
5	АУ (разные партии)	0.998	$7.95 \pm 0.06$ ; $7.9$ [24]	9.56	—
		0.982	$7.22 \pm 0.02$	8.67	
		0.999	$7.34 \pm 0.02$	9.03	

В статических условиях изучена адсорбция яблочной кислоты  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$



$\text{H}_2\text{Malat}$

на нанодиаде марки УДА-СП, АШ-А и АУ. В равновесном адсорбтиве концентрацию малат-аниона определяли по его поглощению при  $\lambda = 440$  нм, используя градуировочную характеристику ( $R^2 = 0.950$ ). Ошибка измерений величины сорбции малат-иона составила ~ (5–7%). В табл. 5 приведены результаты адсорбции яблочной кислоты на указанных адсорбентах.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Углеродные материалы – ультрадисперсные алмазные нанопорошки марок УДА-СП, УДА-ГО-ВК, АШ-А; порошки углеродных нанотрубок, фуллерена  $\text{C}_{60}$ , активированного угля марки Медисорб

обладают адсорбционной активностью за счет большой удельной поверхности (~ (300–700 м<sup>2</sup>/г), функционального покрова поверхности, а также присутствия разнообразных макро- и микродефектов. В работе по данным аппроксимации кинетических кривых  $\text{pH}_{\text{сусп}} - \tau$  (рис. 1, 2) определены значения  $\text{pH}_0$  изоионного состояния адсорбентов и рассчитаны  $\text{p}K_{a1}$  доминирующих функциональных групп их поверхности, а по зависимости  $\zeta = f(\text{pH})$  для суспензий УДА-СП, УДА-ГО-ВК, Ful, УНТ, АШ-А найдены значения изоэлектрического состояния поверхности  $\text{pH}_{\text{ИЭС}}$  (табл. 6).

Как видно из табл. 6 для адсорбентов АШ-А ( $\text{pH}_0$  7.3,  $\text{pH}_{\text{ИЭС}}$  7.1), УДА-СП ( $\text{pH}_0$  ~5.5,  $\text{pH}_{\text{ИЭС}}$  5.5) величины  $\text{pH}$  изоионного ( $\text{pH}_0$ ) и изоэлектрического ( $\text{pH}_{\text{ИЭС}}$ ) состояний близки, что может указывать на отсутствие специфической адсорбции ионов фонового электролита. При адсорбции в растворах индифферентных электролитов положение  $\text{pH}_0$  и  $\text{pH}_{\text{ИЭС}}$  совпадает [22].

Если начальное значение  $\text{pH}$  дисперсионной среды (воды)  $\text{pH}_{\text{нач}} > \text{pH}_0$ , то кинетические кривые  $\text{pH} - \tau$  расположены ниже уровня нейтраль-

ности (рис. 1), при  $pH_{нач} < pH_0$  (рис. 2) – выше уровня нейтральности. При условии  $pH_0 < pH_{сusp}$  поверхность частиц заряжена отрицательно (на поверхности адсорбента присутствуют кислотные центры), при  $pH_0 > pH_{сusp}$  поверхность имеет положительный заряд (на поверхности адсорбента имеются основные центры). Это подтверждается данными зависимости  $\zeta$ -потенциала от pH для суспензий УДА-СП, УНТ и АШ-А (рис. 3). К кислотным группам поверхности относятся, прежде всего, карбоксильные и фенольные группы, а основность углеродной поверхности может быть вызвана присутствующими на ней, например, азотсодержащими группами. Методом Гаммета нами показано, что на поверхности УДА-СП присутствуют центры как кислотного, так и основного типов [23]. Величины  $pH_0$  суспензии активированных углей разных типов [24, 25] – 7.9; 7.93, 8.66, 7.95 согласуются с найденными нами значениями 7.2–7.9. Величина  $pH_0$  для углеродных нанотрубок, наночешуек в  $10^{-3}$  моль/л растворах электролитов лежит в пределах 5.5–6.3 [26], что сопоставимо с определенными в данной работе значениями  $pH_0$  для суспензий наноалмазов (5.5–5.6) и Ful (5.0). На поверхности этих адсорбентов доминируют кислотные активные центры средней силы ( $pK_{a1}$  4.2–5.3). В [27] указывается, что на поверхности фуллерена  $C_{60}$  присутствуют группы с  $pK_a$  3.5. Поверхностные группы со значениями  $pK_{a1}$  (3.5–6.0) могут быть отнесены к карбоксильным группам. На поверхности адсорбентов АШ-А ( $pH_0$  7.3–7.6), АУ ( $pH_0$  7.2–8.0) доминируют слабые основные центры ( $pK_{a1}$  8.1–9.6).

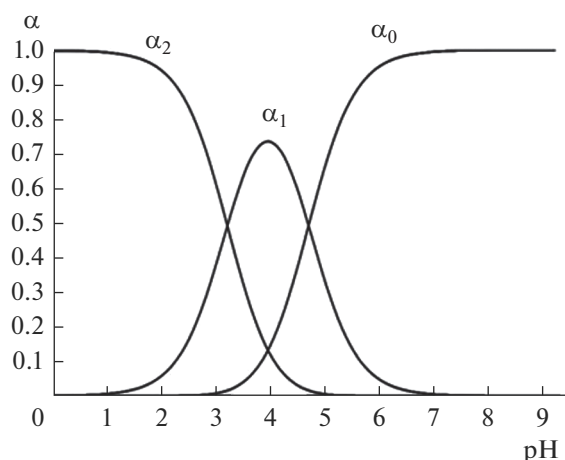
Сходство углеродных адсорбентов связано не только со строением их поверхности, ее природой и концентрацией функциональных групп, величиной удельной поверхности, состоянием ( $sp^2$ ,  $sp^3$ ) атомов углерода, но и с величинами  $pK_{a1}$  доминирующих поверхностных групп и дзета-потенциалов. Для синтезированных микромезопористых активированных углей определены  $pK_a$  поверхности со значениями 3.78, 6.38 и 8.17, которые относят к карбоксильным, лактонным и гидроксильным группам соответственно [28]. В работе [29] при синтезе угольных сорбентов исходный активированный уголь марки БАУ-А содержал на поверхности три типа кислотных центров с  $pK_a$  4.35, 7.3 и 9.59. На поверхности используемого нами фармацевтического АУ определены функциональные группы со значением  $pK_a$  в интервале 9.0–9.7, что определяет основность этого адсорбента.

Для порошков УДА-СП, УДА-ГО-ВК, Ful, УНТ и шихты АШ-А при различных значениях pH найден электрокинетический потенциал, определяющий агрегативную устойчивость суспензий (рис. 3), значения которого при pH 2–8

лежат в интервале  $\sim((+20)–(–35))$  мВ. Механизм заряжения поверхности частиц можно связать с ионизацией поверхностных функциональных групп при изменении pH раствора. Рост отрицательного значения  $\zeta$ -потенциала с увеличением pH среды обусловлен наличием поверхностных функциональных групп, обладающих преимущественно кислым характером. Определенное нами значение  $pH_{иэс}$  УНТ (4.2) близко ( $\sim 4$ ) к определенному в работе [30]. По данным работы [31] минимальные значения дзета-потенциала пяти типов порошков ДНА находятся в области pH (5.5–7.5), у использованных в нашей работе – (5.5–6.3).

Для изучения адсорбционных свойств УМ использовали растворы тестовых соединений – иода и водорастворимых катионных красителей – метиленового синего и малахитового зеленого. Как видно из табл. 1, адсорбционная активность АШ-А и Ful по отношению к иоду (0.250, 0.232 ммоль/г) сопоставимы между собой и выше адсорбционной активности УДА-СП по отношению к этому веществу (0.031 ммоль/г). Полученные нами результаты согласуются с состоянием атомов углерода, которое близко у взятых УМ – АШ-А и Ful, содержащих неалмазный  $sp^2$ -углерод (АШ-А содержит 40–60% неалмазного  $sp^2$ -углерода), являющийся более реакционноспособным по сравнению с алмазной фазой ( $sp^3$ -углерод) у УДА-СП. Адсорбционная активность фуллерена кроме наличия неалмазного  $sp^2$ -углерода определяется также отсутствием проблемы ориентации молекул адсорбтивов по отношению к сферическим молекулам фуллерена. Удельная поверхность шихты (404 м<sup>2</sup>/г) больше, чем для наноалмазов (295 м<sup>2</sup>/г), что также способствует увеличению ее адсорбционной способности по сравнению с УДА. Так, в [32] показано, что сорбирующая способность шихты в отношении определенных вирусов гриппа А и В выше, чем наноалмазов. Адсорбентам АШ-А, Ful и УДА-СП присуща гидрофобность, это позволяет предположить, что механизм адсорбции иода обладает общими чертами – между этими адсорбентами и молекулами иода реализуются дисперсионные взаимодействия.

Адсорбция ионов является более сложным процессом, чем молекулярная адсорбция, она чаще всего является избирательной, т.е. на данном адсорбенте катионы и анионы адсорбируются неодинаково [33]. Электростатическое притяжение между поверхностными группами УМ и функциональными группами веществ в растворе является наиболее часто описываемым механизмом процесса адсорбции, хотя рассматриваются и другие. При адсорбции яблочной кислоты на адсорбентах УДА-СП, АШ-А, АУ (табл. 5) исход-



**Рис. 4.** Зависимость распределения молекулярной и ионных форм яблочной кислоты от pH:  $\alpha_2$  –  $H_2Malat$ ,  $\alpha_1$  –  $HMalat^-$ ,  $\alpha_0$  –  $Malat^{2-}$  ( $C(H_2Malat) = 0.01$  моль/л,  $lgB_1 = 4.71$ ,  $lgB_2 = 7.93$ ).

ный адсорбат имеет pH 2.86. Согласно диаграмме выхода яблочной кислоты (рис. 4), при этом pH в адсорбате присутствуют частицы  $H_2Malat$  (~65%),  $HMalat^-$  ~ 35% ( $Malat^{2-}$  ~ 0%). На положительно заряженных основных центрах адсорбентов возможна адсорбция анионов яблочной кислоты  $HMalat^-$ , а молекулы  $H_2Malat$  могут адсорбироваться на гидрофобных участках углеродных адсорбентов. Поскольку при pH ~ 3 поверхность адсорбентов несет положительный заряд, то адсорбция ионов  $H^+$  практически отсутствует. Это подтверждается тем, что для системы с УДА-СП  $pH_{сусп}$  2.96 мало отличается от pH 2.86 исходного адсорбата; для систем с АШ-А и АУ отличие  $pH_{сусп}$  от pH 2.86 больше – 3.34 и 3.74 соответственно (накладывается еще процесс взаимодействия адсорбент–растворитель). По данным табл. 5, адсорбционная активность АШ-А и АУ по отношению к частицам яблочной кислоты  $H_2Malat$ ,  $HMalat^-$ ,  $Malat^{2-}$  (последние появляются при повышении pH 2.86 исходного адсорбата) сопоставима (0.363, 0.394 ммоль/г) и выше адсорбционной активности УДА (0.070 ммоль/г).

**Таблица 7.** Изменение pH суспензии УДА-СП– $H_2O$  ( $V(H_2O) = 10$  мл;  $m_{УДА} = 0.05$  г) при центрифугировании

pH( $H_2O$ )	pH <sub>сусп</sub>	pH <sub>цф</sub>	$\Delta pH$
6.13	5.25	5.59	-0.34
6.44	5.51	5.73	-0.22
6.35	5.46	5.61	-0.15

В случае окрашенных катионов  $R^+$  красителей ( $RCI \leftrightarrow R^+ + CI^-$ ) малахитового зеленого  $[C_{23}H_{25}N_2]^+$  и метиленового синего  $[C_{16}H_{18}N_3S]^+$  адсорбция протекает на доступных активных центрах поверхности углеродного материала преимущественно кислотного характера, заряженных отрицательно. При увеличении pH адсорбтива поверхность УДА-СП приобретает все больший отрицательный заряд, поэтому сорбция катионных красителей малахитового зеленого и метиленового синего увеличивается (табл. 4). Высокий процент сорбции катионных красителей МЗ и МС (табл. 3) на УДА-СП, АШ-А, АУ в интервале pH 5.5–8.6 свидетельствует об отрицательно заряженной поверхности адсорбентов, что подтверждается и знаком  $\zeta$ -потенциала УДА-СП, АШ-А в этом интервале pH (рис. 3а, 3в). Из данных табл. 3 видно, что величина сорбции красителей увеличивается при переходе от воды к 1 моль/л раствору NaCl. Увеличение ионной силы обычно ведет к уменьшению адсорбции красителей, вероятно, из-за конкуренции их ионов и ионов NaCl за адсорбционные места на поверхности адсорбента, однако иногда эта закономерность нарушается. Рост адсорбции с увеличением ионной силы связывают с усилением процесса агрегации некоторых красителей в растворе, аналогичный процесс агрегации имеет место и на поверхности самого адсорбента [34]. При высокой ионной силе возможен и эффект высаливания из раствора солей с объемистыми ионами как у красителей.

Данные по сорбции катионных красителей, измерению  $\zeta$ -потенциала и суспензионного эффекта (табл. 7) свидетельствуют об отрицательно заряженной поверхности наноалмаза УДА-СП в интервале pH 5.5–8.5 процесса сорбции. Суспензионный эффект (СЭ), численно выражаемый соотношением  $\Delta pH = pH_{сусп} - pH_{цф}$ , проявляется в том, что pH суспензии порошка и pH центрифугата этой же суспензии имеют различные значения. При этом знак СЭ совпадает со знаком заряда дисперсной фазы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По данным изменения pH суспензии во времени в неравновесных условиях контакта поверхности УДА-СП, УДП–ГО-ВК, шихты АШ-А, Ful, АУ с водой определена мера кислотности их поверхности, характеризующаяся значением pH изоионного состояния –  $pH_0$  и силой кислотных основных центров –  $pK_{a1}$ .

2. Электрокинетические характеристики изученных образцов УДА-СП, УДП–ГО-ВК, УНТ, шихты АШ-А, Ful при pH 2–8 лежат в интервале



~((+20)–(–35)) мВ, для этих адсорбентов по зависимости  $\xi = f(\text{pH})$  определено значение рН изоэлектрического состояния поверхности – рН<sub>ИЭС</sub>, при котором  $\xi$ -потенциал равен нулю.

3. Значения рН изоионного состояния рН<sub>0</sub> водной суспензии УДА-СП, АШ-А (5.57, 7.25) при установлении кислотно-основного равновесия в системе близки к значениям рН изоэлектрического состояния рН<sub>ИЭС</sub> (~5.5, 7.1 соответственно), что позволяет судить об отсутствии специфической адсорбции ионов фонового электролита.

4. Установлено, что адсорбционная активность АШ-А и Ful (содержат неалмазный  $sp^2$ -углерод) по отношению к йоду (0.250, 0.232 ммоль/г) сопоставима и выше адсорбционной активности УДА-СП ( $sp^3$ -углерод) по отношению к этому веществу (0.031 ммоль/г). Адсорбция яблочной кислоты, содержащей ионы и молекулы, на АШ-А, АУ сопоставима и выше адсорбции на УДА-СП.

5. Высокую степень извлечения красителей МС и МЗ (85–100, 100%) на адсорбентах УДА-СП, шихте АШ-А, АУ с увеличением ионной силы раствора можно связать с усилением процесса агрегации красителя в растворе и на адсорбенте или процессом высаливания солей с объемистым ионом.

6. Данные по сорбции катионных красителей на УДА-СП, измерению  $\zeta$ -потенциала и суспензионного эффекта свидетельствуют об отрицательно заряженной поверхности наноалмаза УДА-СП в интервале рН 5.5–8.5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rashi Gusain, Neeraj Kumar, Suprakash Sinha Ray* // Coord. Chem. Reviews. 2020. V. 405. P. 213111. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213111>
2. *Nishesh Kumar Gupta, Anjali Gupta* // Flat Chem. 2018. V. 11. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2018.11.002>
3. *GuangYang, Hongye Huang, Junyu Chen, et al.* // J. Molecular Liquids. 2019. V. 296. P. 111874. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111874>
4. *Dolenko T.A., Burikov S.A., Laptinskiy K.A. et al.* // J. Alloys and Compounds. 2014. V. 586. Supplement 1. P. S436. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.055>
5. *Houman Kazemzadeh, Masoud Mozafari* // Drug Discovery Today. 2019. P. 898. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2019.01.013>
6. *Noha A. Elessawy, Eman M. El-Sayed, Safaa Ali et al.* // J. Water Process Engineering. Available online 21. 2019. P. 101047. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101047>
7. *Zhuo Zhang, Chen Zeng, Bangzhu Peng* // Food Control. 2019. V. 102. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.02.038>
8. *Isiaka A. Lawal, Monsurat M. Lawal, Mayowa A. Azeez, Patrick Ndungu* // J. Molecular Liquids. 2019. V. 288. P. 110895. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110895>
9. *Seef Saadi Fiyadh, Mohammed Abdulhakim AlSaadi, Wan Zurina Jaafar et al.* // J. Cleaner Production. 2019. V. 230. P. 783. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.154>
10. *Loretta Y., Li Xu, Dong Gong, Otman Abada* // Waste Management. 2019. V. 87. P. 375. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.019>
11. *Zahra Noorimotlagh, Maryam Ravanbakhsh, Mohammad Reza Valizadeh et al.* // Polyhedron. 2020. V. 179. P. 114354. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114354>
12. *Mohammad Hassan Mahaninia, Paria Rahimian, Tahereh Kaghazchi* // Chinese J. Chemical Engineering. 2015. V. 23. Issue 1. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.11.004>
13. *Rui M. Novais, Ana P.F. Caetano, Maria P. Seabra et al.* // J. Cleaner Production. 2018. V. 197. Part 1. P. 1137. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.278>
14. *Li-Chen Chen, Shao-Kai Kung, Hui-Huang Chen, Shih-Bin Lin* // Carbohydrate Polymers. 2010. V. 82. Iss. 3. P. 913.
15. *Камнева Н.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Харьков. 2015. 299 с.
16. *Манило М.В.* // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2015. Т. 13. № 1. С. 25.
17. *Давыдова Т.В., Колесников В.А., Милютин А.Д., Колесников А.В.* // Химическая безопасность. 2019. Т. 3. № 1. С. 96. <http://chemsafety.ru>. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.1.15007>
18. *Карбоден Лтд Ой (FI). Мюллюмяки Веса (FI), Сюрен Йессе (FI).* Изобретение RU, № 2015145029. Бюл. № 15. 26.05.2017.
19. *Shama Parveen, Sohail Rana, Raul Fanguero, Paiva M.C.* // Powder Technology. 2017. V. 307. P. 1.0002681615. 11.03.2019.
20. *Мчедлов-Петросян Н.О.* // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2010. Т. 1. № 1. С. 19–37.
21. *Скорик Н.А., Кривоzubов А.Л., Карженевский А.П., Спицын Б.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 1. С. 51.
22. *Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С.* Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2011. 85 с.
23. *Скорик Н.А., Вострещова Е.Н., Нам А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 1. С. 13.
24. *László K., Tombácz E., Novák Cs.* // Coll. and Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp. 2007. V. 306. № 1–3. P. 95.

25. Хохлова Т.Д., Ле Тхи Хиен. // Вест. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2007. Т. 48. № 3. С. 147.
26. Милютин А.Д., Колесников В.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 3. С. 19.
27. Ширинкин С.В., Волкова Т.О., Немова Н.Н. Медицинские нанотехнологии. Перспективы использования фуллеренов в терапии органов дыхания. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2009. С. 93.
28. Бикмухаметова Р.Р., Шаров А.В. // Вестник КГУ. Химические науки. 2016. № 4. С. 61.
29. Шаров А.В., Бикмухаметова Р.Р., Филистеев О.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 2. С. 243.
30. Барань Ш., Картель Н., Мессарош Р. // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 5. С. 555.
31. Базалий Г.А. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. 2013. Вып. 16. С. 329.
32. Иванова В.Т., Иванова М.В., Бурцева Е.И. и др. // Вопросы вирусологии. 2012. Т. 57. № 2. С. 9.
33. Peristy A., Paull B., Nesterenko P.N. // Adsorption. 2016. V. 22. (3). P. 371.
34. Giles C.H., D'Silva A.P. // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. № 9. P. 2516.