

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амирханова Н.А., Валиев Р.З., Черняева Е.Ю. и др. Коррозионное поведение титановых материалов с ультрамелкозернистой структурой // *Металлы*. – 2010. – № 3. – С. 101–107.
2. Малётина Т.Ю., Налесник О.И., Итин В.И., Колобов Ю.Р. Электрохимическое поведение наноструктурного и крупнокристаллического титана // *Защита металлов*. – 2003. – Т. 39. – № 5. – С. 508–510.
3. Амирханова Н.А., Валиев Р.З., Александров И.В. и др. Влияние равноканального углового прессования на коррозионное поведение ультрамелкозернистых материалов: никеля, алюминиевых сплавов, титанового сплава ВТ1-0, магниевого сплава и УМЗ меди, полученной по различным маршрутам // *Вестник УГАТУ*. – 2006. – Т. 7. – № 3. – С. 42–51.
4. Kumar S., Narayanan S., Raman S., Seshadri S.K. Thermal oxidation of CP Ti – an electrochemical and structural characterization // *Materials Characterization*. – 2010. – V. 61. – № 6. – P. 589–597.
5. Hoseini M., Shahryari A., Omanovic S., Szpunar J.A. Comparative effect of grain size and texture on the corrosion behaviour of commercially pure titanium processed by equal channel angular pressing // *Corrosion Science*. – 2009. – V. 51. – № 12. – P. 3064–3067.
6. Balakrishnan A., Lee B.C., Kim T.N., Panigrahi B.B. Corrosion behaviour of ultra fine grained titanium in simulated body fluid for implant application // *Trends Biomater. Artif. Organs*. – 2008. – V. 22. – № 1. – P. 58–64.
7. Kadowaki N., Martinez G., Robin A. Electrochemical behavior of three CP titanium dental implants in artificial saliva // *Materials Research*. – 2009. – V. 12. – № 3. – P. 363–366.
8. Коршунов А.В., Ильин А.П., Лотков А.И. и др. Особенности окисления субмикроструктурного титана при нагревании в воздухе // *Известия Томского политехнического университета*. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 10–16.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. и др. Практикум по электрохимии. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с.
10. Колотыркин Я.М., Петров П.С. Электрохимическое поведение титана в водных растворах электролитов // *Журнал физической химии*. – 1957. – Т. 27. – № 3. – С. 659–671.
11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
12. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
13. Разина Н.Ф. Окисные электроды в водных растворах. – Алма-Ата: Наука, 1982. – 160 с.

Поступила 01.06.2011 г.

УДК 544.723

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ НА НАНОРАЗМЕРНОМ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ

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

Томский политехнический университет
E-mail: mva09@sibmail.com

Получены изотермы сорбции доксорубина на наноразмерном железоуглеродном сорбенте в диапазоне температур 18...60 °С, определены кинетические ($E_a=29$ кДж/моль) и термодинамические параметры процесса адсорбции ($\Delta H^\circ=26,6$ кДж/моль, $\Delta S^\circ=182,5$ Дж/(К·моль)). Для уточнения механизма взаимодействия получены зависимости электрокинетического потенциала поверхности от концентрации доксорубина.

Ключевые слова:

Адсорбция, железоуглеродный сорбент, термодинамические параметры, кинетические параметры, наноразмерный, электрокинетический потенциал.

Key words:

Adsorption, carbon-iron sorbent, thermodynamic parameters, kinetic parameters, nanosize, electrokinetic potential.

Введение

Среди различных типов новых материалов все большее внимание привлекают железоуглеродные сорбенты (ЖУС). Они отличаются высокой сорбционной активностью в процессах селективного извлечения компонентов из растворов для получения магнитоуправляемых носителей лекарственных препаратов в медицине. Обзор работ [1–4] показал, что данное направление довольно новое и требует более детального исследования сорбционных процессов с их участием.

Ранее [1] нами была показана высокая эффективность сорбции доксорубина на железоуглеродных наночастицах, используемых для адресной доставки лекарственных препаратов. В то же время

остался невыясненным вопрос о термодинамических и кинетических закономерностях (константа скорости адсорбции, энергия активации) сорбционных процессов. В связи с этим, целью настоящей работы является изучение термодинамических, кинетических и электрокинетических свойств процесса адсорбции доксорубина на железоуглеродном сорбенте.

Методики эксперимента

Наноразмерный ЖУС был получен в результате электроискрового диспергирования железных гранул в гексане. Согласно ранее полученным результатам [5], используемый образец является многофазным композиционным материалом, включа-

ющим в свой состав фазы α -Fe (33 об. %), FeC (9,6 об. %) и Fe₃C (54,3 об. %). Кроме того, по данным электронно-дифракционного анализа на поверхности частиц имеется фаза гексагонального графита. Размеры полученных частиц лежат в пределах 80...120 нм. Площадь удельной поверхности составляет 55 м²/г.

Методика импульсного диспергирования, схема установки, геометрия реактора подробно описаны в работе [2]. Полученную суспензию, состоящую из ЖУС и среды диспергирования, разделяли на фракции центрифугированием. Крупную фракцию, выпадающую в осадок при числе оборотов до 5000 об/мин, удаляли, оставшуюся часть ЖУС использовали для изучения процессов адсорбции доксорубина. Для отделения магнитной фракции, после центрифугирования порошки подвергали магнитной сепарации и высушивали при 150 °С в течение 2 ч.

Заряд поверхности (ξ -потенциал) определяли с использованием метода движущейся границы [6] при напряженности постоянного электрического поля 5 В/м в 0,09 % водном растворе NaCl квалификации «х.ч.».

В качестве адсорбата выбран доксорубин гидрохлорид (ДР), который используется при лечении онкологических заболеваний [5]. Сорбцию на ЖУС проводили в статическом режиме. Адсорбцию осуществляли при 18, 30, 40, 60 °С в течение 48 ч. Исходную и равновесную концентрацию ДР определяли с использованием спектрофотометра Apel PD-300UV при длине волны 490 нм.

Для получения кинетических зависимостей процесса адсорбции на ЖУС навеску сорбента массой 50 мг заливали 50 мл раствора с начальной концентрацией адсорбата 40 мг/л и подвергали воздействию ультразвука (частота – 20 кГц, мощность – 400 Вт) в течение 5 мин для деагломерации порошков. Через определенные промежутки времени определяли остаточную концентрацию ДР. Кинетические кривые адсорбции были получены при 18, 40, 60 °С.

Для определения природы и числа активных центров на поверхности ЖУС была исследована адсорбция Н⁺ и ОН⁻ [6]. Для этого готовили растворы HCl «х.ч.» и NaOH «х.ч.» различных концентраций и измеряли исходное значение pH с помощью иономера И-160, точность определения pH $\pm 0,02$. Далее навески ЖУС по 50 мг помещали в порции растворов 50 мл имеющие различные значения pH. После выдержки с перемешиванием в течение 2 ч центрифугировали и снова измеряли равновесные значения pH суспензии ЖУС.

Результаты и их обсуждение

Для определения термодинамических параметров процесса адсорбции доксорубина на ЖУС были получены изотермы адсорбции при 18, 30, 40 и 60 °С.

Изотермы хорошо аппроксимируются уравнением Лэнгмюра (рис. 1). Это свидетельствует об адсорбции ДР на отдельных центрах поверхности с образованием мономолекулярного слоя.

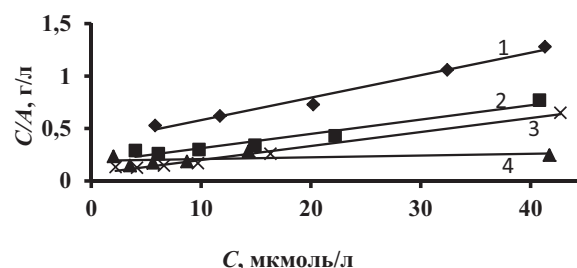


Рис. 1. Изотермы адсорбции доксорубина на железуглеродном сорбенте в координатах уравнения Лэнгмюра при: 1) 18; 2) 30; 3) 40; 4) 60 °С

Из полученных изотерм были рассчитаны значения констант равновесия K_p и максимальных сорбционных емкостей A , табл. 1.

Таблица 1. Значения термодинамических параметров ΔG процесса сорбции доксорубина на железуглеродном сорбенте

Температура сорбции, °С	K_p , 10 ⁴ , л/моль	A , мкмоль/г	ΔG , кДж/моль
18	5,7	48	-26,1
30	9,8	71,4	-28,1
40	11,0	76,9	-30,1
60	20,6	83,3	-33,7

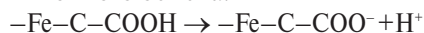
Исходя из значений констант сорбционного равновесия были рассчитаны интегральные изменения энтальпии (ΔH°) и энтропии (ΔS°) адсорбции по уравнению:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R},$$

где R – универсальная газовая постоянная; ΔH° – энтальпия, кДж/моль; ΔS° – энтропия, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Из таблицы видно, что с увеличением температуры происходит увеличение констант сорбционного равновесия, что свидетельствует об эндотермическом процессе. Рассчитанные значения составили $\Delta H^\circ = 26,6$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = 182,5$ Дж/(моль·К). В работах [7–9] на примере различных адсорбентов было показано, что адсорбция катионов тяжелых металлов и модельных органических веществ носит эндотермический характер и протекает с увеличением энтропии. Этот факт является доказательством протекания химического взаимодействия с образованием прочных поверхностных комплексов. Увеличение энтропии и максимальной сорбционной емкости также объясняется протеканием химических реакций, увеличением общего количества центров и их доступностью [9]. В то же время природа активных центров адсорбции, а также возможный механизм их активации неизвестен.

Ранее в работе [1] нами показано, что адсорбция доксорубина, как первая стадия взаимодействия, протекает с участием гидроксидных групп поверхности, определяется процессами их диссоциации и ионного обмена:



Очевидно, после адсорбции меняется структура плотного слоя Гуи и диффузного слоя Гуи–Чепмена из-за химического взаимодействия ЖУС с ДР и водой, что и приводит к увеличению энтропии. Эндотермичность химических процессов объясняется протеканием двух противоположных по знаку теплового эффекта процессов: эндотермического процесса диссоциации поверхностных групп с образованием дополнительных центров адсорбции и экзотермического процесса адсорбции доксорубина [1].

В настоящей работе также были получены зависимости изменения концентрации ДР при адсорбции на ЖУС от времени сорбции. Из полученных зависимостей рассчитаны значения констант скоростей адсорбции $K_{\text{адс}}$ и десорбции $K_{\text{дес}}$, энергии активации процессов, данные приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения кинетических параметров процесса сорбции доксорубина на железоуглеродном сорбенте

Температура сорбции, °С	$K_{\text{адс}}$, мин ⁻¹	$K_{\text{дес}}$, мин ⁻¹
18	0,0013	0,00072
40	0,0032	0,00080
60	0,0052	0,00085

Значение энергии активации процесса составило 29 кДж/моль, поэтому можно предположить, что процесс адсорбции лимитируется стадией химического взаимодействия доксорубина с поверхностью ЖУС. Значение константы адсорбции много больше константы десорбции, и взаимодействие ДР с поверхностью ЖУС можно рассматривать как практически необратимый процесс.

Ранее в работе [1] было высказано предположение об электростатическом механизме взаимодействия препарата с поверхностью ЖУС. Для проверки данного предположения были проведены эксперименты по изучению изменения ξ -потенциала суспензии ЖУС от концентрации адсорбированного ДР (рис. 2).

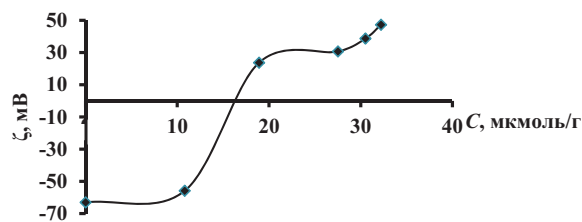


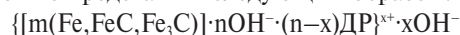
Рис. 2. Зависимость ξ -потенциала образца железоуглеродного сорбента от количества адсорбированного доксорубина

Характер изменения ξ -потенциала описывается кривой, проходящей через нулевое значение. Как видно из рис. 2, при адсорбции доксорубина на ЖУС происходит не только изменение величины заряда, но и изменение заряда поверхности. Это свидетельствует о специфическом характере адсорбции.

Исходя из значения полученного ξ -потенциала, структуру мицеллы наночастицы в воде можно представить в виде:



При увеличении количества адсорбированного доксорубина наблюдается постепенное изменение значения ξ -потенциала. При концентрации ДР более 16 мкмоль/г происходит смена знака заряда поверхности (рис. 2). С учетом полученных данных структуру мицеллы после адсорбции ДР можно представить следующим образом:



Для определения количества активных адсорбционных центров был использован метод потенциометрического титрования [10]. Полученные данные приведены на рис. 3.

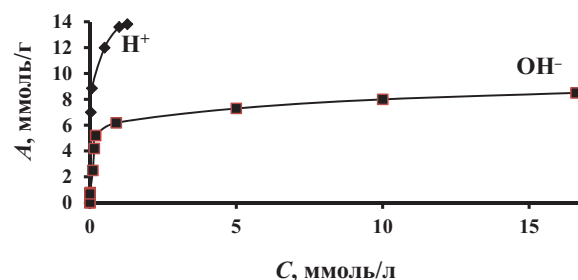


Рис. 3. Изотерма адсорбции ионов H^+ и OH^- на железоуглеродном сорбенте

Согласно представленным на рис. 3 изотермам сорбции H^+ и OH^- сорбционная емкость ЖУС по ионам водорода больше, что и определяет отрицательный заряд поверхности. По полученным данным построена зависимость $\Delta \text{pH} - \text{pH}$ (рис. 4), из которой было определено значение pH изоионного состояния.

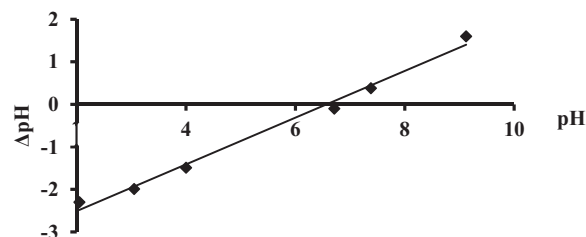


Рис. 4. Зависимость изменения pH от исходного pH суспензии

Как видно из рис. 4, значение pH изоионного состояния составляет 6,8. Данная величина совпадает с ранее полученным значением pH изоэлектронного состояния, которое составляет 6,6. Это свидетельствует о том, что адсорбционные и электрокинетические свойства ЖУС определяются

только процессами диссоциации поверхностных гидроксидных групп [1].

Тангенс угла наклона прямой в координатах $\Delta pH - pH$ характеризует долю доступной поверхности сорбента для H^+ и OH^- , которая составила 0,61. Это свидетельствует о том, что в процессе адсорбции участвуют около 60 % возможных центров адсорбции при 18 °С.

Из полученных изотерм рассчитана концентрация адсорбированных частиц ДР $0,9 \cdot 10^{18}$ молекул/ m^2 , для OH^- эта величина $0,9 \cdot 10^{20}$ молекул/ m^2 , а для H^+ — $1,5 \cdot 10^{20}$ молекул/ m^2 . Количество адсорбированных H^+ и OH^- на два порядка выше числа адсорбированных частиц ДР. Полученные значения можно объяснить тем, что ионы H^+ и OH^- свободно проникают во все поры сорбента, тогда как крупные молекулы ДР адсорбируются на внешней поверхности ЖУС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Митькина В.А., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. Исследование механизма адсорбции противоопухолевых лекарств на железокарбидных частицах // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 317. — № 3. — С. 29–33.
2. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Балухтин П.В. Изучение состава и кинетики образования продуктов эрозии металлической загрузки электролизного реактора // Журнал прикладной химии. — 2005. — Т. 78. — № 9. — С. 1463–1468.
3. Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В., Миронова Л.Н. Сорбционные свойства хитозан-углеродных волокнистых материалов // Журнал физической химии. — 2007. — Т. 81. — № 10. — С. 1856–1859.
4. Печенюк С.И., Семушина Ю.П. Сорбция фосфат-ионов на оксигидроксидах Fe(III), Zr(IV) и Cr(III) из водных растворов электролитов // Журнал физической химии. — 2007. — Т. 81. — № 8. — С. 1473–1478.
5. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Митькина В.А., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Лобанова Г.Л. Магнитные наночастицы, получаемые электроимпульсным методом, их физико-химиче-

Выводы

1. Исследован процесс взаимодействия доксорубина и железоуглеродного сорбента при различных температурах, определены термодинамические параметры.
2. Из кинетических зависимостей рассчитаны константы адсорбции и десорбции, показано, что процесс адсорбции практически необратим.
3. Экспериментально определена концентрация адсорбционных центров на железоуглеродном сорбенте методом потенциометрического титрования для ионов H^+ и OH^- .
4. Впервые изучено изменение ξ -потенциала на железоуглеродном сорбенте при адсорбции на нем доксорубина. Показано, что при адсорбции происходит компенсация потенциала и перезарядка поверхности.

- ские свойства и взаимодействие с доксорубином и плазмой крови // Перспективные материалы. — 2010. — № 4. — С. 49–55.
6. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). — М.: Химия, 1982. — 400 с.
 7. Беликов В.Г., Курегян А.Г. Получение продуктов взаимодействия магнетита с лекарственными веществами // Химико-фармацевтический журнал. — 2004. — Т. 38. — № 3. — С. 35–38.
 8. Cruz-Olivares J., Perez-Alonso C., Barrera-Dhaz C., Natividad R., Chaparro-Mercado M.C. Thermodynamical and analytical evidence of lead ions chemisorption onto Pimenta dioica // Chemical Engineering Journal. — 2011. — V. 168. — № 2. — P. 814–821.
 9. Abd El-Latif M.M., Ibrahim Amal M., El-Kady M.F. Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite // Journal of American Science. — 2010. — V. 6. — № 6. — P. 267–283.
 10. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Сизов С.В., Даниленко Н.Б., Лернер М.И., Теппер Ф., Каледин Л. Адсорбционная способность наноразмерного волокнистого оксида алюминия // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 1. — С. 102–107.

Поступила 04.07.2011 г.