

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.05.083>
УДК 544.7:543.42: 546.284-31

Н.Ю. Клименко
Т.В. Крупська
В.В. Туров

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ
E-mail: nklymenko@ukr.net

Вплив гідрофобних властивостей композитної системи на адсорбцію барвників різної природи

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.В. Туровим

Досліджено адсорбційну здатність різних форм кремнеземів щодо катіонного (метиленовий синій (МС)) та аніонного (конго червоний (КЧ)) барвників. Проведено адсорбцію МС із розчинів, що моделюють середовище шлунка та кишечника. За отриманими ізотермами оцінено сорбційну здатність кремнеземів у різних модельних середовищах. У разі адсорбції МС з кислого розчину (рН 1,5) спостерігається зменшення величини адсорбції внаслідок електростатичного відштовхування однозаряджених складових. Ущільнення кремнезему зменшує адсорбцію барвників у вибраному інтервалі рН. Показано, що композитна система на основі суміші гідрофільного та гідрофобного кремнеземів характеризується високими сорбційними властивостями щодо КЧ порівняно з ущільненими адсорбентами. У випадку МС композит А-300/АМ1-300 має в 2 і 3,7 рази вищу адсорбцію в кислій області рН порівняно з ущільненими формами кремнезему (А-300 з C_d 300 г/л та А-300 з C_d 175 г/л відповідно). Значення адсорбції МС більше ніж у 6 разів вищі порівняно з КЧ, що може бути обумовлено електростатичними взаємодіями між молекулами барвника та поверхнею кремнезему.

Ключові слова: кремнезем, барвники, композитні системи, адсорбція, УФ-спектроскопія.

Високодисперсні кремнеземи використовуються у фармації як допоміжна речовина для виготовлення різних композитних систем медичного призначення [1–7]. Вони мають високі адсорбційні властивості щодо різних низькомолекулярних біомолекул та біополімерів і застосовуються в медицині для лікування різних захворювань [1, 2, 8].

В останні роки створено ущільнені модифікації кремнезему, які можна використовувати і як ентеросорбенти, і як носії лікарських препаратів [9]. З ущільненням кремнезему збільшується насипна густина і об'єм мезо- та макропор у міжчастинковому просторі агрегатів [10]. Тому ми ставили за мету дослідження сорбційної здатності різних форм крем-

Цитування: Клименко Н.Ю., Крупська Т.В., Туров В.В. Вплив гідрофобних властивостей композитної системи на адсорбцію барвників різної природи. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2021. № 5. С. 83–89. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.05.083>

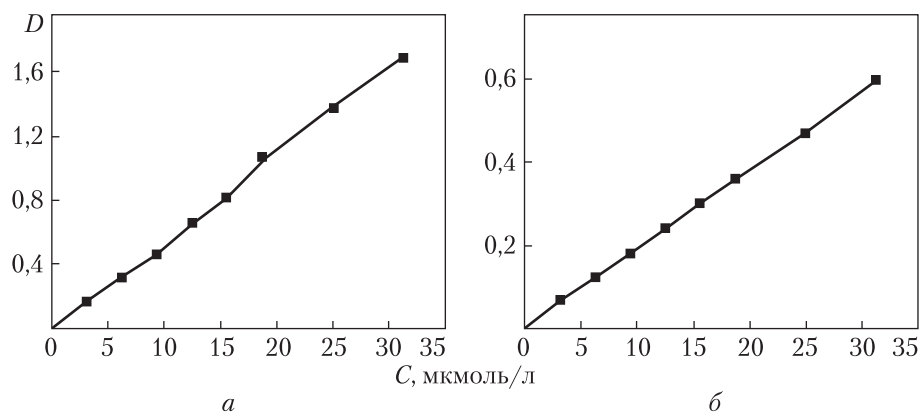


Рис. 1. Калібрувальна крива метиленового синього (а) та конго червоного (б)

неземів з розбавлених водних розчинів щодо катіонних та аніонних барвників (на прикладі метиленового синього та конго червоного).

Матеріали та методи. Досліджували гідрофільний кремнезем марки А-300 ($S_{\text{БЕТ}} = 295 \text{ м}^2/\text{г}$, Калуш, Україна) з насипною густиною (C_d) 45, 175, 300 г/л та гідрофобний кремнезем АМ1-300 ($C_d = 45 \text{ г/л}$), а також суміш А-300 ($C_d = 300 \text{ г/л}$) з АМ1-300 у співвідношенні 1/1. Для отримання різних форм ущільненого кремнезему використовували вихідний А-300 відповідно до методики, описаної в [9]. Як маркерні речовини використовували різнозаряджені барвники з різною молекулярною масою: метиленовий синій (МС, $M = 319,85 \text{ г/моль}$) виробництва ООО “Хімлаборреактив” та конго червоний (КЧ, $M = 696,67 \text{ г/моль}$) виробництва “Реафарм”. Адсорбцію барвників на поверхні кремнезему проводили в статичних умовах при 23–25 °С. Для цього до наважки кремнезему масою 0,1 г додавали 10 мл водного розчину МС з вихідними концентраціями в діапазоні від 7,82 до 78,16 мкмоль/л або КЧ — від 3,13 до 31,26 мкмоль/л та перемішували ~1 год. Тверду фазу відокремлювали центрифугуванням протягом 20 хв при швидкості 3000 об/хв. Оптичну густину центрифугату вимірювали на спектрофотометрі (Specord-M40, Carl Zeiss Jena, Німеччина) при довжині хвилі 660 нм для МС і 495 нм для КЧ. Величину адсорбції барвників оцінювали за різницею концентрацій вихідного та рівноважного розчинів.

Результати та їх обговорення. МС та КЧ належать до речовин-маркерів, рекомендованих фармакопейними нормативами для тестування більшості медичних сорбентів [11]. МС у розчині знаходиться в катіонній формі, тобто заряджений позитивно та має гідрофобний ароматичний фрагмент. Він моделює позитивно заряджені низькомолекулярні речовини (алкалоїди, гістамін, димедрол, новокаїн гідрохлорид, промедол та ін.) і застосовується для адсорбції на негативно заряджених поверхнях [12].

Адсорбційну здатність різних форм кремнеземів щодо МС досліджували при різних значеннях рН: модельний розчин з рН 5,5 та розчини, що імітують фізіологічні середовища кишково-травного тракту — середовище шлунка (рН 1,5) та кишечника (рН 7,0). Розчини доводили до потрібної величини рН за допомогою стандарт-титрів НСІ або NaOH. Час контакту кремнеземів з МС відповідав часу перебування кремнезему в шлунково-кишковому тракті, який являє собою тривалість його максимально ефективної дії [13, 14].

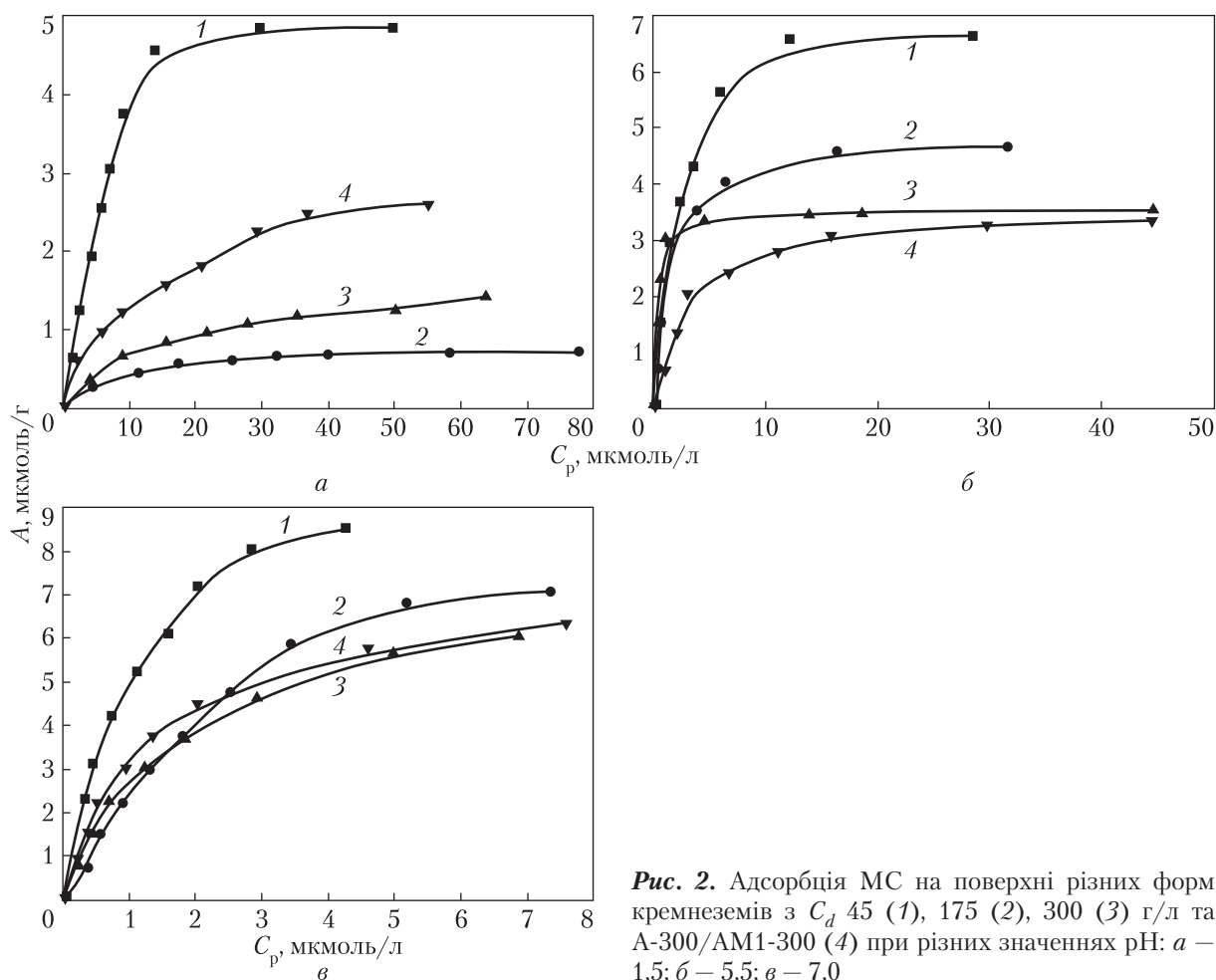


Рис. 2. Адсорбція МС на поверхні різних форм кремнеземів з C_d 45 (1), 175 (2), 300 (3) г/л та А-300/АМ1-300 (4) при різних значеннях рН: а – 1,5; б – 5,5; в – 7,0

Було побудовано калібрувальні графіки для МС (рис. 1, а) та КЧ (рис. 1, б), що відображає залежність оптичної густини від концентрації водного розчину барвника.

В УФ-спектрах вихідного МС спостерігаються максимуми поглинання при 248, 296, 610 та 660 нм. Мономерна форма у водному розчині поглинає світло при довжині хвилі 660 нм, а димер – при 610 нм. Однак, згідно з [11], для визначення МС використовують лише два максимуми (296 та 660 нм) із чотирьох. З рис. 1 видно, що кут нахилу калібрувальної лінії відповідає закону Бугера–Ламберта–Бера, тому подальші обчислення проводили при поглинанні 660 нм. Ізотерми адсорбції МС з модельних розчинів при різних значеннях рН наведені на рис. 2. Згідно з класифікацією Джайлса [15], вони характеризуються ізотермами ленгмюрівського типу, мають досить круту початкову ділянку і швидко виходять на насичення.

Як видно з рис. 2 і таблиці, при рН 1,5 величина адсорбції найменша. Це пояснюється тим, що адсорбції перешкоджає електростатичне відштовхування позитивно зарядженої поверхні кремнезему та барвника. Зі збільшенням рН поверхня адсорбенту набуває негативного заряду і електростатичне притягання між зарядженою поверхнею і катіонами МС збільшується, що полегшує адсорбцію. При всіх значеннях рН адсорбція МС найбільша

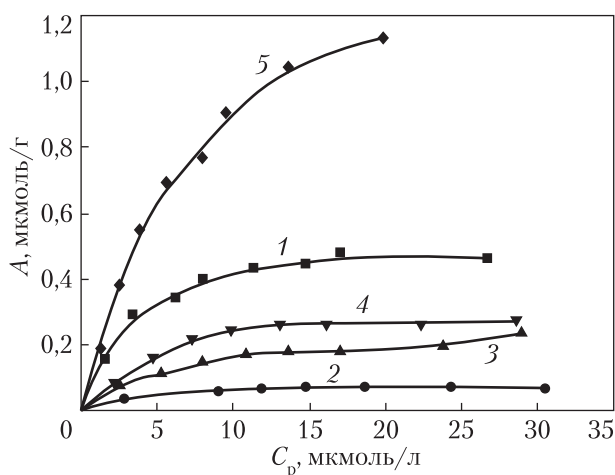


Рис. 3. Адсорбція КЧ на поверхні різних форм кремнеземів з C_d 45 (1), 175 (2), 300 (3) г/л, а також АМ1-300 (4) та А-300/АМ1-300 (5)

лому середовищі найменша адсорбція МС спостерігається на поверхні А-300 з C_d 175 г/л (див. рис. 2, а, крива 2). Адсорбція МС на поверхні композита А-300/АМ1-300 дорівнює 2,48 мкмоль/г, що в 2 і 3,7 рази більше, ніж на А-300 з насипною густиною 300 та 175 г/л відповідно (див. таблицю). Тобто формування композитної системи А-300/АМ-1 супроводжується збільшенням адсорбції щодо катіонного барвника.

При високому значенні рН (7,0) адсорбція МС у середньому в 1,5 раза вища, ніж при рН 5,5. Відмічено, що при рН 5,5 в області низьких значень рівноважної концентрації (до 1,4 мкмоль/л) МС виявляє близьку адсорбційну активність на поверхні всіх досліджених кремнеземів, за винятком А-300/АМ1-300, зі збільшенням концентрації адсорбційна активність МС на поверхні А-300 з C_d 45 та 175 г/л стає більшою, ніж на поверхні А-300 з C_d 300 г/л. При рН 5,5 гранична адсорбція МС на поверхні композита А-300/АМ1-300 і А-300 з C_d 300 г/л має досить близькі значення. Така ж ситуація спостерігається і при рН 7,0.

Порівняльне вивчення адсорбційної активності досліджених сорбентів показало, що МС найкраще адсорбується на поверхні вихідного (не ущільненого) кремнезему А-300 з

на поверхні А-300 з C_d 45 г/л, порівняно з його ущільненими формами (див. рис. 2, крива 1). Це може бути пов'язано з тим, що внаслідок гідроущільнення кремнезему зменшується доступність поверхні за рахунок формування дифузійних перешкод у процесі проникнення барвника до поверхні кремнезему або формування зв'язаних з поверхнею гідратних комплексів, які утруднюють процес дифузії [10].

На поверхні гідрофобного АМ1-300 адсорбція МС не спостерігається. Це пов'язано зі зменшенням кількості адсорбційних центрів, за які слугують поверхневі гідроксильні групи, які під час гідрофобізації замінюються на метильні. У кис-

Адсорбція різнозаряджених барвників на поверхні досліджених кремнеземів

Зразок	Насипна густина, г/л	А, мкмоль/г			
		МС			КЧ
		рН 1,5	рН 5,5	рН 7,0	
А-300	45	4,81	6,56	8,24	0,43
	175	0,67	4,54	6,82	0,062
	300	1,2	3,48	5,77	0,2
А-300/АМ1-300	880	2,48	3,26	5,95	1,04
АМ1-300	45	—	—	—	0,26

C_d 45 г/л при всіх значеннях рН. Композит А-300/АМ1-300 має високі сорбційні властивості в кислій області рН, порівняно з ущільненими формами кремнезему.

Наступним етапом дослідження було вивчення адсорбції КЧ на поверхні різних форм кремнеземів. КЧ належить до аніонних барвників, він використовується для вивчення адсорбції негативно заряджених низько- та середньомолекулярних речовин (натрію диклофенак, саліцилати, анальгін, аспаркам, солі барбітурової кислоти, солі жирових та біліарних кислот тощо) на поверхнях, що мають позитивний заряд [12].

Отримані ізотерми адсорбції КЧ на поверхні досліджених кремнеземів належать до L-типу (рис. 3). Згідно з [15], така форма ізотерми може свідчити про сильну взаємодію адсорбату з адсорбентом. З аналізу одержаних даних видно, що мінімальна величина адсорбції КЧ спостерігається на поверхні А-300 з C_d 175 г/л (0,062 мкмоль/г, див. рис 3, крива 2), а максимальна — на поверхні А-300/АМ1-300 (1,04 мкмоль/г, крива 5). Для кремнеземів з різною насипною густиною найбільша адсорбція КЧ відмічена на поверхні А-300 з C_d 45 г/л (див. рис. 3, крива 1), а найменша — на А-300 з C_d 175 г/л (крива 2). Адсорбція КЧ на А-300 з C_d 45 г/л дорівнює 0,43 мкмоль/г, що в 2 і 7 раз більше, ніж на А-300 з C_d 300 та 175 г/л відповідно (див. таблицю). Адсорбція КЧ на А-300/АМ1-300 у 5 разів більша, ніж на А-300 з C_d 300 г/л, та в 4 рази більша, ніж на АМ1-300. Тобто спостерігається така послідовність у зміні величини адсорбції:

А-300 з C_d 175 г/л < А-300 з C_d 300 г/л < АМ1-300 < А-300 з C_d 45 г/л < А-300/АМ1-300.

Порівнюючи отримані дані з адсорбції МС і КЧ, бачимо, що ізотерми адсорбції МС та КЧ належать до L-типу за класифікацією Джайлса [15] (див. рис. 2, 3). Максимальна адсорбція катіонного барвника спостерігається на поверхні А-300 з C_d 45 г/л (6,56 мкмоль/г при рН 5,5), а аніонного — на композиті А-300/АМ1-300 (1,04 мкмоль/г) (див. таблицю). Тобто адсорбція МС майже в 6 разів більша, ніж КЧ. Найменша величина адсорбції в обох випадках спостерігається для А-300 з C_d 175 г/л (0,67 мкмоль/г при рН 1,5 для МС та 0,062 мкмоль/г для КЧ).

Висновки. Композитна система на основі суміші гідрофільного та гідрофобного кремнеземів характеризується високими сорбційними властивостями щодо аніонного барвника порівняно з ущільненими адсорбентами. У випадку катіонного барвника композит А-300/АМ1-300 має в 2 і 3,7 раза вищу адсорбцію в кислій області рН порівняно з ущільненими формами кремнезему (А-300 з C_d 300 г/л та А-300 з C_d 175 г/л відповідно). Значення адсорбції МС більш ніж у 6 разів вищі порівняно з КЧ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния: Чуйко А.А. (ред.). Киев: Наук. думка, 2003. 416 с.
2. Dening T.J., Rao S., Thomas N., Prestidge C.A. Novel nanostructured solid materials for modulating oral drug delivery from solid-state lipid-based drug delivery systems. *AAPS J.* 2016. **18**, № 1. P. 23–40. <https://doi.org/10.1208/s12248-015-9824-7>
3. Постнов В.Н., Наумышева Е.Б., Королев Д.В., Галагудза М.М. Наноразмерные носители для доставки лекарственных препаратов. *Биотехносфера.* 2013. **30**, № 6. С. 16–27.
4. Крупская Т.В., Ругаль А.А., Туров В.В. Особенности связывания воды в композитных системах SiO₂/левомицетин и SiO₂/левомицетин/АМ1. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2018. № 10. С. 72–78. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.10.072>

5. Turov V.V., Gun'ko V.M., Pakhlov E.M., Krupskaya T.V., Tsapko M.D., Charmas B., Kartel M.T. Influence of hydrophobic nanosilica and hydrophobic medium on water bound in hydrophilic components of complex systems. *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* 2018. **552**, № 5. P. 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.017>
6. Unger K., Rupprecht H., Valentin B., Kircher W. The use of porous and modified silicas as drug delivery and stabilizing agents. *Drug Dev. Ind. Pharm.* 1983. **9**, № 1-2. P. 69–91. <https://doi.org/10.3109/03639048309048546>
7. Daniels R., Kerstiens B., Tischinger-Wagner H., Rupprecht H. The stability of drug adsorbates on silica. *Drug Dev. Ind. Pharm.* 1986. **12**, № 11-13. P. 2127–2156. <https://doi.org/10.3109/03639048609042627>
8. Туров В.В., Геращенко И.И., Крупская Т.В., Суворова Л.А. Нанохимия в решении проблем эндо- и экзоекологии. Ставрополь: Зебра, 2017. 316 с.
9. Krupskaya T.V., Turov V.V., Barvinchenko V.N., Filatova K.O., Suvorova L.A., Iraci G., Kartel M.T. Influence of the “wetting-drying” compaction on the adsorption characteristics of nanosilica A-300. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2017. **36**. P. 300–310. <https://doi.org/10.1177/0263617417691768>
10. Спосіб ущільнення нанокремнезему: пат. 105151 Україна. МПК ВО1J 2/10; заявл. 04.08.2015. Опубл. 10.03.2016.
11. Державна Фармакопея України: Державне підприємство “Науково-експертний фармакопейний центр”. Харків: PIPEГ, 2001. 556 с.
12. Gerashchenko I.I. Physicochemical aspects of therapeutic effect of enterosorbents (theoretical research). *Chemistry, Physics and Technology of Surface.* 2018. **9**, № 4. P. 373–382. <https://doi.org/10.15407/hftp09.04.373>
13. Эшер У.Дж., Девис Т.А., Клейн Э. Сорбенты и их клиническое применение. Киев: Наук. думка, 1989. 398 с.
14. Лукичев Б.Г., Цюра В.И., Панина И.Ю., Авизова Т.С. Энтеросорбция. Ленинград: Центр сорбционных технологий, 1991. 328 с.
15. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: Парфит Г., Рочестер К. (ред). Москва: Мир, 1986. 488 с.

Надійшло до редакції 16.05.2021

REFERENCES

1. Chuyko, A. A. (Ed.). (2003). Medical chemistry and clinical use of silicon dioxide. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).
2. Dening, T. J., Rao, S., Thomas, N. & Prestidge, C. A. (2016). Novel nanostructured solid materials for modulating oral drug delivery from solid-state lipid-based drug delivery systems. *AAPS J.*, 18, No. 1, pp. 23-40. <https://doi.org/10.1208/s12248-015-9824-7>
3. Postnov, V. N., Naumysheva, E. B., Korolev, D. V. & Galagudza, M. M. (2013). Nanosized carriers for drug delivery. *Biotekhnosfera*, 30, No. 6, pp. 16-27 (in Russian).
4. Krupskaya, T. V., Rugal, A. O. & Turov, V. V. (2018). Water bounding peculiarities in SiO₂/laevomycetin and SiO₂/laevomycetin/AM1 composite systems. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 10, pp. 72-78 (in Russian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.10.072>
5. Turov, V. V., Gun'ko, V. M., Pakhlov, E. M., Krupskaya, T. V., Tsapko, M. D., Charmas, B. & Kartel, M. T. (2018). Influence of hydrophobic nanosilica and hydrophobic medium on water bound in hydrophilic components of complex systems. *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, 552, No. 5, pp. 39-47. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.017>
6. Unger, K., Rupprecht, H., Valentin, B. & Kircher, W. (1983). The use of porous and modified silicas as drug delivery and stabilizing agents. *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 9, No. 1-2, pp. 69-91. <https://doi.org/10.3109/03639048309048546>
7. Daniels, R., Kerstiens, B., Tischinger-Wagner, H. & Rupprecht, H. (1986). The stability of drug adsorbates on silica. *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 12, No. 11-13, pp. 2127-2156. <https://doi.org/10.3109/03639048609042627>
8. Turov, V. V., Gerashchenko, I. I. Krupskaya, T. V. & Suvorova, L. A. (2017). Nanochemistry in solving problems of endo- and exoecology. Stavropol: Zebra (in Russian).

9. Krupskaya, T. V., Turov, V. V., Barvinchenko, V. N., Filatova, K. O., Suvorova, L. A., Iraci, G. & Kartel, M. T. (2017). Influence of the “wetting-drying” compaction on the adsorption characteristics of nanosilica A-300. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 36, pp. 300-310. <https://doi.org/10.1177/0263617417691768>
10. Pat. 105151 UA, IPC BO1J 2/10, The method of compaction of nanosilica, Krupskaya, T. V., Turov, V. V., Barvinchenko, V. N., Filatova, K. O., Suvorova, L. A. & Kartel, M. T., Publ. 10.03.2016 (in Ukrainian).
11. State Enterprise “Scientific and Expert Pharmacopoeial Center”. (2001). *State Pharmacopoeia of Ukraine*. Kharkiv: RIREG (in Ukrainian).
12. Gerashchenko, I. I. (2018). Physicochemical aspects of therapeutic effect of enterosorbents (theoretical research). *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 9, No. 4. pp. 373-382. <https://doi.org/10.15407/hftp09.04.373>
13. Escher, W. J., Devis, T. A. & Klein, E. (1989). *Sorbents and their clinical application*. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).
14. Lukichev, B. G., Tsyura, V. I., Panina, I. Y. & Avizova, T. S. (1991). *Enterisorption*. Leningrad: Center for Sorption Technologies (in Russian).
15. Parfit, G. & Rochester, K. (Eds.). (1986). *Adsorption from solutions on the surface of solids*. Moscow: Mir (in Russian).

Received 16.05.2021

N.Yu. Klymenko, T.V. Krupskaya, V.V. Turov

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: nklymenko@ukr.net

EFFECT OF THE HYDROPHOBIC PROPERTIES
OF A COMPOSITE SYSTEM ON ADSORPTION
OF DYES OF DIFFERENT NATURE

The adsorptive capacity of various silica with respect to cationic (methylene blue, MB) and anionic (congo red, CR) dyes has been studied. The adsorption of methylene blue from solutions simulating the stomach and intestine media has been provided. The adsorption isotherms obtained allow the adsorptive capacity of silicas in different simulating media to be determined. In the adsorption of methylene blue from an acidic solution (pH 1.5), the adsorption is reduced due to the electrostatic repulsion of the identically-charged dye components. Compaction of silica causes a reduction of the dye adsorption in the selected pH interval. It is demonstrated that the composite system based on a mixture of hydrophilic silica and hydrophobic silica has better adsorption properties with respect to congo red as compared with compacted adsorbents. In the case of methylene blue, the adsorptive capacity of the A-300/AM1-300 composite system is 2 and 3.7 times higher in the acidic pH interval as compared with compacted silicas (A-300 with $C_d = 300$ g/l, and A-300 with $C_d = 175$ g/l, accordingly). The adsorptive capacity of methylene blue is more than six times that of congo red. This feature may be caused by electrostatic interactions between the dye molecules and the surfaces of the silica particles.

Keywords: *silica, dyes, composite systems, adsorption, UV spectroscopy.*