



Научная статья

УДК 66-914.5

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-65-73

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ)

Д. В. Ситанов, А. А. Шабанова, А. А. Прошян, И. А. Мошин

Дмитрий Вячеславович Ситанов, канд. хим. наук, доцент; Анна Андреевна Шабанова, магистрант; Арам Азатович Прошян, бакалавр; Иван Алексеевич Мошин, бакалавр
Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, sitanov@isuct.ru

Ключевые слова:

диафрагменный подводный разряд, медь, коллоидная система, наночастицы

Аннотация. Предложен способ агрегации частиц металлической меди в коллоидных водных растворах под действием подводного диафрагменного разряда (ПДР), возбуждаемого в звуковом диапазоне частот. Рассмотрены механизмы воздействия ПДР на коллоидный раствор металлической меди, стабилизированный поверхностно-активными веществами (ПАВ). Показано, что эти механизмы могут быть довольно сложными и многогранными, включающими в себя энергетическое, гидродинамическое, химическое и электрохимическое воздействия как на частицы меди, так и на молекулы ПАВ. Выяснено, что в результате краткосрочного плазменного воздействия на раствор удастся увеличить размеры частиц меди в среднем в 2-2,5 раза. При длительном воздействии плазмы на раствор коллоидная система разрушается, и в предельном случае может даже наблюдаться образование окислов меди.

Для цитирования:

Ситанов Д.В., Шабанова А.А., Прошян А.А., Мошин И.А. Мицеллярная экстракция меди с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2025. Т. 6, вып. 1. С. 65-73. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Введение

Мицеллярная экстракция представляет собой относительно новый метод разделения веществ, основанный на использовании поверхностно-активных веществ (ПАВ). В частности, этот подход нашел широкое применение для изоляции ионов металлов (зародышей новой фазы) из водных растворов [1, 2]. С развитием экологически безопасных процессов мицеллярная экстракция становится все более востребованной альтернативой традиционным методам извлечения. Благодаря высокой эффективности и относительной простоте мицеллярная экстракция ионов металлов нашла применение в аналитической химии, а также в водоподготовке и очистке сточных вод [3, 4]. В данной работе мицеллярная экстракция была использована для стабилизации водных коллоидных растворов меди. При этом предполагалось, что эффекты плазменного



воздействия на эту систему способны приводить к укрупнению частиц меди в растворе. В этой технологии важное значение имеют частицы ПАВ, которые снижают поверхностное натяжение межфазных границ, накапливаясь на этих границах. ПАВ делятся на три основных категории в зависимости от заряда их гидрофильной головки:

1. Анионные ПАВ – головка имеет отрицательный заряд. Это наиболее распространенные из всех ПАВ. К этой группе ПАВ относят лаурилсульфат натрия и лауретсульфат натрия. Отмечается их высокая активность, отличные очищающие и моющие свойства. В малых концентрациях безвредны для человека.

2. Катионные ПАВ – головка имеет положительный заряд. К этой группе ПАВ относят цетримония бромид, бензалкония хлорид, цетилпиридиний хлорид и др. Это отличные антимикробные вещества, способные нейтрализовать отрицательные заряды. Обычно они не совместимы с анионными ПАВ, так как могут образовывать нерастворимые осадки.

3. Неионные ПАВ – нет заряда на головке, поэтому они нейтральны. Примеры таких ПАВ: полисорбаты, этоксилированные спирты, блок-сополимеры (например, Pluronic), Тритон X-100. К особенностям таких ПАВ относят то, что они хорошо эмульгируют масла и жиры, используются в пищевой и косметической промышленности, меньше склонны к образованию пены, чем другие ПАВ, хорошо работают в широком диапазоне pH и совместимы с другими типами ПАВ.

Под головкой поверхностно-активного вещества понимают гидрофильную часть молекулы. Также отметим, что ПАВ состоят из двух основных частей: гидрофобного «хвоста» и гидрофильной «головки». То есть, гидрофильная головка – это та часть молекулы, которая взаимодействует с водой. По сути, головка определяет как ПАВ будет взаимодействовать с водой и другими веществами. Хорошая растворимость в воде и способность взаимодействовать с различными поверхностями делают ПАВ эффективными в различных приложениях, от моющих средств до биомедицинских применений [5].

Для успешной реализации методики экстракции меди из коллоидного раствора с использованием ПАВ важно понимать особенности мицеллярной схемы экстракции. Мицеллярная экстракция основана на способности ПАВ формировать агрегаты, называемые мицеллами, которые поглощают ионы металлов посредством различных видов взаимодействий, включая ионные, диполь-дипольные и гидрофобные. Особенность данного метода заключается в возможности экстракции без использования органических растворителей, что минимизирует их влияние на окружающую среду. Водные растворы ПАВ при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования образуют мицеллы, которые становятся способны захватывать ионы металлов. Ионы металлов взаимодействуют с полярными или заряженными группами ПАВ, находящимися в области «головы» мицеллы, и инкапсулируются внутри гидрофобной части. Статическая и динамическая стабильность мицелл определяется различными факторами, которые влияют на их формирование и устойчивость в растворах. Эти понятия относятся к термодинамической и кинетической устойчивости мицелл соответственно.



Статическая, или термодинамическая, стабильность мицелл определяется равновесием между свободной энергией взаимодействия составляющих мицеллы молекул и их взаимодействием с растворителем. Основные факторы, влияющие на статическую стабильность, включают:

1. Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) – это концентрация ПАВ, при которой мицеллы начинают формироваться. Чем ниже ККМ, тем выше термодинамическая стабильность мицеллы, так как она легче образуется.

2. Взаимодействия между молекулами ПАВ – это гидрофобные взаимодействия, водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса между хвостами ПАВ, а также электростатические взаимодействия между головками и растворителем.

3. Температуру и ионную силу. Повышение температуры может уменьшить ККМ, изменяя, таким образом, статическую стабильность. Ионная сила раствора также влияет на стабилизацию заряженных мицелл, способствуя экранированию заряда.

Динамическая, или кинетическая, стабильность мицелл связана с временной устойчивостью мицелл в растворе и их реакцией на изменения условий среды. Основные факторы включают:

1. Концентрацию ПАВ. При концентрациях выше ККМ присутствие большого числа мицелл делает их образование и распад более возможными и устойчивыми со временем.

2. Равновесие обмена между мономерами и мицеллами. Дело в том, что мицеллы находятся в динамическом равновесии с одиночными молекулами ПАВ. Скорость обмена между мицеллами и мономерами влияет на кинетическую стабильность.

3. Влияние внешних условий. Изменения температуры, давления или pH могут разрушать мицеллы или изменять динамическое равновесие, влияя на их устойчивость.

Таким образом, статическая стабильность в большей степени определяется термодинамическими факторами и равновесием, тогда как динамическая стабильность связана с временной устойчивостью и скоростью изменения состояния мицелл в определенных условиях.

Постановка задачи и описание экспериментальной установки

Для стабилизации состояния коллоидной системы вода – медь был использован катионный ПАВ цетилпиридиний хлорид (ЦПХ): $C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl$. Данный ПАВ был успешно использован в экспериментах с ионами ряда металлов [6]. Рассматриваемая коллоидная система является своеобразным поставщиком меди в наноформе, которая обладает уникальными свойствами по сравнению с медью в макроформе, что делает ее интересной для различных научных и технологических применений [7], например:

1. Медь в наноформе характеризуется повышенной площадью поверхности относительно объема, что увеличивает ее реакционную способность и делает полезной в катализе.

2. Наночастицы меди обладают различными оптическими свойствами из-за плазмонного поверхностного резонанса, который может быть использован в сенсорах и биомедицинских приложениях.



3. Известно, что медь характеризуется высокой электропроводностью, а в наноформе она может демонстрировать измененные электропроводящие свойства, что может быть полезно в микроэлектронике и нанотехнологиях.

4. В наноформе медь может демонстрировать улучшенные механические свойства, такие как высокая твердость и устойчивость к износу, благодаря зернограничному упрочнению и другим эффектам, характерным для наноструктурированных материалов, сохраняя при этом высокую теплопроводность.

5. Наночастицы меди проявляют выраженные антимикробные свойства и могут использоваться в медицине (косметологии) для уничтожения бактерий и вирусов, способствуя заживлению ран.

Последнее из приведенных выше свойств меди в наноформе послужило предметом данного исследования. Учитывая, что вещество в наноформе может иметь и токсикологический оттенок при воздействии на ткани живых организмов [8], была поставлена задача разработать технологию укрупнения размеров частиц меди в их водных коллоидных растворах с целью нахождения баланса между бактериологической активностью препаратов на их основе и их неблагоприятного воздействия на ткани живых организмов.

Приготовление коллоидных растворов меди проводилось по методике [9]. После приготовления растворов они выстаивались в течение суток, после чего подвергались воздействию подводного диафрагменного разряда (ПДР). Внешний вид ячейки диафрагменного разряда показан на рис. 1.

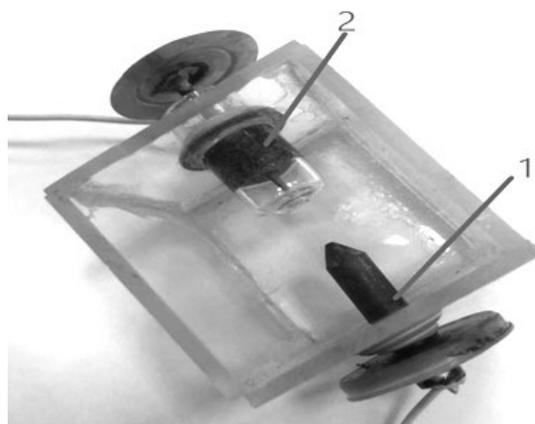


Рис. 1. Внешний вид ячейки для обработки коллоидного водного раствора меди в ПДР: 1 – угольный катод, 2 – анод в виде диафрагмы

Она была выполнена из органического стекла, имела прозрачные стенки. С противоположных сторон ячейки были вмонтированы электроды: 1 – катод в виде заостренного угольного стержня, 2 – анод в виде диафрагменного электрода. К электродам подводилось переменное высоковольтное напряжение. Разряд зажигался непосредственно в растворе. В качестве источника питания использовался высоковольтный генератор, работающий на частоте 75 кГц и позволяющий регулировать выходное напряжение в диапазоне 0,8–2,5 кВ. Время обработки было фиксированным и составляло 20 мин. Рабочее напряжение подбиралось из соображений отсутствия сильных флуктуаций раствора и поддержания при этом неизменной температуры.



Так на протяжении всего эксперимента по обработке раствора температура находилась в диапазоне от комнатной до 35 °С.

На рис. 2 показаны внешний вид диафрагмы диаметром 1 мм (1) и конструкция анода с диафрагмой 0,5 мм (2). Лучшие результаты показала конструкция, показанная на рис. 2 под цифрой «2». Диафрагма была выполнена из стеклянного стаканчика, в котором было организовано отверстие диаметром 0,5 мм.

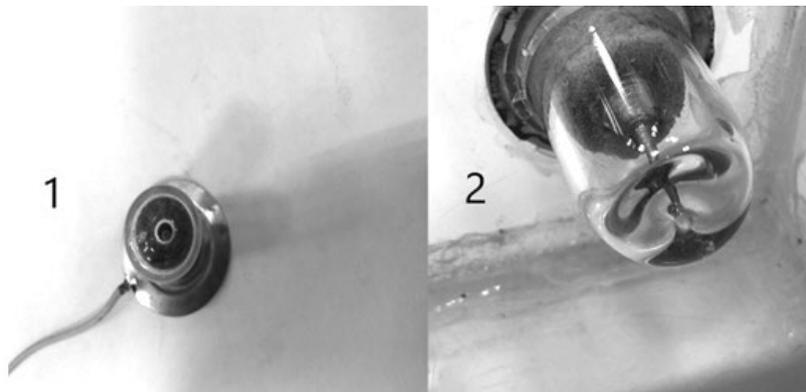


Рис. 2. Конструкции диафрагмы диаметром 1 мм. (1) и анодного блока с диафрагмой 0,5 мм. (2)

Изнутри к отверстию (диафрагме) был подведен тонкий заостренный медный стержень с максимально возможной степенью заточки. При этом медный электрод не выходил за пределы диафрагмы.

Материал стержня в анодном блоке был выбран из соображения отсутствия загрязнений раствора посторонними примесями. Стоит отметить, что в процессе обработки наблюдалось незначительное образование пены из-за присутствия ПАВ. Данный процесс был минимизирован, но полностью от него избавиться не удавалось, так как известно, что пенообразование является характерным для ПАВ катионного типа [2]. Внешний вид разряда при обработке раствора в нашей ячейке показан на рис. 3.



Рис. 3. Внешний вид ПДР в ячейке (свечение желто-красного оттенков локализовалось в растворе в непосредственной близости от диафрагмы)

Результаты и их обсуждение

Использование плазмы для решения поставленной задачи показало свою эффективность. В более ранних работах плазма использовалась нами для контроля содержания примесей в составе биологических структур [10]. Таким образом, плазменные технологии и плазмохимия представляются весьма перспективными технологиями. В нашем случае, для успешного решения поставленной задачи



необходимо было проанализировать механизмы воздействия ПДР на коллоидный раствор металлической меди, стабилизированный ПАВ. В общем, необходимо учитывать достаточно большое количество факторов, наиболее важными из которых являются следующие:

1. Энергетическое воздействие. Подводный разряд генерирует сильное электрическое поле и локальное повышение температуры, что может приводить к изменению структуры и свойств коллоидного раствора. Такие изменения могут влиять на размер и форму частиц меди.

2. Гидродинамическое воздействие. Разряд создает ударные волны и турбулентные потоки в жидкости. Эти механические эффекты могут приводить к агрегации или, наоборот, диспергированию частиц в растворе, в зависимости от силы и направления воздействия.

3. Химическое воздействие. Высокая температура и энергетическое воздействие могут приводить к изменениям химических свойств ПАВ. Это может проявляться через разложение молекул поверхностно-активных веществ.

4. Электрохимическое воздействие. Разряд может инициировать электрохимические реакции, которые могут модифицировать поверхности частиц и влиять на их стабильность и взаимодействие с ПАВ.

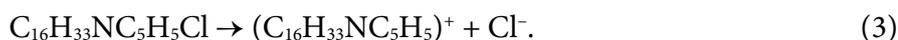
5. Дестабилизация коллоидной системы, изначально стабилизированной ПАВ. Поверхностно-активные вещества играют ключевую роль в стабилизации коллоидного раствора, предотвращая агрегацию частиц меди. Под воздействием разряда молекулы ПАВ могут подвергаться структурным изменениям, что должно приводить к ослаблению их стабилизирующих свойств.

Эти процессы могут происходить одновременно и влиять друг на друга, и их необходимо было учитывать при постановке эксперимента и анализе полученных результатов. По нашему мнению, достаточно важным фактором является модификация ПАВ под действием ПДР. Рассмотрим его более подробно.

Цетилпиридиний хлорид, как уже было сказано ранее, является катионоактивным ПАВ, содержащим четвертичный аммониевый ион, который может подвергаться разложению под действием электрического разряда, в частности ПДР. Такой разряд приводит к образованию в водных средах активных частиц: ионов (1) и радикалов (2):



которые могут взаимодействовать с органическими молекулами, вызывая их разложение. Кроме того, сам ЦПХ в воде диссоциирует (3):



Основные механизмы разложения ЦПХ можно представить следующим образом:

1. Радикальное разложение. Гидроксид-ионы могут взаимодействовать с алкильной группой цетилпиридиния, приводя к отрыву водорода и образованию радикала (4):





Эта реакция может быть частью процесса свободно-радикального окисления или другого радикального механизма. Не исключено, что далее цепь может разрываться с образованием меньших фрагментов.

2. Окислительное разложение. Радикалы OH^\bullet могут напрямую окислять алкильную цепь до спиртов или карбоновых кислот. Также возможно окисление атома азота пиридинового цикла, что может привести к разрыву кольца и образованию аминов и других фрагментов.

3. Реакции с активными формами кислорода. Образующиеся в процессе разряда активные формы кислорода, такие как озон (O_3) и супероксид (O_2^\bullet), тоже могут способствовать разложению ПАВ, особенно воздействуя на пиридиновое кольцо.

Таким образом, ПДР вполне может приводить к дестабилизации коллоидной системы и, как следствие, к укрупнению частиц меди в растворе. На рис. 4 показаны микрофотографии частиц меди, осевших на стеклянной пластинке до (1) и после (2) обработки в ПДР. Частицы оседали на пластинку в результате естественного испарения жидкости при комнатной температуре.

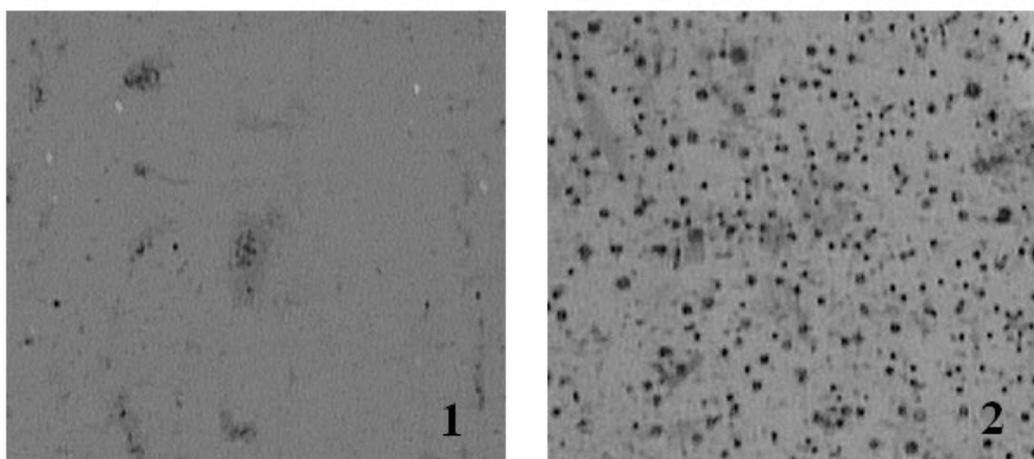


Рис. 4. Иллюстрация размеров частиц меди, полученных на стеклянных подложках: 1 – до обработки в ПДР; 2 – после обработки в ПДР (микрофотографии сделаны при одинаковом увеличении)

Анализ микрофотографий, представленных на рис. 4, показывает, что до обработки в ПДР на стекле видны лишь отдельные частицы меди, в то время как после обработки в разряде их количество резко возросло. Это данные оптических измерений, из которых следует, что для случая, показанного на рис. 4 под цифрой «1», количество относительно крупных частиц незначительно, и основная часть меди представлена частицами в нанометровом диапазоне. В центре этой фотографии (рис. 4, цифра 1) можно наблюдать скопление частиц, но мы считаем, что это лишь эффект агрегации разрозненных частичек меди, получившийся при высушивании стеклянной пластинки. В растворе они будут представлены отдельными частицами. Незначительные фоновые затемнения на изображениях рис. 4 соответствуют «высохшему» ПАВ. С целью уменьшения количества ПАВ на готовых для исследования стеклянных пластинках они аккуратно промывались в варианте капельного орошения поверхности в течение 30 мин. При таких режимах промывания медь оставалась на поверхности стекла.



Результаты исследования с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что до обработки в плазме средний размер частиц составлял 45–60 нм, в то время как после обработки в ПДР частицы укрупнились до 120 нм. Естественно, это средние размеры частиц, среди которых присутствовали и более крупные, но многократные сканы различных образцов подтвердили вышеприведенные тенденции. Размеры частиц определялись при помощи штатного программного обеспечения установки атомно-силовой микроскопии «Nova v.1.0.26».

Заключение и рекомендации по использованию результатов

Было показано, что с использованием ПДР возможно влиять на размеры частиц меди в водном коллоидном растворе. Изначально коллоидная система стабилизировалась с использованием ПАВ – цетилпиридиния хлорида, одного из самых исследованных и безопасных веществ этой категории [11, 12]. В мицеллярной экстракции, как правило, участвуют ионы меди (Cu^{2+}), вступая в электростатическое взаимодействие с положительно заряженными головками мицелл ЦПХ. Процесс может протекать и через комплексообразование. Внутри мицеллярной структуры может происходить комплексообразование между Cu^{2+} и пиридиниевыми группами. Обычно мицеллы образуют достаточно плотные структуры, что способствует эффективной изоляции ионов металла и предотвращению их агрегации. Применительно к металлической меди эти механизмы начинают работать ввиду того, что мелкие частицы меди (наноструктуры) оказываются всегда заряженными и схему взаимодействия ЦПХ с металлической медью можно записать через механизм адсорбции катиона ЦПХ на поверхности меди:



Процесс укрупнения частиц меди в растворах связан с разрушением коллоидной системы и агрегацией меди в более крупные образования. Данный эффект является интересным, так как позволит разработать технологию изготовления антисептических растворов, в которых терапевтический эффект будет напрямую зависеть от размеров частиц меди в жидкой фазе. На современном рынке уже имеются подобные препараты на основе серебра [13], однако замена в их составе серебра на медь позволит существенно снизить их стоимость, а, следовательно, и востребованность этих препаратов в своем сегменте рынка [14]. Исследования в этой области продолжаются и направлены на оптимизацию экстракции с целью создания более экологически чистых и экономически выгодных технологий.

Список источников

1. Куличенко С.А., Щербина М.Г. Мицеллярная экстракция комплексов металлов с ксантеновыми реагентами в фазу цетилпиридиний хлорида. *Изв. вузов. Серия Химия и хим. технология*, 2012, 55(8), 23-27.
2. Куличенко С.А., Щербина М.Г. Мицеллярная экстракция комплекса олова с фенилфлуороном в жидкую фазу на основе цетилпиридиний хлорида. *Журн. аналит. химии*, 2012, 67(11), 980-985.
3. Чернова Р.К., Доронин С.Ю., Козлова Л.М., Панкратов А.Н., Железко О.И. Мицеллярная экстракция как способ управления аналитическими реакциями. *Журн. аналит. химии*, 2003, 58(7), 714-715.



4. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Анионные поверхностно-активные вещества в экстракции. *Вестник Пермского университета. Серия: Химия*, 2015, 1(17), 30-43.
5. Матвейчук Ю.В. Средства для автоматического и ручного мытья посуды: поверхностно-активные вещества, функциональные добавки, ферменты, отдушки, красители. *Сырье и упаковка для парфюмерии, косметики и бытовой химии*, 2024, 1(270), 29-31.
6. Мандзюк М.Г., Куличенко С.А. Мицеллярная экстракция ионов легко гидролизующихся металлов с 2,3,7-триоксифлуоронами в модифицированную фазу цетилпиридиний хлорида. *АиК*, 2014, 18(1), 99-104.
7. Гутенев В.В., Хасанов М.Б., Монвила О.И., Ажгиревич А.И. Бактерицидные свойства ионов меди и влияние на них различных факторов. *Вода и экология: проблемы и решения*, 2001, 3(8), 21-27.
8. Панов В.П. Экологические проблемы производства наноматериалов и нанокompозитов. *Дизайн. Материалы. Технология*, 2013, 5(30), 79-81.
9. Беглецова Н.Н., Селифонова Е.И., Захаревич А.М., Чернова Р.К., Глуховской Е.Г. Получение коллоидного раствора наночастиц меди с использованием катионного поверхностно-активного вещества. *Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия*, 2017, 9(4), 14-21. DOI: 10.14529/chem170402
10. Ситанов Д.В., Блинов Д.И. Контроль содержания металлов в составе биологических структур. *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024, 5(1), 65-74. DOI: <https://doi.org/10.52957/2782-1900-2024-5-1-65-74>. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5007/view> (дата обращения 08.10.2024).
11. Мелехина Е.В., Музыка А.Д., Понежева Ж.Б., Горелов А.В. Цетилпиридиния хлорид в составе комбинированных препаратов для взрослых и детей в период пандемии covid-19: подтвержденные возможности и перспективы. *РМЖ. Медицинское обозрение*, 2021, 5(11), 728-736. DOI: 10.32364/2587-6821-2021-5-11-728-736
12. Ножкина Н.Н., Симонян Е.В., Сеницкий А.И. Стандартизация стоматологической лекарственной пленки на основе янтарной кислоты и цетилпиридиния хлорида с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. *Вопр. биол. мед. и фарм. хим.*, 2019, 22(8), 15-20. DOI: 10.29296/25877313-2019-08-03
13. Дымникова Н.С., Ерохина Е.В., Морыганов А.П., Кузнецов О.Ю. Разработка рецептуры антисептиков и дезинфицирующих средств на основе наночастиц серебра. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*, 2023, LXVII(1), 35-42. DOI: 10.6060/RJ.2023671.5
14. Дельцов А.А., Акулова С.В., Бачинская В.М., Родькина О.Р. Исследование бактерицидного действия антисептика на основе наночастиц металлов. *Ветеринария, зоотехния и биотехнология*, 2023, 2, 19-23. DOI: 10.36871/vet.zoo.bio.202302002

Поступила в редакцию 08.11.2024

Одобрена после рецензирования 30.01.2025

Принята к опубликованию 06.02.2025