

## ВЛИЯНИЕ ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ПОВЕРХНОСТНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ НА КИНЕТИКУ И ЕМКОСТЬ АДсорбЦИИ ПИКЛОРАМА НА УГЛЕРОДНЫХ СОрБЕНТАХ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

С.А. Булкин, Л.Р. Шарифуллина✉

Академия гражданской защиты МЧС России, Химки, Россия

✉ L.sharifullina@agz.50.mchs.gov.ru

**Аннотация.** Представлены результаты сравнительного исследования адсорбции стойкого хлорорганического гербицида пиклорама (4-амино-3,5,6-трихлорпиридин-2-карбоновой кислоты) на серии углеродных сорбентов с различными поверхностными свойствами. Целью работы являлось установление взаимосвязей между кислотно-основными характеристиками, текстурными параметрами сорбентов и их адсорбционной активностью, а также определение доминирующих механизмов сорбции. Объектами исследования служили четыре углеродных материала: активированный уголь из скорлупы кокосового ореха (АУКО), мезопористый сорбент (МНУМ-2), активированный уголь из скорлупы макадамии (МО<sub>800-60</sub>) и макропористый Сибунит. Определяли их удельную поверхность ( $S_{БЭТ}$  от 420 до 1150 м<sup>2</sup>/г), пористость, точку нулевого заряда ( $pH_{pzc}$  от 4,80 до 8,50) и химический состав методами низкотемпературной адсорбции азота, потенциометрического титрования, ИК-Фурье спектроскопии и рентгеноспектрального микрозондового анализа. Кинетику и равновесие адсорбции пиклорама изучали в статических условиях при начальных концентрациях 20–200 мг/л. Обнаружена обратная корреляция между временем достижения адсорбционного равновесия ( $t_e$ ) и значением  $pH_{pzc}$  сорбента. Для основного сорбента МНУМ-2 ( $pH_{pzc} = 8,50$ )  $t_e$  составило 8 ч, тогда как для кислотного АУКО ( $pH_{pzc} = 4,80$ ) – 200 ч. Это свидетельствует о доминирующей роли электростатических взаимодействий на кинетической стадии процесса. Равновесная адсорбционная емкость ( $q_e$ ) не коррелирует напрямую с  $pH_{pzc}$  или  $S_{БЭТ}$ . Максимальную емкость (207 мг/г при  $C_0 = 100$  мг/л) проявил АУКО, что объясняется преобладанием специфических взаимодействий (водородных связей и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия) между его кислотными поверхностными группами и функциональными фрагментами молекулы пиклорама. Для МНУМ-2 высокая емкость обусловлена синергетическим эффектом благоприятных электростатических взаимодействий и развитой поверхности. Сделан вывод, что поверхностная функциональность, оцениваемая через  $pH_{pzc}$ , является ключевым фактором, контролирующим кинетику адсорбции, в то время как равновесная емкость определяется синергией текстурных параметров и способности поверхности к специфическим взаимодействиям. Результаты позволяют предложить критерии для направленного выбора углеродных сорбентов: для быстрого удаления загрязнителя – материалы с высоким  $pH_{pzc}$ , для глубокой очистки – микропористые сорбенты с кислотной поверхностью.

**Ключевые слова:** активированный уголь, точка нулевого заряда, поверхностная функциональность, адсорбция, пиклорам, кинетика, адсорбционная емкость, механизм сорбции.

**Благодарности.** Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии и методом ИК-спектроскопии.

**Для цитирования:** Булкин С.А., Шарифуллина Л.Р. Влияние точки нулевого заряда и поверхностной функциональности на кинетику и емкость адсорбции пиклорама на углеродных сорбентах различного происхождения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 150–160. DOI: 10.14529/chem260213

Original article

DOI: 10.14529/chem260213

## THE EFFECT OF THE ZERO CHARGE POINT AND SURFACE FUNCTIONALITY ON THE KINETICS AND ADSORPTION CAPACITY OF PICLORAM ON CARBON SORBENTS OF VARIOUS ORIGINS

**S.A. Bulkin, L.R. Sharifullina**

Civil Defence Academy EMERCOM of Russia, Khimki, Russia

✉ L.sharifullina@agz.50.mchs.gov.ru

**Abstract.** This paper presents the results of a comparative study of the adsorption of the persistent organochlorine herbicide picloram (4-amino-3,5,6-trichloropyridine-2-carboxylic acid) on a series of carbon sorbents with different surface properties. The aim of the work was to establish the relationships between acid-base characteristics, textural parameters of sorbents and their adsorption activity, as well as to determine the dominant sorption mechanisms. Four carbon materials were used as research objects: activated carbon from coconut shell (AUCO), mesoporous sorbent (MNUM-2), activated carbon from macadamia shell (MO<sub>800-60</sub>) and macroporous Sibunit. Their specific surface area ( $S_{\text{BET}}$  from 420 to 1150 m<sup>2</sup>/g), porous structure, zero charge point ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$  from 4.80 to 8.50), and surface chemical composition were determined by low-temperature nitrogen adsorption, potentiometric titration, FTIR spectroscopy, and X-ray microprobe analysis. The kinetics and equilibrium of picloram adsorption were studied under static conditions at initial concentrations of 20–200 mg/l. It was found that the time to reach adsorption equilibrium ( $t_e$ ) has an inverse correlation with the  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  value of the sorbent. For the main sorbent MNUM-2 ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 8.50$ ), the  $t_e$  was 8 hours, while for the acidic AUCO ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4.80$ ) it was 200 hours. This indicates the dominant role of electrostatic interactions at the kinetic stage of the process. The equilibrium adsorption capacity ( $q_e$ ) does not correlate directly with  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  or  $S_{\text{BET}}$ . The maximum capacity (207 mg/g at  $C_0 = 100$  mg/l) was shown by AUCO, which is explained by the predominance of specific interactions (hydrogen bonds and  $\pi$ - $\pi$ -stacking) between its acidic surface groups and functional fragments of the picloram molecule. For MNUM-2, the high capacity is due to the synergy of favorable electrostatics and a developed surface. It is concluded that the surface functionality, assessed through  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , is a key factor controlling the kinetics of adsorption, while the equilibrium capacity is determined by the synergy of textural parameters and the ability of the surface to specific interactions. The results allow us to propose criteria for the targeted selection of carbon adsorbents: materials with high  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  for rapid removal of pollutants, and microporous sorbents with an acidic surface for deep cleaning.

**Keywords:** activated carbon, zero charge point, surface functionality, adsorption, picloram, kinetics, adsorption capacity, sorption mechanism.

**Acknowledgments.** The authors would like to thank the Department of Structural Research of the Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences for examining the samples using electron microscopy and IR spectroscopy.

**For citation:** Bulkin S.A., Sharifullina L.R. The effect of the zero charge point and surface functionality on the kinetics and adsorption capacity of picloram on carbon sorbents of various origins. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):150–160. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260213

### Введение

Загрязнение гидросферы стойкими органическими загрязнителями, к которым относятся хлорсодержащие гербициды, представляет собой одну из наиболее острых экологических проблем современности [1, 2]. Соединения этого класса, характеризующиеся высокой токсичностью, устойчивостью к биodeградации и способностью к биоаккумуляции, даже в следовых концентрациях оказывают негативное воздействие на здоровье человека и состояние окружающей среды. Пиклорам (4-амино-3,5,6-трихлорпиридин-2-карбоновая кислота) является одним из представителей персистентных гербицидов, широко применяемых в сельском и лесном хозяйстве. Его миграция в поверхностные и грунтовые воды обуславливает необходимость разработки эффективных методов очистки [3]. Среди существующих технологий адсорбция на углеродных материалах, в первую очередь на активированных углях (АУ), остается одним из наиболее надежных,

экономичных и универсальных методов глубокой очистки воды от органических загрязнителей [4–6].

Эффективность углеродного сорбента в отношении конкретного загрязнителя традиционно связывают с его текстурными характеристиками: удельной поверхностью, объемом и распределением пор [7–9]. Однако накопленный экспериментальный материал свидетельствует, что для прогнозирования сорбционной способности, особенно в отношении полярных и ионизирующихся органических соединений, необходимо учитывать химические свойства поверхности адсорбента [10–12]. Ключевыми параметрами, описывающими эти свойства, являются состав и концентрация поверхностных функциональных групп, а также интегральная кислотно-основная характеристика – точка нулевого заряда ( $pH_{pzc}$ ) [13, 14]. Значение  $pH_{pzc}$  определяет знак и плотность заряда поверхности в водной среде при заданном pH, предопределяя возможность и силу электростатических взаимодействий с ионизированными формами адсорбатов [15]. В то же время, природа функциональных групп (карбоксильные, фенольные и др.) обуславливает возможность специфических взаимодействий, таких как образование водородных связей, донорно-акцепторных и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий [13, 16].

Несмотря на общее понимание важности этих факторов, в научной литературе до сих пор отсутствует систематический сравнительный анализ, позволяющий количественно разделить и сопоставить вклад электростатических (контролируемых  $pH_{pzc}$ ) и специфических (обусловленных функциональными группами) взаимодействий в общую адсорбционную эффективность углеродных материалов, особенно в отношении сложных многофункциональных молекул, подобных пиклораму [17, 18]. Большинство работ сфокусировано либо на влиянии пористой структуры, либо на модификации поверхности, без комплексной оценки их синергетического эффекта для конкретного, сложного по своей реакционной способности сорбата [7, 19, 20]. В частности, для амфотерного соединения пиклорама, способного существовать в виде катиона, аниона или цвиттер-иона в зависимости от pH среды, остается невыясненным, какой из факторов – электростатический или специфический – является лимитирующим на кинетической стадии и какой определяет значение равновесной емкости. Не существует также четких критериев выбора или направленного дизайна сорбента на основе его поверхностных характеристик для удаления подобных соединений.

Таким образом, новизна настоящего исследования заключается в комплексном, сравнительном изучении взаимосвязи между  $pH_{pzc}$ , химической функциональностью поверхности, текстурой углеродных сорбентов и их адсорбционными характеристиками (кинетикой и сорбционной емкостью) по отношению к амфотерной молекуле пиклорама, с целью выявления доминирующих механизмов на разных стадиях процесса.

Цель работы – установление количественных взаимосвязей между кислотно-основными и химическими характеристиками поверхности, текстурными параметрами углеродных сорбентов различного происхождения и их адсорбционной активностью в отношении гербицида пиклорама, а также определение доминирующих механизмов сорбции на кинетической и равновесной стадиях.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- 1) охарактеризовать сорбенты комплексом физико-химических методов (адсорбция  $N_2/CO_2$ , потенциометрическое титрование, ИК-спектроскопия, РФА) для определения их текстурных параметров,  $pH_{pzc}$  и химического состава поверхности;
- 2) исследовать кинетику и равновесие адсорбции пиклорама на выбранных сорбентах в статических условиях, определив время установления равновесия и величину адсорбционной емкости;
- 3) провести сравнительный анализ полученных данных для выявления корреляций между  $pH_{pzc}$  и кинетическими параметрами, а также между текстурно-химическими характеристиками и равновесной емкостью;
- 4) на основе установленных корреляций предложить обобщенную модель механизма адсорбции пиклорама и сформулировать критерии выбора углеродных сорбентов для решения практических задач водоочистки.

Практическая значимость полученных результатов заключается в разработке научно обоснованных принципов для направленного подбора и дизайна углеродных адсорбентов. Результаты работы позволяют:

– для технологий быстрого реагирования (например, ликвидация аварийных разливов) рекомендовать сорбенты с определенным значением  $pH_{pzc}$ , обеспечивающим максимальную скорость удаления загрязнителя;

– для процессов глубокой и финишной очистки вод рекомендовать сорбенты с оптимальным сочетанием пористой структуры и поверхностной химии, обеспечивающим высокую равновесную емкость и степень извлечения;

– снизить затраты на эмпирический подбор сорбентов за счет использования их фундаментальных поверхностных характеристик в качестве прогностических критериев.

### Экспериментальная часть

#### *Характеристика сорбата*

В качестве модельного загрязнителя в работе использовали гербицид пиклорам (4-амино-3,5,6-трихлорпиридин-2-карбоновая кислота,  $C_6H_3Cl_3N_2O_2$ , молекулярная масса 241,46 г/моль, Sigma-Aldrich, чистота > 98 %). Пиклорам является амфотерным соединением, значения  $pK_a$  для карбоксильной группы и аминогруппы составляют 2,3 и 4,6 соответственно. Вследствие этого при нейтральных значениях pH (5,0–7,0), характерных для природных вод, молекула пиклорама преимущественно существует в виде цвиттер-иона или аниона, что обуславливает важность учета электростатических взаимодействий при адсорбции. Рабочие растворы различной начальной концентрации ( $C_0 = 20, 100$  и  $200$  мг/л) готовили растворением точной навески вещества в дистиллированной воде.

#### *Характеристика сорбентов*

В работе исследовали четыре промышленных и лабораторных углеродных сорбента с различным происхождением и, как следствие, контрастными поверхностными свойствами. АУКО – активированный уголь на основе скорлупы кокосового ореха (производство ООО «Сорбент», Россия), характеризуется микропористой структурой. МНУМ-2 – углеродный мезопористый сорбент. Сибунит – высокочистый макропористый углеродный материал, используемый в качестве референс-сорбента. МО<sub>800-60</sub> – активированный уголь на основе скорлупы ореха макадамия, полученный в лабораторных условиях.

Текстурные характеристики определяли методом низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота на автоматизированном газоадсорбционном анализаторе ASAP-2020 (Micromeritics, США). Удельную поверхность ( $S_{БЭТ}$ ) рассчитывали по методу БЭТ в интервале относительных давлений  $P/P_0 = 0,05–0,25$  [21]. Общий объем пор ( $V_{общ}$ ) оценивали по количеству адсорбированного азота при  $P/P_0 = 0,99$ . Распределение пор по размерам рассчитывали по методу ВЖН [19, 21]. Для анализа ультрамикропор (< 0,7 нм) использовали адсорбцию  $CO_2$  при 273 К.

Определение точки нулевого заряда ( $pH_{pzc}$ ) проводили методом кислотно-основного титрования 0,1 н раствора NaCl после удаления сорбента путем добавления титранта по каплям из бюретки [15].

ИК-спектры с преобразованием Фурье записывали на спектрометре Nicolet iS50 (Thermo Scientific, США) в диапазоне  $400–4000$   $cm^{-1}$  методом диффузного отражения (DRIFT) с использованием порошка KBr в качестве стандарта. Анализ спектров позволял идентифицировать присутствие кислородсодержащих групп (валентные колебания  $C=O$  в карбоксилах и карбонилах  $\sim 1700$   $cm^{-1}$ , ароматических  $C=C$   $\sim 1600$   $cm^{-1}$ , валентные и деформационные колебания  $C-O$  в кислотах, фенолах, эфирах  $\sim 1000–1300$   $cm^{-1}$ ), а также гидроксильных групп, связанных с адсорбированной водой ( $\sim 3400$   $cm^{-1}$ ).

Методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским анализом (SEM-EDX) определяли морфологию и полуколичественный элементный состав поверхности (содержание углерода и кислорода, O/C) с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA-3 с детектором INCA Energy-350 (Oxford Instruments, Великобритания). Исследование образцов проводилось при ускоряющем напряжении 10 кВ, диапазон разрешения  $500 \div 20000$ .

*Кинетику и равновесие адсорбции* пиклорама изучали в статических условиях. Соотношение массы сорбента к объему раствора варьировали от 0,25 до 3,0 г/л. Суспензии перемешивали на лабораторном шейкере при  $25 \pm 1$  °С. Через фиксированные промежутки времени (от 1 до 200 ч) отбирали аликвоты раствора, которые центрифугировали для отделения сорбента. Остаточную концентрацию пиклорама ( $C_t$ ) определяли спектрофотометрически на приборе U-1900 (Hitachi, Япония) по калибровочной зависимости при длине волны максимального поглощения ( $\lambda_{max} = 280$  нм).

Количество адсорбированного вещества в момент времени  $t$  ( $q_t$ , мг/г) и при достижении равновесия ( $q_e$ , мг/г) рассчитывали по уравнениям:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}, \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}, \quad (2)$$

где  $C_0$ ,  $C_t$ ,  $C_e$  – концентрации пиклорама (мг/л) начальная, в момент времени  $t$  и равновесная соответственно;  $V$  – объем раствора (л);  $m$  – масса адсорбента (г).

Степень извлечения ( $R$ , %) рассчитывали по формуле

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \%. \quad (3)$$

Каждый эксперимент проводили в двух параллельных сериях; относительная погрешность определения концентрации не превышала 5 %.

### Обсуждение результатов

#### *Сравнительная характеристика текстурных и поверхностных свойств сорбентов*

Для выявления ключевых факторов, определяющих адсорбционное поведение, были всесторонне охарактеризованы текстурные и химические свойства четырех углеродных сорбентов: АУКО, МНУМ-2, МО<sub>800-60</sub> и Сибунит. Отношение среднего содержания количества кислорода к углероду (О/С) по всей поверхности образца вычисляли по результатам SEM-EDX. Основные параметры представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Сводные текстурные и поверхностные характеристики исследуемых углеродных сорбентов**

Образец	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{общ}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г	$pH_{pzc}$	О/С	Ключевые полосы в ИК-спектре, см <sup>-1</sup>
АУКО	1150	0,48	0,35	4,80	0,15	3400 (О-Н), 1720 (С=О), 1260 (С-О)
МНУМ-2	980	0,65	0,21	8,50	0,12	1585 (аром. С=C), 1168 (С-О), 557 (аром. скелет)
МО <sub>800-60</sub>	790	0,33	0,29	7,00	0,10	3400 (О-Н), 1600 (С=О/аром. С=C), 1050 (С-О)
Сибунит	420	0,85	0,05	6,65	0,03	1580 (аром. С=C)

Данные адсорбции азота показали, что все исследуемые материалы обладают развитой удельной поверхностью, однако их пористая структура существенно различается. Сорбент АУКО имеет максимальное значение  $S_{БЭТ}$  (1150 м<sup>2</sup>/г) и наибольший объем микропор по данным адсорбции СО<sub>2</sub> (0,35 см<sup>3</sup>/г), что характерно для активных углей из кокосовой скорлупы [8, 9]. МНУМ-2 и МО<sub>800-60</sub> характеризуются сопоставимыми значениями  $S_{БЭТ}$  (980 и 790 м<sup>2</sup>/г соответственно) и демонстрируют сбалансированное сочетание микропор и мезопор, что подтверждается значительным общим объемом пор  $V_{общ}$  у МНУМ-2. Сибунит, в свою очередь, обладает наименьшей удельной поверхностью (420 м<sup>2</sup>/г) и ярко выраженной макропористой структурой ( $V_{общ} = 0,85$  см<sup>3</sup>/г) при минимальном объеме микропор [7].

Наиболее важным для данного исследования является контраст в кислотно-основных и химических свойствах поверхности. Измеренные значения точки нулевого заряда ( $pH_{pzc}$ ) образуют широкий спектр от кислотного до основного. АУКО обладает ярко выраженной кислотной поверхностью ( $pH_{pzc} = 4,80$ ), что указывает на преобладание кислотных кислородсодержащих групп, таких как карбоксильные. Напротив, МНУМ-2 имеет основную поверхность ( $pH_{pzc} = 8,50$ ), что свидетельствует о наличии основных центров, которыми могут выступать пириновые структуры или восстановленные края графеновых слоев. Поверхности МО<sub>800-60</sub> ( $pH_{pzc} = 7,00$ ) и Сибунита ( $pH_{pzc} = 6,65$ ) близки к нейтральным, что говорит о сбалансированном содержании кислотных и основных групп или об их минимальном количестве.

Эти выводы находят прямое подтверждение в данных элементного (EDX) и ИК-Фурье анализа. Высокое значение параметра О/С, характеризующего поверхность образца, и интенсивные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям карбонильных (1720 см<sup>-1</sup>) и сложнэфирных/фенольных (1260 см<sup>-1</sup>) связей в спектре АУКО, однозначно указывают на высокую концентрацию кислотных кислородсодержащих функциональных групп [13, 14]. Спектр МО<sub>800-60</sub> также содержит характерные полосы в областях 1600 см<sup>-1</sup> (сопряженные С=О/ароматические

C=C) и  $1050\text{ см}^{-1}$  (C-O), подтверждающие наличие поверхностных оксидов [22]. В то же время, ИК-спектры МНУМ-2 и Сибунита значительно беднее: у МНУМ-2 фиксируются полосы, связанные преимущественно с ароматическим скелетом углеродной матрицы, а спектр Сибунита практически лишен полос, характерных для поверхностных оксидов, что согласуется с его минимальным отношением O/C (0,03) и нейтральным  $pH_{pzc}$  [14].

Таким образом, для проверки выдвинутой гипотезы сформирована группа материалов, позволяющая разделить влияние ключевых факторов:

- текстура: АУКО и МНУМ-2 обладают сопоставимо высокой удельной поверхностью, но разной пористостью (микро-, мезо-);
- кислотно-основные свойства: контрастный ряд  $pH_{pzc}$  от 4,80 (АУКО) до 8,50 (МНУМ-2);
- химия поверхности: от сорбента с высоким содержанием кислотных групп (АУКО) до материала с инертной, углеродной поверхностью (Сибунит).

Такое сочетание характеристик делает данную систему идеальной моделью для оценки раздельного и совместного вклада электростатических (через  $pH_{pzc}$ ) и специфических (через функциональные группы) взаимодействий в адсорбцию амфотерного пиклорама.

*Кинетика адсорбции пиклорама: корреляция с точкой нулевого заряда*

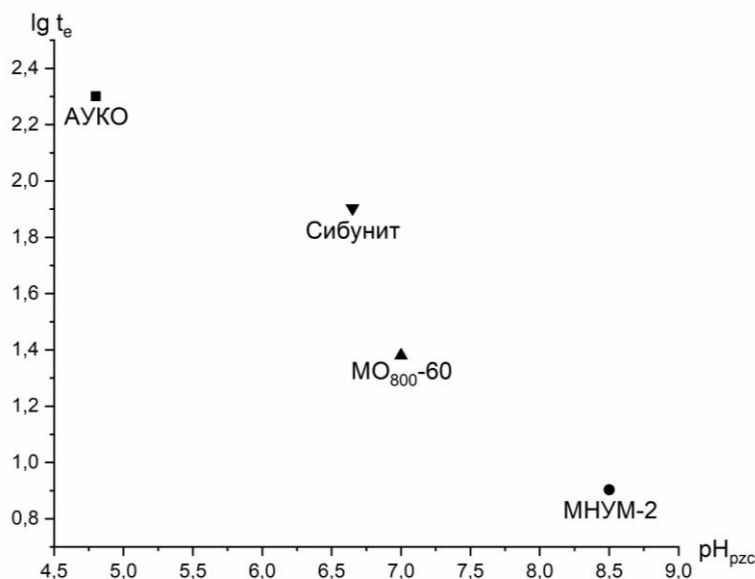
Результаты кинетических экспериментов по адсорбции пиклорама выявили выраженные различия в скорости достижения равновесия для исследуемых сорбентов. Как видно из данных, представленных в табл. 2, время, необходимое для установления адсорбционного равновесия ( $t_e$ ), изменяется в широком диапазоне от 8 до 200 часов.

Таблица 2

Кинетические параметры и емкость адсорбции пиклорама на углеродных сорбентах  
( $C_0 = 100\text{ мг/л}$ , отношение массы сорбента к объему раствора адсорбата –  $0,25\text{ г/л}$ )

Образец	Время равновесия, $t_e$ , ч	Равновесная емкость, $q_e$ , мг/г	Степень извлечения, R, %	$pH_{pzc}$
АУКО	200	207	52	4,80
МНУМ-2	8	151	38	8,50
МО <sub>800</sub> -60	24	56	14	7,00
Сибунит	80	140	35	6,65

Наиболее показательным является прямое сопоставление времени установления равновесия ( $t_e$ ) со значением точки нулевого заряда каждого сорбента (см. рисунок). Наблюдается обратно пропорциональная зависимость времени достижения равновесия от значений  $pH_{pzc}$ .



Зависимость времени достижения адсорбционного равновесия пиклорама ( $t_e$ )  
от точки нулевого заряда ( $pH_{pzc}$ ) сорбентов

Сорбент с основными свойствами МНУМ-2 ( $pH_{pzc} = 8,50$ ) демонстрирует наиболее быструю кинетику, достигая равновесия всего за 8 часов. В условиях эксперимента ( $pH$  раствора  $\sim 5,5-6,0$ ) его поверхность заряжена положительно ( $pH$  среды  $< pH_{pzc}$ ), что создает благоприятные электростатические условия для притяжения анионных форм пиклорама, преобладающих в этом диапазоне  $pH$ . Это способствует быстрому приближению молекул сорбата к поверхности и ускоряет начальную стадию адсорбции.

В противоположность этому, сорбент с кислотной поверхностью АУКО ( $pH_{pzc} = 4,80$ ) характеризуется исключительно медленной кинетикой ( $t_e = 200$  ч). При рабочем  $pH$  среды, превышающем его  $pH_{pzc}$ , поверхность АУКО приобретает отрицательный заряд. Это приводит к возникновению электростатического отталкивания между поверхностью и отрицательно заряженными молекулами пиклорама, создавая значительный энергетический барьер для их приближения. Как следствие, процесс лимитируется медленной диффузией молекул сквозь электростатический барьер к активным центрам, что резко увеличивает время установления равновесия.

Сорбенты с близкими к нейтральным значениями  $pH_{pzc}$  (Сибунит – 6,65,  $MO_{800-60}$  – 7,00) занимают промежуточное положение по кинетике. Их поверхности в рабочей среде близки к незаряженным, поэтому электростатические эффекты выражены слабо. Время достижения равновесия для них (80 и 24 ч соответственно) определяется, главным образом, диффузионными ограничениями, связанными с текстурой, и доступностью активных центров.

Таким образом, полученные данные однозначно подтверждают, что значение  $pH_{pzc}$  является ключевым фактором, контролирующим кинетику адсорбции ионизирующегося органического соединения, каким является пиклорам. Контроль осуществляется через модуляцию электростатических взаимодействий на границе раздела фаз. Чем выше  $pH_{pzc}$  сорбента относительно  $pH$  среды, тем благоприятнее электростатика для адсорбции анионов и, как следствие, тем быстрее протекает процесс. Это объясняет парадоксальную, на первый взгляд, ситуацию, когда сорбент с максимальной удельной поверхностью (АУКО) демонстрирует и самую медленную кинетику – его высокий адсорбционный потенциал нивелируется сильным электростатическим отталкиванием. Данный вывод подтверждается результатами других исследований, где значение  $pH_{pzc}$  использовалось как критерий для предсказания эффективности адсорбции некоторых красителей и фармацевтических препаратов [15, 23, 24].

*Равновесная адсорбционная емкость: вклад текстуры и специфической химии поверхности*

В отличие от кинетики, равновесная адсорбционная емкость ( $q_e$ ) не подчиняется простой корреляции с  $pH_{pzc}$ . Как следует из данных табл. 2, максимальную емкость по пиклораму ( $q_e = 207$  мг/г) демонстрирует сорбент АУКО, обладающий самой медленной кинетикой. Сорбенты МНУМ-2 и Сибунит показывают близкие значения  $q_e$  (151 и 140 мг/г соответственно), хотя их пористая структура и  $pH_{pzc}$  существенно различаются. Наименьшей емкостью характеризуется  $MO_{800-60}$  ( $q_e = 56$  мг/г). Для объяснения этого распределения необходимо рассмотреть синергию текстурных характеристик и химической природы поверхности. Если бы емкость определялась исключительно доступной удельной поверхностью, следовало бы ожидать ряда:

АУКО ( $S_{БЭТ} = 1150$  м<sup>2</sup>/г) > МНУМ-2 (980 м<sup>2</sup>/г) >  $MO_{800-60}$  (790 м<sup>2</sup>/г) > Сибунит (420 м<sup>2</sup>/г).

Однако фактический ряд явно нарушает эту зависимость:

АУКО > МНУМ-2  $\approx$  Сибунит >  $MO_{800-60}$ .

Это указывает на то, что наряду с удельной поверхностью, критическую роль играет энергия взаимодействия между молекулой пиклорама и активными центрами сорбента. Высокая равновесная емкость АУКО, несмотря на неблагоприятную электростатику, может быть объяснена преобладанием специфических (неэлектростатических) взаимодействий. Инфракрасная спектроскопия и сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеновским анализом подтвердили наличие на его поверхности значительного количества кислотных кислородсодержащих групп (карбокислых, фенольных). Пиклорам, будучи амфотерной молекулой, содержит как карбокислый фрагмент, так и аминогруппу. Это создает возможность для образования прочных водородных связей между кислотными группами поверхности АУКО и основными центрами молекулы сорбата, а также между атомами кислорода пиклорама и гидроксильными группами угля [12, 25]. Кроме того, ароматическое ядро пиклорама может эффективно участво-

вать в  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиях с полиароматическими кластерами углеродной матрицы АУКО [16]. Совокупность этих специфических взаимодействий, энергия которых значительно превышает энергию электростатического отталкивания, обеспечивает высокую энергию связи и, как следствие, большую равновесную емкость. Микропористая структура АУКО (большой объем микропор  $V_{\text{микро}}$ ) также способствует удержанию молекул за счет эффекта «супернаполнения» в узких порах [7, 21].

Сорбент МНУМ-2, обладающий основными свойствами ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 8,50$ ), демонстрирует высокую емкость благодаря иному механизму. Здесь положительно заряженная поверхность эффективно притягивает анионные формы пиклорама за счет электростатических сил, что обеспечивает быструю и высокоэффективную начальную адсорбцию. Развитая мезопористая структура (большой  $V_{\text{общ}}$ ) предоставляет обширное пространство для размещения адсорбированных молекул. Таким образом, для МНУМ-2 достигается синергия благоприятной электростатики и развитой поверхности, что и приводит к высокой равновесной емкости.

Относительно высокая емкость Сибунита (140 мг/г) при его низкой удельной поверхности ( $420 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и нейтральной, практически лишенной функциональных групп поверхности ( $\text{O/C} = 0,03$ ), требует отдельного объяснения. В данном случае доминирующим механизмом, по-видимому, являются дисперсионные взаимодействия (силы Лондона) и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между ароматической системой пиклорама и графеноподобной структурой Сибунита [16]. Значительный общий объем пор ( $V_{\text{общ}} = 0,85 \text{ см}^3/\text{г}$ ) может способствовать адсорбции за счет образования полимолекулярных слоев или конденсации в макропорах при высоких равновесных концентрациях [20].

Низкая емкость  $\text{MO}_{800-60}$  может быть обусловлена комплексом факторов. Его нейтральная поверхность ( $\text{pH}_{\text{pzc}} \approx 7,00$ ) не обеспечивает электростатического преимущества. В то же время, несмотря на наличие кислородсодержащих групп (по данным ИК-спектров), их состав и количество, вероятно, недостаточны для формирования прочных специфических связей с пиклорамом, сравнимых по энергии с таковыми для АУКО. В результате, при отсутствии как сильных электростатических, так и интенсивных специфических взаимодействий, емкость данного сорбента определяется в основном дисперсионными силами и доступной поверхностью, что и приводит к минимальному значению  $q_e$  среди исследуемой серии.

Таким образом, равновесная адсорбционная емкость пиклорама является функцией не одного, а двух ключевых параметров: доступного сорбционного объема (определяемого текстурой) и энергии связи молекулы сорбата с поверхностью (определяемой ее химической функциональностью) [5, 7, 18]. Максимальная емкость достигается при сочетании развитой микропористой структуры с поверхностью, богатой специфическими центрами для сильного неэлектростатического взаимодействия (как в случае АУКО), либо при сочетании благоприятной электростатики с развитой пористостью (как в случае МНУМ-2).

#### *Обобщенная модель взаимосвязи свойств поверхности и адсорбционного поведения*

Полученные результаты позволяют предложить обобщенную модель, описывающую взаимосвязь между характеристиками поверхности углеродных сорбентов и их адсорбционной активностью в отношении амфотерных органических соединений, таких как пиклорам. Ключевым положением модели является разделение факторов, доминирующих на кинетической стадии и в условиях равновесия, что согласуется с современными представлениями о многостадийности процесса адсорбции [9, 18].

На кинетической стадии доминирующее влияние оказывает электростатическое взаимодействие между зарядом поверхности сорбента и зарядом молекулы сорбата в данных условиях  $\text{pH}$ . Этот этап лимитируется диффузией молекул к поверхности, и энергетический барьер этой диффузии напрямую модулируется электростатикой [23, 24]. Полученные результаты показали, что значение  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  служит надежным прогностическим критерием скорости процесса, а именно высокое значение  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ( $> \text{pH}$  среды) обеспечивает благоприятное притяжение для анионов, резко ускоряя кинетику (пример МНУМ-2), в то время как низкое  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ( $< \text{pH}$  среды) создает электростатический барьер, существенно замедляющий процесс (пример АУКО). Наше исследование также подтверждает, что возникающее электростатическое взаимодействие между молекулами адсорбата и заряженной поверхностью сорбента оказывает влияние на процесс сорбции, что ранее было показано в работе [15], авторы которой выявили взаимосвязь между кислотно-

стью/щелочностью поверхности сорбента и его максимальной сорбционной емкостью по отношению к кислотным и основным красителям. Таким образом, на данной кинетической стадии проявляется влияние величины точки нулевого заряда на скорость процесса поглощения и значение равновесной сорбционной емкости.

На следующей стадии установления равновесия картина становится многомерной. Электростатическое взаимодействие теряет свою доминирующую роль, и на первый план выходит синергия между двумя группами факторов:

– текстурные параметры (вместимость): удельная поверхность ( $S_{БЭТ}$ ) и, что особенно важно для микропористых материалов, объем микропор ( $V_{\text{микро}}$ ) определяют максимально возможное количество сорбата, которое может быть размещено в пористой матрице [7, 21]. Однако этот потенциал реализуется в полной мере только при выполнении второго условия;

– химическая природа поверхности (энергия связи): наличие и тип поверхностных функциональных групп определяют силу взаимодействия с конкретной молекулой сорбата. Как продемонстрировано в классических работах *Boehm* [13, 14], кислородсодержащие группы являются центрами специфической сорбции. В случае пиклорама, кислотные группы на поверхности АУКО обеспечивают образование водородных связей, что приводит к высокому значению энергии связи и, несмотря на слабое электростатическое взаимодействие, к высокой равновесной емкости. Этот механизм усиления адсорбции за счет специфических взаимодействий широко описан в литературе для различных пар сорбат-сорбент [6, 11, 12]. Напротив, для сорбентов с инертной поверхностью (например, Сибунит) емкость лимитируется более слабыми неспецифическими (дисперсионными) взаимодействиями, что объясняет ее сравнительно низкое значение даже при наличии большого объема пор [16, 20].

Таким образом, полученные данные позволяют конкретизировать выдвинутую в начале исследования гипотезу. Установлено, что кинетика адсорбции ионизирующихся органических соединений действительно в значительной степени коррелирует со значением  $pH_{pzc}$  сорбента. Равновесная же адсорбционная емкость определяется синергией текстурных параметров, обеспечивающих сорбционный объем, и химического состава поверхности, обеспечивающего высокую энергию связи за счет специфических взаимодействий (водородных связей,  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий). Важным практическим следствием является то, что высокая удельная поверхность сама по себе не гарантирует высокой эффективности сорбента. Материал может обладать огромным адсорбционным потенциалом (как АУКО), но его реализация будет кинетически затруднена из-за неподходящего заряда поверхности. И наоборот, материал с умеренной площадью поверхности, но с благоприятным зарядом (МНУМ-2) или с поверхностными функциональными группами, обладающими высоким сродством к молекуле сорбата, может демонстрировать как высокую скорость, так и значительную емкость.

Предложенная модель дает основу для направленного дизайна углеродных адсорбентов, что является ключевым для экономики адсорбционных процессов [20, 26]. Для задач оперативного удаления загрязнителей (например, в случае аварийных разливов) целесообразно применять сорбенты с высоким значением  $pH_{pzc}$ , обеспечивающим быструю кинетику. Для задач глубокой доочистки (например, на финишной стадии водоочистки) более эффективными могут оказаться сорбенты с развитой микропористостью и кислотной поверхностью, способные к прочному удержанию молекул за счет специфических взаимодействий, даже если для достижения равновесия потребуются больше времени.

### Заключение

В результате комплексного исследования адсорбции амфотерного гербицида пиклорама на углеродных сорбентах с контрастными поверхностными свойствами установлены ключевые взаимосвязи между характеристиками адсорбентов и параметрами сорбционного процесса.

1. На основании комплекса методов (низкотемпературная адсорбция азота и  $CO_2$ , потенциометрическое титрование, ИК-Фурье спектроскопия, РФА) охарактеризована серия из четырех углеродных материалов, образующих модельную систему с варьируемыми текстурными параметрами ( $S_{БЭТ}$  от 420 до 1150  $m^2/g$ ) и кислотно-основными свойствами поверхности ( $pH_{pzc}$  от 4,80 до 8,50). Полученные данные позволили провести сравнительный анализ отдельного вклада электростатических и специфических взаимодействий.

2. Установлено, что кинетика адсорбции ионизирующегося органического соединения в нейтральной водной среде контролируется в первую очередь электростатическими взаимодействиями на границе раздела фаз. Показано, что точка нулевого заряда ( $pH_{pzc}$ ) является надёжным предиктором скорости процесса: высокое значение  $pH_{pzc}$  ( $> pH$  среды) обеспечивает благоприятное притяжение для анионных форм сорбата и резко ускоряет достижение равновесия, в то время как низкое значение  $pH_{pzc}$  создаёт энергетический барьер, лимитирующий процесс медленной диффузией.

3. Равновесная адсорбционная емкость не коррелирует напрямую ни с удельной поверхностью, ни с  $pH_{pzc}$ . Предельная величина адсорбции определяется синергией двух групп факторов: сорбционной ёмкости, задаваемой развитой пористой структурой (объёмом микропор), и энергии связи молекулы сорбата с поверхностью, которая зависит от её химической функциональности. Максимальная емкость достигается либо за счёт прочных специфических взаимодействий (водородные связи,  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие) с кислотными кислородсодержащими группами, либо за счёт комбинации благоприятной электростатики и развитой мезопористой структуры.

4. На основе установленных закономерностей предложена стратегия направленного выбора углеродного адсорбента для решения практических задач водоочистки. Для оперативного удаления загрязнителя (например, в случае аварийных разливов) целесообразно применять сорбенты с основными свойствами (высокий  $pH_{pzc}$ ), обеспечивающие высокую скорость процесса. Для глубокой (окончательной) очистки до предельно низких концентраций рекомендуются микропористые сорбенты с кислотной поверхностной функциональностью, способные к прочному удержанию молекул за счёт специфических взаимодействий.

Полученные результаты вносят вклад в фундаментальные представления о связи структуры и свойств углеродных адсорбентов и имеют практическое значение для направленного синтеза и оптимизации сорбционных материалов под конкретные технологические задачи водоочистки.

#### Список источников

1. *Carvalho F.P.* // Food Energy Secur. 2017. V. 6. P. 48. DOI: 10.1002/fes3.108.
2. *Mohan D., Sarswat A., Ok Y. S. et al.* // Bioresour. Technol. 2014. V. 160. P. 191. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.120
3. *Bulkin S.A., Vedenyapina M.D., Sharifullina L.R. et al.* // Solid Fuel Chem. 2025. V. 59, No. 2. P. 150. DOI: 10.3103/S0361521924700551.
4. *Веденяпина М.Д., Ракишев А.К., Курмышева А.Ю. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2024. Т. 73, № 5. С. 1149. DOI: 10.1007/s11172-024-4229-3.
5. *Bhatnagar A., Hogland W., Marques M. et al.* // Chem. Eng. J. Vol. 219. P. 499. DOI: 10.1016/j.cej.2012.12.038.
6. *Gwenzi W., Chaukura N., Noubactep C. et al.* // J. Environ. Manage. 2017. V.197. P. 732. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.03.087.
7. *Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Gómez-Serrano V. et al.* // J. Hazard. Mater. 2011. V. 187, No. 1-3. P. 1. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.033.
8. *Jjagwe J., Olupot P.W., Menya E. et al.* // J. Bioresour. Bioprod. 2021. V. 6(4). P. 292. DOI: 10.1016/j.jobab.2021.03.003.
9. *Danish M., Ahmad T.* // Renewable Sustainable Energy Rev. 2018. V. 87. P. 1. DOI: 10.1016/j.rser.2018.02.003.
10. *Iheanacho O.C., Nwabanne J.T., Obi C.C. et al.* // Adsorpt. Sci. Technol. 2023. V. 2023. P. 1. DOI: 10.1155/2023/2813663.
11. *Neusatz Guilhen S., Mašek O., Pylypchuk I.V. et al.* // Recent Progr. Mater. 2022. V. 4, No. 2. P. 1. DOI: 10.21926/rpm.2202008.
12. *Martins A.C., Pezoti O., Cazetta A.L. et al.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 260. P. 291. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.017.
13. *Boehm H.P.* // Carbon. 2002. V. 40. P. 145. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00165-8.
14. *Boehm H.P.* // Carbon. 1994. V.32 (5). P.759. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90031-0.
15. *Faria P.C., Órfão J.J., Pereira M.F.* // Water Research. 2004. V. 38 (8). P. 2043. DOI: 10.1016/j.watres.2004.01.034.

16. *Chen B., Zhou D., Zhu L.* // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42 (14). P.5137. DOI: 10.1021/es8002684
17. *Kabiri S., Navarro D.A., Hamad S.A. et al.* // *Sci. Total Environ.* 2023. V. 875. P. 162653. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.162653.
18. *Brião G.V., Silva M.G.C., Vieira M.G.A. et al.* // *Colloid Interface Sci. Commun.* 2022. V. 46. P. 100557. DOI: 10.1016/j.colcom.2021.100557.
19. *Мироненко Р.М., Лихолобов В.А., Бельская О.Б.* // *Успехи химии.* 2022. Т. 91, № 1. С. 78. DOI: 10.1070/RCR5017.
20. *Foo K.Y., Hameed B.H.* // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 156 (1). P. 2. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
21. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al.* // *Pure Appl Chem.* 2015. V. 87, No. 9-10. P. 1051. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
22. *Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A. et al.* // *Carbon.* 1999. V. 37, No. 9. P. 1379. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00333-9.
23. *Седанова А.В., Корниенко Н.В., Пьянова Л.Г. и др.* // *Физ.-хим. пов-ти и защита матер.* 2025. Т. 61, № 1. С. 3. DOI: 10.31857/S0044185625010018.
24. *Седанова А.В., Корниенко Н.В., Пьянова Л.Г. и др.* // *Физ.-хим. пов-ти и защита матер.* 2025. Т. 61, № 1. С. 11. DOI: 10.31857/S0044185625010029.
25. *Zhang S., Dong Y., Yang Z. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 304. P. 325. DOI: 10.1016/j.cej.2016.06.087
26. *Dai Y., Zhang N., Xing C. et al.* // *Chemosphere.* 2019. V. 223. P. 12. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.161

**Булкин Сергей Александрович** – соискатель ученой степени, старший преподаватель кафедры химии и материаловедения, Академия гражданской защиты МЧС России, Химки, Россия. E-mail: S.bulkin@agz.50.mchs.gov.ru

**Шарифуллина Лилия Ринатовна** – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии и материаловедения, Академия гражданской защиты МЧС России, Химки, Россия. E-mail: L.sharifullina@agz.50.mchs.gov.ru

*Статья поступила в редакцию 24 февраля 2026 г.  
The article was submitted 24 February 2026.*