



Научная статья

УДК 544.72:553.611.6; 533.583.2: 543.544: 547.97

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-54-60

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА НА КОМПОЗИТЕ УГОЛЬ-БЕНТОНИТ

Д. Н. Яшкова¹, И. С. Гришин², Н. Н. Смирнов²

Дарья Николаевна Яшкова, к.т.н., научный сотрудник; Илья Сергеевич Гришин, аспирант;
Николай Николаевич Смирнов, д.т.н., профессор

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

dasha.nicolaevna@mail.ru; grish.in.03.97@gmail.com; nnsmi@mail.ru

Ключевые слова:

механохимическая
активация, сорбция,
бентонит,
активированный уголь,
тетрациклин
гидрохлорид, механизм

Аннотация. Наличие антибиотиков в связи с повышением их промышленного производства все чаще регистрируется в сточных водах, почвах, грунтовой и питьевой воде. В связи с этим очистка окружающей среды от фармацевтических препаратов – одна из актуальных экологических задач. Синтез адсорбентов из различных видов сырья с использованием методов механохимической активации позволяет существенно повысить сорбционную способность данного материала за счет накопления в кристаллической структуре адсорбента дефектов различного рода. Бентонит-углеродный композит получен с использованием ролико-кольцевой вибромельницы с соотношением уголь-бентонит 30 : 70 и 50 : 50. О характере взаимодействия между углем и бентонитом судили по изменению поверхности и пористости. По параметрам пористой структуры образцов установлено, что механохимическая активация смеси сопровождается взаимодействием между компонентами. Изучены структурно-химические изменения в процессе модификации бентонита активированным углем с помощью анализа колебательных спектров угля, исходного и модифицированного образцов алюмосиликата. Результаты исследований адсорбентов методом инфракрасной спектроскопии указывают на появление полос поглощения, характерных для колебаний связей Si-O-C. Исследована сорбционная способность механохимически модифицированного активированным углем Даиш-Салахлинского бентонита, природного глинистого минерала, по отношению к тетрациклин гидрохлориду. Изучена кинетика процесса. Показано, что сорбция тетрациклина идет достаточно быстро. Высказаны соображения о возможных механизмах протекания процесса: хемосорбции за счет донорно-акцепторного взаимодействия и ионообменных процессов.

Для цитирования:

Яшкова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н. Механизм сорбции тетрациклина на композите уголь-бентонит // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 2. С. 54-60
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>



Введение

Бентонит – слоистый алюмосиликат, широко распространен в природе, выражается формулой $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$, содержит не менее 70% минерала монтмориллонита [1, 2]. К наиболее существенным достоинствам этого сорбента относятся широкое распространение и доступность, дешевизна, высокая термостойкость, а также возможность изменения его технологических показателей за счет механохимической и модификации.

Одним из способов получения нанокомпозитов на основе бентонита является модификация алюмосиликата. Введение посторонних наночастиц способствует разрушению иерархической структуры, образованной в результате слипания отдельных кристаллитов слоевого силиката, и может привести к изменению текстурных и физико-химических свойств полученного композита. Среди используемых модификаторов интерес представляет активированный уголь.

Весьма интересной представляется задача синтеза адсорбентов из различных видов сырья с использованием методов механохимической активации (МХА). Это позволит существенно повысить сорбционную способность данного материала за счет накопления в кристаллической структуре адсорбента дефектов различного рода и увеличения числа кислотных центров на их поверхности [3, 4].

В процессе промышленного производства антибиотиков возникает проблема сточных вод, образующихся в большом количестве при проведении технологического процесса. По объему промышленного производства и экономическим показателям антибактериальные препараты занимают первое место в объемах всей фармацевтической продукции. Благодаря широкому спектру антибактериального действия тетрациклины, начиная с 1948 года и до настоящего времени, применяются в медицине и ветеринарии при лечении различных заболеваний: пневмонии, хронического бронхита, угревой сыпи, бруцеллеза, коклюша и др. [5]. С каждым годом все чаще наличие антибиотиков (в частности, тетрациклина) регистрируется в сточных водах, почвах, грунтовой и питьевой воде. В связи с этим очистка окружающей среды от фармацевтических препаратов – одна из актуальных экологических проблем [6, 7].

Целью настоящей работы является получение композитов на основе бентонита и активированного угля механохимическим методом, исследование их сорбционных свойств по отношению тетрациклин гидрохлорида

Экспериментальная часть

В работе использован Даш-Салахлинский бентонит – природный глинистый минерал. Плотность $2,18 \text{ г/см}^3$. Ионообменная емкость глины от 75 до 120 мг-экв/100 г глины. В качестве модифицирующего вещества был применен активированный уголь марки БАУ-А ГОСТ 6217-74 [8, 9].



В качестве сорбируемого вещества использован тетрациклина гидрохлорид, лекарственный препарат в форме таблеток (производитель ОАО «Биохимик», Россия). Тетрациклин представляет собой конденсированную систему, состоящую из четырех частично гидрированных бензольных колец.

Удельную поверхность глины, полученных адсорбентов определяли методом низкотемпературной адсорбции и десорбции паров азота на приборе Sorbi-MS. Площадь поверхности вычисляли по уравнению БЭТ [10]. Общий объем пор алюмосиликатов, распределение пор по размерам рассчитывали с применением модели Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Инфракрасная спектроскопия исследуемых адсорбентов проводилась методом диффузного отражения на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27. Данный прибор позволяет получать спектры в диапазоне от 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} .

На основании имеющихся литературных данных [11] сделан вывод, что в кислой среде тетрациклин наиболее стабилен, в щелочной разлагается, а в среде, близкой к нейтральной, подвергается гидролизу. Поэтому в данном эксперименте использовали кислые растворы тетрациклина. Изучение сорбции тетрациклина бентонит-углеродным адсорбентом осуществляли в статическом режиме при комнатной температуре и $\text{pH}=1.1$.

Из исходного раствора тетрациклина отбирали 25 см^3 раствора в химический стакан, вносили в него 0.5 г сорбента и выдерживали при перемешивании определенные промежутки времени, далее фазы разделяли. Начальная концентрация антибиотика в растворе составляла $C_0=0,0165 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Сорбционный процесс контролировали по изменению оптической плотности раствора, которую определяли методом спектрофотометрии при $\lambda=262 \text{ нм}$ (спектрофотометр U-2001, USA).

Обсуждение результатов

Бентонит-углеродный композит был получен с использованием ролико-кольцевой вибрмельницы VM-4 с частотой колебаний 930 мин^{-1} и энергонапряженностью $5,4 \text{ кВт/кг}$, масса загружаемого материала $40,0 \text{ г}$. Время активации 15 минут . Получены образцы с соотношением уголь-бентонит $30 : 70$ и $50 : 50$.

О характере взаимодействия между углем и бентонитом судили по изменению поверхности и пористости. Удельная поверхность угля составляет $1070 \text{ м}^2/\text{г}$, а у бентонита – $26 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1). Удельная поверхность композита рассчитывалась с учетом соотношения компонентов и сопоставлялась с измеренной (обр. 3, 4).

Удельная поверхность адсорбентов после механохимической активации возрастала по сравнению с расчетной для образца 3 на 11% , для образца 4 на 3% . Аналогичные результаты наблюдались при сопоставлении величины общей пористости. Прирост общей пористости для третьего образца составил 19% , для четвертого – 17% .

Эти факты указывают на то, что механохимическая активация смеси сопровождается взаимодействием между компонентами.



Таблица 1. Параметры пористой структуры образцов

Параметр	Образец			
	Активированный уголь	Бентонит	Уголь : бентонит 30 : 70	Уголь : бентонит 50 : 50
№ образца	1	2	3	4
Удельная поверхность, м ² /г	1070,0	26,1	373,8	562,7
Общий объем пор, см ³ /г	0,519	0,048	0,225	0,331
Объем микропор, см ³ /г	0,390	отсутствуют	0,091	0,176
Объем мезо- и макропор, см ³ /г	0,129	0,048	0,134	0,155

Информация о характере структурно-химических изменений в процессе модификации бентонита активированным углем была получена при анализе колебательных спектров угля, исходного и модифицированного образцов алюмосиликата (рис. 1).

На ИК-спектре активированного угля (рис. 1, обр. 1) отмечается достаточно широкая полоса в диапазоне волнового числа 3200-3600 см⁻¹, которая характерна для связи О-Н. Гидроксильные фрагменты являются составными частями, например, фенольных и карбоксильных групп. Кроме того, это могут быть колебания в молекулах адсорбированной воды [12]. В области 2850-2950 см⁻¹ находятся полосы, отвечающие валентным колебаниям связи С-Н, деформационным колебаниям этой связи соответствует полоса 1395 см⁻¹. Несколько полос в интервале 1600-1760 см⁻¹ характеризуют валентные колебания связи С=О в карбоксильных и кетонных группах. В этом же районе находятся полосы, соответствующие колебаниям связи С=C в ароматической системе. Полоса 1090 см⁻¹ отвечает колебаниям связи С-О в эфирных и спиртовых группировках [13].

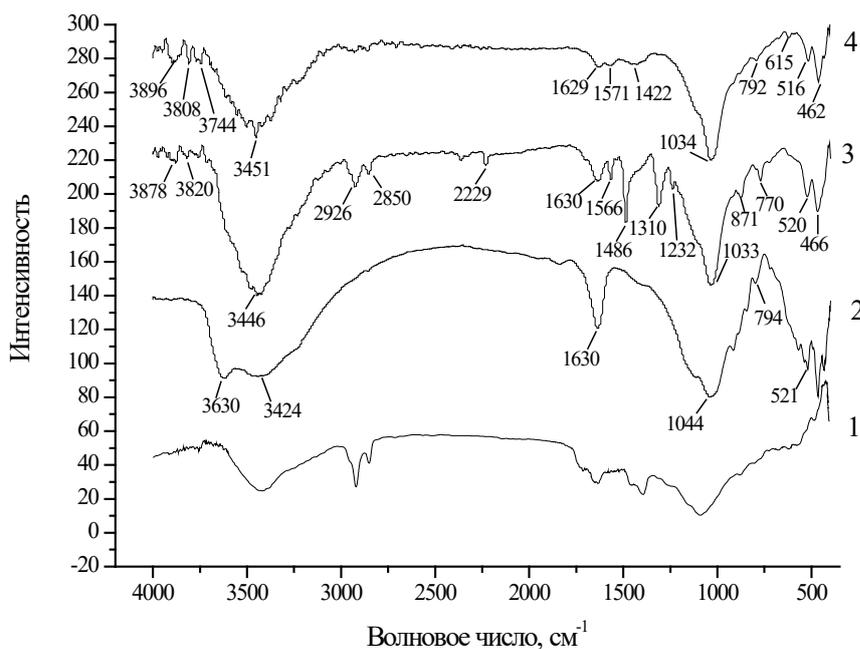


Рис. 1. ИК-спектры: 1. – активированный уголь; 2. - бентонит, 3 – уголь : бентонит = 30 : 70; 4 – уголь : бентонит = 50 : 50. Время механоактивации 15 минут.



Как и в случае с активированным углем, на спектре исходного бентонита (рис. 1, обр.2) наблюдается широкая полоса в области 3400-3700 см⁻¹ с двумя экстремумами. Полоса 3424 см⁻¹ отражает колебания связи О–Н в молекулах воды, а 3630 см⁻¹ свидетельствует о колебаниях этой связи в силанолах Si–O–H [14]. Наличие структурной воды подтверждается полосой 1630 см⁻¹ [15]. Пик в области 1044 см⁻¹ соответствует колебаниям связи Si–O в алюмосиликате, а также небольшие полосы 794, 465 и 521 см⁻¹ характеризуют колебания связей Si–O–Si и Al–O–Si соответственно [16].

ИК-спектры образцов, полученных при совместной механической обработке активированного угля и бентонита (рис. 1, обр. 3 и 4), демонстрируют полосы, которые характерны для обоих этих материалов. В первую очередь стоит отметить исчезновение полосы 3630 см⁻¹, что можно объяснить взаимодействием угля и алюмосиликата посредством силанольных группировок, в результате чего могут образоваться связи Si–O–C (1232 см⁻¹) [17]. Вероятна и конденсация нескольких силанольных фрагментов с получением силоксанов Si–O–Si. Отмечается также появление нескольких полос в области 3700-3900 см⁻¹, отражающих колебания связи Al–O–H. По всей видимости, при механической активации происходит вытеснение и перестройка вакансий для ОН-групп, что согласуется с уменьшением интенсивности полосы 1630 см⁻¹. Образование дополнительных функциональных групп, которые могут выступать в роли активных центров, положительно влияет на адсорбционные свойства. На спектре образца 4 практически полностью отсутствуют полосы в области 2850-2950 см⁻¹, а их интенсивность на спектре образца 3 снижена. Это может свидетельствовать об окислении активированного угля, в результате чего могут образоваться дополнительные кислородсодержащие группы. Так, отмечается появление новых полос при 1570 и 1310 см⁻¹, что наиболее выражено у образца 3.

Сорбционную емкость (СЕ, моль/г) бентонит-угольного адсорбента по отношению к тетрациклину оценивали согласно формуле:

$$CE = \frac{(C_{исх} - C_{ост}) \times V}{m}$$

где $C_{исх}$ – концентрация тетрациклина до сорбции; $C_{ост}$ – концентрация тетрациклина после сорбции, моль/см³; V – объем раствора, из которого проводили сорбцию (25 см³); m – масса сорбента (0.5 г).

По рассчитанным значениям СЕ и $C_{равн}$ строили изотермы сорбции тетрациклина для различных промежутков времени. Полученные кинетические кривые зависимости сорбционной емкости (СЕ) от времени сорбции приведены на рис. 2.

На основании анализа полученных результатов можно заключить, что процесс сорбции тетрациклина на сорбенте идет достаточно быстро, в основном в течение первой минуты. Далее процесс насыщения сорбента замедляется и к 30 минутам практически не изменяется, то есть происходит насыщение сорбента.

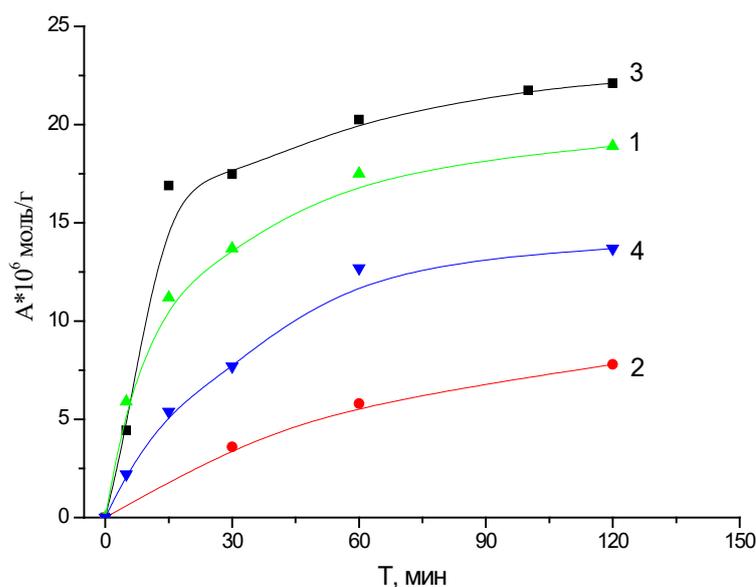


Рис. 2. Кривые сорбции тетрациклина. 1. – активированный уголь; 2. – бентонит, 3 – уголь : бентонит = 30 : 70; 4 – уголь : бентонит = 50 : 50.

Механизм адсорбции тетрациклина композитом в кислой среде можно описать следующим образом: протонированная диметиламиногруппа тетрациклина, имеющая вакантную орбиталь, способна координироваться с p -электронами силанольных и силоксановых групп, присутствующих в составе бентонит-угольного адсорбента. Так, между акцептором электронных пар – положительно заряженным атомом азота тетрациклина и донором электронных пар – кислородом силанольных и силоксановых групп сорбента возможно донорно-акцепторное взаимодействие. Подобный механизм описан в работе [18], в которой в качестве сорбента использовалась природная опока, содержащая, так же, как и композит, силанольные и силоксановые группы, а сорбатом выступал тетрациклин. Однако, учитывая, что сорбция тетрациклина осуществляется из кислой среды ($pH=1.1$), нельзя исключить и ионообменный механизм, связанный с замещением сорбируемых на поверхности адсорбента протонов на ионы тетрациклина [19].

Выводы

Проведено механохимическое модифицирование бентонита активированным углем и получен композит уголь-бентонит. Увеличение удельной поверхности и пористости после механохимической активации по сравнению с расчетной указывает на взаимодействие между компонентами. ИК-спектроскопией установлено образование дополнительных функциональных групп, которые могут выступать в роли активных центров, что положительно влияет на адсорбционные свойства. Показано, что композит уголь-бентонит обладает высокой сорбционной активностью по отношению к лекарственному препарату – тетрациклина гидрохлорид. Полученные данные могут быть полезны при разработке эффективных сорбентов при очистке сточных вод фармацевтических предприятий.



Практическая часть работы выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2024-0004) и с использованием ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Список источников

1. Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G. Handbook of Clay Science // Elsevier Ltd. 2006. Vol. 1. P. 1224.
2. Gil A., Korili S.A. and Vicente M.A. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2008. Vol. 50. № 2. P. 153.
3. Khamroev J.Kh., Fayzullaev N.I., Khaidarov G. Sh., Temirov F.N., Jalilov M.Kh. Texture and Sorption Characteristics of Bentonite-Based Sorbents // Ann. Romanian Soc. Cell Biol. 2021. Vol. 25, Issue 4. P. 828 – 849.
4. Кузнецов Н.Б. Синтез и применение углеродных сорбентов // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 12. С. 29–34.
5. Машковский Д.А. Лекарственные средства. М. : Новая волна, 2005. - 1206 с.
6. Schwartz T., Kohnen W., Jansen B., Obst U. Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms // FEMS Microbiol. Ecol. 2003. Vol. 43. P. 325-335. DOI: 10.1111/j.1574-6941.2003.tb01073.x.
7. Yang J-F, Ying G-G, Zhao J-L, Tao R. et al. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China // Environ. Sci. Health. 2011. Vol. 46. P. 272-280. DOI: 10.1080/03601234.2011.540540.
8. Кольшкнн, Д.А., Михайлова, К.К. Активные угли: Свойства и методы испытаний : Справочник / Под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. Т. Г. Плаченова. - Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1972. - 57 с.
9. Олонцев В.Ф. Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве // Хим. Пром. 2000. №8. С. 7-14.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М. : Мир, 1984. - 306 с.
11. Меленьгьева Г.А., Антононова Л.А. Фармацевтическая химия. М. : Медицина, 1985. - 480 с.
12. Tzvetkov G., Mihaylova S., Stoitchkova K., Tzvetkov P., & Spasov T. Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications // Powder Technol. 2016. V. 299. P. 41–50. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.05.033.
13. Ali R., Aslam Z., Shawabkeh R. A., Asghar A., & Hussein I. A. BET, FTIR, and RAMAN characterizations of activated carbon from waste oil fly ash // Turk J Chem. 2020. V. 44(2). P. 279–295. DOI: 10.3906/kim-1909-20.
14. Nabil M., Mahmoud K.R., El-Shaer A. & Nayber H.A. Preparation of crystalline silica (quartz, cristobalite, and tridymite) and amorphous silica powder (one step) // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 121. P. 22–26. DOI: 10.1016/j.jpss.2018.05.001
15. El Maataoui Y., El M'rabet M., Maaroufi A., & Dahchour A. Spiramycin adsorption behavior on activated bentonite, activated carbon and natural phosphate in aqueous solution // Environ. Sci. Pollut. Res. 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-05021-4.
16. Ravindra Reddy T, Kaneko S, Endo T, Lakshmi Reddy S. Spectroscopic Characterization of Bentonite // J. Laser Opt. Photonics. 2017. V. 4(171). DOI: 10.4172/2469-410X.1000171.
17. Mazo M.A., Tamayo A. & Rubio J. Advanced silicon oxycarbide-carbon composites for high-temperature resistant friction systems // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. 36(10): 2443–2452.
18. Салмахаева А.М. Исследование сорбционного концентрирования тетрациклина на различных сорбентах // Естественные науки. 2009. № 4. С. 190-200.
19. Figueroa R.A., Leonard A., Mackay A.A. Modeling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays // Environ. Sci. Technol. 2004. Vol. 38. P. 476-483.

Поступила в редакцию 18.07.2024

Одобрена после рецензирования 30.08.2024

Принята к опубликованию 04.09.2024