



УДК 541.183

О кинетике и механизме сорбции тетрациклина глауконитом

Наумова Г.Н., Селифонова Е.И., Чернова Р.К., Вениг С.Б.,
Сержантов В.Г., Захаревич А.М.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, институт химии, Саратов

Поступила в редакцию 03.08.2016 г.

Исследована сорбционная способность 85 %-го концентрата глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области по отношению к тетрациклина гидрохлориду. Рассчитаны основные термодинамические параметры сорбции, изучена кинетика процесса. Показано, что сорбция тетрациклина протекает самопроизвольно. Высказаны соображения о возможных механизмах протекания процесса: хемосорбции за счёт донорно-акцепторного взаимодействия и ионообменных процессов.

Ключевые слова: сорбция, глауконит, тетрациклина гидрохлорид, фармполлютанты, изотермы, термодинамические характеристики.

About the kinetics and mechanisms of sorption of tetracycline glauconite

Naumova G.N., Selifonova E.I., Chernova R.K., Venig S.B.,
Serzhantov V.G., Zakharevich A.M.

Saratov national research state university of N. G. Chernyshevsky, Institute of Chemistry, Saratov

In the article sorption capacity of 85% glauconite concentrate Beloozersk field Saratov region in relation to the drug substance - tetracycline hydrochloride.

The aim is to study the sorption capacity of glauconite investigated in relation to tetracycline, obtaining thermodynamic sorption parameters and evaluation of the kinetics and mechanism of the process.

The article presents the basic thermodynamic parameters of adsorption of tetracycline to glauconite, studied the kinetics of the process. It is shown that the sorption of tetracycline occurs spontaneously. Some considerations of the possible mechanisms of the process flow: chemisorption due to donor-acceptor interaction and ion exchange processes. The results can be useful when using Beloozersk glauconite deposits, as a filter material, post-treatment of wastewater from pharmaceutical companies such as the antibiotic tetracycline.

Keywords: sorption, glauconite, tetracycline hydrochloride, farmpollutants, isotherms, thermodynamic characteristics.

Введение

Глауконит – глинистый минерал из группы гидрослюдов подкласса слоистых силикатов непостоянного сложного состава, который выражается усреднённой формулой $(K, H_2O)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2 \times nH_2O$. К наиболее существенным достоинствам этого сорбента относятся: широкое распространение и доступность,

дешевизна, высокая сорбционная способность, термостойкость, а также возможность изменения его технологических показателей за счёт химической модификации [1]. К одним из крупнейших и перспективных месторождений глауконита относится Белоозерское месторождение Саратовской области, запасы которого по категориям А+В+С1 составляют 5.5 млн. тонн, при содержании глауконита более 30% [2].

Очистка окружающей среды от фармацевтических препаратов (фармполлютантов) – одна из актуальных экологических проблем. Так, в процессе промышленного производства антибиотиков возникает проблема сточных вод, образующихся в большом количестве при проведении технологического процесса. По объёму промышленного производства и экономическим показателям антибактериальные препараты занимают первое место в объёмах всей фармацевтической продукции. Благодаря широкому спектру антибактериального действия тетрациклина, с 1948 года и до настоящего времени, применяются в медицине и ветеринарии при лечении различных заболеваний: пневмонии, хронического бронхита, угревой сыпи, бруцеллёза, коклюша и др. [3]. С каждым годом все чаще наличие антибиотиков (в частности, тетрациклина) регистрируется в сточных водах, почвах, грунтовой и питьевой воде, в связи с чем возникает потребность очистки вод различного происхождения от фармполлютантов [4-7]. Цель настоящей работы: исследование сорбционной способности глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области по отношению к тетрациклину, получение термодинамических параметров сорбции, оценка кинетики и механизма процесса.

Эксперимент

В качестве сорбента использовали обогащённую фракцию глауконита Белоозерского месторождения, для получения которого из глауконитового песка методом магнитной сепарации был удалён диоксид кремния. Содержание глауконита в исследуемом образце составляло $\approx 85\%$ [8]. Морфологические характеристики исследуемого глауконита изучали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 2 LMU (Tescan, Чехия), оснащённом системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350.

В качестве сорбируемого вещества применяли тетрациклина гидрохлорид (Производитель: AppliChem) и лекарственный препарат в форме таблеток (производитель: ОАО «Биохимик», Россия). Тетрациклин представляет собой конденсированную систему, состоящую из четырёх частично гидрированных бензольных колец (рис.1).

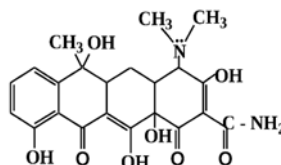


Рис. 1. Структурная формула тетрациклина

Ранее нами изучалось поведение тетрациклина в разных средах [9]. Для этого снимались электронные спектры поглощения водного (рН=6.2), щелочного (рН=11.6) и кислого (рН=1.1) растворов тетрациклина гидрохлорида. На основании полученных результатов, а также имеющихся литературных данных [10] 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 глауконитом осуществляли в статическом режиме при трёх температурах (293, 303, 313 К) и pH=1.1. Для этого исходный раствор тетрациклина (500 см³) термостатировали при каждой из вышеуказанных температур. Затем отбирали 25 см³ этого раствора в химический стакан, вносили в него 0.5 г сорбента и перемешивали в термостатируемой водяной бане в течение определённого промежутка времени (0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 30, 45 и 60 мин). По истечении заданного времени отфильтровывали растворы и спектрофотометрически (Shimadzu UV-2550) определяли остаточную концентрацию антибиотика ($C_{ост}$) при $\lambda=357$ нм, используя градуировочный график: $y=13834x+0.021$, где y – $A_{ср}$ (среднее значение оптической плотности), а x – $C_{ост}$, моль/дм³ ($R^2=0.999$). Статистическая обработка результатов измерения концентраций тетрациклина для каждой температуры проводилась при $n=3$, $p=0.95$.

Обсуждение результатов

Исследуемый сорбент представлял собой зернистый порошок серо-зеленого цвета. Поверхность зёрен слоистая, пористая и составлена из чешуек различной формы и размеров (рис. 2). Толщина чешуек варьировала от 10 до 100 нм, расстояние между чешуйками составляло 10-200 нм.

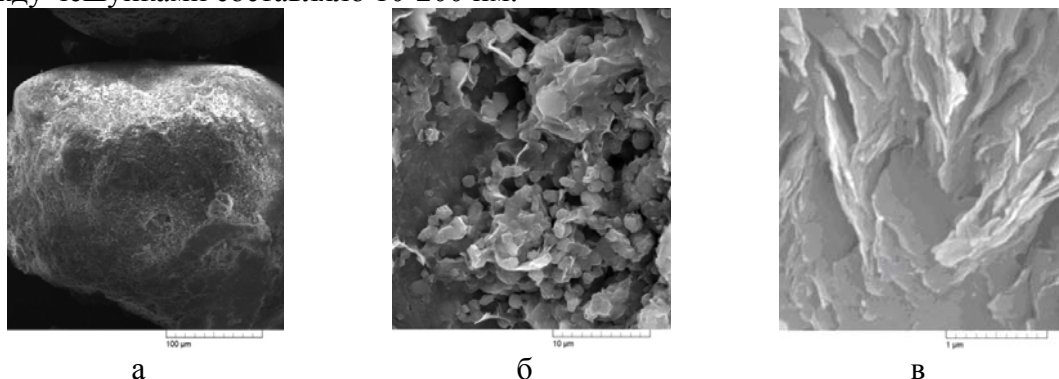


Рис. 2. Электронномикроскопические снимки поверхности зерен обогащённого глауконита. Ув. 1 кх (а), 10 кх (б), 100 кх (в)

Сорбционную ёмкость (СЕ, моль/г) глауконита по отношению к тетрациклину оценивали согласно формуле:

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

где $C_{исх}$ – концентрация тетрациклина до сорбции ($5.197 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³); $C_{ост}$ – концентрация тетрациклина после сорбции, моль/дм³; V – объём 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 температур (рис. 3).

Полученные изотермы можно отнести к изотермам S-типа, которые описываются уравнением Ленгмюра:

$$CE = CE_{\infty} \cdot \frac{K_l \cdot C_{равн}}{K_l \cdot C_{равн} + 1},$$

где CE_{∞} – максимальная ёмкость сорбента; $C_{равн}$ – равновесная концентрация реагента в растворе, моль/дм³; K_l – константа сорбции по уравнению Ленгмюра.

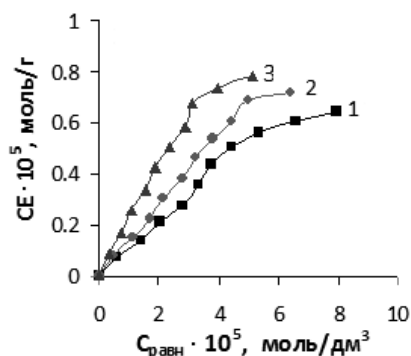


Рис. 3. Изотермы сорбции тетрациклина глауконитом при различных температурах: 1 - 293 К, 2 - 303 К, 3 - 313 К ($m_{\text{сорб}}=0.5$ г, $V=25$ см³, $pH=1.1$, $t=60$ мин)

Константы сорбции K_L и максимальную емкость сорбента CE_{∞} , рассчитывали графическим путем с использованием уравнения Ленгмюра (в линейном виде). Для этого строили графики в координатах обратной величины сорбции от обратной величины равновесной концентрации (рис. 4). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/CE_{\infty}$, а тангенс угла наклона прямой: $tg\alpha = 1/CE_{\infty} \cdot K_L$.

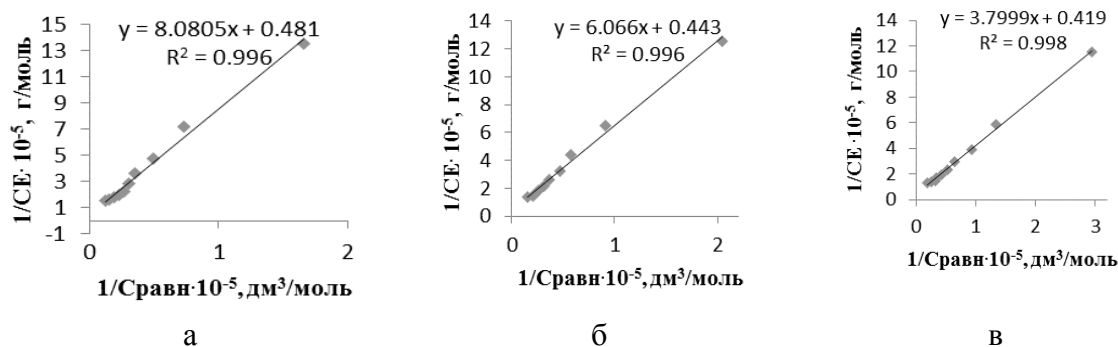


Рис. 4. Зависимость обратной величины сорбции тетрациклина глауконитом от обратной величины равновесной концентрации: а - 293 К, б - 303 К, в - 313 К

Изменение энтальпии (ΔH), изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и энтропии сорбции (ΔS) были рассчитаны с использованием следующих уравнений:

$$\Delta H = \frac{R \cdot T_i \cdot T_k \cdot \ln \frac{K_k}{K_i}}{T_k - T_i},$$

где T_i и T_k – две температуры, K_i и K_k – соответствующие им константы.

$$-\Delta G = RT \ln K,$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}.$$

Результаты расчётов Γ_{∞} , ΔH , ΔG и ΔS сорбции тетрациклина на глауконитовом сорбенте приведены в таблице 1.

Таблица 1. Емкость сорбента, константы и основные термодинамические характеристики сорбции тетрациклина на глауконите

Температура, К			Температура, К			ΔH , кДж/моль	$-\Delta G_{293}$, Дж/моль	ΔS_{293} , Дж/моль·К
293	303	313	293	303	313			
Константы сорбции $K \cdot 10^{-3}$, дм ³ /моль			$CE_{\infty} \cdot 10^5$, моль/г					
5.95	7.30	11.04	2.08	2.26	2.38	15.09	21.17	123.75

Отрицательные значения рассчитанных величин ΔG для сорбции тетрациклина глауконитом свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса. Полученные данные показывают также, что увеличение температуры повышает эффективность сорбции.

Проведённое изучение кинетики сорбции даёт возможность судить о времени, при котором сорбируемое вещество максимально поглощается сорбентом, и в системе сорбент-сорбат наступает равновесие. Полученные кинетические кривые зависимости сорбционной ёмкости (СЕ) от времени сорбции приведены на рис. 5.

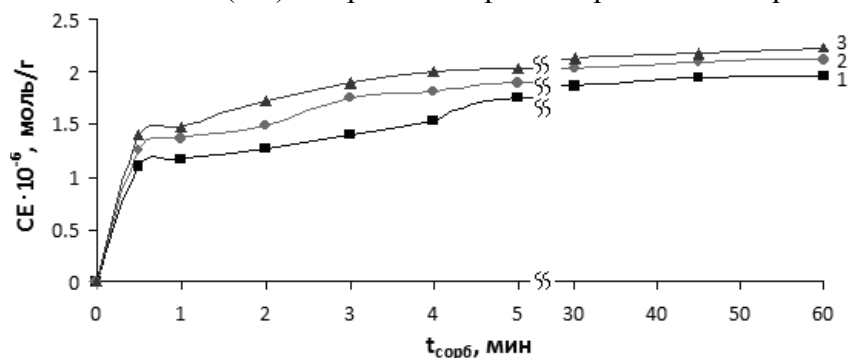


Рис. 5. Зависимость количества сорбированного тетрациклина в фазе глауконита от времени при различных температурах: 1 – 293 К, 2 - 303 К, 3 – 313 К

На основании анализа полученных результатов можно заключить, что процесс сорбции тетрациклина на сорбенте идёт 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.

Степень извлечения сорбата R оценивали по формуле:

$$R = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}})}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{ост}}$ - концентрация тетрациклина до и после сорбции, соответственно. Результаты расчёта R (%) при разных температурах представлены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость степени сорбции тетрациклина обогащённым глауконитом при различных температурах

$t_{\text{сорб}}, \text{ мин}$	0.5	1	2	3	4	5	30	45	60
$R, \% \text{ (при } 20^\circ\text{C)}$	42.7	44.9	49.1	54.7	61.1	66.6	71.6	75.4	76.1
$R, \% \text{ (при } 30^\circ\text{C)}$	48.3	52.2	57.3	67.3	69.5	72.9	78.7	81.7	82.8
$R, \% \text{ (при } 40^\circ\text{C)}$	53.8	56.6	66.1	73.2	76.8	78.4	81.9	83.7	85.5

Из приведённых выше значений следует, что увеличение температуры приводит к возрастанию эффективности сорбции тетрациклина глауконитом. Увеличение количества поглощаемого сорбата при повышении температуры указывает на протекание процесса хемосорбции.

Механизм адсорбции тетрациклина глауконитом в кислой среде можно описать следующим образом: протонированная диметиламиногруппа тетрациклина, имеющая вакантную орбиталь, способна координироваться с n -электронами силанольных и силоксановых групп, присутствующих в составе глауконита. Так, между акцептором электронных пар – положительно заряженным атомом азота и донором электронных пар – кислородом силанольных и силоксановых групп сорбента возможно донорно-акцепторное взаимодействие. Подобный механизм описан в работах [11, 12], в которых в качестве сорбента использовалась природная опока, содержа-

шая, так же как и глауконит силанольные и силоксановые группы, а сорбатов выступал тетрациклин. Однако, учитывая, что сорбция тетрациклина осуществляется из кислой среды (рН=1.1), нельзя исключить и ионообменный механизм, связанный с замещением сорбируемых на поверхности глауконита протонов на ионы тетрациклина [13].

Заключение

Представленные результаты свидетельствуют о самопроизвольном протекании сорбции тетрациклина на глауконите. Процесс сорбции протекает с достаточно высокой скоростью, в силу чего основное адсорбционное равновесие достигается за 1-5 мин. Степень извлечения антибиотика повышается по мере увеличения температуры проведения сорбции от 20 до 40°C. Высказано предположение, что связывание ионов тетрациклина с активными центрами глауконита может протекать за счет хемосорбции по механизму донорно-акцепторного взаимодействия.

Проведённые исследования открывают перспективы использования глауконита Белоозерского месторождения в качестве фильтрующего материала при доочистке сточных вод фармацевтических предприятий от такого антибиотика как тетрациклин.

Список литературы

1. Кувыкина Е.А., Сухарев Ю.И. // *Вестник Челябинского гос. ун-та. Серия: Экология. Природопользование*. 2005. № 1. С. 163-165.
2. Левченко М.Л. // *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*. 2008. № 2. С. 24-31.
3. Машковский Д.А. *Лекарственные средства*. М. Новая волна. 2005. 1206 с.
4. Schwartz T., Kohnen W., Jansen B., Obst U. // *FEMS Microbiol. Ecol.* 2003. Vol. 43. pp. 325-335.
5. Yang J-F, Ying G-G, Zhao J-L, Tao R. et al. // *Environ. Sci. Health*. 2011. Vol. 46. pp. 272.
6. Rosal R., Rodríguez A., Perdigón-Melón J.A., Petre A. et al. // *Water Research*. 2010. Vol. 44. pp. 578-588.
7. Winckler C., Grafe A. // *Soils Sediments*. 2001. Vol. 1. pp.66-70.
8. Сержантов В.Г. Патент РФ. № 2462305. 2011.
9. Чернова Р.К, Вениг С.Б., Наумова Г.Н., Селифонова Е.И. и др. // *Научный альманах. Серия: Химические науки*. 2015. № 7. С. 930-934.
10. Меленьтеева Г.А., Антононова Л.А. *Фармацевтическая химия*. М. Медицина. 1985. 480 с.
11. Салмахаева А.М. // *Естественные науки*. 2009. № 4. С. 190-200.
12. Салмахаева А.М., Алыков Н.М., Золотарёва Н.В., Алыкова Т.В. // *Прикаспийский журн.: управление и высокие технологии*. 2011. № 4. С. 51-58.
13. Figueroa R.A., Leonard A., Mackay A.A. // *Environmental Science & Technology*. 2004. Vol. 38. pp. 476-483.

References

1. Kuvykina E.A., Sukharev Yu.I., *Bulletin of the Chelyabinsk state university*, 2005, Vol. 1, pp. 163-165.
2. Levchenko M. L., *Mineral resources of Russia. Economy and management*, 2008, Vol. 2, pp. 24-31.
3. Mashkovsky D.A., *Medicines*. M., New wave, 2005. 1206 p.
4. Schwartz T., Kohnen W., Jansen B., Obst U., *FEMS Microbiol. Ecol.*, 2003, Vol. 43, pp. 325-335.
5. Yang J-F, Ying G-G, Zhao J-L, Tao R. et al., *Environ. Sci. Health.*, 2011, Vol. 46, pp. 272.

6. Rosal R., Rodríguez A., Perdigón-Melón J.A., Petre A. et al., *Water Research*, 2010, Vol. 44, pp. 578–588.
7. Winckler C., Grafe A., *Soils Sediments*, 2001, Vol. 1, pp.66-70.
8. Serzhantov V.G. Patent RF, No 2462305, 2011.
9. Chernova R.K., Venig S.B., Naumova G.N., Selifonova E.I. et al., *Science almanac. Series: Chemical sciences*, 2015, Vol. 7, pp. 930-934.
10. Melentyeva G.A., Antononova L.A. *Pharmaceutical chemistry. M., Medicine*, 1985, 480 p.
11. Salmahaeva A.M. , *Natural Sciences*. 2009, Vol. 4, pp. 190-200.
12. Salmahaeva A.M., Alykov N.M., Zolotaryova N.V., Alykova T.V. *Caspian journal: management and high technologies*. 2011, Vol. 4, pp. 51-58.
13. Figueroa R.A., Leonard A., Mackay A.A., *Environmental Science & Technology*. 2004. Vol. 38. pp. 476-483.

Чернова Римма Кузьминична – профессор кафедры аналитической химии и химической экологии, д.х.н., Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Вениг Сергей Борисович – д.ф.-м. наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения, технологии и управления качеством на ФНБМТ, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Сержантов Виктор Геннадиевич – к.ф.-м.н., доцент в кафедры сорбционных материалов факультета нано- и биомедицинских технологий СГУ имени Н.Г. Чернышевский, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Селифонова Екатерина Игоревна – канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории наноаналитики ОНИ НС и БС, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Наумова Галина Николаевна – магистрант кафедры аналитической химии и химической экологии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Захаревич Андрей Михайлович – к. ф.-м. наук, заведующий лабораторией диагностики наноматериалов и структур ОНИ НС и БС, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Chernova Rimma K. – doctor of chemical sciences, professor of the department of analytical chemistry and chemical ecology, Saratov national research state university of N. G. Chernyshevsky, Saratov

Venig Sergey B. – doctor of physical mathematical sciences, professor, head of the department of materials science, technology and quality management FNBMT, Saratov national research state university of N. G. Chernyshevsky, Saratov

Serzhantov Victor G. –candidate of physical mathematical sciences, assistant professor of Department of Sorbtion Materials Faculty of Nano- and Biomedical technologies, Saratov national research state university of N. G. Chernyshevsky, Saratov

Selifonova Ekaterina I. – candidate of chemical sciences, senior researcher at the laboratory of nanoanalytics ERI nanostructures and biosystems, Saratov national research state university of N. G. Chernyshevsky, Saratov

Naumova Galina N. – student of the department of analytical chemistry and chemical ecology, Saratov national research state university of N. G. Chernyshevsky, Saratov, e-mail: naumova.galinka.93@mail.ru

Zakharevich Andrey M. – candidate of physical mathematical sciences, head of laboratory diagnostics of nanomaterials and structures ERI nanostructures and biosystems, Saratov national research state university of N. G. Chernyshevsky, Saratov