

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫМИ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

Краснова Т.А., Гора Н.В., Голубева Н.С.

Исследована адсорбция полифенолов на активных углях, отличающихся пористой структурой и химическим состоянием поверхности. Показана возможность использования активного угля марки АБГ при очистке сточных вод фармацевтических предприятий.

Ключевые слова: адсорбция, полифенолы, активные угли, галловая кислота, кверцетин, рутин

В настоящее время фенольные соединения представляют интерес для фармацевтической промышленности. Наличие фенольного гидроксила обуславливает биологическую активность полифенолов и способность проникать через клеточные стенки. Например, гликозид кверцетина оказывает влияние на эластичность кровеносных сосудов, понижая хрупкость капилляров. Помимо того ряд полифенолов в значительной степени обладает действием витамина Р, увеличивая сопротивляемость стенок кровеносных сосудов с одновременным сохранением и ресорбцией витамина С [1].

Фенольные соединения содержатся в сточных водах фармацевтических предприятий. Очистка стоков, образующихся при изготовлении лекарственных средств и биологически активных добавок, имеет большое значение для санитарной охраны водоемов.

Применение сорбционных технологий с использованием углеродных сорбентов позволяет решить проблему очистки низкоконцентрированных сложносоставных промышленных стоков.

Целью работы было исследование эффективности применения активных углей (АУ) для извлечения полифенолов.

Объектами исследования являлись активные угли марок АГ-ОВ-1 – гранулированный АУ изготовленный из тонкодисперсной пыли (смеси каменных углей) и связующего с последующей обработкой в среде водяного пара и буроугольный газифицированный углеродный сорбент АБГ получаемый из каменноугольного сырья. Все АУ заранее отмывались дистиллированной водой от частиц пыли и высушивались до воздушно-сухого состояния.

В качестве исследуемых фенольных веществ были использованы рутин, галловая кислота и кверцетин (рисунок 1). Кверцетин и

рутин, что характерно для флавоноидов имеют два бензольных ядра, соединенных трехуглеродным фрагментом и гетероцикл образованный за счет пропанового мостика [2]. Галловая кислота относится к фенолкарбоновым кислотам и представляет собой важную составную часть гидролизуемых дубильных веществ.

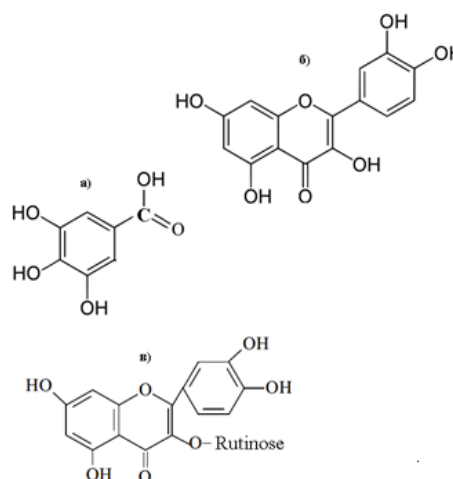


Рисунок 1 – Структурные формулы фенольных соединений: а) галловая кислота; б) кверцетин; в) рутин.

Равновесие адсорбции фенольных соединений исследовалось в широком интервале концентраций на модельных растворах. Система выдерживалась 24 ч при периодическом перемешивании.

Форма экспериментальных изотерм адсорбции полифенолов на углеродном сорбенте марки АГ-ОВ-1 для рутина, галловой кислоты и кверцетина относятся к изотермам L-типа по классификации Гильса [3] (рисунок 2).

При этом степень извлечения галловой кислоты и кверцетина приблизительно в 5 – 5,5 раз выше, чем рутина, что вероятно свя-

зано с особенностями строения и размером данных молекул полифенолов.

Для выяснения механизма взаимодействия фенольных соединений с поверхностью углеродного сорбента определена структура АУ (таблица 1) и методом титрования по Бему - химическое состояние поверхности (количество различных кислородсодержащих функциональных групп) (таблица 2).

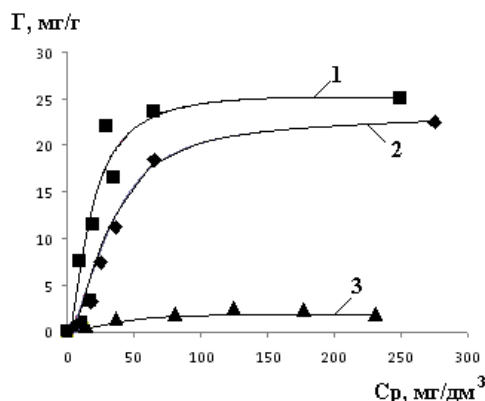


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции активным углем марки АГ-ОВ-1 фенольных соединений: кверцетин (1), галловая кислота (2), рутин (3).

По экспериментальным изотермам адсорбции рассчитаны адсорбционные параметры с использованием теории мономолекулярной адсорбции (уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра), полимолекулярной адсорбции (модель БЭТ) и теории объемного заполнения микропор (уравнение Дубинина-Радушкевича) [4] (таблицы 3, 4, 5, 6).

Таблица 1 – Структурные характеристики активных углей

марка активного угля	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мак}}, \text{см}^3/\text{г}$
АГ-ОВ-1	0,22	0,24	1,03
АБГ	0,02	0,24	0,99

Таблица 2 – Состояние поверхности углеродных сорбентов различных марок

марка активного угля	$\rho_{\text{КФГ}}, \text{ммоль-экв/г (мкмоль-экв/м}^2\text{)}$			
	-ОН	-СООН	-СОО-	>C=O
АГ-ОВ-1	0,21 (0,31)	0,03 (0,05)	0,08 (0,11)	2,08 (3,05)
АБГ	0,13 (0,31)	0,02 (0,05)	0,04 (0,1)	3,70 (8,94)

Рассчитанные параметры адсорбции и форма изотерм указывают на протекание физической адсорбции. Функциональные группы на поверхности активного угля взаимодействуют с фенольными соединениями за счет ван-дер-ваальсовых сил в микропорах и образования водородных связей в мезопорах,

на что указывают значения энергии Гиббса [4] (таблица 3, 5).

Таблица 3 – Параметры адсорбции кверцетина, галловой кислоты и рутина активным углем АГ-ОВ-1, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха

Фенольное соединение	Ленгмюр		Фрейндлих	
	-G, кДж/моль	$\Gamma_{\text{max}}, \text{ммоль/г}$	1/n	b
кверцетин	29,36	0,16	0,9	$3,64 \cdot 10^{-4}$
галловая кислота	30,72	0,15	1,4	$6,1 \cdot 10^{-5}$
рутин	29,08	0,04	0,5	$1,8 \cdot 10^{-4}$

Таблица 4 – Параметры адсорбции кверцетина, галловой кислоты и рутина активным углем АГ-ОВ-1, рассчитанные по уравнениям Дубинина – Радушкевича и БЭТ

Фенольное соединение	Дубинин-Радушкевич		БЭТ	
	$\Gamma_0, \text{г/г}$	$E_0, \text{кДж/моль}$	Q, кДж/моль	$\Gamma_{\text{max}}, \text{ммоль/г}$
кверцетин	0,11	7,17	2,47	0,15
галловая кислота	0,12	8,54	13,00	0,15
рутин	0,01	11,23	9,92	0,04

Форма изотермы адсорбции рутина принадлежит к L –типу (рисунок 3), указывая на дисперсионное взаимодействие между флавоноидом и углеродным сорбентом. Сорбционное извлечение рутина значительно меньше, в сравнении с другими исследуемыми фенольными соединениями, что вероятно связано с различным характером адсорбции.

Таблица 5 – Параметры адсорбции кверцетина, галловой кислоты и рутина активным углем АБГ, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха

Фенольное соединение	Ленгмюр		Фрейндлих	
	-G, кДж/моль	$\Gamma_{\text{max}}, \text{ммоль/г}$	1/n	b
кверцетин	27,33	0,59	1,506	$4,6 \cdot 10^{-5}$
галловая кислота	29,41	0,12	4,27	$8,8 \cdot 10^{-9}$
рутин	32,35	0,01	0,532	$3,2 \cdot 10^{-4}$

Изотермы адсорбции галловой кислоты и кверцетина на АУ марки АБГ относятся к изотермам S-типа, описывающим адсорбцию, при которой сила взаимодействия между растворенным веществом и адсорбентом меньше силы взаимодействия между адсорбируемыми молекулами. При низких концентрациях количество извлеченных полифенолов отличается незначительно, однако, сила взаимодействия между адсорбируемыми молекула-

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫМИ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

ми кверцетина продвигает дальнейшую сорбцию. Наличие перегиба на кривой сорбции кверцетина связано, вероятно, с тем, что адсорбированные на поверхности углеродного сорбента молекулы флавоноида могут являться вторичными центрами для адсорбции молекул кверцетина за счет образования водородных связей. Это также подтверждает подъем на кривой адсорбции, который характерен для мезопористых сорбентов, каким и является АБГ. Для галловой кислоты, вероятно, имеет место такой же механизм.

Таблица 6 – Параметры адсорбции кверцетина, галловой кислоты и рутина активным углем АБГ, рассчитанные по уравнениям Дубинина – Радужкевича и БЭТ

Фенольное соединение	Дубинин-Радужкевич		БЭТ	
	Γ_0 , г/г	E_0 , кДж/моль	Q , кДж/моль	Γ_{max} , ммоль/г
кверцетин	0,94	4,86	2,48	0,56
галловая кислота	0,03	4,60	12,50	0,12
рутин	0,02	10,55	11,86	0,014

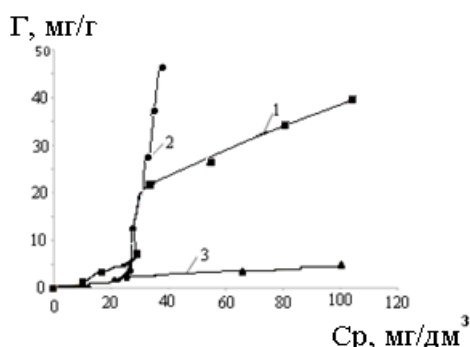


Рисунок 3 – Изотермы адсорбции активным углем марки АБГ фенольных соединений: кверцетин (1), галловая кислота (2), рутин (3).

Различный тип изотерм при адсорбции на одном и том же активном угле показывает, что характер поглощения зависит от свойств и структуры извлекаемого полифенола. Кроме того, отличие адсорбционного поведения фенольных соединений при сорбции различными углеродными сорбентами, свидетельствует о влиянии пористости и химии поверхности активных углей на извлечение рутина,

кверцетина и галловой кислоты. АУ АГ-ОВ-1 является сорбентом с порами смешанного типа, с практически равным объемом микро- и мезопор. У активного угля марки АБГ преобладают мезопоры, что также подтверждается формой изотермы.

Значительное влияние на адсорбцию оказывает и химическое состояние поверхности АУ – наличие кислородсодержащих функциональных групп, обеспечивающих специфическое взаимодействие поверхности АУ с гидроксильными группами полифенолов. Наибольшее общее содержание кислорода, а также концентрация активных кислородсодержащих функциональных групп на площадь поверхности наблюдается для углеродного сорбента марки АБГ, что связано с особенностями технологии получения данного сорбента и обуславливает более высокую адсорбцию на этом активном угле [5].

Полученные результаты позволяют рекомендовать АУ марки АБГ для очистки сточных вод фармацевтических предприятий от фенольных соединений в виду его высокой адсорбционной способности и низкой стоимости. Для уточнения эффективности использования АУ необходимо изучить адсорбцию других соединений, содержащихся в стоках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блажей, А. Фенольные соединения растительного происхождения / А. Блажей, Л. Шутый. – М.: Мир, 1977. – 240 с.
2. Выделение и анализ природных биологически активных веществ / под ред. Е.Е. Сироткиной, Е.А. Краснов, Т.П. Березовская и др. – Томск: изд-во Том. Ун-та, 1987 – 184 с.
3. Парфит, Г Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер – пер с англ. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
4. Когановский, А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, Р.М. Марутовский, И.Г. Рода. – М.: Химия, 1983. – 288 с.
5. Краснова, Т.А. Очистка промышленных сточных вод от азотсодержащих органических соединений / Т.А. Краснова, О.В. Беляева, Н.С. Голубева. – Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2011. – 146 с.