

## **СТРУКТУРНО-АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМОСИЛІКАТНИХ І ГЛИНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ МІНЕРАЛЬНОГО ТА СИНТЕТИЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ**

**Ключові слова:** цеоліти, сапоніт, каолін, смектит, барвники, іони цинку, ізотерма адсорбції, питома поверхня, рентгенофазовий аналіз

Одночасно з впровадженням у медичну практику нових ентеросорбентів виконують роботи з поглибленого вивчення їхніх структурно-адсорбційних властивостей. Метою цих досліджень є виявлення специфічної адсорбції певних груп біоактивних і токсичних сполук та встановлення структурних особливостей, які відповідають за цю специфічність, що врешті-решт сприятиме створенню нових ефективних ентеросорбентів [1, 2].

Серед медичних сорбентів широкого розповсюдження набули препарати на основі алюмосилікатних та глинистих матеріалів як природного, так і синтетичного походження, серед яких цеоліти, діоктаедричний смектит, каолін, палигорскіт тощо [3]. Ці матеріали, на відміну від вуглецевих, кремнійорганічних чи полімерних сполук, мають упорядковану кристалічну будову, що дає змогу застосовувати для їх дослідження дифракційні методи, зокрема рентгенівський аналіз.

На території України виявлені поклади алюмосилікатної сировини світового значення, а також є всі можливості для її перероблення, очищення та стандартизації, що робить актуальним виконання попередніх фізико-хімічних досліджень цієї сировини, результати яких були б корисними для розробників ентеросорбентів.

**Метою** роботи було порівняльне вивчення структурно-адсорбційних властивостей низки алюмосилікатних і глинистих матеріалів із залученням сучасних інструментальних методів.

### **Матеріали та методи дослідження**

У роботі досліджували сорбенти, які наведено в таблиці.

Цеоліти належать до алюмосилікатів, основою будови яких є об'єднані спільними вершинами кремній- та алюмокисневі тетраедри, що утворюють тривимірний каркас з каналами й порожнинами молекулярного розміру [4]. Катіони металів і молекули води, що містяться в порожнинах, обмінюються на катіони з навколишнього середовища, зумовлюючи адсорбційні властивості цеолітів. Головним компонентом дослідженого в роботі природного цеоліту є мінерал кліноптилоліт (близько 90%). Цеоліти NaX та NaA одержані синтетичним шляхом.

Сапоніт, каолін і діоктаедричний смектит належать до глинистих матеріалів, які є продуктом природного гідролізу та вивітрювання алюмосилікатних порід. Глини мають механічно неміцну, здебільшого шарувату, будову; їх розглядають як силікати алюмінію [5]. Адсорбційні властивості глин зумовлені як іонним обміном, так і адсорбцією на активних центрах внутрішньої поверхні. Досліджений в роботі діоктаедричний смектит одержували з препарату «Смекта» шляхом відмивання від водорозчинних домішок з подальшим висушуванням.

## Характеристика досліджуваних матеріалів

Сорбент	Виробник, джерело видобування	Зовнішній вигляд	$S_{\text{пт}}$ , м <sup>2</sup> /г
Цеоліт природний	Сокирницьке родовище, Закарпатська обл.	Білий порошок з сіруватим відтінком	12,5
Цеоліт NaX	Інститут фізичної хімії НАН України	Гранули циліндричної форми помаранчевого кольору	7,7
Цеоліт NaA-ТК-1173	»	Гранули циліндричної форми помаранчевого кольору	14,9
Сапоніт	Ташківське родовище, Хмельницька обл.	Бурий порошок грубого помелу	53,8
Каолін	Глухівецьке родовище, Вінницька обл.	Білий порошок із сіруватим відтінком	11,6
Діоктаедричний смектит	«Beaufour Ipsen», Франція	Дрібний порошок білого кольору	75,7
«Голуба глина»	Дно озера Світязь, Волинська обл.	Білий порошок з голубувато-сіруватим відтінком	11,3
<i>Препарати порівняння</i>			
Syloid® 244 FP	«Grace Davison Discovery Sciences», Німеччина	Аморфний порошок і шматочки білого кольору	354
Вуглецевий сорбент СКН	Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України	Дрібні сфери чорного кольору	2910

«Голуба глина», здобута з дна озера Світязь (Волинська обл.), очевидно є сумішшю кількох мінеральних типів, ідентифікувати які становило одно із завдань роботи.

Синтетичний Syloid® 244 FP, що являє собою багатофункціональний пористий силікагель (загальна формула  $\text{SiO}_2$ ), і вуглецевий ентросорбент СКН взято як препарати порівняння.

Питому поверхню ( $S_{\text{пт}}$ ) матеріалів визначали методом низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту (методом Брунауера–Еммета–Теллера, БЕТ), для окремих зразків визначали сумарний об'єм пор та розподіл пор за розміром. Дослідження здійснювали із використанням приладів Sorptometer KELVIN 1042 (Costech Instruments, Італія) та Autosorb Station 4 (Quantachrome Instruments, США).

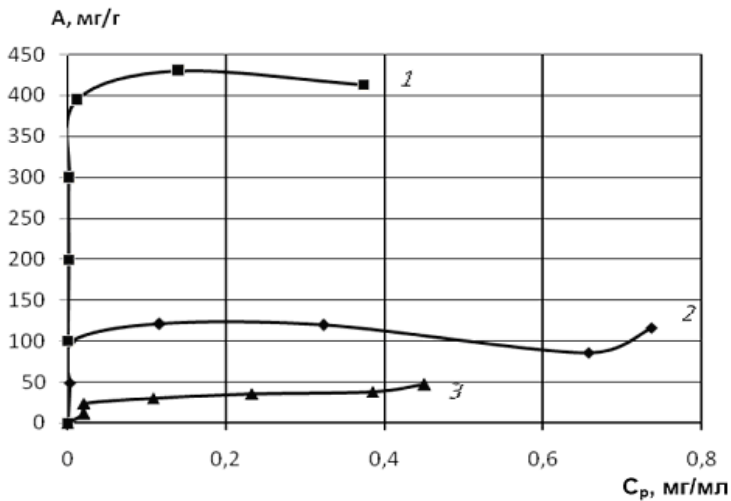
Рентгенофазовий аналіз виконували за допомогою приладу ДРОН-4-07 (Росія). Дифрактограми реєстрували у відфільтрованому  $\text{CuK}_\alpha$  випромінюванні з використанням геометрії зйомки за Бреггом–Брентано в інтервалі кутів дифракції ( $2\theta$ ) 10–70° з кроком 0,05°. Ідентифікацію та кількісний аналіз фаз робили за допомогою програми Match!. Цю частину роботи виконано канд. хім. наук Оранською О. І.

Адсорбційні дослідження здійснювали методом побудови ізотерми адсорбції згідно з рекомендаціями ДП «Державний експертний центр МОЗ України» [6]. Як тест-речовини використовували барвники метиленовий синій ( $M = 320$  г/моль) та конго червоний ( $M = 697$  г/моль), а також сульфат цинку ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) як джерело іонів  $\text{Zn}^{2+}$ . До серії наважок сорбентів (10–20 мг) додавали по 10 мл розчинів із зростаючою концентрацією барвника або сульфату цинку, перемішували протягом 4 год (час, достатній для встановлення адсорбційної рівноваги, що було доведено попередніми дослідженнями кінетики адсорбції). Концентрацію барвників визначали фотоколориметрично за допомогою приладу КФК-2МП (Росія) за відповідних довжин хвиль: 670 нм – для метиленового синього, 540 нм – для конго червоного. Для кількісного визначення іонів  $\text{Zn}^{2+}$  проводили реакцію з дитизоном, з подальшою екстракцією дитизонату цинку тетрахлорметаном і вимірюванням оптичної густини за довжини хвилі 540 нм. За результатами вимірювань будували ізотерми адсорбції, з яких приблизно визначали величину граничної адсорбції  $A_{\text{max}}$  (початок «плато» ізотерми).

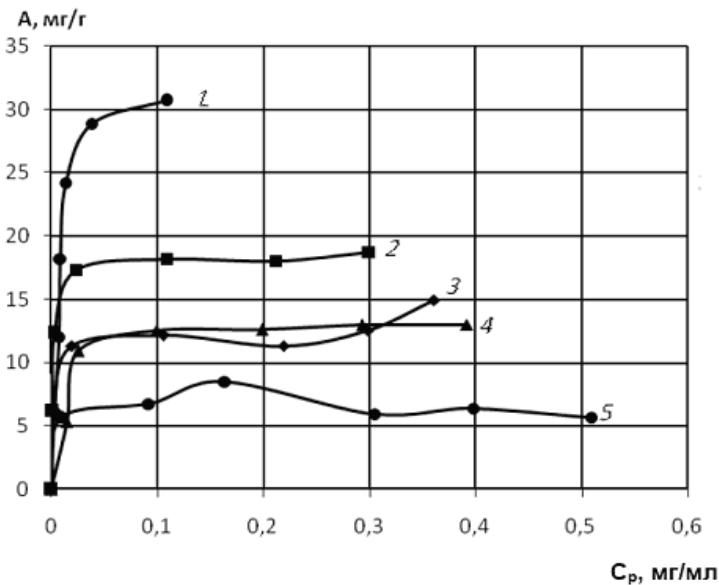
## Результати дослідження та обговорення

Результати вимірювання питомої поверхні досліджуваних об'єктів (таблиця) свідчать, що за цим показником цеоліти і глинисті матеріали істотно поступаються силікагелю Syloid® 244 FP (на один порядок) і вуглецевому сорбенту СКН (на два порядки).

Дані рентгенофазового аналізу «голубої глини» засвідчили наявність двох кристалічних фаз – кальциту  $\text{CaCO}_3$  і кварцу  $\text{SiO}_2$  у масовому співвідношенні 11,5:1, а також незначної кількості невідомої фази. Дифрактограми решітки матеріалів підтверджують їхню приналежність до родонаціальних структурних типів – монтморилоніту (сапоніт, діоктаедричний смектит) чи кліноптилоліту (цеоліт природний).



*a*



*б*

Рис. 1. Ізотерми адсорбції метиленового синього:  
*a* – смектит (1), сапоніт (2), Syloid® 244 FP (3); *б* – «голуба глина» (1), цеоліт природний (2), каолін (3), цеоліт NaA-ТК-1173 (4), цеоліт NaX (5)

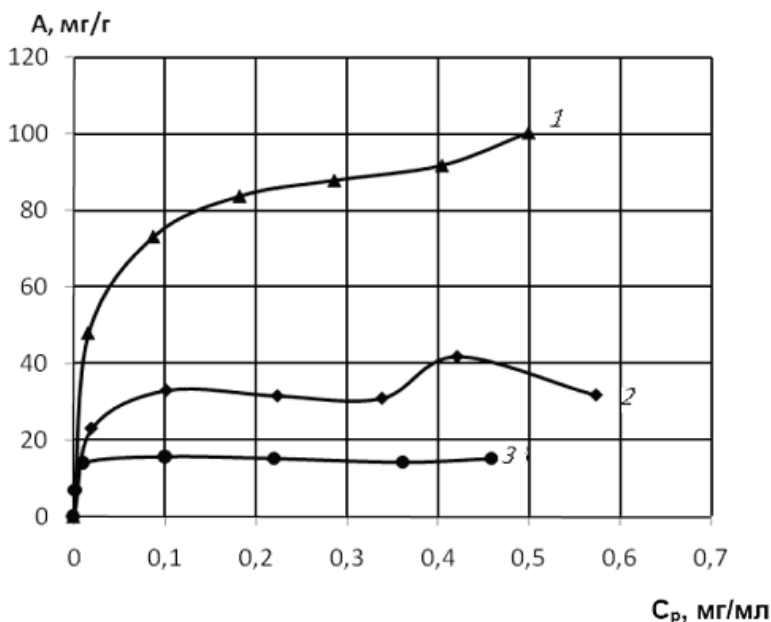


Рис. 2. Ізотерми адсорбції конго червоного:  
1 – смектит, 2 – сапоніт, 3 – «голуба глина»

Ізотерми адсорбції барвників за формою наближаються до ленгмюрівського типу (рис. 1–3). За величиною адсорбції метиленового синього матеріали можна умовно поділити на дві групи: 1) ті, що мають  $A_{max}$  в діапазоні від 50 до 430 мг/г (смектит, сапоніт і Syloid); 2) решта сорбентів зі значенням  $A_{max}$  менше 30 мг/г («голуба глина», каолін, три різновиди цеолітів). Щодо адсорбції конго червоного, то тут трійка найактивніших сорбентів ( $A_{max}$  від 18 до 100 мг/г) представлена знову смектитом і сапонітом, проте третю позицію посідає «голуба глина». Решта матеріалів сорбують конго червоний дуже слабо, не більше 6 мг/г (показник цеоліту природного), причому невелика різниця між вихідною і рівноважною концентраціями знижує точність вимірювань, тому ізотерми мають спотворений вигляд, без чіткого «плато» (у статті не наведено). Відзначається значна перевага смектиту над іншими сорбентами в разі адсорбції обох барвників. Цей феномен ми спостерігали й раніше [7, 8]. Пояснити його можна специфічною властивістю смектиту набухати у воді, що супроводжується віддаленням атомарних шарів одне від одного і, відтак, істотним збільшенням поверхні, доступної для молекул сорбату. Характерною рисою цеолітів є наявність в їхній будові каналів точно визначеного розміру, який зосереджений в діапазоні 0,3–1,0 нм [9]. Порівняння розмірів пор клиноптилоліту (0,3 нм), цеолітів NaA (0,4 нм) та NaX (0,9 нм) [10] з «габаритами» катіона метиленового синього (0,6 × 0,2 × 1,4 нм) та аніона конго червоного (0,8 × 0,3 × 2,6 нм) свідчить, що останні завеликі для перешкодного проникнення у пори цеолітів, чим і пояснюються незначні величини адсорбції. Наведені вище геометричні параметри молекулярної будови барвників обчислювали напівемпіричним методом РМЗ, алгоритм Полака–Рібера, за допомогою програми HyperChem 8.0 [11].

Загалом для всіх без виключення матеріалів величина адсорбції катіонного барвника метиленового синього є більшою, ніж аніонного барвника конго червоного. Якщо величини адсорбції перевести у моль/г, то різниця буде ще виразнішою. Цю закономірність можна пояснити тим, що адсорбція значною мірою відбувається за електростатичним механізмом: катіони метиленового синього активно обмінюються

на катіони, зосереджені в порах смектиту, сапоніту та цеолітів, а також вони здатні притягатися до від'ємно заряджених адсорбційних центрів на поверхні глини і силікагелю Syloid. Окрім того, знижену адсорбцію конго червоного можна пов'язати з більшим розміром його молекул, через що частина внутрішнього простору досліджуваних матеріалів для них залишається недоступною.

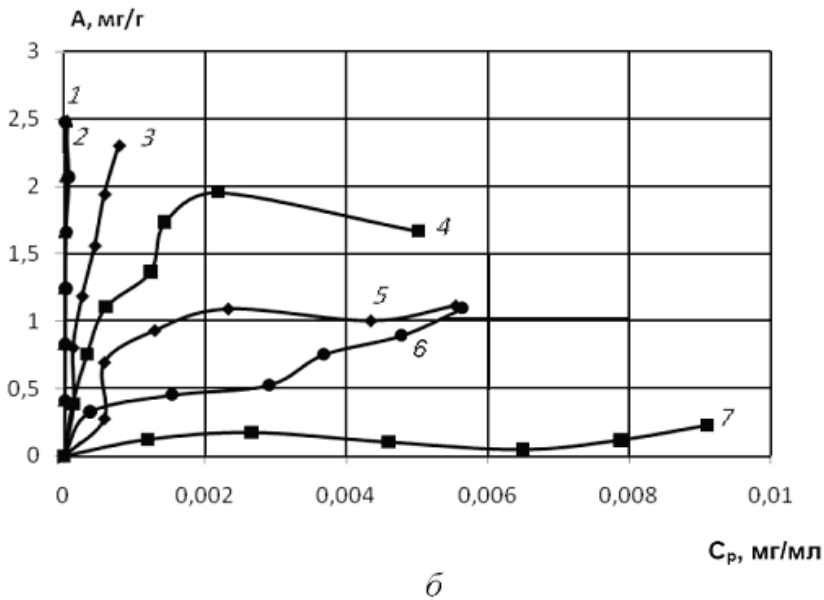
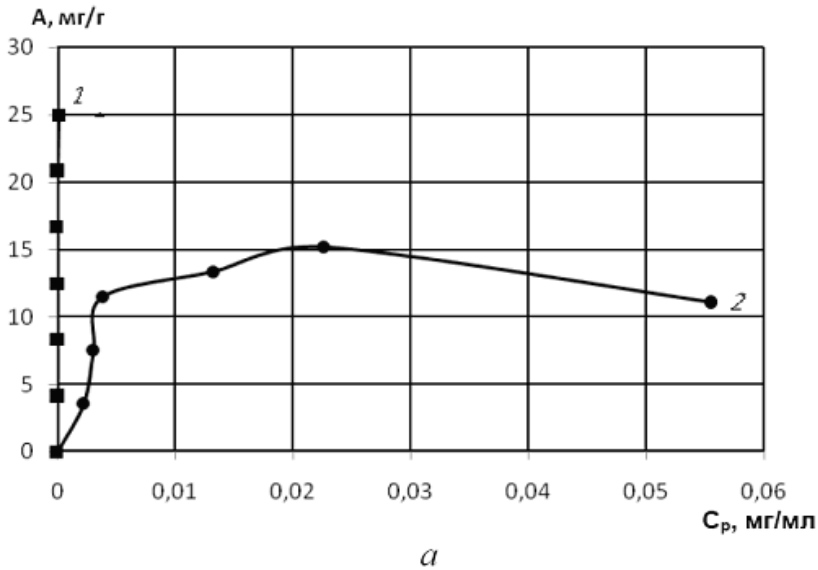


Рис. 3. Ізотерми адсорбції іонів  $Zn^{2+}$ :

*a* – цеоліт NaX (1), цеоліт NaA-ТК-1173 (2); *б* – смектит (1), «голуба глина» (2), Syloid® 244 FP (3), сапоніт (4), цеоліт природний (5), ентросорбент СКН (6), каолін (7)

Порівняно з барвниками, адсорбція іонів  $Zn^{2+}$  характеризується суттєвими відмінностями. Так, найвищу адсорбційну здатність виявляють синтетичні цеоліти NaA та NaX, значно перевершуючи за показником  $A_{max}$  решту сорбентів (рис. 3). При цьому для NaX цей показник (25 мг/г), виходячи з вигляду ізотерми, не є граничним. Розмір іону  $Zn^{2+}$  за оцінками різних авторів становить від 0,06 до 0,08 нм [12], що на

порядок менше за діаметр каналів у структурі цеолітів – це, на відміну від барвників, уможливує його активний обмін на катіони, які містяться в каналах. Зовсім мало сорбує іони  $Zn^{2+}$  ентеросорбент СКН, хоча серед рекомендацій для його застосування зазначається виведення з організму важких металів. Причину вражаючої різниці у показниках адсорбції метиленового синього й іонів цинку для СКН напевно слід шукати в особливостях адсорбційного механізму – електростатичне притягання в разі адсорбції іонів  $Zn^{2+}$  є набагато слабшим порівняно з гідрофобною і ван-дербальською взаємодією в разі зв'язування метиленового синього.

## Висновки

1. На підставі результатів експериментальних досліджень встановлено, що алюмосилікатні та глинисті матеріали характеризуються значно меншою питомою поверхнею порівняно із синтетичним силікагелем Syloid® 244 FP та вуглецевим ентеросорбентом СКН.

2. Глина, здобута із дна озера Світязь (Волинська обл.), являє собою суміш кальциту і кварцу в пропорції 11,5:1, а також незначної кількості неідентифікованої фази.

3. За показником адсорбції різнозаряджених барвників – метиленового синього і конго червоного – діоктаедричний смектит істотно перевершує решту досліджених сорбентів.

4. Синтетичні цеоліти NaA і NaX порівняно з іншими матеріалами відрізняються специфічною сорбцією іонів цинку, що є підставою вважати їх перспективними субстанціями для створення ентеросорбентів, призначених для виведення з організму токсичних металів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Решетников В. И.* Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм // Хим.-фарм. журн. – 2003. – Т. 37, № 5. – С. 28–32.
2. *Гуріна Н. М., Бардахівська К. І., Корнєєва Л. М., Ніколаєв В. Г.* Оцінка адсорбції деяких біологічно активних сполук ентеросорбентами різної хімічної природи // Доп. НАН України. – 2010. – № 2. – С. 175–178.
3. *Геращенко І. І.* Энтеросорбенты: лікарські засоби і дієтичні добавки. – К., 2014. – 250 с.
4. *Шульц М. М.* Силикаты в природе и практике человека // Соросов. образоват. журн. – 1997. – № 8. – С. 45–51.
5. *Комаров В. С.* Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. – Минск: Наука и техника, 1970. – 320 с.
6. *Николаев В. Г., Картель Н. Т., Посохова Е. А. и др.* Доклиническое изучение энтеросорбентов. Метод. Рекомендации. – К.: Гос. эксперт. центр МЗ Украины, 2010. – 56 с.
7. *Маркелов Д. А., Ницак О. В., Геращенко И. И.* Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов // Хим.-фарм. журн. – 2008. – Т. 42, № 7. – С. 30–33.
8. *Геращенко І. І., Маркіна А. В., Пахлов Е. М., Горчев В. Ф.* Порівняння структурно-адсорбційних характеристик препаратів каоліну і діоктаедричного смектиту // Фармац. журн. – 2012. – № 3. – С. 58–64.
9. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 784 с.
10. *Колобродов В. Г., Кулько В. Б., Карнацевич Л. В. и др.* Адсорбция и десорбция паров воды различными цеолитами // Вопр. атомной науки и техники. Сер. 12. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2002. – № 1. – С. 50–55.
11. *Маркіна А. І., Геращенко І. І.* Адсорбция разнозарядженных красителей кремнийсодержащими энтеросорбентами / Тези II Всеукр. конф. молодых ученых «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології», 16–18 листопада 2011 р., Київ. – С. 238.
12. *Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф.* Краткий справочник по химии. – К.: Наук. думка, 1987. – 831 с.

Надійшла до редакції 15. 12. 2014.

*И. И. Геращенко<sup>1</sup>, И. И. Войтко<sup>2</sup>, А. В. Васильева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины, г. Киев*

<sup>2</sup> *Национальный авиационный университет, г. Киев*

## СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ И ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МИНЕРАЛЬНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Ключевые слова:** цеолиты, сапонит, каолин, смектит, красители, ионы цинка, изотерма адсорбции, удельная поверхность, рентгенофазовый анализ

### АННОТАЦИЯ

Наличие на территории Украины залежей алюмосиликатов мирового значения, а также условий для их переработки и стандартизации, делает актуальным изучение свойств этого сырья, результаты которого могут быть полезными для разработчиков энтеросорбентов. С целью выявления специфической сорбционной активности проведено сравнительное испытание ряда веществ алюмосиликатной и глинистой природы.

Использованы рентгенофазовый анализ, измерение удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, а также метод построения изотермы адсорбции.

Установлено, что алюмосиликатные и глинистые материалы характеризуются гораздо меньшей удельной поверхностью по сравнению с силикагелем Syloid® 244 FP и углеродным энтеросорбентом СКН. Наивысшими величинами адсорбции по отношению к метиленовому синему и конго красному обладают сорбенты монтмориллонитового типа (смектит, сапонит). Синтетические цеолиты NaA и NaX эффективно поглощают из раствора ионы цинка, существенно превосходя препараты сравнения – силикагель Syloid® 244 FP и сорбент СКН, и поэтому могут рассматриваться как перспективные субстанции для создания селективных энтеросорбентов для выведения из организма токсичных металлов.

*I. I. Gerashchenko<sup>1</sup>, I. I. Voitko<sup>2</sup>, A. V. Vasilieva<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv*

<sup>2</sup> *National Aviation University, Kyiv*

## STRUCTURAL AND ADSORPTIVE PROPERTIES OF SILICA-ALUMINA AND CLAY MATERIALS OF MINERAL AND SYNTHETIC ORIGIN

**Key words:** zeolites, saponite, kaolin, smectite, dyes, ions of zinc, isotherm of adsorption, specific surface, X-ray phase analysis

### ABSTRACT

Location on territory of Ukraine of great deposits of aluminosilicates together with good facilities for their processing and standardization promotes the study of this raw material, results of which could be useful for the developers of enterosorbents. For search the specific sorptive activity a comparative examination of several materials of silica-alumina and clay nature has been carried out in this work.

The X-ray phase analysis, a measuring of specific surface area by the low temperature adsorption–desorption of nitrogen and the method of isotherm of adsorption have been used.

It is shown that silica-alumina and clay materials have much less specific surface as compared to silica gel Syloid® 244 FP and carbon sorbent SCN. The sorbents of montmorillonite type (smectite, saponite) are characterized by the highest adsorptive capacity in relation to methylene blue and congo red dyes. Synthetic zeolites NaA and NaX effectively absorb the ions of zinc from solution, significantly overcoming Syloid® 244 FP and SCN which were taken as preparations of comparison. Therefore, on the basis of NaA and NaX the selective enterosorbents for elimination from the organism of toxic metals could be created.

*Електронна адреса для листування з авторами: igorgera57@ukr.net*