

УДК 661.183.2

АДСОРБЦИЯ ЦЕФОТАКСИМА НАТРИЯ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

А. В. ЛИШАЙ¹⁾, Т. А. САВИЦКАЯ¹⁾, Н. Г. ЦЫГАНКОВА²⁾,
Д. Д. ГРИНШПАН²⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Изучена адсорбция антибиотика цефалоспоринового ряда цефотаксима натрия на двух активированных углях в интервале температур 288–313 К. Установлено, что лабораторный образец угля АС, полученный из гидролизного лигнина, является мезопористым и проявляет значительно большую адсорбционную активность по отношению к цефотаксиму натрия, чем промышленно выпускаемый уголь ОУ-А, изготовленный из древесины бересклета и имеющий поровую структуру, представленную микро- и мезопорами. Модификация поверхности обоих углей водорасторимым полизлектролитом сульфатом ацетатом целлюлозы привела к увеличению удельной адсорбции антибиотика. Анализ полученных данных с использованием модели полислойной адсорбции с насыщением позволил определить число молекул на адсорбционном центре, плотность адсорбционных центров, общее количество сформированных слоев адсорбата, а также энергетические характеристики взаимодействий адсорбат – адсорбент на межфазной границе и адсорбат – адсорбент в пределах адсорбционного слоя.

Ключевые слова: адсорбция; модель полислойной адсорбции с насыщением; активированный уголь; цефотаксим натрия.

Образец цитирования:

Лишай АВ, Савицкая ТА, Цыганкова НГ, Гриншпан ДД, Ивашкевич ОА. Адсорбция цефотаксима натрия на активированных углях различного происхождения. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020;1: 95–107.

<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-95-107>

Авторы:

Анастасия Викторовна Лишай – аспирантка кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Д. Д. Гриншпан.

Татьяна Александровна Савицкая – кандидат химических наук; профессор кафедры физической химии, заместитель декана по научной работе химического факультета.

Надежда Георгиевна Цыганкова – ведущий научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Дмитрий Давидович Гриншпан – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор; первый проректор.

For citation:

Lishai NV, Savitskaya TA, Tsyhankova NG, Hrynshtpan DD, Ivashkevich OA. Adsorption of cefotaxim sodium on activated carbons of various origin. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;1:95–107. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-95-107>

Authors:

Nastassia V. Lishai, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
nastassia.lishai@gmail.com

Tatyana A. Savitskaya, PhD (chemistry); professor at the department of physical chemistry and deputy dean for research, faculty of chemistry.
savitskayata@bsu.by

Nadzeja G. Tsyhankova, leading researcher at the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.
ngtsyg@mail.ru

Dzmitry D. Hrynshtpan, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.
grinshpan@bsu.by

Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; first vice-rector.
ivashkevicho@bsu.by
<http://orcid.org/0000-0001-5114-8628>



ADSORPTION OF CEFOTAXIM SODIUM ON ACTIVATED CARBONS OF VARIOUS ORIGIN

N. V. LISHAI^a, T. A. SAVITSKAYA^a, N. G. TSYHANKOVA^b,
D. D. HRYNSHPAN^b, O. A. IVASHKEVICH^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: N. V. Lishai (nastassia.lishai@gmail.com)

The adsorption of the cephalosporin antibiotic sodium cefotaxime (CEFOT) on two activated carbons in the temperature range 288–313 K was under study. Experimental charcoal AC obtained from hydrolysis lignin was established to be mesoporous. It demonstrates greater CEFOT adsorption activity than the commercially available charcoal OU-A made from wood and characterized by both micro- and mesoporous structure. The surface modification of both activated carbons by a water-soluble polyelectrolyte cellulose acetate sulfate in the form of sodium salt (Na-CAS) leads to an increase in specific adsorption. The multilayer model with saturation (MMS) was used for data analysis. As a result, the number of molecules on the adsorption center, the density of adsorption centers, the total number of formed layers and the energy characteristics of adsorbate – adsorbent interactions at the interface and adsorbate – adsorbate ones within the adsorption layer were estimated.

Key words: adsorption; multilayer model with saturation; activated carbon; cefotaxime sodium.

Введение

Эффективное удаление антибиотиков из водных растворов с помощью активированных углей (АУ) является актуальной экологической задачей, к решению которой привлечено внимание большого числа исследователей [1]. Антибиотики, попадающие в поверхностные и сточные воды в результате функционирования фармацевтических, биотехнологических производств, неполной утилизации и частичного обезвреживания просроченных лекарственных средств, хозяйственной деятельности человека (животноводство, рыбоводство и др.), представляют серьезную проблему для окружающей среды [2]. Вследствие тенденции к биоаккумулированию антибиотики сегодня рассматриваются как новый вид стойких органических загрязнителей [3]. Они способствуют появлению в поверхностных и грунтовых водах антибиотикорезистентных бактерий [4; 5]. Поэтому для защиты окружающей среды и сохранения здоровья человека необходима разработка новых эффективных методов извлечения антибиотиков из воды.

Адсорбция на АУ является наиболее дешевым и доступным способом очистки воды от фармацевтических загрязнений по сравнению с биологическими, окислительными и электрохимическими методами [6]. Она представляет интерес и с точки зрения эффеरентного удаления антибиотиков из организма в случае передозировки, а также создания новых лекарственных форм на основе АУ для перорального применения [7–10].

Цель работы – изучение механизма адсорбции антибиотика цефотаксима натрия (ЦЕФОТ), который имеет среднюю степень экологического риска и высокую устойчивость в окружающей среде, на двух АУ растительного происхождения.

Для оценки параметров процесса адсорбции ЦЕФОТ была выбрана модель полислоиной адсорбции с насыщением (*multilayer model with saturation*, MMS) [11], которая, в отличие от моделей Ленгмюра [12], Фрейндлиха [13], Темкина [14], Хилла – де-Бура [15], позволяет за счет использования элементов статистической физики оценивать такие параметры, как количество молекул на адсорбционном центре, число и плотность адсорбционных центров, общее количество сформированных адсорбционных слоев.

Материалы и методы исследования

В качестве АУ применялись уголь активный осветляющий древесный порошкообразный ОУ-А, произведенный из древесины берескы под воздействием водяного пара при температурах 800–900 °C (ОАО «Сорбент», Россия), и уголь АС, полученный в лабораторных условиях из гидролизного лигнина путем его карбонизации и химической активации в НИИ физико-химических проблем БГУ (Беларусь). Образцы исследованных углей были модифицированы водорастворимым сложным смешанным эфиром целлюлозы – сульфатом ацетатом – в форме натриевой соли (Na-САЦ) путем смешения с его водными растворами с концентрацией 2; 4; 8; 12 и 16 мас. % и последующей сушки.

Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа LEO-1420 (Нидерланды). Характеристики поровой структуры и величины удельной поверхности АУ находили методом низкотемпературной адсорбции – десорбции азота на приборе ASAP2020 (*Micromeritics*, США). Дисперсный состав АУ и медианное значение диаметра частиц $D_{n,50}$ определяли методом лазерной дифракции с использованием анализатора дисперсности MasterSizer 3000 (*Malvern Panalytical*, Великобритания).

Антибиотик цефалоспоринового ряда второго поколения применяли в виде мононатриевой соли (международное непатентованное название «Цефотаксим», торговое название «Цефотаксим натрия», (*Harbin Pharmaceutica Group*, Китай)). Формулы и количественные характеристики Na-САЦ и ЦЕФОТ представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Характеристики Na-САЦ

Table 1

Characteristics of Na-CAS

Наименование по ИЮПАК	Поли-(1 β → 4)-(2-O-ацетил-6-сульфо-D-глюкопираноза)
Составное повторяющееся звено	
Средневязкостная молекулярная масса	36 000
pH 1 % водного раствора	$6,7 \pm 0,1$
Содержание групп, %: сульфатных ацетатных	$29,0 \pm 0,1$ $17,0 \pm 0,1$

Таблица 2

Характеристики ЦЕФОТ

Table 2

Characteristics of Cefotaxime

Наименование по ИЮПАК	Натрия [6R-[6 α ,7 β (Z)]-3-[(ацетилокси)метил]-7-[[[2-амино-4-тиазолил](метоксимино)ацетил]амино]-8-оксо-5-тиа-1-азабицикло[4.2.0]-2-ен-2-карбоксилат
Структурная формула	
Молярная масса, г/моль	477
Содержание основного вещества в субстанции, мас. %	99,8

Методика определения величины адсорбции антибиотика из его водных растворов на АУ. Навеску исследуемого АУ массой 0,1 г (точность взвешивания 0,0002 г) помещали в пробирки вместимостью 50 см³, прибавляли 25 см³ раствора ЦЕФОТ с концентрациями от 0,2 до 3,0 мг/см³. Затем

выдерживали при 288; 293; 298; 303; 308 и 313 К в термостате Julabo MC-4 (Германия), позволяющем поддерживать требуемую температуру с точностью до 1,0 К, перемешивая их содержимое с помощью орбитального шейкера IKA KS 260 со скоростью 250 об/мин в течение 30–360 мин. По истечении указанного времени АУ отделяли центрифугированием (10 мин, 7000 об/мин), дополнительно пропускали через микрофильтр с размером пор 0,2 мкм. Затем 1 см³ фильтрата помещали в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводили объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивали. Измерения оптической плотности *D* проводили на спектрофотометре Metertech UV/VIS SP8001 (Тайвань) в кварцевых кюветах с толщиной слоя раствора 10⁻² м (погрешность измерения *D* составляла 0,002) при длине волны 236 нм, соответствующей максимуму поглощения ЦЕФОТ.

Адсорбционную активность исходных и модифицированных АУ по отношению к ЦЕФОТ характеризовали величиной удельной гиббсовской адсорбции Γ [11].

Для математического описания полученных изотерм адсорбции были использованы модель полислойной адсорбции с насыщением, иначе модель ММС [11], и классические модели Ленгмюра [12], Хилла – де-Бура [15; 16] и Фрейндлиха [13].

Согласно модели ММС адсорбция рассчитывалась по уравнению [11]

$$\Gamma = \frac{nN_m(F_1(c) + F_2(c) + F_3(c) + F_4(c))}{G(c)},$$

где

$$F_1(c) = 2 \frac{\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^{2n} + \left(\frac{C_p}{c_1}\right)^n \left(1 - \frac{C_p}{c_1}\right)^{2n}}{1 - \left(\frac{C_p}{c_1}\right)^n \left(1 - \left(\frac{C_p}{c_1}\right)^n\right)^2};$$

$$F_2(c) = 2 \frac{\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^n \left(\frac{C_p}{c_2}\right)^n \left(1 - \frac{C_p}{c_2}\right)^{nN_m}}{1 - \left(\frac{C_p}{c_2}\right)^n};$$

$$F_3(c) = \frac{\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^n \left(\frac{C_p}{c_2}\right)^{2n} \left(\frac{C_p}{c_2}\right)^{nN_m} N_m}{1 - \left(\frac{C_p}{c_2}\right)^n};$$

$$F_4(c) = \frac{\left(\frac{C_p}{c_1}\right)^n \left(\frac{C_p}{c_2}\right)^{2n} \left(1 - \frac{C_p}{c_2}\right)^{nN_m}}{\left(1 - \left(\frac{C_p}{c_2}\right)^n\right)^2};$$

$$G(c) = \frac{1 - \left(\frac{C_p}{c_1}\right)^{2n} + \left(\frac{C_p}{c_1}\right)^n \left(\frac{C_p}{c_2}\right)^n \left(1 - \frac{C_p}{c_2}\right)^{nN_m}}{1 - \left(\frac{C_p}{c_1}\right)^n};$$

здесь C_p – равновесная концентрация ЦЕФОТ; c_1 и c_2 – концентрации при полунасыщении первого и второго адсорбционных слоев соответственно; n – количество молекул адсорбата на адсорбционном центре; N_m – количество адсорбционных центров, занимаемых молекулами адсорбата.

Общее число адсорбционных слоев ($1 + L_2$) рассчитывали по формуле

$$1 + L_2 = \frac{\Gamma}{nN_m}.$$

Энергетические характеристики процесса адсорбции вычисляли как

$$\varepsilon_1 = k_B T \ln\left(\frac{C_s}{c_1}\right),$$

$$\varepsilon_2 = k_B T \ln\left(\frac{C_s}{c_2}\right),$$

где ε_1 – энергия адсорбции, связанная со взаимодействием молекулы ЦЕФОТ с поверхностью адсорбента; ε_2 – энергия взаимодействия ЦЕФОТ – ЦЕФОТ; k_B – постоянная Больцмана; T – температура, К; C_s – растворимость цефотаксима, мг/дм³.

Результаты и их обсуждение

АУ представляют собой пористые углеродные материалы графитоподобной структуры [8]. В ней сочетаются как упорядоченные участки в виде параллельных углеродных сеток (кристаллиты), так и неупорядоченные области, состоящие из рентгеноаморфного углерода. По этой причине АУ характеризуются неоднородной поровой структурой, включающей поры разного размера и формы, что, в свою очередь, приводит к различию в скоростях и величинах адсорбции низкомолекулярных соединений [9; 10].

Классическая модель Ленгмюра и основанные на ней модели (например, приведенные в [17] или [18]), предполагают существование энергетически равнозначных адсорбционных центров и допускают только мономолекулярную адсорбцию. В рамках модели Ленгмюра поверхность адсорбента рассматривается как однородная, на которой один активный центр может принять только одну молекулу адсорбата [12]. Эта модель не позволяет описать полное заполнение пор молекулами адсорбата, поскольку не предусматривает образование полислоев. В свою очередь, модель Фрейндлиха допускает неравномерное распределение молекул адсорбата на поверхности адсорбента вследствие энергетической неоднородности активных центров и дополнительно предоставляет возможность по значению коэффициента $\frac{1}{n}$ оценивать нелинейность зависимости величины адсорбции от концентрации адсорбата [13]. Модель Хилла – де-Бура [15; 16] предполагает образование одного слоя в начале адсорбции, после чего адсорбционный центр может принять еще n молекул, что соответствует явлению полимолекулярной адсорбции.

В отличие от вышеописанных модель MMS [19–22] может быть применена для оценки количества формирующихся слоев адсорбата на поверхности адсорбента и при полиадсорбции в порах. Она допускает, что один адсорбционный центр (пора) может вместить n молекул. Это позволяет в рамках модели оценить количество образовавшихся слоев и описать как взаимодействие адсорбат – адсорбент, так и взаимодействие адсорбат – адсорбат. Также допускается существование различных по энергии центров адсорбции и предполагается, что молекулы первого слоя адсорбируются с энергией ε_1 , молекулы последующих адсорбционных слоев – с энергией ε_2 .

Из табл. 3 видно, что для описания процесса адсорбции на обоих углях независимо от температуры и количества модифицирующего полимера из всех рассмотренных моделей наиболее подходящей является MMS, поскольку для нее коэффициент линейной достоверности аппроксимации при обработке результатов имеет наибольшие значения. На рис. 1 демонстрируется практически полное совпадение экспериментально определенных величин адсорбции и величин, рассчитанных по MMS. С несколько меньшей достоверностью для описания адсорбции ЦЕФОТ можно также использовать модель Хилла – де-Бура (для ОУ-А) и модель Фрейндлиха (для АС). У всех моделей достоверность результатов растет с увеличением температуры. При этом изменение последней оказывает наименьшее влияние на коэффициент линейной достоверности аппроксимации в случае применения полислойной модели адсорбции с насыщением.

Таблица 3

Коэффициент достоверности аппроксимации R^2 различных моделей адсорбции при 288 и 313 К

Table 3

Reliability coefficient of approximation R^2 of various adsorption models at 288 and 313 K

Модель	Концентрация Na-САЦ, %					
	0	2	4	8	12	16
ОУ-А при 288 К						
Ленгмюра	0,993	0,993	0,993	0,993	0,993	0,993
Фрейндлиха	0,935	0,935	0,935	0,935	0,935	0,935

Окончание табл. 3
 Ending table 3

Модель	Концентрация Na-САЦ, %					
	0	2	4	8	12	16
ОУ-А при 288 К						
Хилла – де-Бура	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994
MMS	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995
ОУ-А при 313 К						
Ленгмюра	0,993	0,993	0,993	0,993	0,993	0,993
Фрейндлиха	0,960	0,960	0,960	0,960	0,960	0,960
Хилла – де-Бура	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994
MMS	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995
AC при 288 К						
Ленгмюра	0,844	0,844	0,844	0,844	0,844	0,844
Фрейндлиха	0,938	0,938	0,938	0,938	0,938	0,938
Хилла – де-Бура	0,845	0,845	0,845	0,845	0,845	0,845
MMS	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996
AC при 313 К						
Модель Ленгмюра	0,853	0,853	0,853	0,853	0,853	0,853
Модель Фрейндлиха	0,912	0,912	0,912	0,912	0,912	0,912
Модель Хилла – де-Бура	0,857	0,857	0,857	0,857	0,857	0,857
Модель MMS	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996

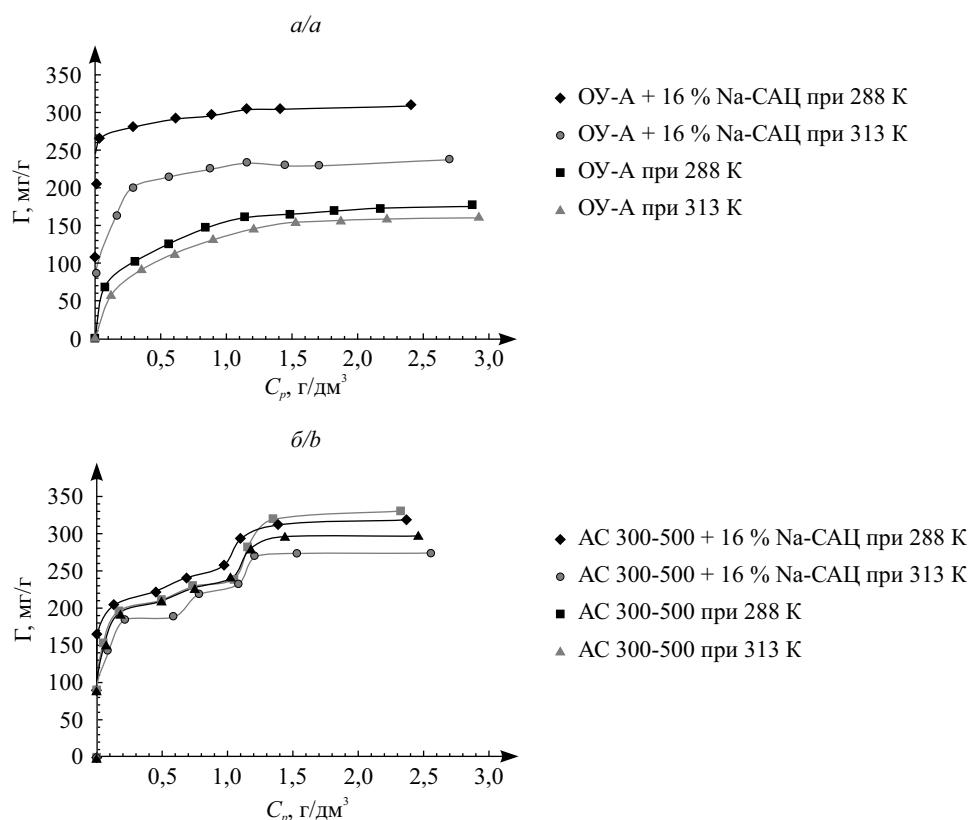


Рис. 1. Экспериментальные значения адсорбции ЦЕФОТ на АУ (маркеры) и изотермы, рассчитанные с помощью MMS (сплошные линии) при 288 и 313 К для углей ОУ-А (а) и АС (б)

Fig. 1. Experimental adsorption values of CEFOT on the AC (markers) and isotherms calculated using MMS (solid lines) at 288 and 313 K for carbons OU-A (a) and AC (b)

В табл. 4 представлена зависимость от температуры параметра n , который характеризует количество молекул адсорбата на адсорбционном центре и представляет собой коэффициент, описывающий пространственное расположение молекул. В соответствии с моделью MMS, если $n < 1$, то молекула адсорбата располагается параллельно поверхности адсорбента. В этом случае одна молекула адсорбата может занимать два и более адсорбционных центра. Если $n = 0,5$, то возможны два варианта, т. е. 50 % молекул взаимодействуют с одним адсорбционным центром и 50 % – с двумя. Если $n > 1$, то молекулы адсорбата располагаются под углом к поверхности адсорбента. Тогда с одним адсорбционным центром может взаимодействовать агрегат из молекул. В этом случае адсорбция рассматривается как полимолекулярный процесс.

Таблица 4

**Зависимость количества молекул адсорбата, приходящихся на адсорбционный центр (n),
и плотности адсорбционных центров (N_m) от температуры**

Table 4

**The dependence of the adsorbate molecules number per adsorption center (n)
and the density of adsorption centers (N_m) on temperature**

Температура, К	n			
	ОУ-А	AC	ОУ-А + 8 % Na-САЦ	AC + 8 % Na-САЦ
288	$1,90 \pm 0,04$	$1,93 \pm 0,04$	$1,91 \pm 0,04$	$2,05 \pm 0,04$
293	$1,55 \pm 0,03$	$1,58 \pm 0,03$	$1,56 \pm 0,03$	$1,70 \pm 0,03$
298	$0,95 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,02$
303	$0,75 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,02$
308	$0,60 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,02$
313	$0,59 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,01$

Продолжение табл. 4
Continuation of table 4

Температура, К	N_m			
	ОУ-А	AC	ОУ-А + 8 % Na-САЦ	AC + 8 % Na-САЦ
288	$24,43 \pm 0,49$	$24,05 \pm 0,48$	$24,30 \pm 0,49$	$22,64 \pm 0,45$
293	$34,19 \pm 0,68$	$33,54 \pm 0,67$	$33,97 \pm 0,68$	$31,17 \pm 0,62$
298	$63,89 \pm 1,28$	$61,94 \pm 1,24$	$63,23 \pm 1,26$	$55,18 \pm 1,10$
303	$86,48 \pm 1,73$	$83,15 \pm 1,66$	$85,34 \pm 1,71$	$72,07 \pm 1,44$
308	$145,91 \pm 2,92$	$138,97 \pm 2,78$	$143,52 \pm 2,87$	$116,73 \pm 2,33$
313	$161,24 \pm 3,22$	$153,44 \pm 3,07$	$158,55 \pm 3,17$	$128,55 \pm 2,57$

Различие между углями можно объяснить разной степенью агрегации молекул адсорбата. Если $n > 1$, то это указывает на явление агрегации и образование, например, димеров или тримеров из молекул адсорбата. При $n = 1$ происходит адсорбция только мономерных молекул. Из рис. 2 следует, что для образцов АУ характерна общая тенденция – уменьшение величины n с ростом температуры от $n > 1$ до $n < 1$. Это свидетельствует о переходе от многослойного процесса к монослоиному.

Как следует из табл. 4, мономолекулярная адсорбция ЦЕФОТ имеет место при температуре 298 К (значение n близко к 1) на обоих немодифицированных углях и угле ОУ-А, модифицированном 8 % Na-САЦ. Для AC, модифицированного таким же количеством Na-САЦ, мономолекулярный слой адсорбированных молекул ЦЕФОТ существует в интервале температур 298–303 К. Повышение температуры приводит к десорбции молекул адсорбата, и количество свободных адсорбционных центров становится больше, чем число адсорбированных молекул. В этом случае молекулы могут располагаться параллельно поверхности ($n < 1$) и контактировать одновременно с несколькими адсорбционными центрами. Данные табл. 4 также свидетельствуют, что присутствие Na-САЦ на поверхности АУ приводит к росту значения n . Это может быть объяснено взаимодействием антибиотика с полимером по их функциональным группам.

На рис. 2 изображена зависимость значений n от количества полимерного модификатора при различных температурах. Для температуры 288 К она экстремальна при 12 % концентрации Na-САЦ для обоих углей. При повышении температуры зависимость становится монотонной. Можно предположить,

что наличие экстремума обусловлено протеканием двух процессов: с одной стороны, адсорбционным насыщением поверхности угля макромолекулами Na-САЦ, с другой – комплексообразованием полимер – антибиотик. Так, максимальное значение n достигается при содержании Na-САЦ 12 мас. %, что соответствует предельному значению адсорбции антибиотика [23]. При дальнейшем увеличении количества полимера его макромолекулы не сорбируются на поверхности АУ, а сразу переходят в раствор и образуют водорастворимый комплекс с ЦЕФОТ [7].

Плотность адсорбционных центров N_m является параметром, который характеризует области, занятые в процессе адсорбции молекулами ЦЕФОТ. Изменение этого параметра представлено в табл. 4, из которой видно, что повышение температуры приводит к увеличению N_m . Следует отметить, что N_m изменяется обратно пропорционально n . Иными словами, если количество молекул на адсорбционном центре максимально, то плотность адсорбционных центров минимальна. Эта закономерность может быть объяснена тем, что с ростом температуры повышается кинетическая энергия молекул антибиотика, и это делает более предпочтительным взаимодействие адсорбат – адсорбент, чем адсорбат – адсорбат.

Значения параметра $1 + L_2$ дают дополнительную информацию о процессе адсорбции и характеризуют общее количество сформировавшихся слоев адсорбата (рис. 3). Изменение наклона температурной

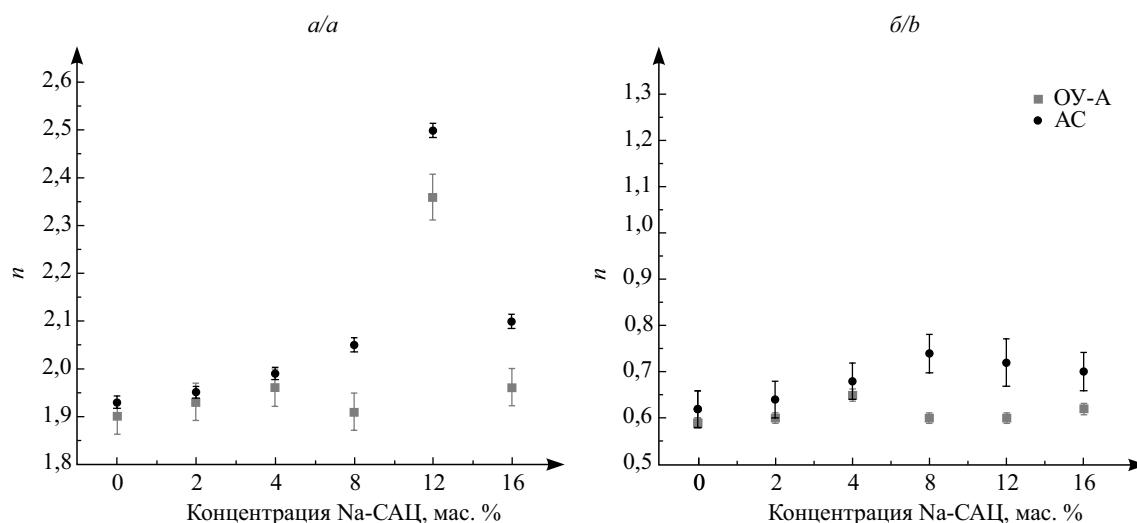


Рис. 2. Зависимость количества (n) молекул адсорбата, приходящихся на один адсорбционный центр модифицированных АУ, от концентрации Na-САЦ при 288 К (а) и 313 К (б)

Fig. 2. The dependence of the number of adsorbate molecules per adsorption center (n) of the modified AC on the concentration of Na-CAS at 288 K (a) and 313 K (b)

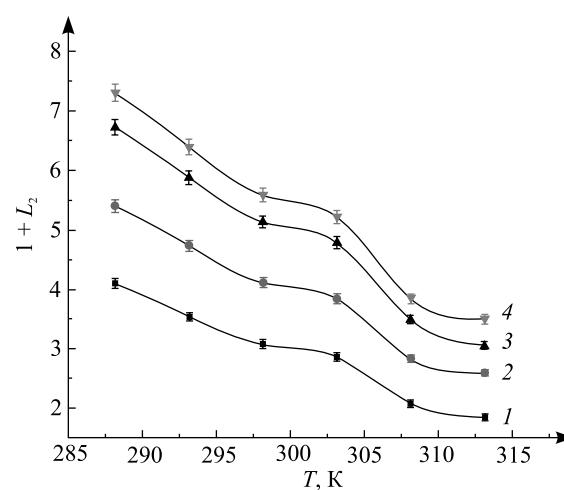


Рис. 3. Зависимость общего количества адсорбционных слоев молекул ЦЕФОТ ($1 + L_2$) от температуры (T):
 1 – ОУ-А; 2 – ОУ-А + 8 % Na-САЦ; 3 – АС; 4 – АС + 8 % Na-САЦ

Fig. 3. Dependence of the total number of adsorption layers of CEFOT molecules ($1 + L_2$) on temperature (T):
 1 – OU-A; 2 – OU-A + 8 % Na-CAS; 3 – AC; 4 – AC + 8 % Na-CAS

зависимости данного параметра наблюдается для всех исследованных образцов АУ и может служить указанием на переход от полимолекулярной адсорбции к мономолекулярной.

Принимая во внимание характеристики поровой структуры исследованных углей (табл. 5), определенные с помощью метода низкотемпературной адсорбции – десорбции азота (рис. 4), можно предположить, что меньшее количество слоев для ОУ-А (см. рис. 3, кривые 1 и 3) обусловлено преимущественным содержанием в данном угле микропор, размер которых не обеспечивает возможности протекания полислойной адсорбции.

Таблица 5

Основные характеристики поровой структуры исходных и модифицированных АУ

Table 5

The main characteristics of the pore structure of the original and modified AC

АУ	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г			Удельная поверхность пор, м ² /г	
		$V_{\text{микро}}$	$V_{\text{мезо, макро}}$	$V_{\text{общ}}$	$S_{\text{микро}}$	$S_{\text{мезо, макро}}$
AC	1210	0,00	1,14	1,14	0	1210
ОУ-А	750	0,24	0,31	0,55	460	290
AC + Na-САЦ	1136	0,07	0,35	0,42	197	940
ОУ-А + Na-САЦ	690	0,21	0,30	0,51	410	280

П р и м е ч а н и е. $S_{\text{уд}}$ – общая поверхность адсорбента; $V_{\text{микро}}$ – объем микропор; $V_{\text{мезо, макро}}$ – объем мезо- и макропор; $V_{\text{общ}}$ – общий объем пор; удельная поверхность: $S_{\text{микро}}$ – микропор; $S_{\text{мезо, макро}}$ – мезо- и макропор.

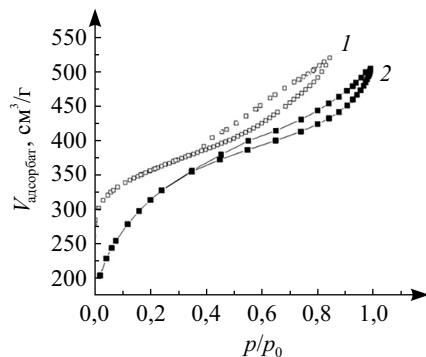


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на АУ:
1 – ОУ-А + 8 % Na-САЦ; 2 – AC + 8 % Na-САЦ

Fig. 4. Isotherms of low-temperature nitrogen adsorption on AC:
1 – OU-A + 8 % Na-CAS; 2 – AC + 8 % Na-CAS

Исходя из формы изотерм, можно заключить, что поровая структура изучаемых углей неоднородна. Последнее, в свою очередь, коррелирует с данными СЭМ (рис. 5). Выпуклый характер изотерм свидетельствует о наличии в угле микропор, а проявление гистерезиса обусловлено капиллярно-конденсационными процессами, протекающими в мезопорах [24].

Распределение частиц исследованных углей по размерам было изучено с помощью метода лазерной дифракции. Представленные на рис. 6 данные указывают на его унимодальный характер для обоих углей. При этом угли, поверхностно-модифицированные Na-САЦ, имеют меньший размер частиц.

Как следует из данных рис. 7, увеличение температуры незначительно уменьшает величину гиббсовской адсорбции ЦЕФОТ для всех исследованных образцов. Причем в случае АС величина адсорбции существенно больше, чем у ОУ-А, и для обоих углей она возрастает в присутствии адсорбированной на поверхности угля Na-САЦ.

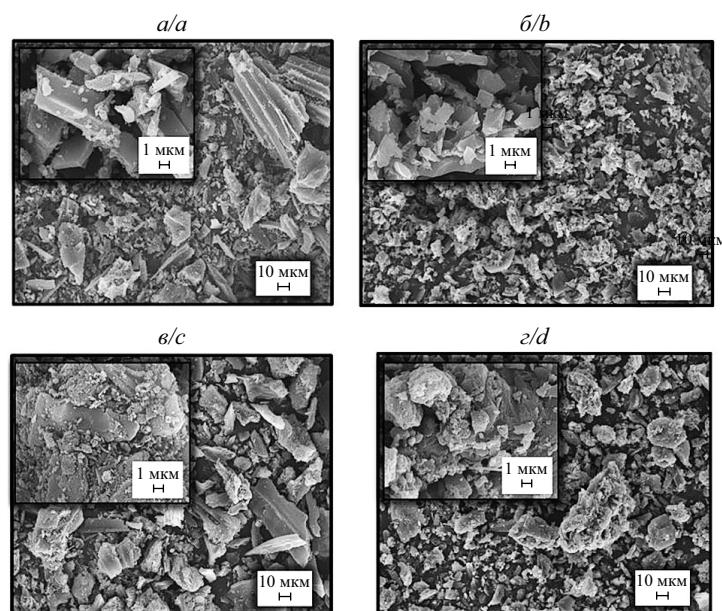


Рис. 5. СЭМ-изображение АУ:
а – ОУ-А; б – ОУ-А + 16 % Нa-САЦ; в – АС; г – АС + 16 % Нa-САЦ

Fig. 5. SEM image AC:
a – OU-A; b – OU-A + 16 % Na-CAS; c – AC; d – AC + 16 % Na-CAS

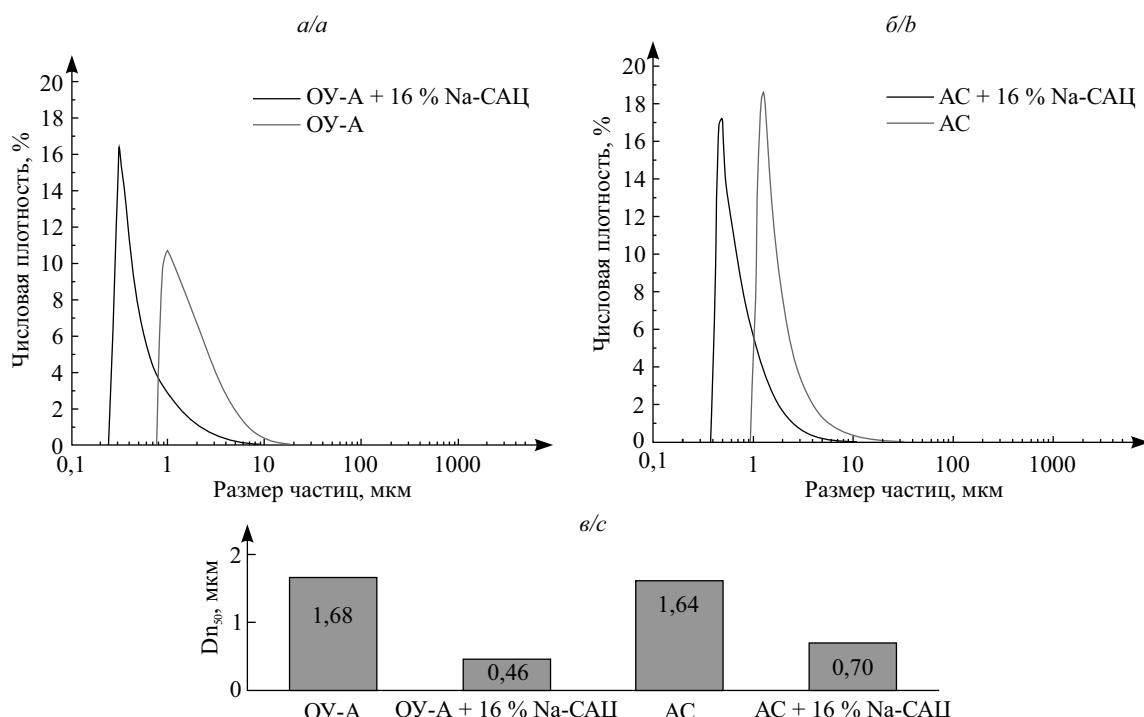


Рис. 6. Числовое распределение (а, б) и диаграмма медианных значений D_{n50} (в) размеров частиц исходных и модифицированных АУ

Fig. 6. Numerical distribution (a, b) and diagram of the median particle size D_{n50} (c) of the initial and modified AC

Эта зависимость коррелирует с рассчитанными энергетическими параметрами адсорбции ε_1 и ε_2 (табл. 6). Первый параметр дает информацию о взаимодействии между ЦЕФОТ и поверхностью АУ, второй отражает взаимодействие между молекулами антибиотика. Значения ε_1 для АС и ОУ-А полностью коррелируют с данными по количеству адсорбированного ЦЕФОТ. Поскольку значения ε_1 меньше, чем 40 кДж/моль, то процесс адсорбции на обоих углях может быть отнесен к физической сорбции [25].

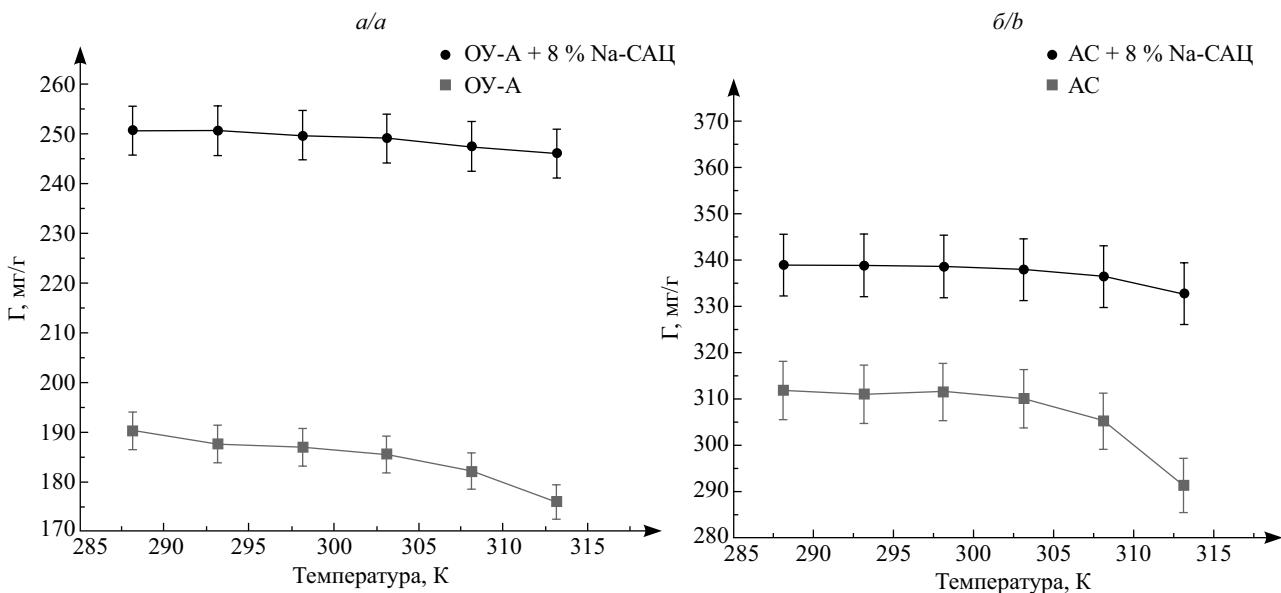


Рис. 7. Зависимость удельной адсорбции ЦЕФОТ на АУ от температуры для исходных и модифицированных ОУ-А (а) и АС (б)

Fig. 7. Dependence of CEFOT specific adsorption on temperature for initial and modified OU-A (a) and AC (b)

Таблица 6

Изменение энергий адсорбции ε_1 и ε_2 в зависимости от количества Na-САЦ

Table 6

The change of the adsorption energies ε_1 and ε_2 with Na-CAS amount

Содержание Na-САЦ, %	ε_1 , кДж/моль				ε_2 , кДж/моль			
	ОУ-А при 288 К	ОУ-А при 313 К	AC при 288 К	AC при 313 К	ОУ-А при 288 К	ОУ-А при 313 К	AC при 288 К	AC при 313 К
0	18,25 ± 0,37	8,89 ± 0,18	29,90 ± 0,60	14,71 ± 0,29	15,67 ± 0,31	8,01 ± 0,16	25,67 ± 0,51	13,26 ± 0,27
2	18,52 ± 0,37	9,83 ± 0,20	30,55 ± 0,61	15,24 ± 0,30	15,90 ± 0,32	8,85 ± 0,18	26,23 ± 0,52	13,73 ± 0,27
4	24,65 ± 0,49	12,48 ± 0,25	31,20 ± 0,62	15,76 ± 0,32	21,16 ± 0,42	11,24 ± 0,22	26,79 ± 0,54	14,20 ± 0,28
8	24,04 ± 0,48	12,43 ± 0,25	32,50 ± 0,65	16,81 ± 0,34	20,64 ± 0,41	11,20 ± 0,22	27,91 ± 0,56	15,14 ± 0,30
12	22,68 ± 0,45	8,99 ± 0,18	31,13 ± 0,62	13,37 ± 0,27	19,47 ± 0,39	8,10 ± 0,16	31,71 ± 0,63	12,04 ± 0,24
16	24,62 ± 0,49	12,78 ± 0,26	33,07 ± 0,66	17,16 ± 0,34	21,14 ± 0,42	11,52 ± 0,23	33,38 ± 0,67	15,48 ± 0,31

Заключение

Проведены исследования адсорбционной активности по отношению к ЦЕФОТ различных по происхождению АУ, как немодифицированных, так и модифицированных Na-САЦ. Установлено, что экспериментально полученный в лабораторных условиях лигниновый уголь АС является мезопористым и характеризуется большими значениями удельной адсорбции, чем древесный уголь ОУ-А, для которого характерна неоднородная поровая структура (представлена микро- и мезопорами). Модификация Na-САЦ поверхности обоих углей приводит к росту адсорбции ЦЕФОТ, несмотря на незначительное уменьшение величины площади удельной поверхности, что можно связать со взаимодействием антибиотика с полимером. Применение модели полислойной адсорбции с насыщением позволило определить число молекул на адсорбционном центре, плотность адсорбционных центров, общее количество сформированных слоев и энергетические характеристики взаимодействий адсорбат – адсорбент на межфазной границе и адсорбат – адсорбат в пределах адсорбционного слоя молекул ЦЕФОТ на обоих АУ. Установлено, что с ростом температуры происходит переход от полимолекулярной адсорбции к мономолекулярной для всех образцов исследованных АУ. При этом энергетически более выгодными становятся взаимодействия адсорбат – адсорбент, чем адсорбат – адсорбат. Увеличение температуры также

приводит к изменению пространственного расположения молекул ЦЕФОТ на поверхности угля: от перпендикулярного при низких температурах до параллельного при более высоких температурах. Расчитанные значения энергий адсорбции молекул ЦЕФОТ для обоих углей коррелируют с экспериментально определенными величинами гиббсовской адсорбции и свидетельствуют о физической природе адсорбционного процесса.

Библиографические ссылки

1. Mousavi SA, Janjani H. Antibiotics adsorption from aqueous solutions using carbon nanotubes: a systematic review. *Toxin Reviews*. 2018;37:1–12. DOI: 10.1080/15569543.2018.1483405.
2. Danner M, Robertson A, Behrends V, Reiss J. Antibiotic pollution in surface fresh waters: occurrence and effects. *Science of the Total Environment*. 2019;664:793–804. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.406.
3. Gao L, Shi Y, Li W, Liub J, Cai Y. Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Haihe River in China. *Journal of Environmental Monitoring*. 2012;14(4):1248–1255. DOI: 10.1039/c2em10916f.
4. Sanganyado E, Gwenzi W. Antibiotic resistance in drinking water systems: occurrence, removal, and human health risks. *Science of the Total Environment*. 2019;669:785–797. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.162.
5. Derakhshan Z, Mokhtari M, Babaei F, Ahmadi RM, Ehrampoush MH, Faramarzian M. Removal methods of antibiotic compounds from aqueous environments – a review. *Journal of Environmental Health and Sustainable Development*. 2016;1(1):43–62.
6. Rajasulochana P, Preethy V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – a comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*. 2016;2(4):175–184. DOI: 10.1016/j.refit.2016.09.004.
7. Савицкая ТА, Шахно ЕА, Фираго ЕС, Гриншпан ДД, Ивашкевич ОА. Полимерные комплексы цефалоспориновых антибиотиков с сульфатом ацетатом целлюлозы. *Доклады Национальной академии наук Беларусь*. 2017;61(3):58–63.
8. Correa C, Kruse A. Biobased functional carbon materials: production, characterization, and applications – a review. *Materials (Basel)*. 2018;11(9):1568–1602. DOI: 10.3390/ma11091568.
9. Bernal V, Giraldo L, Moreno-Piraján J, Balsamo M, Erto A. Mechanisms of methylparaben adsorption onto activated carbons: removal tests supported by a calorimetric study of the adsorbent – adsorbate interactions. *Molecules*. 2019;24(3):413–434. DOI: 10.3390/molecules24030413.
10. Peng B, Chen L, Que C, Yang K, Deng F, Denget X, et al. Adsorption of antibiotics on graphene and biochar in aqueous solutions induced by $\pi-\pi$ interactions. *Scientific Reports*. 2016;6:31920. DOI: 10.1038/srep31920.
11. Sellaoui L, Mechti N, Lima E, Dotto GL, Lamine AB. Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: statistical physics modeling and effect of adsorbate size. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017;109:117–123. DOI: 10.1016/j.jpcs.2017.05.019.
12. Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 1916;38(11):2221–2295. DOI: 10.1021/ja02268a002.
13. Freundlich H. Over the Adsorption in Solution. *Journal of Physical Chemistry*. 1907;57:385–470.
14. Темкин МИ. Смеси расплавленных солей как ионные растворы. *Журнал физической химии*. 1946;XX(1):105–110.
15. Hill T. Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption II. Localized and Mobile Adsorption and Absorption. *Journal of Chemical Physics*. 1946;14(7):441–453. DOI: 10.1063/1.1724166.
16. De Boer J. *The dynamical character of adsorption*. Oxford: Oxford University Press; 1953. 239 p.
17. Sips R. The Structure of a Catalyst Surface. *Journal of Chemical Physics*. 1948;16(5):490–495. DOI: 10.1063/1.1746922.
18. Toth J. State equations of the solid gas interface layer. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*. 1971;69:311–317.
19. Sellaoui L, Saha B, Wjihhi S, Ben Lamine A. Physicochemical parameters interpretation for adsorption equilibrium of ethanol on metal organic framework: application of the multilayer model with saturation. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;233:537–542. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.07.017.
20. Sellaoui L, Knani S, Erto A. Statistical physics study of the interaction of the 5,10,15,20-tetrakis(4-tolylphenyl)porphyrin (H_2TTPP) with magnesium ion: new microscopic interpretations. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. In press. DOI: 10.1016/j.arabjc.2019.08.010.
21. Sellaoui L, Guedidi H, Knani S, Reinert L, Duclaux L, Ben Lamine A. Application of statistical physics formalism to the modeling of adsorption isotherms of ibuprofen on activated carbon. *Fluid Phase Equilibria*. 2015;387:103–110. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.12.018.
22. Awad A, Shaikh S, Jalab R, Gulied MH, Nasser MS, Benamor A, Adham S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review. *Separation and Purification Technology*. 2019;228:115719. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115719.
23. Гриншпан ДД, Савицкая ТА, Цыганкова НГ, Макаревич СЕ, Третьякова СМ, Невар ТН. Синтез, свойства и применение лиотропного жидкокристаллического полиэлектролита сульфата ацетата целлюлозы. *Химические проблемы создания новых материалов и технологий*. 2008;3:337–367.
24. Grosman A, Ortega C. Nature of Capillary Condensation and Evaporation Processes in Ordered Porous Materials. *Langmuir*. 2005;21(23):10515–10521. DOI: 10.1021/la051030o.
25. Saucier C, Adebayo M, Lima E, Cataluña R, Thue PS, Prola LDT, et al. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;289:18–27. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.026.

References

1. Mousavi SA, Janjani H. Antibiotics adsorption from aqueous solutions using carbon nanotubes: a systematic review. *Toxin Reviews*. 2018;37:1–12. DOI: 10.1080/15569543.2018.1483405.
2. Danner M, Robertson A, Behrends V, Reiss J. Antibiotic pollution in surface fresh waters: occurrence and effects. *Science of the Total Environment*. 2019;664:793–804. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.406.

3. Gao L, Shi Y, Li W, Liub J, Cai Y. Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Haihe River in China. *Journal of Environmental Monitoring*. 2012;14(4):1248–1255. DOI: 10.1039/c2em10916f.
4. Sanganyado E, Gwenzi W. Antibiotic resistance in drinking water systems: occurrence, removal, and human health risks. *Science of the Total Environment*. 2019;669:785–797. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.162.
5. Derakhshan Z, Mokhtari M, Babaei F, Ahmadi RM, Ehrampoush MH, Faramarzian M. Removal methods of antibiotic compounds from aqueous environments – a review. *Journal of Environmental Health and Sustainable Development*. 2016;1(1):43–62.
6. Rajasulochana P, Preethy V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – a comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*. 2016;2(4):175–184. DOI: 10.1016/j.reffit.2016.09.004.
7. Savitskaya TA, Shakhno KA, Firaha AS, Grinshpan DD, Ivashkevich OA. Cellulose sulfate acetate polymer complexes of cephalosporins. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2017;61(3):58–63. Russian.
8. Correa C, Kruse A. Biobased functional carbon materials: production, characterization, and applications – a review. *Materials (Basel)*. 2018;11(9):1568–1602. DOI: 10.3390/ma11091568.
9. Bernal V, Giraldo L, Moreno-Piraján J, Balsamo M, Erto A. Mechanisms of methylparaben adsorption onto activated carbons: removal tests supported by a calorimetric study of the adsorbent – adsorbate interactions. *Molecules*. 2019;24(3):413–434. DOI: 10.3390/molecules24030413.
10. Peng B, Chen L, Que C, Yang K, Deng F, Denget X, et al. Adsorption of antibiotics on graphene and biochar in aqueous solutions induced by π – π interactions. *Scientific Reports*. 2016;6:31920. DOI: 10.1038/srep31920.
11. Sellaoui L, Mechti N, Lima E, Dotto GL, Lamine AB. Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: statistical physics modeling and effect of adsorbate size. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017;109:117–123. DOI: 10.1016/j.jpcs.2017.05.019.
12. Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 1916;38(11):2221–2295. DOI: 10.1021/ja02268a002.
13. Freundlich H. Over the Adsorption in Solution. *Journal of Physical Chemistry*. 1907;57:385–470.
14. Temkin MI. [Mixtures of fused salts as ionic solutions]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1946;XX(1):105–110. Russian.
15. Hill T. Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption II. Localized and Mobile Adsorption and Absorption. *Journal of Chemical Physics*. 1946;14(7):441–453. DOI: 10.1063/1.1724166.
16. De Boer J. *The dynamical character of adsorption*. Oxford: Oxford University Press; 1953. 239 p.
17. Sips R. The Structure of a Catalyst Surface. *Journal of Chemical Physics*. 1948;16(5):490–495. DOI: 10.1063/1.1746922.
18. Toth J. State equations of the solid gas interface layer. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*. 1971;69:311–317.
19. Sellaoui L, Saha B, Wjih S, Ben Lamine A. Physicochemical parameters interpretation for adsorption equilibrium of ethanol on metal organic framework: application of the multilayer model with saturation. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;233:537–542. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.07.017.
20. Sellaoui L, Knani S, Erto A. Statistical physics study of the interaction of the 5,10,15,20-tetrakis(4-tolylphenyl)porphyrin (H₂TPPP) with magnesium ion: new microscopic interpretations. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. In press. DOI: 10.1016/j.arabjc.2019.08.010.
21. Sellaoui L, Guedidi H, Knani S, Reinert L, Duclaux L, Ben Lamine A. Application of statistical physics formalism to the modeling of adsorption isotherms of ibuprofen on activated carbon. *Fluid Phase Equilibria*. 2015;387:103–110. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.12.018.
22. Awad A, Shaikh S, Jalab R, Gulied MH, Nasser MS, Benamor A, Adham S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review. *Separation and Purification Technology*. 2019;228:115719. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115719.
23. Grinshpan DD, Savitskaya TA, Tsygankova NG, Makarevich SE, Tret'yakova SM, Nevar TN. Synthesis, Properties and Application of Lyotropic Liquid Crystal Cellulose Acetate Sulfate Polyelectrolyte. *Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii*. 2008;3:337–367. Russian.
24. Grosman A, Ortega C. Nature of Capillary Condensation and Evaporation Processes in Ordered Porous Materials. *Langmuir*. 2005;21(23):10515–10521. DOI: 10.1021/la051030o.
25. Saucier C, Adebayo M, Lima E, Cataluña R, Thue PS, Prola LDT, et al. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;289:18–27. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.026.

Статья поступила в редакцию 18.10.2019.
Received by editorial board 18.10.2019.