

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра аналитической химии и химической экологии

**КОМПОЗИТЫ ГЛАУКОНИТА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ БАВ:
ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

магистра химических наук

студентки 2 курса 251 группы


направления 04.04.01 «Химия»

Института химии

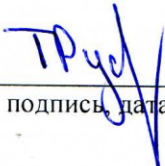
Наумовой Галины Николаевны

Научный руководитель:

заслуженный деятель науки РФ,
д.х.н., профессор


_____ Р.К. Чернова
подпись, дата

Зав. кафедрой:
д.х.н., доцент


_____ Т.Ю. Русанова
подпись, дата

Саратов 2017

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Глауконит – широко распространённый в природе минерал осадочного происхождения, интерес к изучению которого из года в год возрастает. Все большее внимание в последнее время уделяется использованию глауконитового сырья в России, которая наряду с другими странами обладает достаточными ресурсами глауконит содержащих пород.

Наряду с широким распространением, существенными достоинствами этого минерала также являются дешевизна, высокие сорбционные и ионообменные свойства, не токсичность, термостойкость, зернистая структура, а также возможность направленно изменять технологические показатели минерала посредством структурного и химического модифицирования. Благодаря всем этим качествам глауконит находит широкое применение в различных отраслях: экология, сельское хозяйство, энергетика, строительство, медицина и косметология. Следует отметить, что глаукониты различных месторождений имеют неодинаковый химический состав и различную сорбционную и ионообменную способность. Особенности глауконита Белоозёрского месторождения Саратовской области исследованы крайне мало, хотя оно относится к одному из самых перспективных. Известно, что природный минерал глауконит, обладает сорбционной способностью к ионам различных металлов (тяжелые металлы, катионы жесткости), а также к некоторым органическим соединениям (в основном к фенолам и нефтепродуктам). Однако способность глауконита к лекарственным веществам в литературе не описана.

Целью работы: исследование некоторых мало изученных физико-химических свойств глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области и получение на его основе композитов с иммобилизованными лекарственными веществами(тетрациклином, доксициклином, дротаверином, анаприлином, амброксолом), а также изучение их свойств и возможных областей применения.

Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

- исследовать химический состав, морфологию, некоторых структурных характеристик глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области;
- изучить сорбционные свойства обогащенного глауконита по отношению к ряду лекарственных веществ: тетрациклин, доксициклин, анаприлин, дроптаверин, амброксол;
- установить влияние размера частиц глауконита, а также его концентрации на сорбционные параметры на примере тетрациклина;
- построить изотермы сорбции и определить основные термодинамические параметры сорбции тетрациклина на обогащённом глауконите;
- исследовать возможность повторного использования отработанного в процессе сорбции тетрациклина глауконита, путем его прокаливания;
- изучить антибактериальные свойства композитов глауконита с иммобилизованными тетрациклином и доксициклином;
- изучить эффективность обработки семян ржи и пшеницы водными вытяжками различной концентрации из глауконита Белоозерского месторождения.

Научная новизна:

Исследованы макро- и микроэлементный состав, морфология, структурные характеристики глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области;

Получены новые композиты глауконита с иммобилизованными лекарственными веществами (тетрациклином, доксициклином, дроптаверином, анаприлином, амброксолом). Доказаны биоцидные свойства композитов глауконита с тетрациклином и доксициклином по отношению к золотистому стафилококку;

Установлены закономерности сорбции исследуемых лекарств в статическом режиме, рассчитаны основные характеристики сорбции (статические сорбционные емкости, степени извлечения). Построены изотермы

сорбции тетрациклина обогащенным глауконитом трех температурах и рассчитаны основные термодинамические параметры;

Установлена возможность повторного использования отработанного в процессе сорбции тетрациклина глауконита, путем его прокаливания;

Изучена эффективность обработки семян ржи «Марусенька» и пшеницы «Фаворит» водными вытяжками различной концентрации из глауконита Белоозерского месторождения.

Практическая значимость:

По результатам проделанной работы, мы предполагаем 3 возможных аспекта практического применения глауконита.

- 1) Возможность использования глауконита, в качестве фильтрующей загрузки, при доочистке сточных вод фармацевтических предприятий, так как проблема загрязнения сточных вод фармполлютантами;
- 2) Полученные композиты на основе глауконита с иммобилизованными антибиотиками могут быть рекомендованы в качестве кормовых добавок, обладающих бактерицидным действием, для сельскохозяйственных животных и птиц.
- 3) Найденные положительные эффекты влияния водных вытяжек из глауконита на лабораторную всхожесть и развитие проростков семян ржи и пшеницы могут рекомендовать использование глауконита при проведении предпосевной обработки семян.

Таким образом, полученные результаты имеют важность и интерес для дальнейшего изучения.

Публикации: По теме работы опубликовано 9 научных статей, из них 3 в журналах ВАК

Структура работы. Магистерская работа общим объемом 87 страниц машинописного текста состоит из введения, трех основных разделов: 1 раздел – обзор литературы; 2 раздел - экспериментальная часть (реагенты, аппаратура и методики проведения исследований); 3 раздел – основные результаты и их обсуждение; и заключения.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность выполненной работы, определены её цели и задачи.

Первый раздел содержит обзор литературных источников, посвящённых исследованию минералогического описания глауконита различных месторождений, его структуры и состава, сорбционных свойств, а также областей практического применения.

Во втором разделе приведены методики получения различных фракций глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области и описаны методики изучения свойств исследуемого глауконита различными методами: сканирующая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ и метод определения удельной поверхности (БЭТ). Описаны методики проведения сорбции в статических условиях, методики получения композитов глауконита с тетрациклином и доксициклином и изучения их антибактериальных свойств. Приведены основные этапы изучения влияния водных вытяжек из глауконита на лабораторную всхожесть и начальный рост семян.

В третьем разделе приведены основные результаты и их обсуждения.

В подразделе 3.1 приведены данные исследования некоторых физико-химических свойств глауконита Белоозерского месторождения. Исследование морфологии зерен обогащенного глауконита позволяет сделать вывод о слоистой поверхности зерен минерала, составленной чешуйками различной формы и размерами < 1 мкм. Результаты определения макро- и микроэлементного состава приведены в таблице 1.

Таблица 1. Средний макроэлементный (СЭМ) и микроэлементный (РФА) состав обогащённого глауконита (m, %)

Макро-элементы	C	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe
m, %	3,44	49,42	1,84	5,71	20,22	1,10	3,51	2,13	12,63
Микро-элементы	Cr	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	V	Mo	Sr
m·10 ⁻³ , %	3,21	5,63	3,45	4,31	2,14	4,62	1,45	2,38	3,81

В результате термографического исследования глауконита было установлено две категории воды: адсорбционная (удаляется при 80-200 °С) и структурно связанная (удаляется в интервале 400-600 °С).

Важно было оценить площадь удельной поверхности и суммарный объем пор глауконита как сорбента. Результаты определения этих характеристик методом БЭТ для различных фракций глауконита располагаются в ряд: $V_{\text{общ}} = 22,78 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,044 \text{ см}^3/\text{г}$ (для обогащенной), $V_{\text{общ}} = 35,04 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,048 \text{ см}^3/\text{г}$ (для мелкодисперсной 60 мкм) и $V_{\text{общ}} = 47,41 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,105 \text{ см}^3/\text{г}$ (для мелкодисперсной 5 мкм). Изотермы адсорбции-десорбции азота для исследуемых образцов сходны и имеют характерную петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса, которая является признаком преобладания в структуре мезопор размером от 2 до 50 нм.

В подразделе 3.2 описана краткая характеристика исследуемых лекарственных веществ (тетрациклина, доксициклина, анаприлина, дротаверина, амброксола) и их состояние в растворе при разных рН. Показано, что все исследуемые лекарства устойчивы в кислой и слабокислой среде (рН от 2 до 6).

В подразделе 3.3 приведены результаты изучения сорбционной активности обогащенного глауконита к тетрациклину, доксициклину, дротаверину, анаприлину и амброксолу. Полученные значения сорбционной емкости глауконита к исследуемым веществам приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения сорбционной емкости обогащенного глауконита к исследуемым веществам

Лекарственное вещество	$C_{\text{исх.}}$, моль/л	Время сорбции, мин	СЕ, моль/г
Тетрациклин	$5,20 \cdot 10^{-5}$	60	$(1,97 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$
Доксициклин	$5,20 \cdot 10^{-5}$	60	$(2,66 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$
Анаприлин	$2,70 \cdot 10^{-5}$	100	$(1,08 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$
Дротаверин	$9,22 \cdot 10^{-5}$	20	$(4,27 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$
Амброксол	$3,61 \cdot 10^{-5}$	100	$(1,06 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$

Исследование кинетики сорбции показывает, что скорость сорбции исследуемых веществ достаточно большая, основной сорбционный процесс протекает в течении первых 5 минут сорбции. За это время большая часть сорбата переходит в фазу сорбента, после чего скорость сорбции замедляется и устанавливается равновесие.

В подразделе 3.4 приведены результаты сорбции ионов тетрациклина различными фракциями Белоозерского глауконита: исходной руды, обогащенного глауконита и обогащенного мелкодисперсного глауконита с размерами частиц 60 мкм и 5 мкм. На основании рассчитанных значений степени извлечения при различных временах протекания сорбции построены кинетические зависимости (рис. 1).

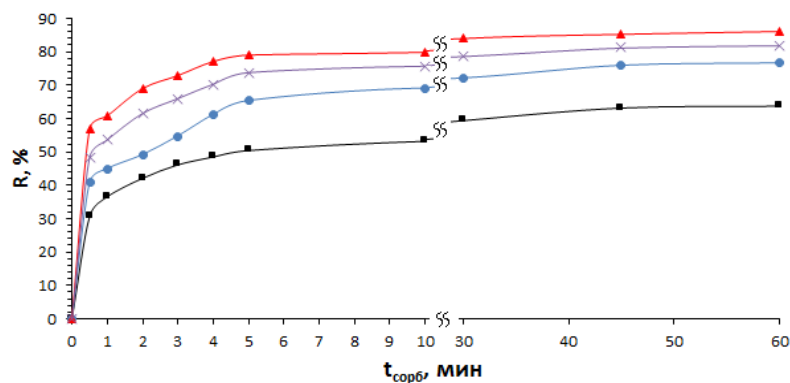


Рисунок 1 – Кинетические кривые сорбции тетрациклина различными фракциями глауконитового сорбента: 1 – рудой, 2 – обогащённым глауконитом, 3 – мелкодисперсным (до 60 мкм), 4 – мелкодисперсным (до 5 мкм)

Таким образом, значения степени извлечения тетрациклина в зависимости от выбранной фракции глауконита располагаются в ряд: *мелкодисперсный (5 мкм) > мелкодисперсный (60 мкм) > обогащённый > руда.*

В подразделе 3.5 приведены изотермы и термодинамические характеристики сорбции тетрациклина глауконитом. Изотермы описаны с помощью уравнения Ленгмюра в линейном виде. Полученные значения коэффициента аппроксимации ($R^2=0,996$ и $0,998$) подтверждают отнесение изотерм к типу Ленгмюра и мономолекулярный характер сорбции. Изменение энтальпии (ΔH), изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и энтропии сорбции (ΔS), а также предельная емкость сорбента и константы сорбции при трех температурах приведены в таблице 3.

Таблица 3. Сорбционная емкость сорбента, константы и основные термодинамические характеристики сорбции тетрациклина на глауконите

Температура, К			Температура, К			-ΔH, кДж/моль	-ΔG ₂₉₃ , кДж/моль	ΔS ₂₉₃ , Дж/моль·К
293	303	313	293	303	313			
Константы сорбции K·10 ³ , л/моль			SE _∞ ·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.

В подразделе 3.6 описаны возможные перспективы применения глауконита. **В пункте 3.6.1** приведены результаты исследования антибактериальных свойств глауконита с иммобилизованными тетрациклином и доксициклином. Показано, что полученные композиты обладают выраженным бактерицидным действием и подавляют развитие колоний штамма *Staphylococcus aureus* в логарифмическую фазу роста. Высказаны соображения о возможном применении полученных композитов глауконита в сельском хозяйстве, в качестве кормовой добавки.

В пункте 3.6.2 описаны результаты исследования влияния водных вытяжек глауконита различной концентрации (0,01 %, 0,1 % и 0,1%) на лабораторную всхожесть и развитие семян ржи «Марусенька» и пшеницы «Фаворит». Приведены результаты определения числа не проросших семян, числа корней, длины проростков и корней. Установлено, что обработка исследуемых семян 0,01 % глауконитовой вытяжкой повышает лабораторную всхожесть на 12 % для ржи и на 5 % для пшеницы по сравнению с контролем. Показано также, что во всех вариантах обработки семян водными вытяжками из глауконита происходит увеличение длины корней в интервале от 2 до 10 %. На длину проростков и число корней существенного влияния не было обнаружено.

В пункте 3.6.2 На примере тетрациклина показана возможность применения глауконита для доочистки сточных вод фармацевтических производств с последующей термической регенерацией сорбента. Приведены результаты проведения пяти циклов сорбции на одном и том же глауконитовом

сорбенте, который прокаливали при 250 °С после каждого цикла сорбции. Показано, что глауконит, сорбирующий тетрациклин, сохраняет свою сорбционную емкость после прокаливания.

Заключение

1. Собрано, обобщено и проанализировано 62 библиографических источника, посвящённых исследованию минералогического описания глауконита различных месторождений, его структуры и состава, сорбционных свойств, а также областей применения в сельском хозяйстве и промышленности.

2. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена микроморфология глауконита Белоозёрского месторождения Саратовской области. Установлена слоистая, наноструктурная поверхность зёрен, образованная чешуйками различной формы и размеров (< 1 мкм).

3. Определён макро- и микроэлементный, а также фазовый состав глауконита Белоозёрского месторождения. Исследуемый глауконит характеризуется большим набором макроэлементов (Si – 20,22 %, O – 49,42 %, C – 3,44 %, Fe – 12,63 %, P – 1,10 %, Al – 5,71 %, Ca – 2,13 %, K – 3,51 %, Mg – 1,84 %) и микроэлементов, которые присутствуют в глауконите на уровне ppm. Фазовый состав исследуемого глауконита представлен также монтмориллонитом, кварцем и полевыми шпатами.

4. Установлены основные адсорбционные характеристики различных фракций глауконита (обогащенного и его мелкодисперсных фракций с размером частиц 60 и 5 мкм): $S_{уд}$, $V_{общ}$. Показано, что глауконит относится к мезопористым сорбентам (размер пор от 2 до 50 нм).

5. Проведён термографический анализ обогащённого глауконита и установлено наличие адсорбционной влаги (2%) и структурно связанной (конституционная вода). Общая убыль массы к 900 °С составила 6 %.

6. Изучено влияние pH фактора на состояние растворов исследуемых лекарственных средств: тетрациклина, доксициклина, дротаверина, анаприлина,

амброксола. Показано, что все исследуемые лекарства устойчивы в кислой и слабокислой среде (рН от 2 до 6).

7. В статических условиях изучена сорбция исследуемых лекарственных веществ обогащенной фракцией глауконита во времени, рассчитаны основные сорбционные характеристики (CE , R).

8. Изучена сорбция тетрациклина различными фракциями глауконитового сорбента; показано, что степень извлечения лекарственного вещества повышается в процессе обогащения глауконита и с уменьшением размера фракции от 500 до 5 мкм.

9. Построены изотермы сорбции тетрациклина на обогащённом глауконите по уравнению Ленгмюра. Рассчитаны основные термодинамические параметры (ΔH , ΔS , ΔG); показано, что сорбция тетрациклина протекает самопроизвольно.

10. Исследованы антибактериальные свойства полученных композитов глауконита с иммобилизованными тетрациклином и доксициклином; показана их активность к штамму *Staphylococcus aureus*. Высказаны соображения о целесообразности проведения дальнейших испытаний с целью применения композитов глауконита в качестве кормовой добавки сельскохозяйственным животным и птицам.

11. Высказаны соображения о возможном применении глауконита для доочистки сточных вод фармацевтических производств. Показана возможность регенерации глауконита после сорбции в качестве сорбента исследуемых лекарственных средств, на примере тетрациклина при прокаливании.

12. Изучена эффективность обработки семян ржи и пшеницы водными вытяжками различной концентрации (1%, 0,1%, 0,01%) из глауконита Белоозёрского месторождения. Установлено, что обработка 0,01 %-ной вытяжкой увеличила лабораторную всхожесть семян ржи «Марусенька» на 12 % и семян пшеницы «Фаворит» на 5 % по сравнению с контролем. При обработке семян водными вытяжками наблюдалось увеличение (по сравнению с контролем) длины корней от 2 до 10 %; на длину проростков и число корней у семян данная обработка не оказала существенного влияния.