

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 661.183.2:544.723.212:544.723.3:547-32:54-438

ОБРАТИМОСТЬ АДсорбЦИИ СУЛЬФАНИЛАМИДА
НА МЕЗОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ

© 2025 г. А. В. Седанова, Н. В. Корниенко, Л. Г. Пьянова, М. С. Делягина*,
А. Б. Арбузов, А. В. Лавренов

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск – 40, 644040 Россия
*e-mail: medugli@ihcp.ru; medugli@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.2024

После доработки 27.11.2024 г.

Принята к публикации 14.02.2025 г.

Исследована адсорбция сульфаниламида в статических и динамических условиях на углеродном сорбенте. Показана возможность десорбции сульфаниламида с поверхности углеродного сорбента в различных условиях. Изучены физико-химические свойства углеродного сорбента после адсорбции сульфаниламида в статических условиях: текстурные характеристики, качественный и количественный состав поверхностных функциональных групп, рН точки нулевого заряда. Определена адсорбционная способность углеродного сорбента с сульфаниламидом в отношении органических красителей: метиленовый голубой, метаниловый желтый, бриллиантовый синий, метиловый красный, метиловый оранжевый.

Ключевые слова: углеродный сорбент, сульфаниламид, адсорбция, десорбция, органические красители

DOI: 10.31857/S0044185625010029 EDN: LEBMUG

ВВЕДЕНИЕ

Сульфаниламид (СФА) – действующее вещество синтетических противомикробных препаратов широкого спектра действия для лечения бактериальных инфекций человека и животных. Эффективен в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, некоторых грибов и простейших. Сульфаниламид проявляет противораковую, антибактериальную, противовоспалительную, мочегонную и противосудорожную активность [1]. В настоящее время выпускается в форме порошков наружного применения и мазей [2–4].

Основными факторами, ограничивающими применение сульфаниламида, является его ограниченная растворимость в воде и проявление резистентности у некоторых видов бактерий [5]. Одним из возможных путей решения

данной проблемы является использование метода сольватации [6] (добавление некоторого количества соразтворителя к основному растворителю для увеличения растворимости СФА) или синтез водорастворимых производных сульфаниламида [7, 8]. Другое решение заключается в получении композиционных материалов, где активное вещество (сульфаниламид) наносится на носитель. В качестве носителя могут применяться углеродные материалы, которые в настоящее время используются в качестве адсорбентов для удаления сульфаниламидов из природных и сточных вод [9–11].

Известны разработки альгинатных гидрогелевых волокон, содержащих сульфаниламид, для получения эффективной раневой повязки [12], мезопористые органокремнеземы с димочевойной и органокремнеземом с сульфаниламидным мостиком для создания систем контролируемого

высвобождения лекарств [13], новый тип потенциальных многоцелевых антимикробных трехкомпонентных гибридов сульфаниламидов в комбинации пиримидина и азолов [14], композитные электропряденные нановолокна хитозан-поливинилового спирта (ПВС) с наночастицами серебра и наполненные сульфаниламидом для ускоренного заживления ран [15].

Цель данной работы – изучение процессов адсорбции–десорбции сульфаниламида из водных растворов на мезопористом углеродном сорбенте в статических и динамических условиях. Исследование физико-химических свойств углеродного сорбента после адсорбции сульфаниламида. Оценка адсорбционных характеристик сорбентов в отношении красителей различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – гранулированный углеродный мезопористый сорбент типа Сибунит (УС, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск, Россия). В качестве адсорбтива применяли сульфаниламид (99%, Sigma-Aldrich, Германия), органических красителей – метиленовый голубой (МГ, ч.д.а., “Омскреактив”, Россия), метаниловый желтый (МЖ, 98%, Merk Schuchardt OHG, Германия), бриллиантовый синий (БС, 98%, Merk Schuchardt OHG, Германия), метиловый красный (МК, ч.д.а., “Омскреактив”, Россия), метиловый оранжевый (МО, ч.д.а., “Омскреактив”, Россия).

Удельную поверхность образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Gemini 2380, Micromeritics, США). Титриметрическим методом Н.Р. Воехт определяли количественное содержание функциональных групп на поверхности исследуемых образцов. ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IRPrestige-21 фирмы Shimadzu в диапазоне $350\text{--}7900\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и числом накопления спектров 50. Спектры представлены после обработки в программном пакете ORIGIN (коррекция базовой линии и сглаживания). Адсорбцию/десорбцию исследовали спектрофотометрическим методом (спектрофотометр SECIL-1021, Cecil Instruments Limited, Англия). pH растворов определяли на pH-метре Sartorius PP-20 (Sartorius AG, Германия). pH точки нулевого заряда исследуемых сорбентов определяли методом “дрейфа pH” [16].

Концентрацию адсорбтивов определяли спектрофотометрическим методом на кювете с длиной слоя 10 мм с максимумом поглощения при длине волны для сульфаниламида $257 \pm 1\text{ нм}$,

метиленового синего $613 \pm 1\text{ нм}$, метанилового желтого $440 \pm 1\text{ нм}$, бриллиантового синего $583 \pm 1\text{ нм}$, метиленового красного $295 \pm 1\text{ нм}$, метилового оранжевого $472 \pm 1\text{ нм}$. Статическую адсорбцию–десорбцию сульфаниламида из водного раствора на углеродном сорбенте исследовали в интервале концентраций $100\text{--}8000\text{ мг/л}$ при условиях: объемное соотношение сорбент/раствор СФА 1/10, статические условия, температура 25°C , естественный pH 6, продолжительность процесса 48 ч. Динамическую адсорбцию сульфаниламида проводили в колонке (высота 40 см, внутренний диаметр 1.5 см) по методике [17]. Засыпали углеродный сорбент объемом 5 мл и непрерывно подавали раствор сульфаниламида с концентрацией 8000 мг/л. Отбирали через каждые 15 мин пробы объемом 10 мл до достижения исходной концентрации. Рассчитывали полную динамическую обменную емкость и динамическую обменную емкость углеродного сорбента по сульфаниламиду [17].

Адсорбцию красителей на исходном углеродном сорбенте и сорбенте с сульфаниламидом проводили при следующих условиях: концентрация красителя 2.0 мг/мл, температура 25°C ; объемное соотношение сорбент/раствор красителя 1/10; периодическое перемешивание; время контакта 48 ч.

Десорбцию сульфаниламида с поверхности углеродного сорбента в водные растворы изучали при соотношении сорбент/раствор 1/10, температуре $23\text{--}37^\circ\text{C}$ в течение 48 ч в условиях, моделирующих среду желудка (0.02 М НСl), кишечника (0.025 М NaHCO_3), и в физиологический раствор ($0.9\% \text{ NaCl}$). Термостат WiseBath-6 (DAIHAN SCIENTIFIC Co., Ltd, Корея) использовали для поддержания температуры образцов ($37 \pm 0.5^\circ\text{C}$).

За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, полученных одним исполнителем, абсолютное расхождение между которыми не превышает 1.0 мг/г (относительная погрешность измерений $3\text{--}5\%$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование процессов адсорбции–десорбции сульфаниламида на углеродном сорбенте в статических условиях

Изучена адсорбция–десорбция сульфаниламида из водного раствора на углеродном сорбенте в статических условиях (рис. 1).

Максимальное количество адсорбированного сульфаниламида за 48 ч составило 126.7 мг/г. Форма ветви адсорбции обусловлена полимолекулярным характером процесса адсорбции, что, вероятно, связано с широким диапазоном исследуемых концентраций сульфаниламида 100–8000 мг/л. Графическое изображение изотерм адсорбции–десорбции сульфаниламида из водного раствора на углеродном сорбенте (незамкнутость изотерм) свидетельствует о неполном протекании процесса десорбции [18]. Это подтверждает полученная степень десорбции СФА (не более 13%).

В литературе не найдены данные об исследовании адсорбции сульфаниламида из раствора с концентрациями более 200 мг/л. Поэтому сравнить адсорбционную способность углеродного сорбента с другими адсорбентами затруднительно.

Результаты адсорбции сульфаниламида в динамических условиях представлены на рис. 2.

Выходная кривая имеет S-образную форму. Полная динамическая обменная емкость исследуемого углеродного сорбента по сульфаниламиду составила 237.0 мг/г, динамическая обменная емкость – 7.9 мг/г.

Впервые получены данные по адсорбции сульфаниламида на углеродном сорбенте в динамических условиях. Ранее такие исследования не проводились. Установлено, что количество сульфаниламида, адсорбированного углеродным сорбентом в динамических условиях, больше в 1.9 раза, чем в статических.

В процессе адсорбции сульфаниламида из водного раствора с концентрацией 8000 мг/л на углеродном сорбенте получен образец УС-СФА, физико-химические, адсорбционные и десорбционные свойства которого были изучены.

Физико-химические свойства исследуемых образцов

Физико-химические характеристики исходного углеродного сорбента и сорбента после адсорбции сульфаниламида представлены в табл. 1.

Исследуемые образцы характеризуются мезопористой структурой с преобладающим размером пор 4–6 нм. В процессе модифицирования наблюдается снижение удельной поверхности в сравнении с исходным образцом в 2.6 раза.

Для углеродного сорбента УС-СФА наблюдается увеличение количества кислородсодержащих групп по сравнению с исходным сорбентом

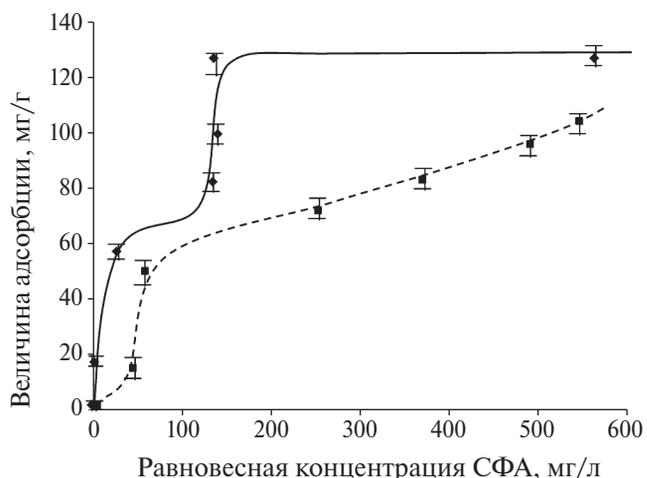


Рис. 1. Изотерма адсорбции (сплошная линия) – десорбции (пунктирная линия) сульфаниламида из водного раствора на углеродном сорбенте.

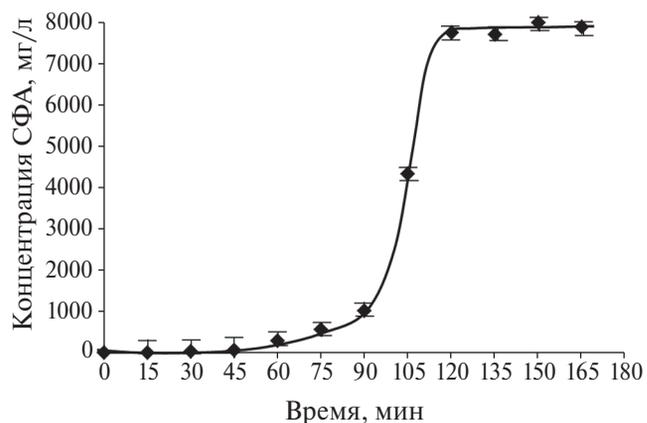


Рис. 2. Зависимость концентрации сульфаниламида на выходе из колонки от времени.

за счет основных групп в составе сульфаниламида. Увеличение основных групп на поверхности углеродного сорбента способствует смещению рН_{тнз} в щелочную область в сравнении с исходным образцом.

Методом ИК-спектроскопии определен качественный состав поверхностных функциональных исследуемых углеродных сорбентов (рис. 3).

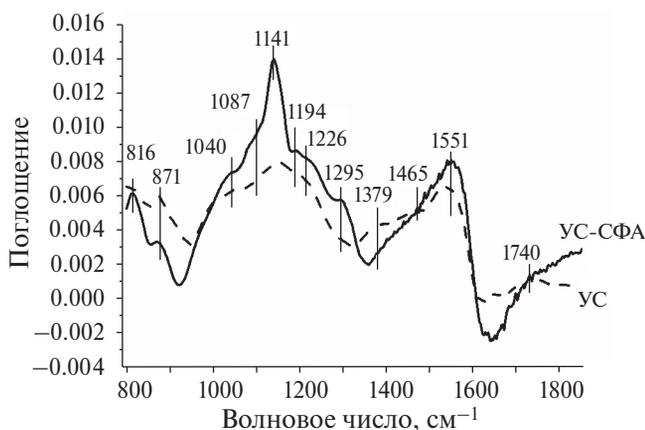
В ИК-спектре исходного углеродного сорбента проявляются полосы поглощения (п.п.), характерные для валентных колебаний связей С=О в карбоновых кислотах, кетонах и сложных эфирах (область 1690–1760 см⁻¹), С=C в ароматическом кольце сопряженных систем (область

Таблица 1. Физико-химические свойства сорбентов

Показатель	Углеродные сорбенты	
	УС	УС-СФА
Удельная площадь поверхности, $S_{БЭГ}$, m^2/g	315 ± 5	123 ± 2
Суммарный объем пор, cm^3/g	0.296 ± 0.010	0.214 ± 0.008
Объем мезопор, cm^3/g	0.255 ± 0.008	0.214 ± 0.008
Объем микропор, cm^3/g	0.041 ± 0.004	—
Средний размер пор, нм	4 ± 0.2	6 ± 0.2
Количество кислородсодержащих групп, мг-экв/г	0.107 ± 0.008	0.117 ± 0.008
– кислые группы	0.065 ± 0.006	0.048 ± 0.004
– основные группы	0.042 ± 0.004	0.069 ± 0.006
$pH_{ТНЗ}$	7.0 ± 0.2	9.0 ± 0.2

1500–1590 cm^{-1}), С–О в фенольных и спиртовых структурах (область 1000–1200 cm^{-1}), а также С–О в лактонах и эфирах фенола (область 1200–1300 cm^{-1}). В ИК спектре исходного образца наблюдаются мало интенсивные п.п. при 1461 и 1373 cm^{-1} , которые, вероятно, соответствует ионам CO_3^{2-} , как примесным ионам при контакте с атмосферой.

После адсорбции сульфаниламида в ИК спектре регистрировали исчезновение п.п. в спектральной области 1700–1760 cm^{-1} и появление новой интенсивной п.п. в спектральной области 1120–1160 cm^{-1} , характерной для асимметричных валентных колебаний связей S=O в SO_2 -группе [19]. Частоте симметричных валентных колебаний связей S=O данной группы соответствует п.п. в спектральной области 1280–1310 cm^{-1} [19].

**Рис. 3.** ИК-спектры исследуемых образцов.

Это подтверждает адсорбцию сульфаниламида на углеродном сорбенте в заданных условиях.

Десорбция сульфаниламида с поверхности углеродного сорбента УС-СФА

Спектрофотометрическим методом изучен процесс десорбции нанесенного сульфаниламида с поверхности углеродного сорбента в условиях, моделирующих среду желудка, кишечника, и в физиологический раствор при комнатной ($23 \pm 1^\circ C$) и повышенной температуре ($37 \pm 0.5^\circ C$).

В табл. 2 приведены результаты десорбционных исследований модифицированного образца УС-СФА-8000 с исходной концентрацией СФА 8000 мг/л.

Установлено, что в процессе десорбции сульфаниламида с поверхности модифицированного образца в течение 48 ч в заданных условиях в водный раствор гидрокарбоната натрия, моделирующий среду кишечника (0.025 н), и в физиологический раствор (хлорид натрия 0.9%) переходит ~8–10 отн. % от исходной концентрации СФА. В результате десорбции СФА происходит повышение pH физиологического раствора на 2–3 ед., что обусловлено основной природой модификатора. pH исходного раствора гидрокарбоната натрия практически не меняется.

В раствор соляной кислоты (0.02 н), моделирующий среду желудка, переходит ~13 отн. % СФА. pH исходного раствора соляной кислоты незначительно возрастает на 0.2–0.4 ед.

Видно, что при повышении температуры величина десорбции СФА возрастает, что

Таблица 2. Концентрация сульфаниламида и рН растворов после десорбции

Раствор	Концентрация сульфаниламида после десорбции, мг/л (отн. % от 8000 мг/л)		рН раствора, ед.		
	24 ч	48 ч	Исходное значение	после десорбции	
				24 ч	48 ч
Температура 23°C					
NaCl	579 ± 1	633 ± 2 (7.9)	6.12 ± 0.01	7.99 ± 0.06	8.20 ± 0.08
HCl	1010 ± 10	1024 ± 8 (12.8)	1.75 ± 0.01	1.94 ± 0.01	1.97 ± 0.01
NaHCO ₃	572 ± 4	612 ± 1 (7.7)	8.71 ± 0.01	8.73 ± 0.01	8.76 ± 0.01
Температура 37°C					
NaCl	810 ± 7	789 ± 4 (9.9)	5.70 ± 0.01	8.30 ± 0.01	8.62 ± 0.01
HCl	1064 ± 12	1054 ± 10 (13.2)	1.75 ± 0.01	2.08 ± 0.01	2.13 ± 0.01

свидетельствует об экзотермическом характере процесса.

Таким образом, оптимальным значением рН для десорбции СФА с исследуемого углеродного сорбента является рН 2, кислая среда (среда желудка), что обусловлено лучшей растворимостью сульфаниламида в данных условиях [20]. Это важно учитывать в дальнейших исследованиях при прогнозировании и оценке эффективности и безопасности разработанного энтеросорбента в ветеринарной и медицинской практике.

Адсорбция красителей на углеродных сорбентах

Изучена адсорбционная способность исследуемых углеродных сорбентов в отношении среднемолекулярных кислотных (анионных) красителей – метилового желтого, бриллиантового синего, метилового красного, метилового оранжевого и основного (катионного) красителя – метиленового голубого (табл. 3, рис. 4).

В выбранных условиях исследуемые углеродные сорбенты проявляют высокую

адсорбционную способность в отношении красителей различной природы. Исходный углеродный сорбент характеризуется более высокой величиной адсорбции к исследуемым красителям, что обусловлено его большей удельной площадью поверхности (в 2.6 раза). Максимальную адсорбционную способность исходный углеродный сорбент УС проявляет по отношению к красителю метиленовому голубому, углеродный сорбент с сульфаниламидом УС-СФА – к метиловому оранжевому.

Основным механизмом адсорбции красителей бриллиантового синего и метилового оранжевого является электростатическое взаимодействие (притяжение) между разноименно заряженной поверхностью сорбента и молекулой красителя за счет анионного обмена. Для метиленового голубого, метилового желтого, метилового красного адсорбция их на углеродной поверхности, вероятнее всего, протекает за счет образования водородных связей между функциональными группами сорбента и красителя, а так же за счет донорно-акцепторного

Таблица 3. Характеристика взаимодействия красителей и углеродных сорбентов

Краситель	рН раствора красителя	Заряд молекулы красителя	Заряд поверхности сорбента	
			УС (рН _{тнз} = 7)	УС-СФА (рН _{тнз} = 9)
Метиленовый голубой	3.5 ± 0.5	+	+	+
Метаниловый желтый	9.5 ± 0.5	–	–	–
Бриллиантовый синий	5.5 ± 0.5	–	+	+
Метиловый красный	3.5 ± 0.5	+	+	+
Метиловый оранжевый	6.5 ± 0.5	–	+	+

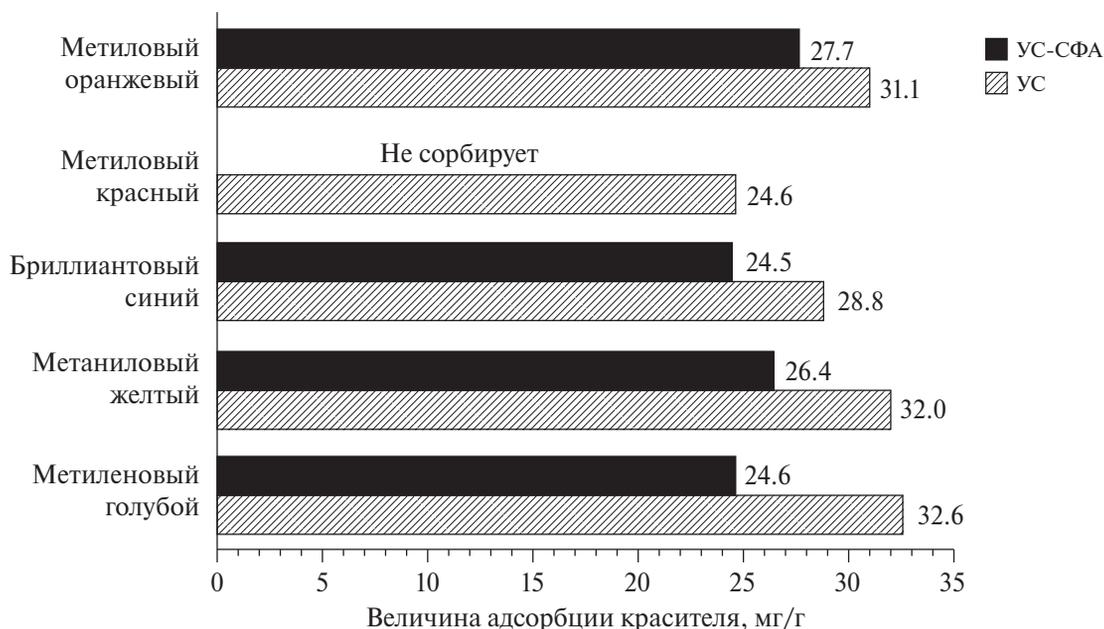


Рис. 4. Адсорбция красителей на углеродных сорбентах.

взаимодействия между органическими структурами в составе адсорбента и красителя. Для катионного красителя метиленового голубого адсорбция может протекать за счет переноса водорода от атомов катиона красителя к атому кислорода на поверхности углеродного сорбента [21]. Выбранные условия (концентрация красителя, pH, время контакта) эксперимента не способствуют адсорбции метилового красного на углеродном сорбенте с сульфаниламидом [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследована адсорбция сульфаниламида из водного раствора на углеродном мезопористом сорбенте типа Сибунит в широком диапазоне концентраций в статических и динамических условиях. Количество адсорбированного сульфаниламида в статических условиях составило 126.7 мг/г, полная динамическая обменная емкость углеродного сорбента по сульфаниламиду – 237.0 мг/г. Изучена возможность десорбции сульфаниламида с поверхности углеродного сорбента в различных условиях. Установлено, что с поверхности в кислой среде мигрирует порядка 13% сульфаниламида, повышение температуры способствует процессу десорбции модификатора.

Оценка адсорбционной способности исследуемых образцов в отношении красителей различной природы показала высокую адсорбционную

способность исходного сорбента по отношению к красителю метиленовому голубому, углеродного сорбента с сульфаниламидом – к метиловому оранжевому. Это объясняется сложными механизмами адсорбции красителей на поверхности углеродных материалов благодаря электростатическим, донорно-акцепторным взаимодействиям, водородным связям между функциональными группами сорбента и красителя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ovung A., Bhattacharyya J.* // Biophys. Rev. 2021. V. 13. № 2. P. 259–272.
2. *Василькин Д.А., Мусина Л.Т., Поцелуева Л.А.* // Здоровье – основа человеческого потенциала:

- проблемы и пути их решения. 2011. Т. 6., № 1. С. 290–291.
3. *Woolf A.D.* // Academic Press. 2022. P. 139–148.
 4. *Демидчик Л.Г.* // Ветеринария. 1999. № 3. С. 599.
 5. *Гулий О.И., Бунин В.Д., Ларионова О.С. и др.* // Антибиотики и химиотерапия. 2015. Т. 60. № 3. Т. 4. С. 14–19.
 6. *Jeliński T., Bugalska N., Koszucka K. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 319. P. 114342–114357.
 7. *Акпаралиева О.А., Кызы З.А., Гапарова Ч.А., Эр-назарова Б.К.* // Вестник Жалал-Абадского государственного университета. 2022. № 1. Т. 50. С. 179–184.
 8. *Povarov I.G., Efimov V.V., Lyubyashkin A.V. et al.* // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2019. V. 12. № 2. P. 240–247.
 9. *Biswal B.K., Balasubramanian R.* // J. Clean. Prod. 2022. V. 349. P. 131421–131436.
 10. *Xu T., Du J., Zhang J. et al.* // J. Hazard. Mater. 2022. V. 426. P. 127811–127824.
 11. *Mondol M.M.H., Jhung S.H.* // J. Hazard. Mater. 2022. V. 439. P. 129659–129667.
 12. *Sun X., Ma C., Gong W. et al.* // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 157. P. 522–529.
 13. *Parambadath S., Rana V.K., Moorthy S. et al.* // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. № 5. P. 1208–1215.
 14. *Sui Y.-F., Li D., Wang J. et al.* // BMCL. 2020. V. 30. № 6. P. 126982–126988.
 15. *Ganesh M., Aziz A.S., Ubaidulla U. et al.* // J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 39. P. 127–135.
 16. *Nouha S., Souad N.S., Abdelmottalab O.* // J. Chil. Chem. Soc. 2019. V. 64. № 1. P. 4352–4359.
 17. *Аронбаев С.Д.* // Universum: Химия и биология. 2016. № 6 Т. 24. С. 1–19.
 18. *Kołodziejńska D., Krukowska J., Thomas P.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 307. P. 353–363.
 19. *Srivastav G., Yadav B., Yadav R.K., Yadav R.A.* // Vib. Spectrosc. 2021. V. 112. № 103199. P. 1–18
 20. *Delgado D.R., Martínez F.* // J. Solution Chem. 2014. V. 43. P. 836–852.
 21. *Shi Y., Chang Q., Zhang T. et al.* // J. Envir. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 6. P. 108639–108672.
 22. *Wolski R., Bazan-Wozniak A., Pietrzak R.* // Molecules. 2023. V. 28. P. 6712–6730.