

УДК 544.723.212

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИТОМИНЕРАЛОСОРБЕНТА

Гевара Хуан Хосе, Везенцев А.И.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru*

Настоящая статья посвящена исследованию структурно-морфологических характеристик монтмориллонит содержащей глины (МСГ) месторождения «Поляна» Белгородской области и разработанного экспериментального сорбента с повышенной антибактериальной активностью (фитоминералосорбент) на основе глины, модифицированной спиртовым экстрактом лекарственной ромашки. Установлен химический состав нативной монтмориллонит содержащей глины и разработанного фитоминералосорбента. Определен гранулометрический состав экспериментальных сорбентов, установлен размер частиц монтмориллонит содержащей глины и экспериментального сорбента и выявлено, что появление второго максимума в гистограмме распределения частиц фитоминералосорбента связано с образованием агломератов большого размера. Методами электронной растровой (сканирующей) микроскопии в структуре модифицированного экспериментального сорбента зафиксированы мелкие частицы продуктов экстракции, которые частично заполняют поры исходного сорбента, осаждаются и прикрепляются к поверхности его частиц.

Ключевые слова: монтмориллонит, экстракт, фитоминералосорбент, ромашка лекарственная, электронная микроскопия, минералогический состав, гранулометрический состав, структурно-морфологические характеристики

STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF FITOMINERALSORBENT

Guevara Juan Jose, Vesentsev A.I.

Belgorod National Research University, Belgorod, e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

This article is dedicated to the study of structural and morphological characteristics of the montmorillonite clay from the field of «Poliana» in Belgorod region and developed experimental sorbent with increased antibacterial activity (fitomineralsorbent) based on clay modified with an alcohol-based extract of chamomile. In the present study the chemical composition of the native montmorillonite clay and the developed experimental sorbent was established. The granulometric composition of the experimental sorbents was defined, the particle size and particle size distribution of the experimental sorbent containing montmorillonite clay and the experimental sorbent were defined, and the analysis show that a second peak on the fitomineralsorbent particle distribution histogram is associated with the formation of agglomerates with bigger sizes than the particles shown on the native montmorillonite. With the electron-scanning microscopy method revealed that after modifying montmorillonite clay with biologically active substances extracted from chamomile, in the structure of the modified experimental sorbents appeared small particles (product of the extraction process) that partially fill the pores, settle and attached to the surface of the particles.

Keywords: montmorillonite, extract, fitomineralsorbent, chamomile, electron microscopy, mineralogical composition, grain size, structural and morphological characteristics

На сегодняшний день применение натуральных сорбентов недостаточно эффективно [6], поэтому разработка модифицированных сорбентов с широким спектром применений является актуальной задачей современных исследователей [5, 7, 9]. Одним из решений данной проблемы представляется возможность использования глинистых минералов, способных сорбировать вещества неорганического и органического происхождения, а также условно-патогенные и патогенные бактерии [1, 2, 11]. Ранее научно обоснован [5] выбор монтмориллонит содержащих глин в связи с их невысокой стоимостью и возможностью модифицирования.

Целью настоящей работы является сравнительный анализ структурно-морфологических и гранулометрических харак-

теристик нативной и модифицированной монтмориллонит содержащей глины, а также выявление природы сорбции экстрагированных биологически активных веществ (БАВ) монтмориллонит содержащей глиной. Для решения данной проблемы были поставлены следующие задачи: установить химический состав спиртового экстракта лекарственной ромашки; определить химический (элементный) состав и текстурные характеристики нативной и модифицированной монтмориллонит содержащей глины; сравнить структурно-морфологические характеристики исследуемых образцов.

Материалы и методы исследования

Исследована монтмориллонит содержащая глина месторождения «Поляна» Белгородской области, которая использована для получения экспериментального

сорбента с повышенной антибактериальной активностью на основе указанной глины, модифицированной экстрактом лекарственной ромашки – фитоминералосорбента (ФМС). Для получения ФМС необходимы следующие технологические операции:

1. Измельчить монтмориллонит содержащую глину до порошкообразного состояния.
2. Осуществить седиментационное обогащение МСГ в воде.
3. Высушить высококонцентрированную глиняную суспензию при температуре 100–150°C.
4. Получить экстракт лекарственной ромашки при соотношении сухое лекарственное растение: 70%-ный этиловый спирт равном 1:10. Процесс экстракции ведут не менее 18 часов при температуре 18–25°C.

Таблица 1
Химический состав лекарственной ромашки

Наименование показателя	Растительное сырье
Влажность, масс. %	7,77
Зола, масс. %	9,09
Флавоноиды, мг %	1,96
Дубильные вещества, масс. %	Следы
Витамин С, мг %	17,30
Хлорофиллы (пигмент), мг %:	17,00
Каротин (пигмент), мг %:	0,15
Эфирное масло, масс. %	0,60

5. Получить ФМС, для чего ингредиенты перемешивают в соотношении экстракт лекарственной ромашки к сухой обогащенной монтмориллонитовой глине равном 3:1. Сушку полученного

В табл. 1 и 2 [8] отображен химический состав лекарственной ромашки и продуктов экстракции в 70%-ом растворе этанола.

Таблица 2
Химический состав 70%-го спиртового экстракта лекарственной ромашки

Наименование показателя	Спиртовой экстракт
Экстрактивные вещества, масс. %	36,00
Хлорофиллы (пигмент), мг %	1,80
Каротин (пигмент), мг %	0,16
Дубильные вещества, масс. %	Следы
Флавоноиды, мг %	0,133
Эфирное масло, масс. %	0,21
Витамин С, мг %	3,50

Химический (элементный) состав и структурно-морфологические характеристики композиционного экспериментального сорбента определяли с использованием энергодисперсионного анализатора EDAX, совмещенного с ионно-электронным растровым (сканирующим) микроскопом «Quanta 200 3D» производства фирмы FEI Company/Philips Electron Optics (США). Гранулометрический состав экспериментальных сорбентов определен с использованием лазерного анализатора дисперсного состава твердых материалов Microtrac S3500 (США)¹.

Результаты исследования и их обсуждение

Полученные данные химического состава МСГ и ФМС (табл. 3) не показывают существенных изменений в содержании химических элементов в анализируемых образцах до и после модифицирования.

Таблица 3
Химический состав экспериментальных сорбентов

Химический элемент	Сорбент	МСГ		ФМС	
		Масс. %	Атом. %	Масс. %	Атом. %
O		39,15	56,18	39,76	56,82
Na		0,35	0,35	0,30	0,30
Mg		1,47	1,39	1,45	1,36
Al		10,97	9,33	10,72	9,08
Si		25,84	21,12	25,65	20,88
K		2,69	1,58	2,83	1,66
Ca		12,39	7,10	12,12	6,91
Ti		0,60	0,29	0,61	0,29
Fe		6,03	2,48	5,70	2,34
Cu		0,52	0,19	0,69	0,25

сорбента проводят при температуре не более 60°C. Полученный фитоминералосорбент измельчают путем механического воздействия до тонкодисперсного состояния. Методика измельчения изложена в [3, 4].

¹ Полученные результаты настоящей работы основаны на использовании современного научного оборудования ЦКП и Лаборатории химического материаловедения Белгородского государственного национального исследовательского университета.

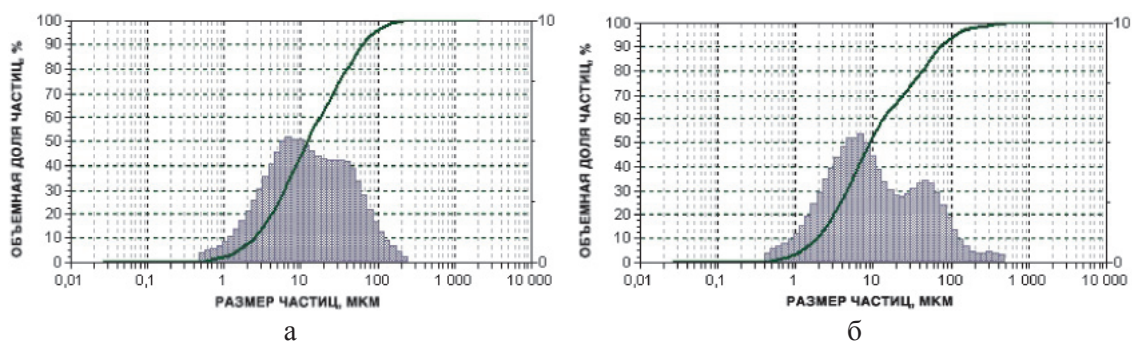


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц по размеру (зависимость объемной доли частиц от их размера):
а – МСГ; б – ФМС

Результаты определения гранулометрического состава экспериментальных сорбентов, предварительно измельченных до тонкодисперсного состояния, представлены на рис. 1. На гистограмме образца МСГ (рис. 1, а) наблюдается равномерное распределение частиц по размерам в диапазоне значений в пределах от 0,6 до 250 мкм. Наибольшая доля частиц (45–52 %) имеет размер 6,5–13 мкм.

Распределение частиц по размеру ФМС (рис. 1, б) характеризуют два максимума, которые соответствуют размерам частиц 4–9 мкм (доля частиц составляет 45–53 %) и 32–74 мкм (доля частиц составляет 30–35 %). Диапазон значений размеров частиц ФМС находится в пределах от 0,5 до 490 мкм.

Результаты проведенного анализа гранулометрического состава экспериментальных сорбентов сведены в табл. 4.

Таблица 4
Преобладающий размер частиц образцов экспериментальных сорбентов

Образец	Размер частиц, мкм
МСГ	6,5–13 мкм
ФМС	4–9 мкм, 32–74 мкм

Для исследования монтмориллоновых глин применяли особый способ пробоподготовки для несамоподдерживающихся образцов и суспензий [10]. В качестве подложки использовали углеродную пленку, которая была получена напылением слоя спектрально чистого углерода на поверхность монокристал-

ла галита. Непосредственно перед напылением кристалл галита расщепляли по плоскостям спайности для получения чистой гладкой поверхности. Напыление производили с помощью прибора для напыления пленок углерода в вакууме Quagum Q150RE. Напыление производили импульсно в вакууме (давление не выше 4–10 мБар), делали 2–4 импульса в течение 2–5 с с перерывами по 30 с. Готовую углеродную пленку опускали на поверхность дистиллированной воды, налитой в невысокий плоский цилиндр с большой площадью свободной поверхности. Зажав пинцетом медную сеточку, осторожно вылавливали углеродную пленку так, чтобы она покрыла сеточку. Далее сеточку помещали в бокс для хранения сеточек. На полученную сеточку с углеродной пленкой наносили каплю водной суспензии исследуемого образца.

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии анализируемых экспериментальных сорбентов. В приведенных фотографиях отражены структурно-морфологические характеристики экспериментальных сорбентов и зафиксированы их структурные отличия. Анализируя рис. 2, а, установили, что образец МСГ состоит из более равномерно распределенных частиц изометричной объемной формы размером до 10 мкм. В образце ФМС (рис. 2, б) наблюдается большее количество агломератов размером 32–74 мкм (обозначены пунктирными линиями), что соответствует второму максимуму на гистограмме распределения частиц исследуемого экспериментального сорбента.

На рис. 3, б зафиксированы большие количества частиц размером ≤ 5 мкм.

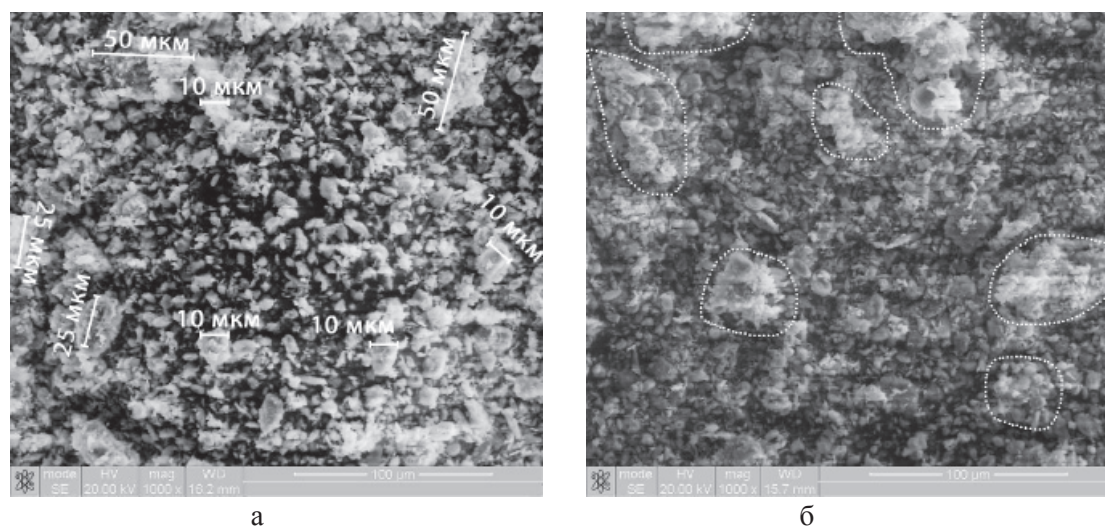


Рис. 2. Тонкодисперсная структура:
а – МСГ; б – ФМС

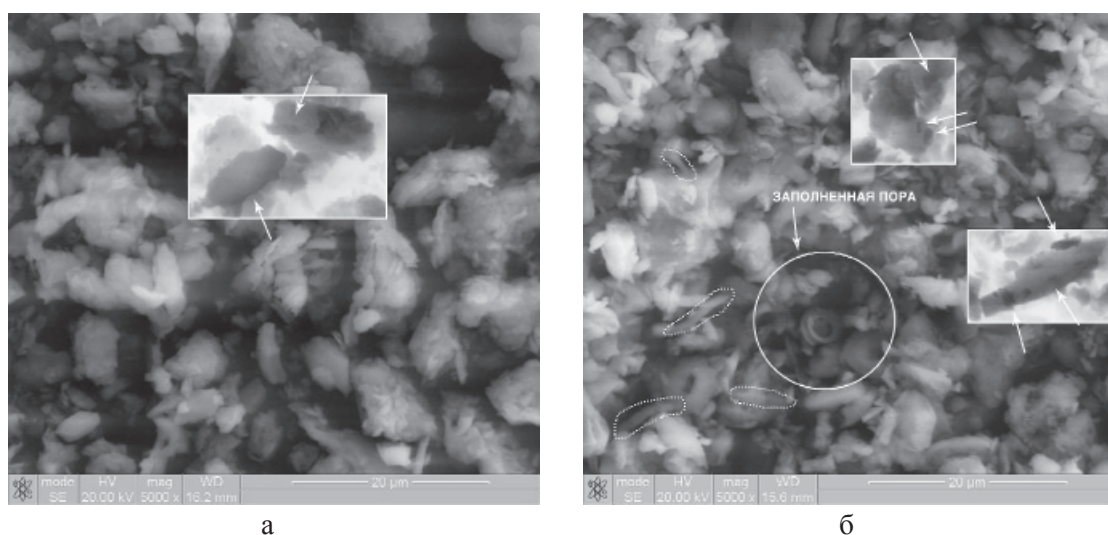


Рис. 3. Тонкодисперсная структура:
а – МСГ; б – ФМС

Заключение

Выявлено, что после модифицирования МСГ биологически активными веществами лекарственной ромашки в структуре модифицированного экспериментального сорбента появляются мелкие частицы которые частично заполняют поры исходного сорбента, осаждаются и прикрепляются к поверхности его частиц. Данное явление указывает на процесс модифицирования монтмориллонит содержащих глин путем физической сорбции, что объясняет постоянство в химическом составе неорганической части нативной глины и модифицированного сорбента.

Установлено, что модифицирование МСГ продуктами экстракции лекарствен-

ной ромашки приводит к незначительному изменению размеров частиц сорбентов. В первом случае преобладающий размер частиц составляет 6,5–13 мкм и во втором 4–9 мкм. Однако обнаружено, что в образце экспериментального сорбента ФМС образуются агломераты (размером 32–74 мкм), которые отражаются как второй максимум в гистограмме распределения частиц.

Работа выполнена за счет средств гранта РФФИ № 14-43-08021/15 от 08.06.2015 «Исследование процессов фазо- и структурообразования, протекающих при совместном пиролизе растительных отходов агропромышленного комплекса Белгородской области с местными монтмориллонит содержащими глинами и изучение влияния

физико-химических параметров процесса синтеза эффективных композиционных сорбентов на поглощение тяжелых металлов, патогенных и условно-патогенных бактерий из водных растворов и очистку плодородных почв от пестицидов», 2015–2016 гг.

Список литературы

1. Буханов В.Д., Везенцев А.И., Пономарева Н.Ф., Скворцов В.Н. Способ получения материала с антибактериальными свойствами на основе монтмориллонит содержащих глин. Патент РФ на изобретение № 2522935.
2. Буханов В.Д., Везенцев А.И., Соколовский П.В., Савицкая Т.А. Антибактериальные свойства серебряной формы монтмориллонит содержащей глины // Научные ведомости БелГУ. Серия естественные науки. – 2014. – № 3(174), Вып. 26. – С. 98–102.
3. Везенцев А.И., Буханов В.Д., Гевара Агирре Хуан Хосе, Соколовский П.В. Исследование сорбционных характеристик фитоминералосорбентов на основе монтмориллонит содержащих глин по отношению к патогенным микроорганизмам, находящихся в стоках горно-металлургических предприятий Белгородской области // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Энергосбережение. Экология. Новые технологии: материалы десятой Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Старый Оскол, 26–27 ноября 2013. – С. 310–313.
4. Везенцев А.И., Нгуен Хоай Тъяу, Буханов В.Д., Соколовский П.В., Гевара Агирре Хуан Хосе. Композиционный сорбент на основе минерального и растительного сырья // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых, 14–18 апреля 2014 года, Москва-Клязьма, 2014. – С. 82.
5. Везенцев А.И., Трубицин М.А., Романшак А.А. и др. Разработка эффективных сорбентов на основе минерального сырья Белгородской области // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, 11–14 окт. 2004 г. – Белгород: Изд-во БелГУ, 2004. – С. 29–33.
6. Везенцев А.И., Шапошников А.А., Буханов В.Д., Гевара Х.Х., Охримчук Д.П., Круть УА. Определение чувствительности микроорганизмов к комплексным препаратам на основе монтмориллонит содержащих глин // Научный результат. – 2014. – № 2. – С. 52–58.
7. Рулев Н.Н., Донцова Т.А. Использование тонкодисперсных сорбентов в комбинации с флокулярной микрофлотацией для извлечения Си и Ni из водных растворов // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25. – № 6. – С. 533–540.
8. Ушанова В.М., Воронин В.М., Репях С.М. Исследование влияния компонентов лекарственного растительного сырья на состав получаемых экстрактов // Химия растительного сырья. – 2001. – № 3. – С. 105–110.
9. Филоненко Ю.Я., Глазунова И.В., Бондаренко А. В. Адсорбция: теоретические основы, адсорбенты, адсорбционные технологии. – Липецк: ЛЭГИ, 2004. – 104 с.
10. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. – М.: Мир, 1968. – 575 с.
11. Viseras C., Price Lopeze Galindo A. Pharmaceutical applications of some spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies // Applied Clay Science. – 1999. – № 14. – P. 69–82.

References

1. Buhanov V.D., Vezencev A.I., Ponomareva N.F., Skvortsov V.N. Sposob poluchenija materiala s antibakterialnymi svojstvami na osnove montmorillonit sodержashhih glin. Patent RF na izobretenie no. 2522935.
2. Buhanov V.D., Vezencev A.I., Sokolovskij P.V., Savickaja T.A. Antibakterialnye svojstva serebrjanoj formy montmorillonit sodержashhej gliny // Nauchnye vedomosti BelGU. Serija estestvennye nauki. 2014. no. 3(174), Vyp. 26. pp. 98–102.
3. Vezencev A.I., Buhanov V.D., Gevara Agirre Huan Hose, Sokolovskij P.V. Issledovanie sorbcionnyh harakteristik fitomineralosorbentov na osnove montmorillonit sodержashhih glin po otnosheniju k patogennym mikroorganizmam, nahodjashhihsja v stokah gorno-metallurgicheskikh predpriyatij Belgorodskoj oblasti // Sovremennye problemy gorno-metallurgicheskogo kompleksa. Jenergosberezhenie. Jekologija. Novye tehnologii: materialy desjatoj Vserossijskoj nauchno-praktičeskoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem, Staryj Oskol, 26–27 nojabrja 2013. pp. 310–313.
4. Vezencev A.I., Nguen Hoaj Tjau, Buhanov V.D., Sokolovskij P.V., Gevara Agirre Huan Hose. Kompozicionnyj sorbent na osnove mineralnogo i rastitelnogo syrja // Aktualnye problemy teorii adsorbicii, poristosti i adsorbicionnoj selektivnosti: materialy Vserossijskoj konferencii s uchastiem inostrannyh uchenyh, 14–18 aprelja 2014 goda, Moskva-Kljazma, . pp. 82.
5. Vezencev A.I., Trubicin M.A., Romanshchak A.A. i dr. Razrabotka jeffektivnyh sorbentov na osnove mineralnogo syrja Belgorodskoj oblasti // Sorbenty kak faktor kachestva zhizni i zdorovja: materialy Vserossijskaja nauchnaja konferencija s mezhdunarodnym uchastiem, 11–14 okt. 2004 g. Belgorod: Izd-vo BelGU, 2004. pp. 29–33.
6. Vezencev A.I., Shaposhnikov A.A., Buhanov V.D., Gevara H.H., Ochrinchuk D.P., Krut U.A. Opredelenie chuvstvitelnosti mikroorganizmov k kompleksnym preparatam na osnove montmorillonit sodержashhih glin // Nauchnyj rezultat. 2014. no. 2. pp. 52–58.
7. Rulev N.N., Doncova T.A. Ispolzovanie tonkodispersnyh sorbentov v kombinacii s flokuljarnoj mikroflotaciej dlja izvlechenija Si i Ni iz vodnyh rastvorov // Himija i tehnologija vody. 2003. T. 25. no. 6. pp. 533–540.
8. Ushanova V.M., Voronin V.M., Repjah S.M. Issledovanie vlijanija komponentov lekarstvennogo rastitelnogo syrja na sostav poluchaemyh jekstraktov // Himija rastitelnogo syrja. 2001. no. 3. pp. 105–110.
9. Filonenko Ju.Ja., Glazunova I.V., Bondarenko A.V. Adsorbicija: teoreticheskie osnovy, adsorbenty, adsorbicionnye tehnologii. Lipeck: LJeGI, 2004. 104 p.
10. Hirsh P., Hovi A., Nikolson R., Pjeshli D., Ujelan M. Jelektronnaja mikroskopija tonkih kristallov. M.: Mir, 1968. 575 p.
11. Viseras C., Price Lopeze Galindo A. Pharmaceutical applications of some spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies // Applied Clay Science. 1999. no. 14. pp. 69–82.

Рецензенты:

Свергузова С.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой промышленной экологии, Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова, г. Белгород;
Беседин П.В., д.т.н., профессор, Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова, г. Белгород.