

## АДСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЕТРАЦИКЛИНА ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

© 2025 г. О. В. Алексеева<sup>a</sup>, Д. Н. Яшкова<sup>a</sup>, А. В. Носков<sup>a, \*</sup>,  
А. В. Агафонов<sup>a</sup>, Н. Н. Смирнов<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

<sup>b</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

\*e-mail: avn@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 10.07.2024 г.

После доработки 29.11.2024

Принята к публикации 30.11.2024

Порошки, содержащие березовый активированный уголь (БАУ) и оксид железа ( $Fe_xO_y$ ) с различным соотношением компонентов (80/20 и 20/80 мас. %), синтезированы методом химического соосаждения солей железа в присутствии  $NH_4OH$ . Оценка морфологии, текстуры и структуры полученных композитов выполнена с помощью методов лазерной дифракции, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, дифракции рентгеновских лучей. Выявлено, что синтезированные порошки представляют собой мезопористые материалы. Исследованы сорбционные свойства угля, оксида железа и железосодержащих композитов по отношению к лекарственному соединению тетрациклину. Установлено, что эффективность сорбции антибиотика увеличивается в ряду  $Fe_xO_y < BAU < BAU/Fe_xO_y-20/80 < BAU/Fe_xO_y-80/20$ . Кинетика адсорбции тетрациклина на исследуемых порошках описана уравнениями реакций псевдопервого и псевдовторого порядка.

**Ключевые слова:** активированный уголь, оксид железа, адсорбция, тетрациклин

**DOI:** 10.31857/S0044457X25020075, **EDN:** ICOAZS

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия железосодержащие наноматериалы вызывают большой интерес в связи потенциальными возможностями их применения для решения широкого круга актуальных междисциплинарных задач в области биотехнологии, медицины и экологии [1–3]. Среди широко изучаемых в настоящее время наночастиц можно выделить оксиды железа, такие как магнетит  $Fe_3O_4$ , маггемит  $\gamma-Fe_2O_3$  и гематит  $\alpha-Fe_2O_3$ , которые обладают низкой стоимостью, экологической безопасностью и способностью к биодеградации [4–6]. Благодаря своим химическим и физическим свойствам, а также наличию высокоразвитой активной поверхности, оксиды железа используются в качестве магнитных записывающих устройств, адсорбентов для удаления различных экотоксикантов, в качестве химических и биосенсоров, векторов для направленной доставки, а также в иммунодиагностике [6, 7].

Для получения железосодержащих наночастиц применяют физические и химические методы синтеза. К химическим методам можно отнести гидротермальный, термическое разложение

металлосодержащих соединений, химическое соосаждение солей металлов, золь-гель синтез и др. [8–10]. Наиболее распространенным методом синтеза наночастиц оксидов железа является химическое соосаждение, это может быть связано с его простотой, высокой производительностью и возможностью проводить процесс при низких температурах [2, 11]. Однако при синтезе частицы магнетита легко окисляются, что может приводить к появлению маггемита, а также агломерируются вследствие большой удельной поверхности [12, 13].

Направленное модифицирование железосодержащих наночастиц различными соединениями позволяет повысить их агрегативную устойчивость и придать им определенные функциональные свойства, в том числе сорбционные по отношению к ионам металлов и органическим токсикантам. В качестве стабилизаторов железосодержащих частиц могут быть использованы глинистые минералы, мезопористый кремнезем, углеродные материалы и т.д. Углеродные материалы, такие как активированный уголь, биоуголь, углеродные нанотрубки, графен,

широко применяются в сорбционных технологиях для удаления загрязняющих веществ из газовых и жидкких сред [14, 15]. Согласно литературным данным, наиболее эффективными адсорбентами являются недорогие, произведенные из возобновляемого сырья активированные угли [16, 17].

Березовый активированный уголь (БАУ), полученный из экологически чистого сырья, обладает высокой удельной поверхностью (большой внутренней поверхностью и относительно небольшой внешней поверхностью). Поглощающая способность БАУ частично зависит от соответствия размера пор размеру адсорбированных молекул. Поэтому при адсорбции существенную роль играют диффузионные явления внутри пор [18]. Активированный уголь может применяться для очистки сточных вод, содержащих различные виды загрязняющих веществ, в том числе антибиотиков [19]. Однако одним из недостатков использования такого адсорбента является сложность удаления материала после его использования в процессе очистки жидких сред.

В литературе представлены публикации, посвященные получению магнитных железосодержащих композитов на основе активированных углей, которые являются эффективными адсорбентами органических соединений, в частности фармацевтических препаратов [20, 21]. Применение магнетизированных композиционных материалов позволяет не только расширить диапазон извлекаемых фармацевтических экотоксикантов из растворов, но и легко восстанавливать адсорбенты с помощью магнитной сепарации.

Тетрациклины относятся к классу антибиотиков, которые применяются не только в медицине, но и в ветеринарии для профилактики и лечения многих заболеваний, а также в качестве стимуляторов роста животных. Тетрациклины обладают широким спектром действия, активны в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий [22]. Однако присутствие тетрациклинов в продуктах питания, водах и почвах (даже в очень низких концентрациях) представляет значительный риск для экосистем и здоровья человека, вызывая аллергические реакции и рост микроорганизмов, устойчивых к антибиотикам [23]. Поэтому необходимы исследования по поиску новых сорбционных материалов, позволяющих концентрировать тетрациклины из различных объектов. В этом плане представляют интерес сорбенты с микро- и мезопористой структурой, различным зарядовым типом.

Целью настоящей работы является получение композита активированный уголь/оксид железа, изучение его гранулометрического состава, морфологии и кристаллической структуры. Впервые исследовано влияние соотношения компонентов композита на сорбционные свойства по отношению к лекарственному соединению тетрациклину.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили гранулированный активированный уголь марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74), оксид железа и композиционные материалы, содержащие уголь и оксид железа в двух разных соотношениях. Адсорбционные свойства перечисленных порошков изучали по отношению к антибиотику широкого спектра действия – тетрациклину  $C_{22}H_{24}N_2O_8$  (4-диметиламино-1,4 $\alpha$ ,5,5 $\alpha$ ,6,11,12 $\alpha$ -октагидро-3,6,10,12,12 $\alpha$ -пентаокси-6-метил-1,11-дикетонафтацен-2-карбоксамид).

Для уменьшения размеров частиц и увеличения площади поверхности перед приготовлением магнитных композитов уголь дополнительно механоактивировали в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 (Чехия) с частотой колебаний 930 мин<sup>-1</sup> и энергонапряженностью 5.4 кВт/кг. Время активации – 15 мин. Порошки уголь/оксид железа с различным соотношением компонентов (80/20 и 20/80 мас. %) были получены методом химического соосаждения солей железа на поверхности угля. Для этого навески механоактивированного угля (6.016 г и 0.376 г) диспергировали в 100 мл водного раствора гексагидрата хлорида железа  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (1.004 г) и тетрагидрата хлорида железа  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (0.5 г) в течение 1.5 ч в условиях интенсивного перемешивания и воздействия ультразвука. Для осаждения железосодержащих частиц по каплям добавляли водный раствор аммиака. Затем частицы магнетизированного угля отделяли с помощью внешнего поля, трижды промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и высушивали в вакууме при 70°C до сухого остатка. Полученные композиты уголь/оксид железа представляли собой порошки черного цвета. Синтез оксида железа проводили аналогичным способом, но без использования угля. Образцы синтезированных композитов с массовыми соотношениями компонентов 20/80 и 80/20 обозначены в тексте как БАУ/ $Fe_xO_y$ -20/80 и БАУ/ $Fe_xO_y$ -80/20 соответственно.

Размер частиц активированного угля, оксида железа и композитов определяли методом

лазерной дифракции на анализаторе размера частиц Analysette 22 Compact (Германия). С помощью растрового электронного микроскопа Quattro S (Thermo Fisher Scientific, Чехия) с приставкой для энергодисперсионного анализа были получены изображения поверхности БАУ и магнитных композитов.

Удельную поверхность и пористость БАУ и модифицированных оксидом железа образцов угля определяли методом низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome, США). Площадь поверхности, общий объем пор и распределение пор по размерам определяли с применением моделей BET (Brunauer–Emmett–Teller) и BJH (Barrett–Joyner–Halenda) [24, 25].

Структуру порошков активированного угля, оксида железа и композитов исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов  $2\theta = 15^\circ$ – $70^\circ$  на дифрактометре Powdix 600 (Беларусь,  $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.154$  нм), использование которого предусматривает монохроматизацию первичного пучка и обработку данных с линейного многоточечного детектора (640 точек). В результате этого осуществляется фильтрация вторичного излучения, флюоресценция образца не наблюдается. Межслоевое расстояние рассчитывали по формуле Брэгга [26].

ИК-спектры порошков БАУ, оксида железа и композитов уголь/оксид железа в виде таблеток с КВг регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP (Thermo Nicolet, США).

Адсорбционные свойства синтезированных материалов исследовали по отношению к тетрациклину  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$  в статических условиях при комнатной температуре и pH 7 раствора. Для этих целей навески сорбента ( $m = 0.05$  г) помещали в колбы с водным раствором антибиотика ( $V = 5$  мл) с заданными начальными концентрациями  $0.403 \times 10^{-4}$  и  $1.025 \times 10^{-4}$  моль/л. Фазы выдерживали в контакте определенные промежутки времени ( $t$ , мин). Затем их разделяли фильтрованием и магнитом и в водной фазе определяли остаточную концентрацию тетрациклина методом спектрофотометрии с использованием UV-Vis спектрофотометра U-2001 (Hitachi, Япония). Величина коэффициента экстинкции была определена по угловому коэффициенту экспериментальной зависимости величины поглощения от концентрации антибиотика и составила  $4.38 \times 10^{-4}$  л/(моль см).

Количество адсорбированного тетрациклина ( $A$ ) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C_t$  – начальная и остаточная концентрация антибиотика в растворе, моль/л.

Степень извлечения ( $\alpha$ ) определяли после достижения адсорбционного равновесия из соотношения:

$$\alpha = \left(1 - \frac{C_{eq}}{C_0}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

где  $C_{eq}$  – равновесная концентрация тетрациклина, моль/л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено распределение частиц по размерам для активированного угля, оксида железа и композитов на их основе. Обнаружено, что уголь после измельчения в вибромельнице в течение 15 мин содержит частицы размером от 0.3 до 25 мкм с максимумом распределения при 5 мкм, у оксида железа размер частиц колеблется от 0.3 до 90 мкм с максимумом при 25 мкм. Композит БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -20/80 имеет размеры частиц от 0.3 до 60 мкм с максимумом при 20 мкм. Для композита БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20 характерно наличие более мелких частиц с размером от 0.3 до 40 мкм и максимумом при 10 мкм. С учетом упомянутых во Введении работ [12, 13] необходимо уточнить, что полученные данные описывают распределение агломератов железосодержащих частиц.

На рис. 2 приведены электронные изображения поверхности БАУ, оксида железа и

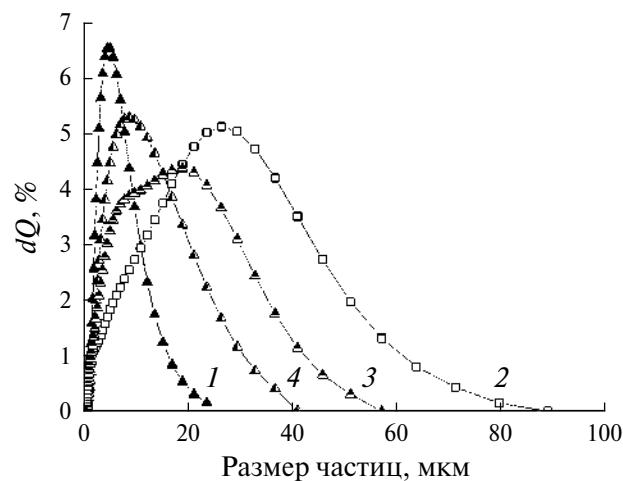


Рис. 1. Распределение частиц по размерам для образцов исследуемых материалов: 1 – БАУ; 2 –  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ; 3 – БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -20/80; 4 – БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20.

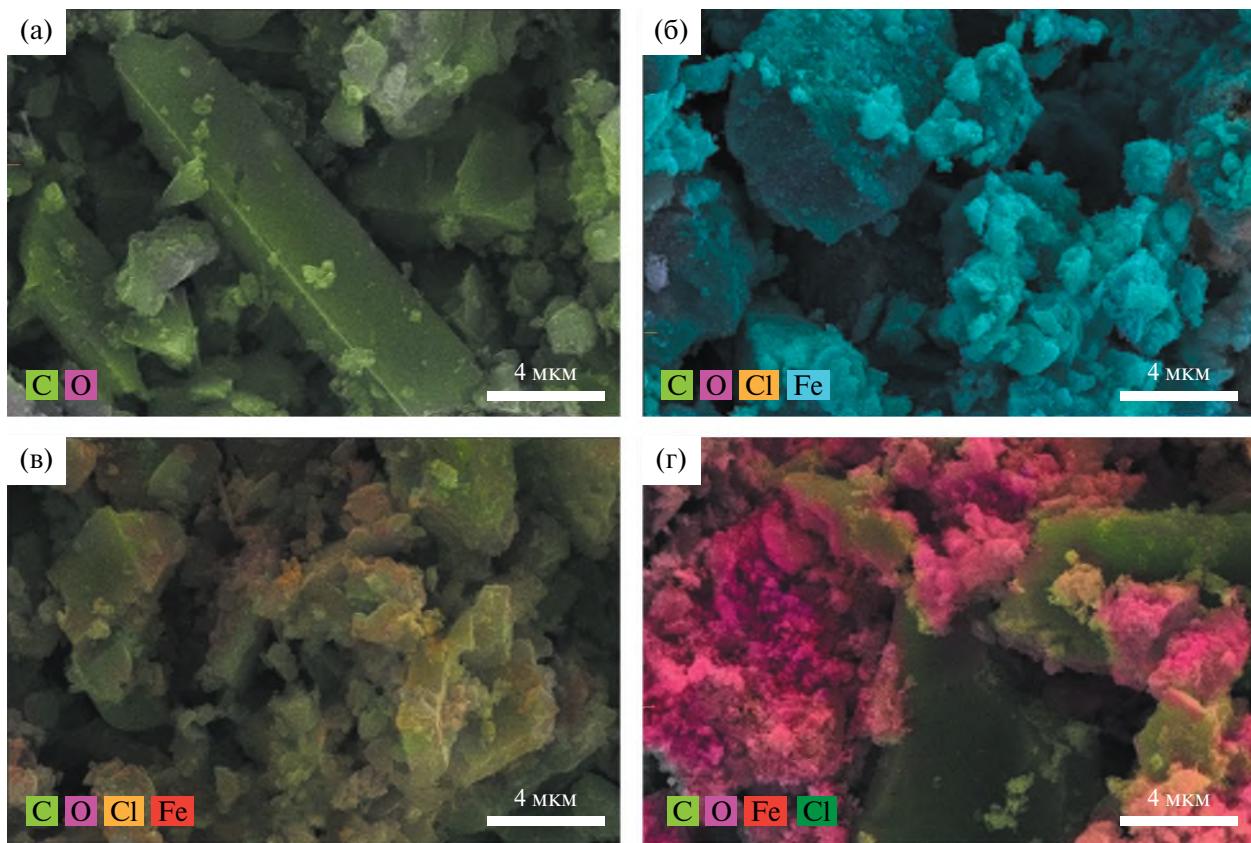


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов: а – БАУ; б –  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ; в – БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20; г – БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -20/80.

магнетизированного угля, полученные методом РЭМ. На рассмотренном участке поверхности образец угля содержит атомы С и О; наблюдаются кристаллоподобные частицы различных размеров неправильной формы (рис. 2а). Представленные данные согласуются с результатами гранулометрии (рис. 1, кривая 1). Из рис. 2б видно, что полученные частицы оксида железа имеют склонность к агломерации. Композиты уголь/оксид железа представляют собой агрегаты частиц различной морфологии с включениями  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  (рис. 2в, 2г). Проведенный анализ продемонстрировал изменение количества железа при изменении соотношения компонентов композита. Так, если для порошка БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20 концентрация атомов Fe составляла 5.2%, то для БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -20/80 – 20.5% от общего состава материала. Эти различия наглядно иллюстрируют и РЭМ-карты. По-видимому, частицы  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  осаждаются на поверхности активированного угля (рис. 2в, 2г). Кроме того, на картированных РЭМ-снимках можно видеть локализацию атомов других химических элементов, входящих в состав угля, оксида железа и композитов уголь/оксид железа. Отметим, что наличие Cl в случае порошков, содержащих оксид железа

(рис. 2б–2г), обусловлено особенностями синтеза этих материалов.

Как известно из литературы [27, 28], активированный уголь и оксид железа сильно различаются по количественным характеристикам пористой структуры: для угля удельная поверхность пор многократно превосходит таковую для  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ . Поэтому определенный интерес представляют данные о значениях текстурных параметров бинарных композитов уголь/оксид железа в зависимости от соотношения компонентов.

Для этих целей на образцах БАУ, оксида железа и композитов уголь/оксид железа были проведены исследования низкотемпературной (77 К) адсорбции–десорбции азота (рис. 3). Из рисунка видно, для всех синтезированных материалов на изотермах наблюдаются петли гистерезиса в области больших относительных давлений ( $P/P_0 > 0.5$ ), что свидетельствует о капиллярной конденсации азота в мезопорах. При малых давлениях ( $P/P_0 < 0.5$ ) изотермы обратимы либо почти обратимы (для оксида железа). Такой вид изотерм соответствует IV типу по классификации IUPAC и характерен для образцов, имеющих мезопористую структуру.

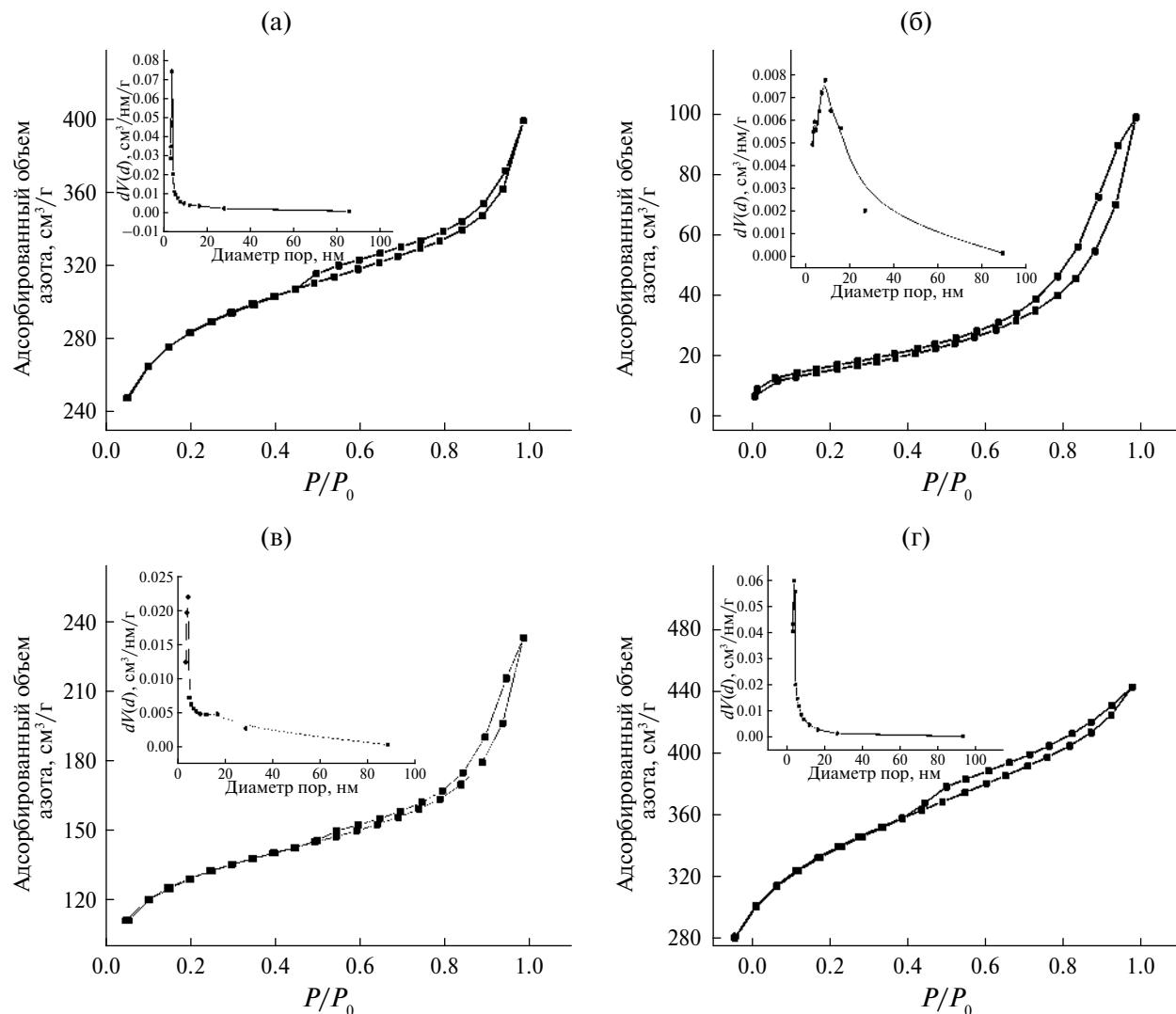


Рис. 3. Изотермы сорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам (на вставках) для образцов БАУ (а),  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  (б), композитов БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20 (в) и БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -20/80 (г).

Таблица 1. Количественные характеристики пористости синтезированных материалов

Образец	$S_{\text{BET}}$ , м <sup>2</sup> /г	$D_{\text{prob}}$ , нм	$D_{\text{av}}$ , нм	$V_T$ , см <sup>3</sup> /г
БАУ	869	4	3	0.21
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	55	9	11	0.15
БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -20/80	401	4	4	0.18
БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20	1009	4	3	0.22

Распределение пор по размерам для БАУ,  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -20/80 и БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20, рассчитанное по экспериментальным данным с использованием модели ВЖН, показано на вставках к рис. 3а-3г. Эти данные подтверждают, что синтезированные порошки представляют собой мезопористые материалы.

Образцы БАУ и композитов имеют узкое распределение с максимумом около 4 нм. Для оксида железа наблюдается более широкий диапазон размеров пор с максимумом около 9 нм.

В табл. 1 приведена площадь удельной поверхности  $S_{\text{BET}}$ , полный объем пор  $V_T$ , средний диаметр пор  $D_{\text{av}}$ , а также наиболее вероятный

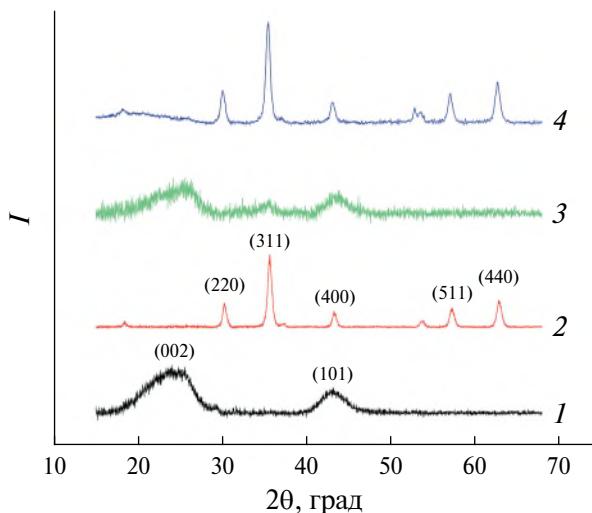


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: 1 – БАУ; 2 –  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ; 3 – БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20; 4 – БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -20/80.

диаметр пор  $D_{\text{prob}}$ , соответствующий максимуму распределения по размерам. Из данных табл. 1 видно, при переходе от БАУ к композиту, содержащему 20% БАУ, удельная поверхность уменьшается более чем в 2 раза (от 869 до 401  $\text{m}^2/\text{г}$ ). Однако для композита с 80% углем наблюдается увеличение удельной поверхности пор (до 1009  $\text{m}^2/\text{г}$ ), при этом суммарный объем порового пространства практически совпадает с таковым для образца БАУ.

На рис. 4 представлены дифрактограммы БАУ, оксида железа и синтезированных композитов уголь/оксид железа. На рентгенограмме БАУ (кривая 1) присутствуют два широких гало, что свидетельствует об аморфной структуре этого материала. Пик, наблюдаемый при  $2\theta = 24.5^\circ$ , соответствует плоскости (002) в кристаллах графита, рефлекс при  $2\theta = 43^\circ$  характерен для плоскостей (101), составляющих структуру угля [27]. Отметим, что в работе [29] получен аналогичный спектр.

Дифрактограмма оксида железа (рис. 4, кривая 2) содержит пики при  $2\theta = 30.27^\circ$ ,  $35.5^\circ$ ,  $43.4^\circ$ ,  $57.3^\circ$  и  $62.9^\circ$ , отвечающие плоскостям (220), (311), (400), (511) и (440) соответственно (JCPDS 19-0629). При этом наиболее интенсивный рефлекс наблюдается при  $2\theta = 35.5^\circ$ , что соответствует положению основной линии фазы оксида железа [28].

Рентгенограмма композита БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20 (рис. 4, кривая 3) содержит широкие рефлексы при  $2\theta = 25.1^\circ$  и  $43.42^\circ$ , отвечающие аморфной структуре угля, и небольшой пик в области

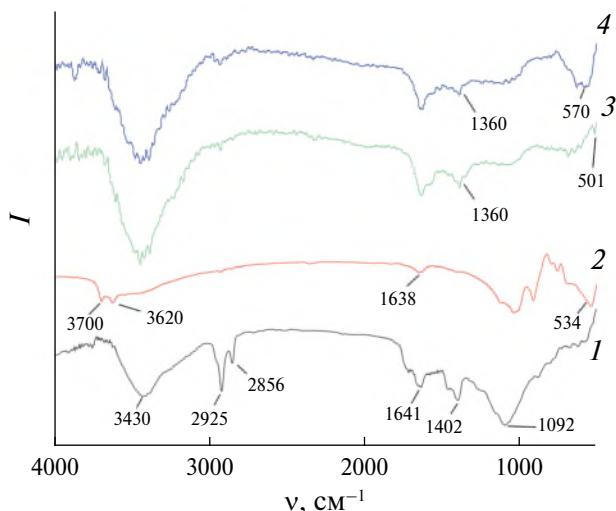


Рис. 5. ИК-спектры образцов: 1 – БАУ; 2 –  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ; 3 – БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20; 4 – БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -20/80.

$2\theta = 35.6^\circ$ , характерный для оксида железа. На дифрактограмме композита БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -20/80 (рис. 4, кривая 4) присутствуют характеристические пики оксида железа, соответствующие упомянутым плоскостям с индексами Миллера (220), (311), (440), (511) и (440). Отметим, что межплоскостное расстояние, рассчитанное по рефлексу (311), составляет 0.251 нм для  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  и 0.253 нм для композитов. Кроме того, сохраняется аморфное гало в интервале углов  $15^\circ$ – $30^\circ$  ( $2\theta$ ).

На рис. 5 приведены ИК-спектры порошков активированного угля, оксида железа и композитов уголь/оксид железа с массовыми соотношениями компонентов 80 : 20 и 20 : 80. В спектре БАУ (спектр 1) наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при  $3430 \text{ cm}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям гидроксильных групп. Две узкие полосы при  $2925$  и  $2856 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям групп  $-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$  соответственно. Полоса при  $1641 \text{ cm}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Полоса поглощения при  $1402 \text{ cm}^{-1}$  может быть связана с симметричными колебаниями групп  $\text{COO}^-$ , полоса при  $1092 \text{ cm}^{-1}$  – с колебаниями связи  $\text{C}-\text{O}$  [20].

В ИК-спектре оксида железа (рис. 5, спектр 2) присутствует характеристическая полоса поглощения при  $534 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями связей  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$  [30–32]. Полосы поглощения с пиками при  $3700$ ,  $3620$  и  $1638 \text{ cm}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям функциональных групп  $\text{OH}$  и деформационному колебанию молекул воды [33].

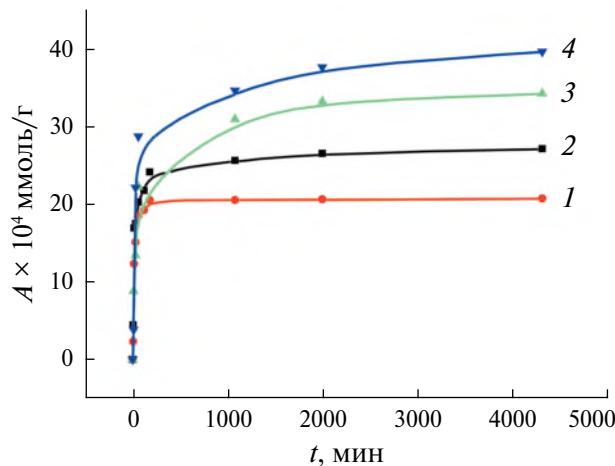


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции тетрациклина ( $C_0 = 0.403 \times 10^{-6}$  моль/л) на образцах: 1 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2 – БАУ; 3 – БАУ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -20/80; 4 – БАУ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -80/20.

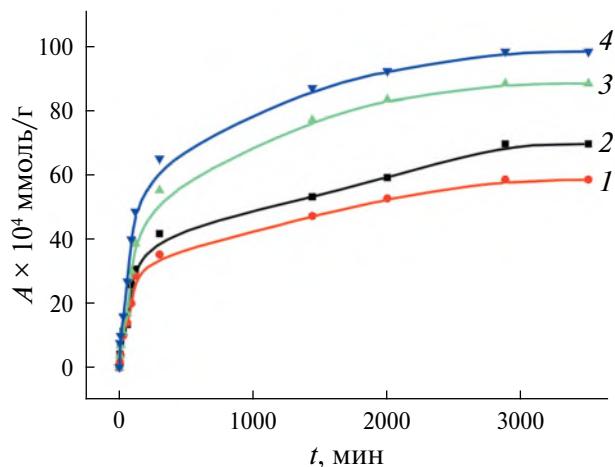


Рис. 7. Кинетические кривые сорбции тетрациклина ( $C_0 = 1.025 \times 10^{-6}$  моль/л) на образцах: 1 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2 – БАУ; 3 – БАУ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -20/80; 4 – БАУ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -80/20.

В ИК-спектрах полученных композитов уголь/оксид железа (рис. 5, спектры 3 и 4) наблюдаются широкие полосы в области 3300–3500  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям –ОН-групп, а также появляются полосы, связанные с деформационными колебаниями –СОО-групп (1360  $\text{cm}^{-1}$ ) [20]. В спектре композита БАУ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -80/20 присутствует слабая полоса при 501  $\text{cm}^{-1}$ , которая, по-видимому, также обусловлена колебаниями связей Fe–O. Характеристическая полоса поглощения в спектре композита БАУ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -20/80 при 570  $\text{cm}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям Fe–O и свидетельствует о присутствии оксида железа в структуре композита [34].

На рис. 6–8 представлены кинетические кривые извлечения тетрациклина полученными

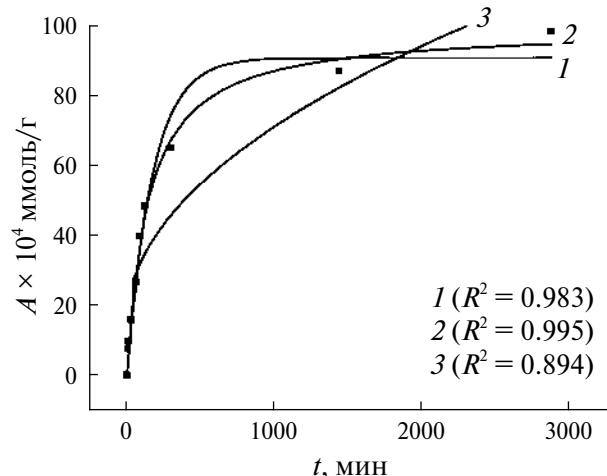


Рис. 8. Кинетика адсорбции тетрациклина на композите БАУ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -80/20 при  $C_0 = 1.025 \times 10^{-6}$  моль/л. Представлены экспериментальные данные (■) и различные фитирующие кривые: 1 – кинетическая модель псевдопервого порядка; 2 – кинетическая модель псевдовторого порядка; 3 – диффузионная модель.

материалами на основе БАУ и оксида железа из растворов с различной начальной концентрацией антибиотика. Эти кривые характеризуют накопление лекарственного препарата в фазе адсорбента во времени. Видно, что независимо от значения  $C_0$  эффективность сорбции увеличивается в ряду  $\text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{БАУ} < \text{БАУ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -20/80 <  $\text{БАУ}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -80/20, т.е. двухкомпонентный композиционный материал является более эффективным адсорбентом, чем индивидуальные БАУ и оксид железа. Наибольшая степень извлечения тетрациклина (>96%) достигается при использовании композита БАУ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -80/20 (табл. 2 и 3).

Следует отметить, что время достижения адсорбционного равновесия практически для всех исследованных условий (природа адсорбента, начальная концентрация лекарства) достаточно велико. Минимальное значение ( $\tau_{\text{eq}} < 300$  мин) наблюдается для сорбции на оксид железа при  $C_0 = 0.403 \times 10^{-4}$  моль/л (табл. 2).

Начальная концентрация тетрациклина в растворе влияет на основные кинетические показатели адсорбционного процесса. Как следует из сопоставления данных, приведенных в табл. 2 и 3, чем больше величина  $C_0$ , тем продолжительнее время достижения адсорбционного равновесия и выше концентрация лекарства в твердой фазе.

Для количественного описания кинетики в гетерогенной системе нужно определить порядок реакции и уравнение, по которому можно рассчитать константу скорости сорбционного

**Таблица 2.** Количественные параметры кинетики сорбции тетрациклина на синтезированных материалах ( $C_0 = 0.403 \times 10^{-4}$  моль/л)

Параметр	БАУ	БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -20/80	БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20	$\text{Fe}_x\text{O}_y$
$t_{\text{eq}}$ , мин	1000	2000	2000	<300
$\alpha$ , %	67.25	84.86	98.26	51.36
	Модель псевдопервого порядка			
$A_{\text{eq}} \times 10^4$ , ммоль/г	24.471	32.703	37.349	20.233
$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	0.052	0.020	0.025	0.049
$R^2$	0.939	0.985	0.975	0.982
	Модель псевдовторого порядка			
$A_{\text{eq}} \times 10^4$ , ммоль/г	26.112	33.467	38.412	21.361
$k_2$ , г/(ммоль мин)	27.413	8.435	9.031	33.472
$R^2$	0.971	0.990	0.961	0.971
	Диффузионная модель			
$k_d \times 10^4$ , ммоль/(г мин <sup>0.5</sup> )	15.846	13.765	16.694	13.408
$g \times 10^4$ , ммоль/г	0.222	0.376	0.415	0.155
$R^2$	0.483	0.790	0.628	0.316

**Таблица 3.** Количественные параметры кинетики сорбции тетрациклина на синтезированных материалах ( $C_0 = 1.025 \times 10^{-4}$  моль/л)

Параметр	БАУ	БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -20/80	БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20	$\text{Fe}_x\text{O}_y$
$t_{\text{eq}}$ , мин	3000	3000	3000	3000
$\alpha$ , %	68.0	86.44	96.18	57.17
	Модель псевдопервого порядка			
$A_{\text{eq}} \times 10^4$ , ммоль/г	62.482	84.194	93.243	53.775
$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	0.005	0.004	0.005	0.005
$R^2$	0.960	0.988	0.983	0.971
	Модель псевдовторого порядка			
$A_{\text{eq}} \times 10^4$ , ммоль/г	68.194	92.311	100.367	58.483
$k_2$ , г/(ммоль мин)	0.840	0.545	0.687	1.014
$R^2$	0.977	0.995	0.995	0.987
	Диффузионная модель			
$k_d \times 10^4$ , ммоль/(г мин <sup>0.5</sup> )	9.514	10.597	17.264	7.947
$g \times 10^4$ , ммоль/г	1.115	1.521	1.591	0.963
$R^2$	0.927	0.913	0.894	0.913

процесса. Для этих целей в настоящей работе экспериментальные данные по адсорбции тетрациклина были обработаны с помощью моделей реакций псевдопервого порядка, псевдовторого порядка и диффузионной модели [35–37], которым отвечают уравнения (3), (4) и (5) соответственно:

$$A = A_{\text{eq}} \left[ 1 - e^{-k_1 t} \right], \quad (3)$$

$$A = \frac{k_2 A_{\text{eq}}^2 t}{1 + k_2 A_{\text{eq}} t}, \quad (4)$$

$$A = k_d \sqrt{t} + g, \quad (5)$$

где  $A_{\text{eq}}$  – равновесная концентрация сорбированных ионов;  $k_1$  и  $k_2$  – кинетические константы для реакций псевдопервого и псевдовторого

**Таблица 4.** Литературные данные о сорбционной способности различных биоуглей по отношению к тетрациклину

Сорбент	$C_0$ , мг/л	$m/V$ , г/л	$A$ , мг/г	Литература
Биоуголь на основе рисовой соломы	50	1.2	14	[39]
Биоуголь на основе магнетизированной рисовой соломы	50	1.2	28–35	[39]
Биоуголь на основе пищевых отходов	20	50	2.98	[40]
Зола рисовой шелухи	20	2	3.41	[41]
БАУ	17.9*	10	0.92*	Наст. работа
БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20	17.9 *	10	1.76*	Наст. работа

\*Начальная концентрация тетрациклина в растворе ( $C_0$ ) и концентрация сорбированного лекарства в твердой фазе ( $A$ ) для удобства сравнения пересчитаны на мг/л и мг/г соответственно.

порядка соответственно;  $k_d$  – константа скорости диффузии;  $g$  – величина, зависящая от толщины пограничного слоя.

Величины  $A_{\text{eq}}$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_d$  и  $g$ , входящие в уравнения (3)–(5), а также значения коэффициента детерминации ( $R^2$ ) были рассчитаны с использованием программного пакета OriginPro 7.0. Пример использования фитирующих моделей для наглядности представлен на рис. 8. Полученные значения перечисленных параметров приведены в табл. 2 и 3.

Видно, что кинетические модели реакций псевдопервого и псевдовторого порядка хорошо описывают экспериментальные данные:  $R^2 > 0.95$  почти во всех случаях, за исключением сорбции на БАУ при  $C_0 = 0.403 \times 10^{-4}$  моль/л, тогда как для диффузионной модели значения коэффициентов детерминации значительно ниже. Отметим, однако, что в случае растворов с более высокой начальной концентрацией тетрациклина ( $C_0 = 1.025 \times 10^{-4}$  моль/л) значения  $R^2$  возрастают. Это может свидетельствовать об увеличении роли диффузионных ограничений для сорбционного процесса, что, по-видимому, проявляется в весьма продолжительном периоде установления адсорбционного равновесия (3000 мин).

Таким образом, проведенные исследования показали, что процесс извлечения тетрациклина из водных растворов изученными сорбентами контролируется скоростью собственно адсорбции. Согласно [38], можно предположить, что в исследованных условиях адсорбция вызвана электростатическим взаимодействием между отрицательно заряженной поверхностью магнитного сорбента и молекулами тетрациклина.

Однако использование кинетических моделей для математической обработки данных не позволило ответить на вопрос, какая из моделей является предпочтительной для математического описания сорбционного процесса.

В целом анализ экспериментальных данных в сочетании с математическим моделированием позволяет заключить, что среди исследованных материалов оптимальным является композит БАУ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -80/20.

В табл. 4 приведены литературные данные по адсорбции тетрациклина на биоуглях различного происхождения. Из таблицы видно, что результаты, полученные в настоящей работе, сопоставимы с представленными в публикациях. Кроме того, сделанный нами вывод о том, что модификация угля частицами оксида железа способствует увеличению адсорбции, согласуется с данными [39].

Исследованный в работе березовый активированный уголь является дешевым и экологически чистым сырьем и производится многотоннажно. Поэтому композиционные материалы на его основе имеют широкие перспективы применения в качестве адсорбентов для извлечения лекарственных препаратов, таких как тетрацицин, из водных сред.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе методом химического соосаждения были получены порошковые композиционные материалы на основе активированного угля и оксида железа. Синтезированные порошки были охарактеризованы рядом физико-химических методов. На основании проведенных исследований сорбционных

свойств изученных образцов установлено, что наибольшая степень извлечения тетрациклина (>96%) достигается при использовании композита БАУ/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-80/20. Это свидетельствует о том, что при модификации БАУ оксидом железа получаются композиты с сорбционной емкостью, превышающей аналогичные значения для компонентов (синергетический эффект). Полученные данные могут быть полезны при разработке эффективных сорбентов для решения экологических проблем, в медицине, фармацевтике, при очистке сточных вод.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований”.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания № 122040500044-4.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ali A., Shah T., Ullah R. et al.* // *Front. Chem.* 2021. V. 9. P. 629054. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054>
2. *Vargas-Ortiz J.R., Gonzalez C., Esquivel K.* // *Processes.* 2022. V. 10. P. 2282. <https://doi.org/10.3390/pr10112282>
3. *Cai N., Larese-Casanova P.* // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. P. 213. <https://doi.org/10.3390/nano10020213>
4. *Толмачева В.В., Апяри В.В., Коцук Е.В. и др.* // *Журн. аналит. химии.* 2016. Т. 71. № 4. С. 339. <https://doi.org/10.7868/S0044450216040071>
5. *Папынов Е.К., Номеровский А.Д., Азон А.С. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 11. С. 1449. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2011015X>
6. *Yew Y.P., Shamel K., Miyake M. et al.* // *Arab. J. Chem.* 2020. V. 13. P. 2287. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.013>
7. *Mashkoor F., Nasar A.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 500. P. 166408. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166408>
8. *Shukla S., Khan R., Daverey A.* // *Environ. Technol. Innov.* 2021. V. 24. P. 101924. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101924>.
9. *Lu J., Jiao X., Chen D. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2009. V. 113. P. 4012. <https://doi.org/10.1021/jp810583e>
10. *Akiba Fexy J.D.H.* // *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2018. V. 9. № 7. P. 324.
11. *Roth H-C., Schwaminger S.P., Schindler M. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 377. P. 81. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.074>
12. *Dudchenko N., Pawar S., Perelshtein I. et al.* // *Materials.* 2022. V. 15. P. 2601. <https://doi.org/10.3390/ma15072601>
13. *Шилова О.А., Николаев А.М., Коваленко А.С. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 3. С. 398. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20030137>
14. *Santoso E., Ediati R., Kusumawati Y. et al.* // *Mater. Today Chem.* 2020. V. 16. P. 100233. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100233>
15. *Liu Q., Cao X., Yue T. et al.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023. V. 30. P. 87185. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28685-5>
16. *Савицкая Т.А., Шахно Е.А., Гринишан Д.Д. и др.* // *Высокомолек. соед. Серия А.* 2019. Т. 61. № 3. С. 209. <https://doi.org/10.1134/S230811201903012X>
17. *Shan D., Deng S., Zhao T. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 305. P. 156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.047>
18. *Koonaphapdeelert S., Moran J., Aggarangsi P., Bunkham A.* // *Energy Sustain. Devel.* 2018. V. 43. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2018.01.010>
19. *Li R., Sun W., Xia L. et al.* // *Molecules.* 2022. V. 27. P. 7980. <https://doi.org/10.3390/molecules27227980>
20. *Бондаренко Л.С., Магомедов И.С., Терехова В.А. и др.* // *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. № 8. С. 1160. <https://doi.org/10.31857/S0044461820080125>
21. *Reguyal F., Sarmah A.K., Gao W.* // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 321. P. 868. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.006>
22. *Daghbirir R., Drogui P.* // *Environ. Chem. Lett.* 2013. V. 11. P. 209. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0404-8>
23. *Avisar D., Primor O., Gozlan I. et al.* // *Water Air Soil Pollut.* 2010. V. 209. P. 439. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0212-8>
24. *Sing K.S.W.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 76–77. P. 3. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00038-4](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00038-4)
25. *Aligizaki K.K.* *Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing Interpretation and Requirements (Modern Concrete Technology).* N. Y.: Taylor & Francis, 2005. 432 p.
26. *Guinier A.* X-ray diffraction: in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. N. Y.: Dover Books on Physics, 2001. 378 p.
27. *Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Смирнова Д.Н.* // *Физика и химия обработки материалов.* 2022. № 6. С. 33. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2022-6-33-43>
28. *Алексеева О.В., Смирнова Д.Н., Носков А.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 8. С. 1021. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600299>
29. *Rodrigues S.C., Silva M.C., Torres J.A. et al.* // *Water Air Soil Pollut.* 2020. V. 231. № 294. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04610-1>

30. *Baabu P.R.S., Kumar H.K., Gumpu M.B. et al.* // Materials. 2023. V. 16. № 1. P. 59.  
<https://doi.org/10.3390/ma16010059>
31. *Maity D., Agrawal D.C.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 308. № 1. P. 46.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.05.001>
32. *Nazari P., Askari N., Setayesh S.R.* // Chem. Eng. Commun. 2018. V. 207. P. 665.  
<https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1613233>
33. Алексеева О.В., Шипко М.Н., Смирнова Д.Н. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022. № 3. С. 23.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096022030025>
34. *Chen K., Wang G.H., Li W.B. et al.* // Chin. Chem. Lett. 2014. V. 25. № 11. P. 1455.  
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2014.06.014>
35. *Ho Y-S.* // Scientometrics. 2004. V. 59. № 1. P. 171.
36. *Cazetta A.L., Vargas A.M.M., Nogami E.M. et al.* // Chem. Eng. J. 2011. V. 174. № 1. P. 117.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.058>
37. *Qiu H., Lv L., Pan B.-c. et al.* // J. Zhejiang Univ. Sci. 2009. V. 10. P. 716.  
<https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
38. *Lian L., Lv J., Wang X., Lou D.* // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1534. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.12.041>
39. *Dai J., Meng X., Zhang Y., Huang Y.* // Bioresource Technol. 2020. V. 311. P. 123455.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123455>
40. *Hoslett J., Ghazal H., Katsou E., Jouhara H.* // Sci. Total Environ. 2021. V. 751. P. 141755.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141755>
41. *Chen Y., Wang F., Duan L. et al.* // J. Mol. Liq. 2016. V. 222. P. 487.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.090>

## ADSORBENT BASED ON ACTIVATED CARBON AND IRON OXIDE FOR REMOVING TETRACYCLINE FROM LIQUID MEDIA

O. V. Alekseeva<sup>a</sup>, D. N. Yashkova<sup>a</sup>, A. V. Noskov<sup>a,\*</sup>, A. V. Agafonov<sup>a</sup>, N. N. Smirnov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

<sup>b</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia

\*e-mail: avn@isc-ras.ru

Powders containing activated carbon (BAC) and iron oxide ( $Fe_xO_y$ ) with different component ratios (80/20 and 20/80 wt. %) were synthesized by chemical co-precipitation of iron salts in the pores and on the surface of the carbon. To assess the morphology, texture and structure of the composites, laser diffraction, scanning electron microscopy, low-temperature adsorption-desorption of nitrogen vapor, and X-ray diffraction were used. It was revealed that the synthesized powders are mesoporous materials with a small contribution of macropores. The sorption properties of coal, iron oxide and iron-containing composites in relation to the drug compound tetracycline were studied. It was found that the sorption efficiency of antibiotic increases in the order  $Fe_3O_4 < BAC < BAC/Fe_xO_y-20/80 < BAC/Fe_xO_y-80/20$ . The kinetics of tetracycline adsorption on the powders under study was described by equations of pseudo-first and pseudo-second order reactions.

**Keywords:** activated carbon, iron oxide, adsorption, tetracycline