

УДК 661.183.2, 544.723.212, 544.723.3, 547.587.62

DOI: 10.15372/KhUR2023503

EDN: RNBJTX

Физико-химические и биоспецифические свойства пористого углеродного сорбента, модифицированного сульфосалициловой кислотой

А. В. СЕДАНОВА, Л. Г. ПЬЯНОВА, М. С. ДЕЛЯГИНА, Н. В. КОРНИЕНКО, Н. Н. ЛЕОНТЬЕВА

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск (Россия)

E-mail: medugli@mail.ru

Аннотация

Синтезирован мезопористый углеродный сорбент, модифицированный сульфосалициловой кислотой методом адсорбции из водных растворов. Подобраны оптимальные параметры модифицирования: соотношение, концентрация, продолжительность стадий пропитки и термообработки, pH. Изучены физико-химические свойства образцов: удельная поверхность, объем пор, качественный и количественный состав поверхностных функциональных групп, количество нанесенного модификатора, адсорбционные и десорбционные свойства. Определены адсорбционные характеристики исследуемых образцов в отношении органических красителей метиленового синего и метанилового желтого. Установлено, что в процессе десорбции в течение 48 ч в водный раствор, моделирующий среду кишечника, и в этанол переходит соответственно ~68 и ~82 % от исходной концентрации наносимой на данный образец сульфосалициловой кислоты. При этом наблюдается снижение pH исходных растворов на 6 единиц. Установлены высокие антибактериальные свойства модифицированного углеродного сорбента по отношению к *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae in vitro*.

Ключевые слова: углеродный сорбент, сульфосалициловая кислота, модифицирование, адсорбция, десорбция, антибактериальные свойства

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение углеродных материалов определяется их адсорбционной способностью по отношению к веществам различной природы и отличительными характеристиками (удельная поверхность, пористость, химический состав поверхности). Для повышения и регулирования адсорбционной способности углеродных материалов применяют различные приемы модифицирования поверхности [1, 2]. Среди существующих способов модифицирования поверхности наибольшее внимание привлекает адсорбция биологически активных веществ.

Сульфосалициловая кислота (ССК) представляет собой гидрофильную ароматическую кисло-

ту, имеющую в своем составе гидроксильные, карбоксильные и сульфоновые группы (рис. 1).

Она доступна, нелетуча, хорошо растворима в воде и этиловом спирте. Благодаря своим комплексобразующим свойствам ССК широко используется в органическом синтезе, аналитической химии (обнаружение, выделение, маскирование ионов металлов), нефтеперерабатывающей промышленности (производство изделий из пластмасс и эластомеров). В биоорганической и медицинской химии ее используют для осаждения белков из растворов. Особый научно-исследовательский интерес представляет ее применение в фармацевтической промышленности и медицине. Обнаружено, что ССК обладает биологической активностью, а ее комплексы с раз-

личными металлами – противомикробными и противовоспалительными свойствами [3–7]. Сульфосалициловая кислота, в отличие от салициловой кислоты, не вызывает раздражения кожных покровов, выраженной аллергической реакции, а в организме в процессе метаболизма легко окисляется и разлагается до CO_2 и H_2O .

Обзор литературы показал, что адсорбция ССК мало изучена на углеродных материалах. Исследованиям процессов десорбции данной кислоты с поверхности адсорбентов также не уделяется должного внимания.

Цель работы – изучение закономерностей адсорбции ССК из водных растворов на углеродном сорбенте, физико-химических и биоспецифических свойств модифицированных образцов.

Задачи исследования: 1) определить оптимальные условия и параметры адсорбции ССК на углеродном сорбенте; 2) получить экспериментальные образцы модифицированного сорбента; 3) изучить физико-химические свойства сорбентов до и после проведения адсорбции/десорбции модификатора; 4) оценить антибактериальные свойства модифицированного сорбента *in vitro*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе в качестве матрицы использовали пористый углеродный сорбент (образец УС), представляющий собой гранулы округлой формы диаметром 0.50 мм, разработанный в Центре новых химических технологий ИК СО РАН (Омск). Сорбент характеризуется высокой химической и микробиологической чистотой.

В качестве модификатора использовали 2-водную сульфосалициловую кислоту (квалификация “ч. д. а.”, “Омскреактив”, Россия).

Вещества, моделирующие токсичные соединения: метиленовый синий, молекулярная масса 320 г/моль, средний диаметр 1.26 нм (квалификация “ч. д. а.”, “Омскреактив”, Россия); метаниловый желтый, молекулярная масса 375 г/моль, средний диаметр 0.67 нм (98 %, Merk Schuchardt OHG, Германия).

Методы исследования

Адсорбцию модификатора и модельных веществ, а также десорбцию нанесенной ССК с поверхности углеродного сорбента исследовали спектрофотометрическим методом (спектрофо-

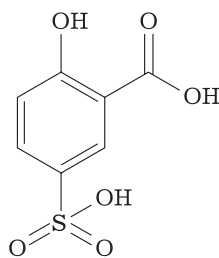


Рис. 1. Структурная формула сульфосалициловой кислоты.

тометр CECIL-1021, Cecil Instruments Ltd., Великобритания). Для встряхивания образцов использовали шейкер Edmund Buehler SM 30 B (Buehler, Германия) с частотой 100–150 колебаний/мин.

Удельную поверхность и объем пор образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Gemini 2380, Micromeritics, США).

Содержание модификатора определяли методом термического анализа (термоанализатор DTG-60, Shimadzu, Япония) в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 10 °С/мин в температурном интервале до 500 °С.

Титриметрическим методом Н. Р. Boehm оценивали количественное содержание функциональных групп на поверхности исследуемых образцов [8, 9]. Сущность данного метода заключается в селективной хемосорбции углеродной поверхностью щелочных и карбонатных растворов ионов натрия при условии, что фенольные группы с солями натрия не взаимодействуют.

С целью качественного определения состава функциональных групп на поверхности исследуемых образцов регистрировали ИК-спектры на спектрометре IR Prestige-21 (Shimadzu, Япония) в диапазоне 800–1800 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} и числом накоплений спектров 50. Спектры представлены после обработки в программном пакете Origin (коррекция базовой линии и сглаживания).

Методом “дрейфа pH” определяли pH точки нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) сорбентов [10, 11]. Для определения уровня кислотности растворов использовали pH-метр Sartorius (Германия).

Методики исследования

Для построения градуировочного графика готовили серию растворов ССК в интервале концентраций 100–500 мг/л. Концентрацию ССК в растворах до и после контакта с сорбентом определяли спектрофотометрическим методом,

используя кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм, измеряя оптическую плотность в максимуме поглощения при длине волны 297 нм.

Адсорбцию сульфосалициловой кислоты на углеродном сорбенте проводили из водного раствора в диапазоне концентраций 100–3000 мг/л при объемном соотношении УС/ССК = 1 : 50, температуре 25 °С, рН 2 и в статических условиях (постоянное перемешивание).

Величину адсорбции (a , мг/г) и степень извлечения (R , %) рассчитывали по следующим формулам [11–13]:

$$a = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}})}{m} \quad (1)$$

где a – величина адсорбции ССК углеродным сорбентом, мг/г; $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{равн}}$ – исходная и равновесная концентрации ССК в растворе соответственно, мг/л; V – объем водного раствора, л; m – масса навески углеродного сорбента, г.

Величина a_{max} (предельная экспериментальная сорбционная емкость) рассчитана при $C_{\text{равн}} = 0$.

$$R = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100 \quad (2)$$

где R – степень извлечения ССК, %.

Для проведения десорбции сульфосалициловой кислоты с поверхности сорбентов использовали 96%-й раствор этанола (в качестве хорошего растворителя исследуемой кислоты), а также растворы, моделирующие среду желудка (0.02 М HCl) и кишечника (0.025 М NaHCO₃) при следующих условиях: объемное соотношение УС/модельный раствор = 1 : 10, статические условия (периодическое перемешивание); температура эксперимента 25 °С; время контакта 24–48 ч.

Исследование адсорбции модельных веществ (метиленовый синий, метаниловый желтый) проводили в статических условиях при объемном соотношении УС/модельное вещество = 1 : 10, концентрации модельных веществ 2.0 г/л, температуре 25 °С. Для построения градуировочных графиков готовили серию исходных водных растворов красителей метиленового синего (0.0007–0.0100 мг/мл) и метанилового желтого (0.0063–0.0500 мг/мл). Концентрацию веществ в растворе определяли спектрофотометрическим методом, используя кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм, измеряя оптическую плотность в максимуме поглощения при длине волны 660 нм (для метиленового синего) и 440 нм (для метанилового желтого).

Методика эксперимента по исследованию адсорбционных свойств образцов по отношению к модельным веществам. К навеске углеродного сорбента объемом 1.0 мл добавляли 10.0 мл водного раствора модельного вещества с концентрацией 2.0 г/л и измеряли количество адсорбата в растворе по истечении определенного времени контакта (от 1 до 24 ч). Концентрацию веществ в растворе оценивали до и после проведения адсорбции, используя градуировочные графики. По полученным результатам рассчитывали величину адсорбции a (формула (1)) и степень извлечения R (формула (2)).

Для определения кислородсодержащих групп на поверхности исследуемых образцов по методу Н. Р. Boehm использовали следующие растворы: 0.01 М раствор гидроксида натрия для установления общих кислых групп, 0.01 М раствор карбоната натрия – для карбоксильных групп, 0.01 М раствор соляной кислоты – в качестве титранта, 1 % этанольный раствор фенолфталеина – в качестве индикатора. Масса пробы составляла 0.5000 г, объем соответствующего реагента – 25 мл, время контакта – 30 мин, объем фильтрата для титрования (аликвоты) – 5 мл. Фенольные группы находили по разности общих и карбоксильных групп. Для определения основных групп к пробе сорбента добавляли соляную кислоту, затем титровали гидроксидом натрия в присутствии фенолфталеина. В каждом случае проводили холостой опыт без углеродного сорбента. Содержание кислородсодержащих групп (X , ммоль/г) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(V_{\text{хол}} - V_{\text{раб}})MV_{\text{исх}}}{V_{\text{ф}}m} \quad (3)$$

где $V_{\text{хол}}$ и $V_{\text{раб}}$ – объемы раствора титранта (соляная кислота или гидроксид натрия), израсходованного в рабочем и холостом опытах соответственно, см³; $V_{\text{ф}}$ – объем фильтрата, взятый на титрование, см³; $V_{\text{исх}}$ – объем исходного раствора реагента (гидроксид натрия, карбонат натрия или соляная кислота), взятый на адсорбцию, см³; M – молярная концентрация раствора титранта (соляной кислоты или гидроксида натрия), ммоль/см³; m – масса углеродного сорбента, г.

Методика определения рН точки нулевого заряда. В шести конических колбах вместимостью 100 мл к навеске углеродного сорбента массой 0.15 г добавляли в каждую колбу 50 мл 0.9 % NaCl, предварительно доведенного до рН 2, 4, 6, 8, 10 и 12 (рН_{нач}). Затем навеску встряхивали с раствором в течение 48 ч и из-

меряли pH растворов после контакта с сорбентом ($pH_{кон}$). Строили зависимость " $pH_{кон} - pH_{нач}$ " от $pH_{нач}$. По пересечению кривой с осью абсцисс определяли значение pH точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$) [10, 11].

Оценку биологической активности (антибактериальных свойств) углеродных сорбентов *in vitro* проводили совместно с лабораторией клинической микробиологии Бюджетного учреждения здравоохранения Омской области "Городской клинический перинатальный центр" (БУЗОО "ГКПЦ") под руководством д. м. н., профессора Наумкиной Е. В. (ОмГМУ). Применяли метод прямого посева на питательные среды. Антибактериальные свойства образцов исследовали по отношению к микроорганизмам *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*. Жизнеспособность (выживаемость) микроорганизмов определяли путем посева из пробирки со смесью "образец – микроорганизм" при соотношении 1 : 1 через определенные промежутки времени термостатирования (0–48 ч) на чашки Петри с простым питательным агаром [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование адсорбции сульфосалициловой кислоты из водного раствора на углеродном сорбенте

Ранее авторами на примере салициловой кислоты было показано, что наибольшее значение величины ее адсорбции на углеродном сорбенте наблюдается при объемном соотношении УС/салициловая кислота = 1 : 50 (варьировали значения 1 : 10, 1 : 25, 1 : 50) [15]. С повышением концентрации адсорбтива в объеме раствора усиливается конкуренция между его молекулами и центрами адсорбции на поверхности сорбента, соответственно, закономерно снижается величина адсорбции [16]. Поэтому объемное соотно-

шение УС/ССК = 1 : 50 выбрано оптимальным для проведения адсорбции ССК на углеродном сорбенте.

Также предварительно изучено влияние pH на величину адсорбции ССК на углеродном сорбенте в водном растворе. Условия проведения: диапазон pH 2–12, время контакта 24 ч, объемное соотношение УС/ССК = 1 : 50, диапазон концентраций ССК 500–3000 мг/л.

Полученные данные по величине адсорбции ССК на углеродном сорбенте в водном растворе в зависимости от pH раствора представлены в табл. 1.

Установлено, что максимальная адсорбция ССК на углеродном сорбенте наблюдается в кислой среде при pH 2.6. При этом значении pH величина адсорбции ССК в диапазоне исходных концентраций от 500 до 3000 мг/л имеет максимальные значения, с повышением pH среды величина адсорбции заметно ниже. Скорее всего, это может быть обусловлено тем, что в кислой среде поверхность сорбента заряжена положительно ($pH_{ТНЗ}$ 7), молекулы ССК диссоциированы и притягиваются к поверхности сорбента за счет электростатического взаимодействия. Таким образом, наблюдается зависимость: чем выше pH раствора ССК, тем в меньшей степени протекает ее адсорбция.

Перед регистрацией изотермы адсорбции определено время достижения равновесия в системе УС/ССК при соотношении 1 : 50 для исходной концентрации ССК 3000 мг/л. Полученные данные представлены в табл. 2.

Как видно, состояние равновесия в системе УС/ССК при соотношении 1 : 50 достигается за 24 ч. При этом максимальная величина адсорбции ССК составила 89 мг/г (степень извлечения 42 %).

При установленных оптимальных параметрах (время равновесия 24 ч, pH 2, соотношение УС/ССК = 1 : 50) в диапазоне исходных кон-

ТАБЛИЦА 1

Величина адсорбции сульфосалициловой кислоты (ССК) в зависимости от pH водного раствора на углеродном сорбенте (время контакта 24 ч)

$C_{исх}$, мг/л	pH					
	2.6		7.0		11.4	
	$C_{равн}$, мг/л	a , мг/г	$C_{равн}$, мг/л	a , мг/г	$C_{равн}$, мг/л	a , мг/г
486	6.6	36.9	288.0	14.2	299.2	14.1
1493	470.8	73.8	1036.7	34.0	1015.4	32.8
3000	1573.3	89.1	1965.8	74.6	1929.2	76.8

Примечание. $C_{исх}$, $C_{равн}$ – исходная и равновесная концентрации раствора ССК; a – величина адсорбции ССК.

ТАБЛИЦА 2

Величина адсорбции и степень извлечения сульфосалициловой кислоты (ССК) с концентрацией 3000 мг/л из водного раствора углеродным сорбентом (УС) в зависимости от времени контакта (исходное соотношение в системе УС/ССК = 1 : 50)

Время контакта, ч	Остаточная концентрация ССК, мг/л	Величина адсорбции ССК, мг/г	Степень извлечения ССК, %
1	1955.8	73.4	34.8
2	1830.0	82.2	40.0
3	1819.2	83.0	39.4
4	1795.8	84.6	40.3
5	1799.2	84.4	40.0
24	1736.7	88.8	42.1
48	1761.7	87.0	41.3

Примечание. Предельная экспериментальная сорбционная емкость ($a_{\max}$, мг/г) составила 210.8 мг/г и рассчитана при равновесной концентрации $C_{\text{равн}} = 0$.

центраций ССК 100–3000 мг/л получена изотерма адсорбции ССК исследуемым углеродным сорбентом (рис. 2).

Адсорбционные характеристики углеродного сорбента в отношении ССК в диапазоне равновесных концентраций 1–1737 мг/л определены с помощью уравнения мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и уравнения Фрейндлиха (см. рис. 2).

Вид изотермы адсорбции ССК на углеродном сорбенте, построенной по экспериментальным данным, согласно классификации изотерм адсорбции из растворов на твердой поверхности С. Н. Giles соответствует классу L2 (класс изотерм Ленгмюра). На начальном участке изотермы этого класса выгнуты относительно оси концентраций и характеризуются насыщением адсорбционного слоя при определенной концентрации, выше которой адсорбция достигает предела.

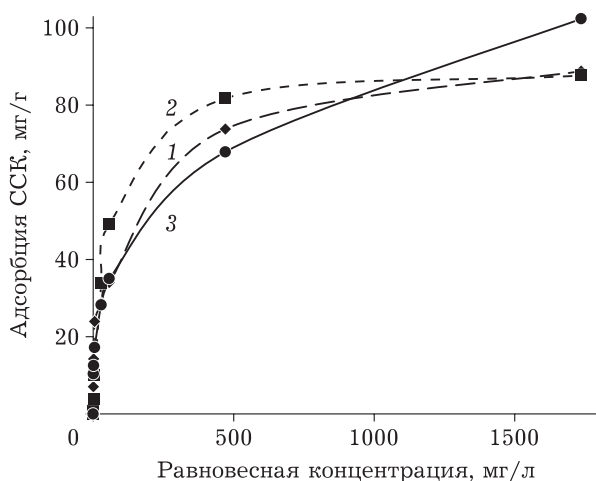


Рис. 2. Изотерма адсорбции сульфосалициловой кислоты на углеродном сорбенте: экспериментальные данные (1), по уравнению Ленгмюра (2), по уравнению Фрейндлиха (3).

Максимальное количество ССК (89 мг/г) адсорбируется из водного раствора с исходной концентрацией 3000 мг/л.

По результатам проведенных адсорбционных исследований видно, что в диапазоне равновесных концентраций ССК 1–1737 мг/л (исходных концентраций 100–3000 мг/л) экспериментальная изотерма адсорбции лучше описывается уравнением Ленгмюра (коэффициент корреляции 0.996), чем уравнением Фрейндлиха (коэффициент корреляции 0.935). Вычислены параметры уравнения Ленгмюра: предельная рассчитанная величина адсорбции составила 90 мг/г, константа уравнения Ленгмюра (K_L) равна 0.021 л/мг.

Синтез углеродных сорбентов, модифицированных сульфосалициловой кислотой

Результаты адсорбционных исследований положены в основу разработки способа модифицирования углеродного сорбента ССК. Он включает две стадии: 1) пропитка гранул водным раствором ССК с исходной концентрацией 100–3000 мг/л в течение 24 ч при комнатной температуре и соотношении УС/ССК = 1 : 50 при pH 2 в статических условиях; 2) сушка сорбента на воздухе в течение 24 ч, затем в сушильном шкафу при 110 °С в течение 1–2 ч.

Двухэтапность процесса сушки модифицированного ССК сорбента необходима, так как по результатам термического анализа было показано, что образцы, высушенные только при комнатной температуре, содержат большое количество адсорбированной (гигроскопической) влаги (рис. 3, а). Для ее удаления образец подвергали дополнительной термообработке в воз-

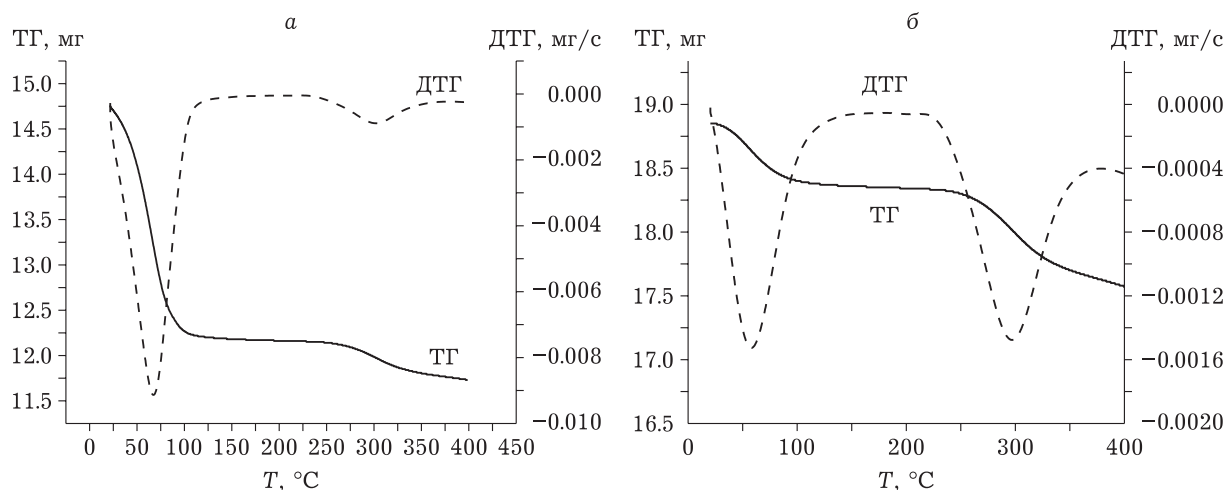


Рис. 3. Термограмма модифицированного образца УС-ССК-2 без термообработки (а) и после дополнительной сушки при 110 °С (б).

душной среде при 110 °С в течение 1–2 ч. В результате количество адсорбированной влаги снижается от 17.4 до 2.7 мас. % (см. рис. 3, б).

Наибольший интерес для исследования физико-химических и биоспецифических свойств представляют образцы углеродного сорбента, модифицированные ССК с высокой исходной концентрацией 1500 и 3000 мг/л, – УС-ССК-1 и УС-ССК-2 соответственно.

Исследование физико-химических свойств углеродных сорбентов с сульфосалициловой кислотой до и после проведения адсорбции, десорбции модификатора

В табл. 3 представлены результаты определения текстурных характеристик углеродных сорбентов.

Видно, что все исследуемые образцы имеют мезопористую структуру, средний диаметр пор составил 4–5 нм. При этом в результате модифицирования углеродного сорбента ССК закономерно снижается удельная поверхность и суммарный объем пор при увеличении исходной концентрации ССК от 1500 до 3000 мг/л. Для образца УС-ССК-1 удельная поверхность

снижается в 1.4 раза, суммарный объем пор – в 1.2 раза, для образца УС-ССК-2 изменения более значительны – характеристики снижаются в 1.8 и 1.4 раза соответственно. Это согласуется с данными по величине адсорбции образцов по отношению к ССК (74–89 мг/г).

В табл. 4 обобщены результаты физико-химических методов исследования модифицированных образцов. Суммарное количество нанесенного модификатора (мас. %) на углеродных сорбентах оценивали по результатам термического анализа. Методом “дрейфа рН” определено $pH_{ТНЗ}$ образцов. Из представленных данных видно, что адсорбция ССК на углеродном сорбенте приводит к заметному смещению $pH_{ТНЗ}$ в кислую область (до 2), что обусловлено кислой природой используемого модификатора.

Установлено, что наибольшее количество модификатора (3.8 мас. %) наносится на образец УС-ССК-2, что согласуется с результатами удельной поверхности образцов (см. табл. 3). Согласно кривым ТГ/ДТГ, разложение адсорбированной ССК происходит в интервале температур от 240 до 380 °С с максимумом при 300 °С (см. рис. 3, б). Исходный немодифицированный сорбент в данном температурном интервале 20–500 °С тер-

ТАБЛИЦА 3

Текстурные характеристики исследуемых образцов углеродных сорбентов

Образец	Удельная площадь поверхности, $S_{БЭТ}$, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
УС	311	0.294	0.253	0.041	4
УС-ССК-1	222	0.255	0.253	0.002	5
УС-ССК-2	170	0.207	0.207	0	5

ТАБЛИЦА 4

Физико-химические свойства исследуемых образцов сорбентов

Образец	Количество нанесенной ССК, мас. % (данные термического анализа)	Величина адсорбции ССК, мг/г	pH _{ТНЗ}
УС	—	—	7.0
УС-ССК-1	2.7	73.8	2.3
УС-ССК-2	3.8	89.0	2.1

Примечание. ССК – сульфосалициловая кислота; pH_{ТНЗ} – pH точки нулевого заряда.

ТАБЛИЦА 5

Содержание кислородсодержащих групп на поверхности углеродных сорбентов

Образец	Количество, ммоль/г			
	Общее количество кислых групп	Карбоксильные группы	Фенольные группы	Основные группы
УС	0.065	0.032	0.033	0.042
УС-ССК-1	0.099	0.082	0.017	0.033
УС-ССК-2	0.123	0.101	0.022	0

мически стабилен и не претерпевает изменений [12].

Титриметрическим методом Н. Р. Воеhm определено количество кислородсодержащих групп на поверхности исследуемых углеродных сорбентов (табл. 5).

Для модифицированных образцов УС-ССК-1 и УС-ССК-2 наблюдается заметное увеличение количества кислородсодержащих групп по сравнению с исходным сорбентом УС с преобладанием в составе карбоксильных групп (62–82 %). Адсорбция ССК на углеродном сорбенте приводит к увеличению доли кислых групп на поверхности с 61 (УС) до 100 % (УС-ССК-2). Для образца УС-ССК-2 основные группы отсутствуют.

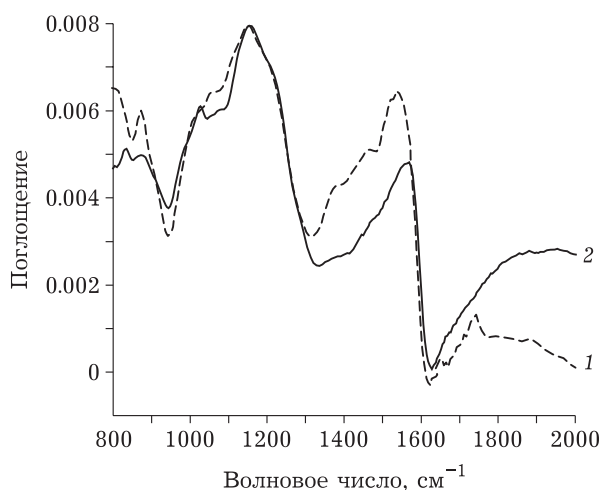


Рис. 4. ИК-спектры образцов углеродных сорбентов: УС (1), УС-ССК-2 (2).

Также образцы изучены методом ИК-спектроскопии. На рис. 4 в качестве примера представлены ИК-спектры исходного образца УС и модифицированного образца УС-ССК-2.

В ИК-спектрах исследуемых сорбентов (см. рис. 4) проявляются полосы поглощения (п. п.), характерные для валентных колебаний связей C=C в ароматическом кольце сопряженных систем (область 1500–1590 см⁻¹), связей C–O в фенольных и спиртовых структурах (область 1000–1200 см⁻¹), а также C–O в лактонах и эфирах фенола (область 1200–1300 см⁻¹). В ИК-спектре исходного образца наблюдаются мало интенсивные п. п. при 1465 и 1379 см⁻¹, которые, вероятно, соответствуют ионам CO₃²⁻ как примесным ионам при контакте с атмосферой. Для образца УС-ССК-2 после адсорбции ССК в ИК-спектре регистрировали п. п. в области 1010–1030 см⁻¹, характерной для валентных колебаний связей S–OH (см. рис. 4, спектр 2) [17].

Спектрофотометрическим методом изучен процесс десорбции нанесенной ССК с поверхности модифицированного образца УС-ССК-2 в модельных условиях. Результаты исследования представлены в табл. 6.

Установлено, что для образца УС-ССК-2 в процессе десорбции в течение 48 ч в водный раствор, моделирующий среду кишечника (0.025 М NaHCO₃), и в этанол (96 %) переходит ~68 и ~82 % от исходной концентрации наносимой ССК соответственно. В процессе десорбции наблюдается снижение pH исходных растворов на 6 единиц. В раствор, моделирующий среду желудка (0.02 М HCl), переходит ~14 %. Величи-

ТАБЛИЦА 6

Результаты исследования десорбции сульфосалициловой кислоты (ССК) в модельные растворы с поверхности модифицированного углеродного сорбента УС-ССК-2

Модельный раствор	Концентрация ССК после десорбции, мг/л (отн. % от 3000 мг/л)		рН раствора		
	24 ч	48 ч	Исходное значение	После десорбции 24 ч	После десорбции 48 ч
C_2H_5OH	2073	2448 (82)	8.35	1.84	1.89
HCl	68	420 (14)	1.93	1.85	1.78
$NaHCO_3$	73	2037 (68)	10.55	4.22	4.20

ТАБЛИЦА 7

Адсорбция красителей¹ на исследуемых углеродных сорбентах

Углеродные сорбенты	Величина адсорбции модельных веществ ² , мг/г	
	Метиленовый синий	Метаниловый желтый
УС	18.1	33.7
УС-ССК-2	28.1	27.9
Сорбент на основе нефтяного кокса марки ПЭЛ [18]	15.3	7.8
Белый сорбент экстра (ООО “Биотерра”, Беларусь) [19]	11	— ³
Энтеросгель на основе полиметилсилоксана (ООО “ТНК Силма”, Россия) [19]	9	— ³

¹ Вещества, моделирующие токсины, с молекулярной массой до 500 г/моль: креатинин, барбитураты, билирубин, мочевая кислота, фосфорорганические соединения и др.

² Концентрация модельных веществ 2.0 г/л, время равновесия 24 ч.

³ Нет данных по величине адсорбции сорбентов по отношению к метаниловому желтому.

на рН исходного раствора соляной кислоты существенно не меняется.

Тот факт, что в кислую среду, моделирующую среду желудка, десорбируется небольшое количество модификатора (не более 15 %) можно объяснить тем, что оптимальным значением рН для адсорбции ССК углеродным сорбентом является кислая среда (рН 2). С повышением рН среды величина адсорбции заметно ниже. Установлено, что чем выше рН исходного раствора ССК, тем в меньшей степени протекает ее адсорбция, следовательно, в большей степени будет протекать обратный процесс – десорбция (см. табл. 1). Это подтверждают полученные результаты.

В табл. 7 представлены результаты исследования адсорбции модельных веществ исследуемыми углеродными сорбентами в сравнении с литературными данными по адсорбционной активности других энтеросорбентов.

Установлено, что образец, модифицированный ССК с исходной концентрацией 3000 мг/л (УС-ССК-2), обладает высокой адсорбционной емкостью по отношению к катионному красителю метиленовому синему (см. табл. 7), величина адсорбции метиленового синего выше по сравнению

с исходным сорбентом (УС) в 1.6 раза, другими энтеросорбентами – в 1.8–3 раза. Это можно объяснить тем, что данный образец отличается по своим физико-химическим характеристикам от исходного сорбента и других образцов сравнения: нанесено наибольшее количество модификатора, изменена химия поверхности (высокое содержание общих кислых групп, преимущественно, карбоксильных, которые могут выступать в качестве активных адсорбционных центров метиленового синего). Вероятно, в данном случае на поверхности модифицированного сорбента протекает физическая адсорбция положительно заряженного красителя метиленового синего по донорно-акцепторному механизму [17, 18]. Этому способствует отрицательный заряд поверхности, так как $pH_{ТНЗ}$ модифицированного образца УС-ССК-2 (2.1) ниже рН раствора красителя (3.4) [17].

Результаты исследований показали, что образец УС-ССК-2 хуже адсорбирует анионный краситель метаниловый желтый по сравнению с исходным образцом УС (см. табл. 7). По-видимому, адсорбции метанилового желтого в случае исходного сорбента способствует на-

ТАБЛИЦА 8

Результаты испытаний исследуемых образцов на антибактериальное действие *in vitro*

Образец	Чувствительность при времени контакта, ч (метод прямого посева)			
	<i>S. aureus</i> , Г(+)	<i>Ps. aeruginosa</i> , Г(-)	<i>E.coli</i> , Г(-)	<i>Kl. pneumoniae</i> , Г(-)
УС	24 ч – рост культур	24 ч – роста нет	6 ч – роста нет	24 ч – роста нет
УС-ССК-2	2 ч – 1 КОЕ; 4 ч – роста нет	2 ч – 2 КОЕ; 4 ч – роста нет	2 ч – 2 КОЕ; 4 ч – роста нет	2 ч – роста нет
ССК	2 ч – роста нет	сразу при контакте роста нет (0 ч, 2 ч)	2 ч – роста нет	сразу при контакте роста нет (0 ч, 2 ч)
C ₃ N ₄ -PDA-Ag50-1.5CS [20]	24 ч – роста нет	24 ч – 9 КОЕ	–	–
C ₃ N ₄ -PDA-Ag50-2.5CS [20]	24 ч – роста нет	24 ч – роста нет	–	–
BiVO ₄ -CF [21]	3 ч – роста нет	–	3 ч – роста нет	–

Примечания. 1. КОЕ – колониеобразующая единица. Контроль испытуемой культуры – 10⁶ КОЕ. 2. Г(+) – грамположительная бактерия, Г(-) – грамотрицательная бактерия. 3. C₃N₄-PDA-Ag50-1.5CS, C₃N₄-PDA-Ag50-2.5CS – хитозан-модифицированные композиты (1.5 и 2.5 % хитозана) на основе нитрида углерода и полидопамина с добавлением ионов серебра (50 ммоль/л) [20]; BiVO₄-CF [21] – углеродные волокна, модифицированные вольфрамом висмута [21]. 4. УС – углеродный сорбент, ССК – сульфосалициловая кислота. 5. Прочерк – исследования по отношению к данным микроорганизмам не проводились.

личие на его поверхности активных центров основного характера (см. табл. 5), с которыми дополнительно могут взаимодействовать сульфогруппы молекул метанилового желтого [19].

Получены результаты оценки антибактериальных свойств образцов исходной ССК, а также сорбента УС-ССК-2, модифицированного ССК с исходной концентрацией 3000 мг/л в оптимальных условиях, по отношению к грамположительным и грамотрицательным тест-микроорганизмам *S. aureus*, *Ps. aeruginosa*, *E.coli*, *Kl. pneumoniae in vitro* (табл. 8). Также в табл. 8 добавлены сравнительные данные по эффективности антибактериального действия углеродных материалов, модифицированных другими биологически активными веществами (соединения серебра, висмута и др.) [20, 21]. В качестве примера на рис. 5 представлены фотографии чашек Петри, полученные методом прямого посева для грамположительной бактерии *S. aureus*.

Исходный углеродный сорбент проявляет слабые антибактериальные свойства по отношению к грамотрицательным тест-микроорганизмам: наблюдается гибель микроорганизмов *Ps. aeruginosa* и *Kl. pneumoniae* только при времени контакта не менее 24 ч, для *E. coli* – не менее 6 ч, *S. aureus* не чувствителен к исходному сорбенту, так как при времени контакта 24 ч наблюдается только замедление роста тест-микроорганизма.

Установлены сильновыраженные антибактериальные свойства по отношению ко всем изучаемым тест-микроорганизмам у используемого модификатора в чистом виде (нет роста культур при времени контакта 0–2 ч) и модифицированного образца УС-ССК-2 (нет роста культур

при времени контакта 2–4 ч). Видно, что разработанный углеродный сорбент УС-ССК-2 втрое превосходит по эффективности антибактериального действия полимерные композиты на основе нитрида углерода, модифицированные нитратом серебра (50 ммоль/л) и хитозаном (1.5–2.5 %), C₃N₄-PDA-Ag50-1.5CS, C₃N₄-PDA-Ag50-2.5CS [20], так как достигается более высокая чувствительность бактерий *S. aureus*, *Ps. aeruginosa* при минимальном времени контакта с сорбентом (2–4 ч). Полученный образец УС-ССК-2 не уступает по антибактериальным свойствам углеродным волокнам, модифицированным вольфрамом висмута, в отношении *S. aureus*, *E. coli* [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены адсорбционные свойства углеродного сорбента по отношению к ССК. Установлены оптимальные условия для проведения адсорбции: объемное соотношение в системе УС/ССК составляет 1 : 50, время установления равновесия – 24 ч, pH 2. Вид экспериментальной изотермы адсорбции ССК на углеродном сорбенте, согласно классификации изотерм адсорбции из растворов на твердой поверхности С. Н. Giles, соответствует классу L2 (класс изотерм Ленгмюра). Максимальное количество ССК (89 мг/г) адсорбируется из водного раствора с исходной концентрацией 3000 мг/л.

Разработан способ модифицирования углеродного сорбента водным раствором ССК. Наибольший интерес представляет модифициро-

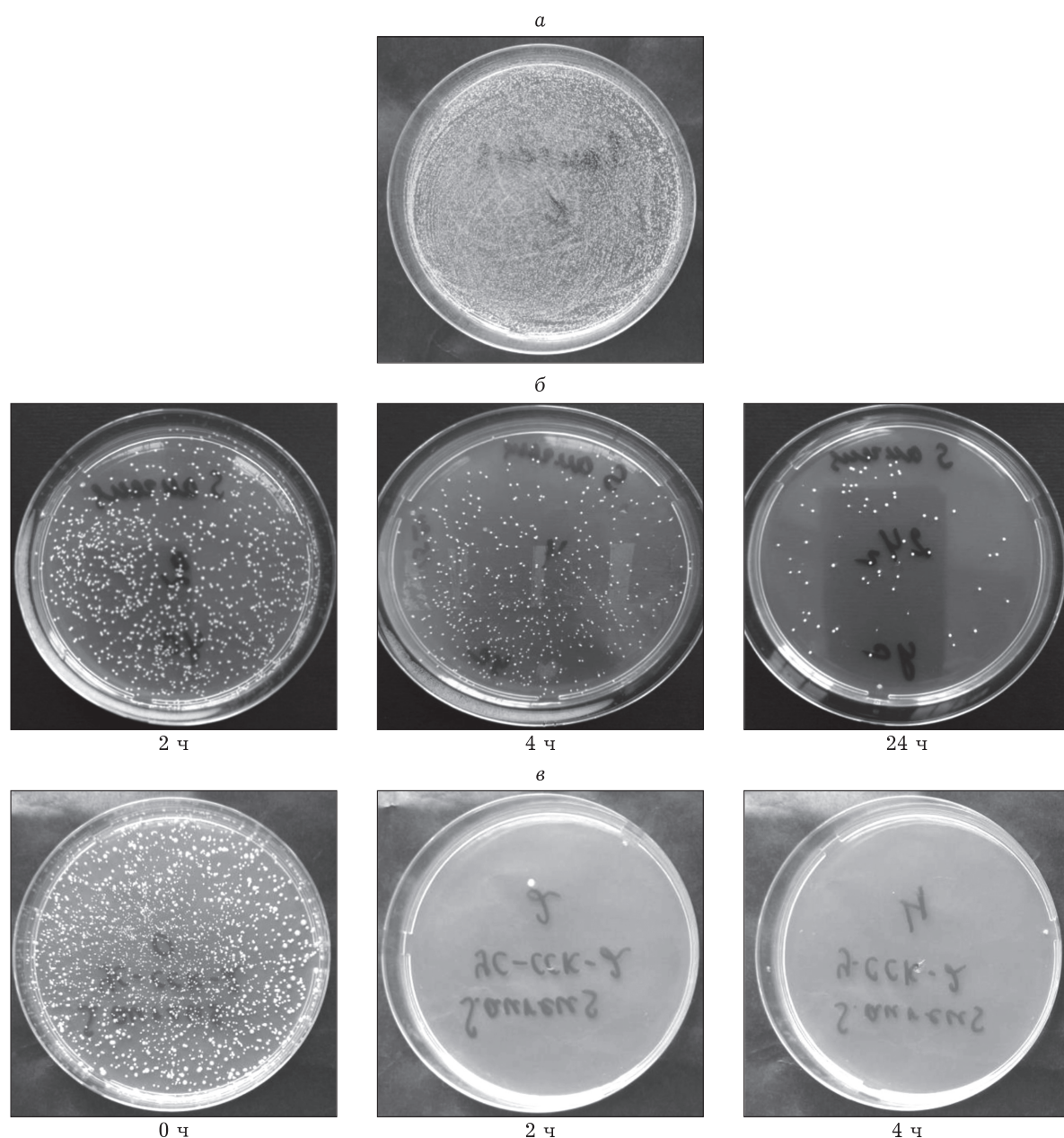


Рис. 5. Эффективность исследуемых сорбентов в отношении грамположительной бактерии *Staphylococcus aureus*: контроль – 10^6 КОЕ (а), исходный образец УС (б), модифицированный образец УС-ССК-2 (в).

ванный образец УС-ССК-2. Установлено, что на данный образец нанесено ~ 3.8 мас. % модификатора. Образец УС-ССК-2 обладает удельной поверхностью $170 \text{ м}^2/\text{г}$ и имеет высокое содержание кислородсодержащих групп на поверхности (содержание общих кислых групп 0.123 ммоль/г , карбоксильных групп – 0.101 ммоль/г , фенольных групп – 0.022 ммоль/г), $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ сорбента равно 2. Показано, что образец обладает высокой адсорбционной емкостью (28 мг/г) по отношению к основному красителю метиленовому синему в интервале исследуемых концентраций.

Установлено, что в процессе десорбции в течение 48 ч в водный раствор, моделирующий среду кишечника, и в этанол переходит соответственно ~ 68 и ~ 82 % от исходной концентрации наносимой на данный образец ССК. При этом наблюдается снижение pH исходных растворов на 6 единиц. В раствор, моделирующий среду желудка, переходит ~ 14 % ССК, заметного изменения pH исходного раствора соляной кислоты не наблюдается. Полученные результаты подтвердили закономерность: чем выше pH исходного раствора ССК, тем в меньшей

степени протекает ее адсорбция, в большей степени – обратный процесс (десорбция).

Установлены высокие антибактериальные свойства модифицированного образца УС-ССК-2 по отношению к *S. aureus*, *Ps. aeruginosa*, *E. coli*, *Kl. pneumoniae in vitro* (чувствительны при времени контакта 2–4 ч).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011890076-8).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦНХТ ИК СО РАН В. А. Дроздову, А. В. Василевич (термический анализ) и А. Б. Арбузову (ИК-спектроскопия) за проведение и обсуждение полученных результатов.

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” (Новосибирск).

Также авторы выражают благодарность д. м. н., профессору Е. В. Наумкиной за организацию и изучение биоспецифических свойств образцов (ОмГМУ, БУЗОО “ГКПЦ”, Омск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Pego M., Carvalho J., Guedes D. Surface modifications of activated carbon and its impact on application // *Surf. Rev. Lett.* 2019. Vol. 26. Art. 1830006.
- 2 Wang X., Yao F., Zhu W., Wang Y., Jiao Y., Huang H., Ye D. Experimental and computational investigation on the organic acid modification of porous carbon for toluene adsorption under humid conditions // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 450. P. 138070–138081.
- 3 Ozsoy M., Atiroglu V., Eskiler G. G., Atiroglu A., Ozkan A. D., Ozacar M. A protein-sulfosalicylic acid/boswellic acids @metal-organic framework nanocomposite as anticancer drug delivery system // *Colloids Surf., B.* 2021. Vol. 204. Art. 111788.
- 4 Marzotto A., Clemente D. A., Gerola T., Valle G. Synthesis, molecular structure and reactivity of sodium 5-sulfosalicylate dihydrate and sodium[triaqua(5-sulfosalicylate)copper(II)] 2 hemihydrate // *Polyhedron.* 2001. Vol. 20. P. 1079–1087.
- 5 Koksharova T., Slyvka Y., Savchenko O., Mandzii T., Smola S. 5-Sulfosalicylate Cu(II), Zn(II) and Ni(II) coordination compounds with benzohydrazide: Synthesis, structure and luminescent properties // *J. Mol. Struct.* 2023. Vol. 1271. Art. 133980.
- 6 Khadikar P. V., Ali S. M., Pol B., Heda B. D. Effect of metal ions on the antimicrobial activity of 5-sulphosalicylic acid // *Acta Microbiol. Hung.* 1986. Vol. 33, No. 2. P. 97–102.
- 7 Nabi S. A., Shahadat M., Bushra R., Oves M., Ahmed F. Synthesis and characterization of polyanilineZr(IV)sulphosalicylate composite and its applications (1) electrical conductivity, and (2) antimicrobial activity studies // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 173, No. 3. P. 706–714.
- 8 Schönherr J., Buchheim J. R., Scholz P., Adelhelm P. Boehm titration revisited (Part I): Practical aspects for achieving a high precision in quantifying oxygen-containing surface groups on carbon materials // *Journal of Carbon Research.* 2018. Vol. 4, No. 2. Art. 21.
- 9 Schönherr J., Buchheim J. R., Scholz P., Adelhelm P. Boehm titration revisited (Part II): A comparison of Boehm titration with other analytical techniques on the quantification of oxygen-containing surface groups for a variety of carbon materials // *Journal of Carbon Research.* 2018. Vol. 4, No. 2. Art. 22.
- 10 Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques // *Carbon.* 1999. Vol. 37, No. 8. P. 1215–1221.
- 11 Lach J., Szymonik A., Ociepa-Kubicka A. Adsorption of selected pharmaceuticals on activated carbons from water // *E3S Web Conf.* 2018. Vol. 44. Art. 00089.
- 12 Седанова А. В., Пьянова Л. Г., Делягина М. С., Корниенко Н. В., Огурцова В. Н., Леонтьева Н. Н. Модифицирование пористого углеродного сорбента трибутирином // *Химия уст. разв.* 2022. Т. 30, № 5. С. 543–552.
- 13 Vezentsev A. I., Thuy D. M., Goldovskaya-Peristaya L. F., Glukhareva N. A. Adsorption of methylene blue on the composite sorbent based on bentonite-like clay and hydroxyapatite // *Indones. J. Chem.* 2018. Vol. 18, No. 4. P. 733–741.
- 14 Ain N. ul, Masood F., Noor M., Farooq M. Fabrication and evaluation of antibacterial properties of Cu₂O/sepiolite-PVA nanocomposite hydrogels against multidrug-resistant bacteria // *Appl. Clay Sci.* 2022. Vol. 229, No. 76. Art. 106663.
- 15 Sedanova A. V., P'yanova L. G., Kornienko N. V., Delyagina M. S., Drozdov V. A., Vasilevich A. V., Leont'eva N. N., Mel'gunov M. S., Lavrenov A. V. Adsorption of organic dyes in mesoporous carbon sorbent modified with salicylic acid // *J. Mater. Sci.* 2023. Vol. 58, No. 28. P. 11469–11485.
- 16 Ahmed M. J., Hameed B. H. Adsorption behavior of salicylic acid on biochar as derived from the thermal pyrolysis of barley straws // *J. Clean. Prod.* 2018. Vol. 195. P. 1162–1169.
- 17 Jin Y., Zeng C., Lü Q.-F., Yu Y. Efficient adsorption of methylene blue and lead ions in aqueous solutions by 5-sulfosalicylic acid modified lignin // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. Vol. 123. P. 50–58.
- 18 Швиденко И. Г., Вениг С. Б., Чернова Р. К., Селифонова Е. И., Шаповал О. Г., Наумова Г. Н., Сержантов В. Г., Селифонов А. А., Сплехин В. П. Изучение сорбции метиленового синего глауконитом // *Изв. Саратовского ун-та. Новая сер. Сер.: Химия. Биология. Экология.* 2018. Т. 18, № 1. С. 91–97.
- 19 Балыкин В. П., Ефремова О. А., Булатов А. В. Адсорбция метиленового синего и метанилового желтого на углеродной поверхности // *Вестн. Челябинского гос. ун-та.* 2004. Т. 4, № 1. С. 46–54.
- 20 Liu C., Ling J., Yang L.-Y., Ouyang X.-K., Wang N. Chitosan-based carbon nitride-polydopamine-silver composite dressing with antibacterial properties for wound healing // *Carbohydrate Polymers.* 2023. Vol. 303. Art. 120436.
- 21 Saleem A., Ahmed T., Ammar M., Zhang H.-L., Xu H.-B., Tabassum R. Direct growth of m-BiVO₄@carbon fibers for highly efficient and recyclable photocatalytic and antibacterial applications // *J. Photochem. Photobiol., B.* 2020. Vol. 213. Art. 112070.