

УДК 543.24:543.7

УГЛЕРОДНЫЙ ФИТОСОРБЕНТ — ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА

Н.Г. Габрук, И.И. Олейникова, Т.А. Шутеева

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия

E-mail: gabruk@bsu.edu.ru

Статья поступила 9 марта 2014 г.

Разработан способ получения углеродного материала путем карбонизации скорлупы грецкого ореха при 700 °С. Поверхность сорбента заряжена отрицательно. Методом растровой электронной микроскопии установлено, что в ходе карбонизации происходит структуризация поверхности образцов. Оптимизирован способ выделения флавоноидов из травы зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.). Содержание суммы флавоноидов в пересчете на рутин составило 20—50 мг%. Составлена фитокомпозиция и исследована структура полученного фитосорбента, определена степень иммобилизации биологически активных веществ.

Ключевые слова: скорлупа грецкого ореха, карбонизация, углеродный фитосорбент, электронная микроскопия, флавоноиды, зверобой, биологически активные соединения.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних лет наряду с традиционными способами профилактики и лечения ряда заболеваний на первый план выходят биологически активные добавки (БАД). Особенно это актуально для крупных городов, где неблагоприятные условия окружающей среды, обусловленные работой промышленных предприятий, большим скоплением автотранспорта, сочетаются с существенной нехваткой биологически активных веществ (БАВ), витаминов и микроэлементов в рационе питания [1]. Среди таких препаратов большой интерес вызывают композиты на основе сорбентов с использованием различных составляющих лекарственных растений [2]. Они обладают противовоспалительным, антибактериальным, желчегонным, ранозаживляющим действием, усиливают секрецию пищеварительных желез, повышают иммунореактивные возможности и защитные функции организма, усиливают восстановительные процессы в поврежденных тканях. Кроме того, известно их антиоксидантное действие [2].

Наиболее перспективными в этом отношении являются композиты, созданные на основе углеродных сорбентов, полученных из растительного сырья. Вторичная переработка растительного сырья открывает новые возможности рационального использования отходов растений и создания на их основе современных композитов с БАВ, обладающих широким терапевтическим эффектом [3].

Зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum* L.) известен своими лекарственными свойствами и широко применяется при получении различных лекарственных форм. В составе травы зверобоя физиологически активной группой являются флавоноиды [4].

Цель данной работы — получение фитосорбента на основе карбонизированной скорлупы грецкого ореха и биологически активных веществ зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.).

Углеродные сорбенты получают в различных формах — в виде порошка, гранул, волокон, волокнистых матов, тканых и нетканых материалов. Медико-экспериментальное изучение таких сорбентов выявило их высокую сорбционную способность [5].

Большая сорбционная емкость карбонизованных сорбентов позволяет проводить иммобилизацию на их поверхности лекарственных средств, биологически активных добавок, витаминов, ферментов; при этом получать биопрепараты комплексного действия с повышенной функциональностью [6].

На физико-химические характеристики углеродного материала влияют природа сырья, метод активирования, условия и продолжительность процесса их получения. При пиролизе с последующей активацией водяным паром получают продукт с низкой зольностью и микропористой структурой; а химическим активированием получают уголь с микро- и мезопорами [6]. Выгорание наименее плотных слоев аморфного углерода в процессе пиролиза приводит к снижению выхода сорбента. Таким образом, поиск оптимальных условий карбонизации исходного сырья является важным этапом при получении углеродного сорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение углеродного материала из скорлупы грецкого ореха. В качестве объекта исследования была выбрана скорлупа грецкого ореха (СГО). Выбор такого вторичного растительного сырья, как СГО, обусловлен тем, что получаемые активные угли отличаются отсутствием вредных примесей, высокой механической прочностью и имеют наноразмерную структуру, что делает их идеальными для использования в медицинских и пищевых целях [7].

Для изучения структуры и состава полученного сорбента использовали энергодисперсионный анализ, ИК спектроскопию, растровую электронную микроскопию, метод динамического светорассеяния, удельную поверхность определяли методом БЭТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение физико-химических характеристик полученного углеродного материала.

На рис. 1 представлена динамика потери массы вторичного растительного сырья при карбонизации до 1200 °С. В интервале 250—800 °С потеря массы составила 58 %; свыше 800 °С процесс стабилизируется, что позволило установить оптимальную температуру обжига 700 °С.

Для определения элементного состава полученного образца был проведен энергодисперсионный анализ, который показал, что исследуемый углеродный материал на 77,86 % состоит из углерода и на 21,70 % из кислорода, остальное приходится на Al, K, Ca, Fe, Cu (рис. 2).

Для изучения химической структуры полученного сорбента был проведен спектроскопический анализ на ИК спектрометре Nicolet 6700 (рис. 3).

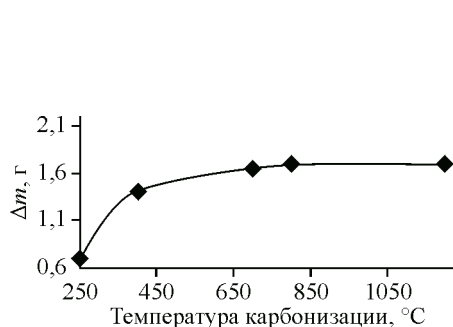


Рис. 1. Влияние температуры на процесс карбонизации

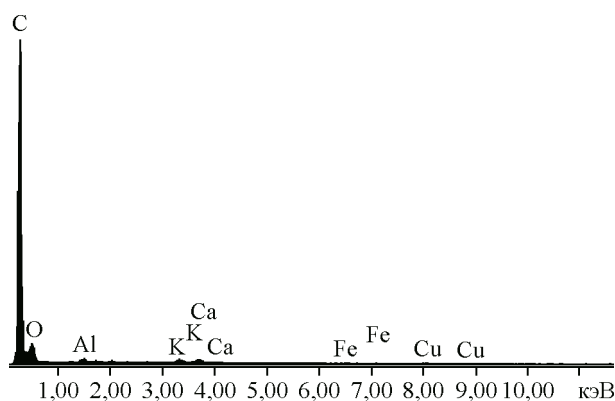


Рис. 2. Энергодисперсионный анализ карбонизованного сорбента

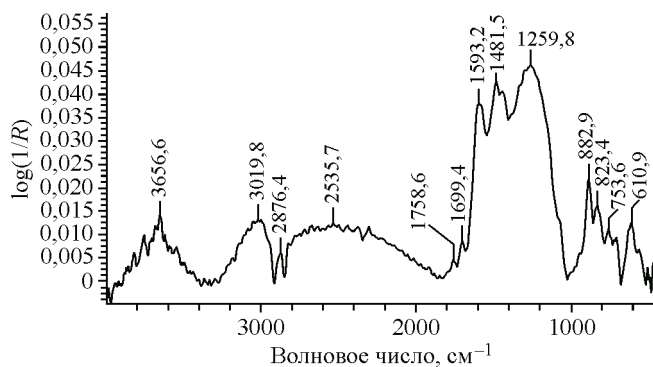


Рис. 3. ИК спектр карбонизированного образца

Интенсивная полоса в области 1259 см^{-1} обусловлена колебаниями с участием связи С—О. Непредельные азотсодержащие соединения $\text{C}\equiv\text{N}$ дают полосу в области 1481 см^{-1} . Полоса в области 1593 см^{-1} характеризует составные частоты деформационных колебаний NH и колебаний С—N. Пик в области 2876 см^{-1} обусловлен колебанием группы СНО. Соли аминов ($-\text{NH}_2^+$) дают полосу в области 2535 см^{-1} . Полосы в области 882 и 610 см^{-1} характеризуются колебаниями СН и С=C соответственно. Пик в области 3656 см^{-1} обусловлен валентными колебаниями ОН. Полоса при 3019 см^{-1} относится к группе колебаний СН [8].

Снимки, полученные с помощью растрового микроскопа HITACHI SU1510 (рис. 4), воспроизводят плотную поверхностную структуру образцов углеродного сорбента, полученных карбонизацией СГО в интервале температур от 250 до $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Методом электронной микроскопии (см. рис. 4) в ходе карбонизации происходит структуризация поверхности образцов, при этом образуются частицы различной морфологии, характерные для растительной клетчатки. Вероятно, на поверхности образца после высокотемпературной карбонизации увеличивается число пор и активных сайтов. Варьируя температуру карбонизации, можно регулировать размеры макро-, микро- и мезопор.

Для объяснения механизма сорбционных процессов был определен ζ -потенциал поверхности методом динамического светорассеяния (ZetasizerNano). Установлено, что углеродный сорбент, полученный высокотемпературной карбонизацией, имеет ζ -потенциал $-27,4\text{ мВ}$.

Определение удельной поверхности. Методом тепловой десорбции азота на газоадсорбционном анализаторе TriStarII была определена удельная поверхность изучаемого образца углеродного сорбента, она составила $412,8\text{ м}^2/\text{г}$.

Ниже представлены характеристики полученного углеродного материала.

Образец	ζ -потенциал, мВ	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, нм
УМ	$-27,4$	$412,8$	$0,14$	$2,23$

Сравнивая значения удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ углеродного материала с глиной (до $200\text{ м}^2/\text{г}$), активированным углем ($300\text{—}1000\text{ м}^2/\text{г}$) и природными цеолитами ($50\text{—}60\text{ м}^2/\text{г}$), можно сделать вывод о высокой сорбционной активности полученного сорбента [9].

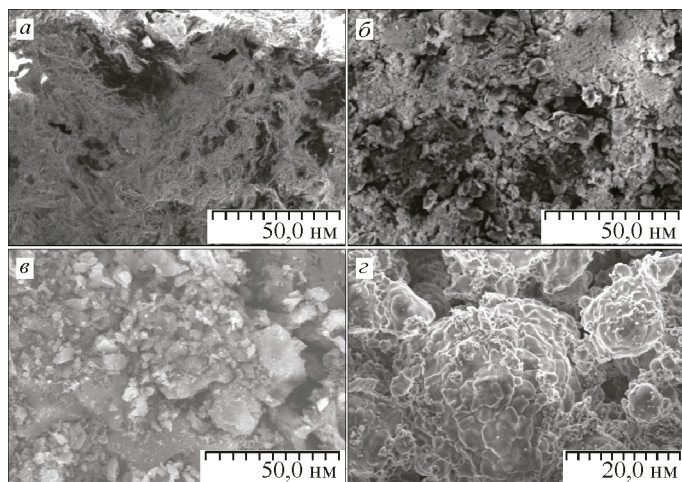


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки углеродного сорбента, карбонизированного в интервале температур от 250 до $1200\text{ }^\circ\text{C}$: при $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ (масштаб 956:1) (а); $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ (масштаб 999:1) (б); $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ (масштаб 998:1) (в); $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ (масштаб 2110:1) (г)

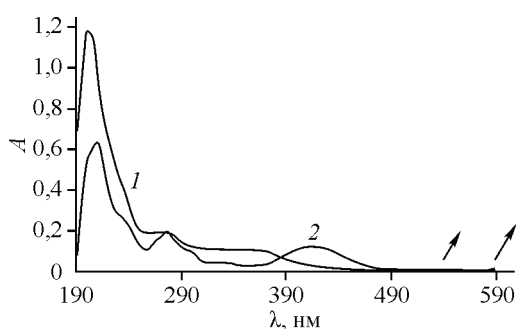


Рис. 5. УФ спектры поглощения: спиртовой экстракт флавоноидов (1), комплекс флавоноидов с раствором AlCl₃ (2)

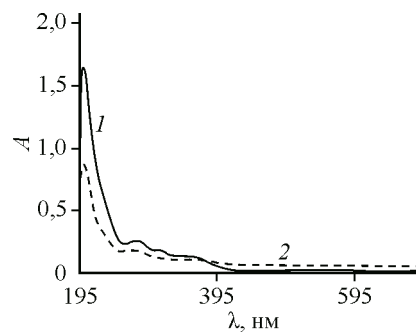


Рис. 6. УФ спектры поглощения БАВ: до нанесения спиртового экстракта флавоноидов (1), после (2)

Определение суммы флавоноидов в траве Зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.). Траву зверобоя приобретена в аптеке, производитель ООО "Ленмедснаб", масса 50 г, влажность 13 %. Экстракцию флавоноидов проводили 70%-м этиловым спиртом в течение 45 мин. Для определения суммы флавоноидов использовали их способность образовывать комплекс с хлоридом алюминия, дающий батохромный сдвиг [4]. Устойчивое окрашивание наступает через 30 мин и сохраняется в течение 1,5 ч.

На рис. 5 приведен спектр поглощения флавоноидов и их комплексов с алюминием исследуемого образца зверобоя. Пик при 198 нм соответствует группе флавоноидов — флавонол (рутин), при длине волны 275 нм наблюдается пик, соответствующий производным флавонона — анигенину [4]. Сумму флавоноидов пересчитывали на рутин, так как он является основным действующим веществом зверобоя [10] и для образца № 1 составляет 20±4 мг% ($n = 8$; $P = 0,95$).

Получение углеродного фитосорбента. Основные этапы получения углеродного фитосорбента:

- 1) подготовка сырья. Скорлупу грецкого ореха подвергали измельчению на механической мельнице, затем полученную массу переносили в корундовые тигли;
- 2) карбонизацию проводили в муфельной печи при доступе воздуха при температуре 700 °С в течение 2 ч;
- 3) готовили спиртовой экстракт травы зверобоя;
- 4) экстракт зверобоя, перемешивая, наносили на углеродный материал до получения однородной массы;
- 5) сушили до образования воздушно-сухой массы.

На рис. 6 представлена динамика изменения содержания БАВ в экстракте до и после нанесения на углеродный материал.

Уменьшение оптической плотности свидетельствует о том, что около 50 % флавоноидов сорбируется на углеродном сорбенте.

Физико-химические характеристики полученного углеродного фитосорбента. По нашему предположению, БАВ зверобоя удерживается на поверхности углеродной подложки за счет нековалентных связей, что приводит к изменению физико-химических свойств УФС.

На электронных микрофотографиях полученного УФС (рис. 7) видно, что нанесение экстракта коренным образом меняет структуру поверхности сорбента: на ней образуются уникальные морфологические образования, представляющие собой пленочно-оболочные структуры и одностеночные трубки.

Электрокинетический потенциал полученного УФС равен –1,6 мВ. Логичное увеличение ξ -потенциала обусловлено сорбцией БАВ на поверхности углеродного сорбента. Это подтверждают данные энергодисперсионного анализа и ИК спектроскопии.

Энергодисперсионный анализ (рис. 8) показал, что полученный УФС на 81,72 % состоит из углерода, что на 4,95 % больше по сравнению с полученным углеродным материалом.

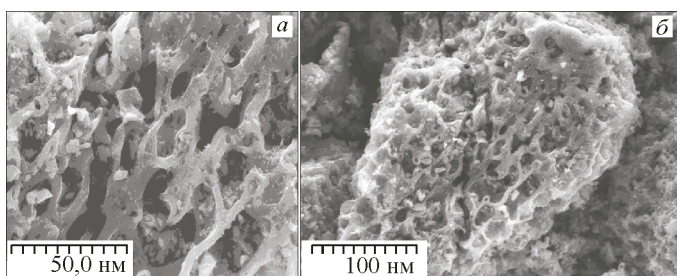


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки УФС: масштаб 1000:1 (а); масштаб 350:1 (б)

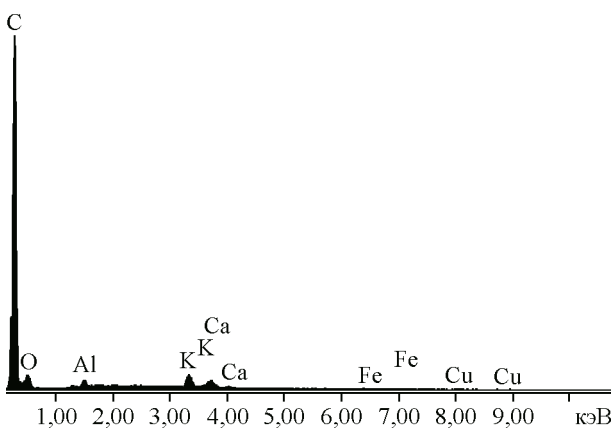


Рис. 8. Энергодисперсионный анализ УФС

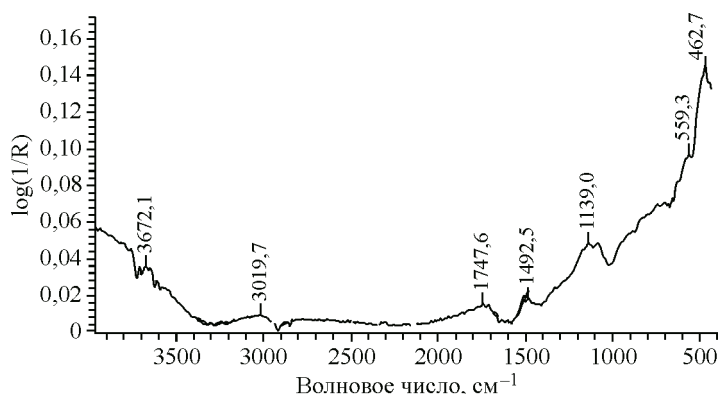


Рис. 9. ИК спектр УФС

Увеличение содержания углерода и других характерных соединений объясняется наличием органической составляющей биологически активных веществ. ИК спектр полученного УФС представлен на рис. 9.

Полоса в области 3672 см^{-1} описывается валентными колебаниями ОН. Пик в области 3019 см^{-1} соответствует колебаниям СН. Непредельные азотсодержащие соединения дают полосу $\text{C}\equiv\text{N}$ в районе 1492 см^{-1} . Колебания карбонильной группы дают пик в области 1747 см^{-1} . Полосы в области 1139 и 3019 см^{-1} характеризуют плоские деформационные колебания СН [8].

ВЫВОДЫ

1. В лабораторных условиях высокотемпературной карбонизацией скорлупы грецкого ореха при 700 °C получен углеродный материал. Удельная поверхность полученного образца по БЭТ составляет $412,8\text{ м}^2/\text{г}$ и соизмерима с известными природными сорбентами. Поверхность сорбента заряжена отрицательно, ξ -потенциал равен $-27,4\text{ мВ}$. Методом растровой электронной микроскопии установлено, что в ходе карбонизации происходит структуризация поверхности образцов, при этом образуются частицы различной морфологии, характерные для растительной клетчатки. Варьируя температуру карбонизации, можно регулировать размеры макро-, микро- и мезопор.

2. Содержание суммы флавоноидов в траве зверобоя в пересчете на рутин составляет 20—50 мг%. Полученный УФС содержит от 10 до 25 мг% биологически активных веществ.

3. Микроскопический анализ УФС выявил образование уникальных морфологических структур на поверхности фитосорбента. Энергодисперсионный анализ, ИК спектр и электрокинетический потенциал полученного композита подтверждают иммобилизацию БАВ на поверхности углеродной подложки.

Работа выполнена на приборной базе Центра коллективного пользования Белгородского государственного национального исследовательского университета "Диагностика структуры и свойств наноматериалов".

Направление исследования поддержано студенческим внутривузовским грантом 2013 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бенеманский В.В., Мецаков Ю.В., Баркова Н.П., Лизарев А.В. // Биомед. журн. – 2004. – 5. – С. 147 – 161.
2. Пат. РФ № 2467760. Способ получения модифицированного энтеросорбента. / Н.Г. Габрук, И.И. Олейникова, В.А. Рюшина. Оpubл. 27.11.2012.
3. Рюшина В.А. // Материалы XIII Междунар. экологической студенческой конф. "Экология России и сопредельных территорий". – Новосибирск, 2008.
4. Ладыгина Е.Я., Сафронич Л.Н., Отряшенкова В.Э. и др. Химический анализ лекарственных растений: учеб. пособие для фармацевтических вузов / Н.И. Гринкевич, Л.Н. Сафронич. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / Пер. с нем. – Л.: Химия, 1984.
6. Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья / проф. З.А. Мансурова. – Алматы: Казак университеті, 2010.
7. Габрук Н.Г., Олейникова И.И., Шутеева Т.А. Углеродные материалы на основе растительного сырья: получение и свойства. // Фундаментальные и прикладные проблемы науки: матер. VII Междунар. симп. Т. 3. – М., 2012. – С. 70 – 77.
8. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектрологии в органической химии. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979.
9. Келус Н.В., Бабешина Л.Г., Дмитрук С.Е., Субботина Н.С., Никифоров Л.А. // Бюл. сибирской медицины. – 2009. – № 4. – С. 37 – 41.
10. Шутеева Т.А., Габрук Н.Г. Использование физико-химических методов анализа в изучении компонентного состава биологически активных веществ травы зверобоя // Химия биологически активных веществ "ХимБиоАктив—2012": межвуз. сб. науч. тр. Всерос. школы-конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – Саратов: Изд-во КУБиК, 2012. – С. 225 – 227.