



УДК 615.013, 615.011.4

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И АДСОРБЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ МЕДИЦИНСКИХ ГЛИН

**Е.Т. ЖИЛЯКОВА**  
**О.О. НОВИКОВ**  
**А.В. БОНДАРЕВ**  
**Г.В. ФРОЛОВ**

*Белгородский государственный  
национальный исследовательский  
университет*

*e-mail: alexbond936@yandex.ru*

В статье представлены результаты исследований технологических и адсорбционных показателей медицинских глин. Изучены форма и размер частиц, сыпучесть, угол естественного откоса, насыпная плотность порошка и химический состав. Определены удельная поверхность, объем пор и средний размер пор.

Ключевые слова: глина, адсорбция, частицы, поры, сыпучесть, удельная поверхность.

По данным Всемирной организации здравоохранения и национального центра по отравлениям США частота различных интоксикаций во всех возрастных группах в настоящее время, начиная с 2000 года, резко увеличивается, 78% интоксикаций носят случайный характер, наиболее подвержены интоксикациям дети в возрасте 1-2 года и взрослые 20-29 лет [5].

В настоящее время, когда вопросы лечения заболеваний, связанных с интоксикацией организма, а также вопросы повышения качества жизни, здоровьесбережения и профилактики заболеваний желудочно-кишечного тракта особенно распространены, применение энтеросорбентов, усовершенствование существующих и разработка новых активных фармацевтических субстанций с сорбционным действием особенно актуальны.

Как правило, фармацевтические субстанции представлены в порошкообразной форме. Для оценки технологичности порошкообразных веществ, а также для прогнозирования поведения сыпучих масс в условиях промышленного производства и поддержания их на определенном уровне, проводят определение их технологических показателей [3, 4]. Для оценки адсорбционных свойств проводят определение удельной поверхности, объема пор и среднего размера пор.

**Цель исследования.** Поиск новых активных фармацевтических субстанций с сорбционными свойствами, а также изучение их технологических и адсорбционных характеристик.

**Материалы и методы.** Объектами исследования были выбраны медицинские глины, так как они обладают уникальными свойствами: смектит диоктаэдрический (регистрационное удостоверение ПН 015155/01), каолиновая глина Еленского месторождения (ГОСТ 19608-84) и нативная монтмориллонитсодержащая глина (ММТ) Белгородского месторождения.

В качестве перспективной активной фармацевтической субстанции с сорбционными свойствами впервые была исследована ММТ глина Белгородского месторождения. Из литературных источников известно, что ММТ глина Белгородского месторождения хорошо сорбирует тяжелые и радиоактивные металлы, нитраты, нитриты, микроорганизмы, токсины, и на данный момент применяется в животноводстве в качестве кормовой добавки [2]. Главной особенностью данной глины является ее способность к адсорбции различных катионов, а также к ионному обмену. Содержание монтмориллонита по методу адсорбционного люминисцентного анализа составляет порядка 40–45 масс. %. Полная сорбционная емкость по методу переменных концентраций составляет для  $\text{Cu}^{2+}$  – 0,135 ммоль-экв/г, для  $\text{Fe}^{3+}$  – 0,031 ммоль-экв/г, для  $\text{Cr}^{3+}$  – 0,043 ммоль-экв/г [1]. Ситовой анализ для определения фракционного состава, определение сыпучести на приборе ВП-12А, определение объемной плотности на приборе 545Р-АК-3 Мариупольского завода технологического оборудования, определение удельной площади поверхности и пористости на анализаторе TriStar II 3020\*, микроскопия на электронно-ионном сканирующем микроскопе Quanta 200 3D. Предварительно все исследуемые образцы глин были высушены до постоянной массы при температуре 110° С.

**Результаты и их обсуждение.** С целью изучения пространственной структуры, формы и размера частиц медицинских глин нами изучены их микроскопические характеристики на электронно-ионном сканирующем микроскопе Quanta 200 3D\* с электроннолучевой колонной, оснащенной вольфрамовым катодом, ускоряющее напряжение от 200 эВ до 30 кВ, разре-



шение 3,5 нм при 35 кВ; 3,5 нм при 30 кВ в режиме естественной среды; менее 15 нм при 1 кВ в режиме низкого вакуума.

Были получены микрофотографии частиц медицинских глин, представленные на рис. 1, 3, 5. На рис. 2, 4, 6 представлены энергодисперсионные спектры исследуемых образцов.

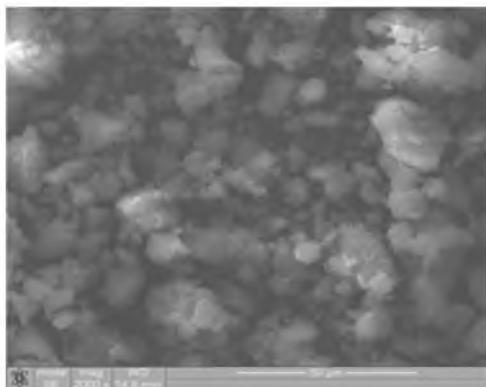


Рис. 1. Микрофотография смектита диоктаэдрического

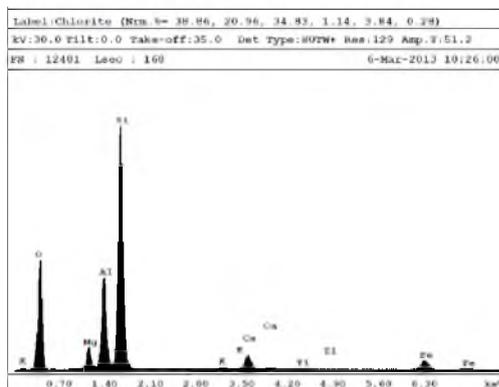


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр смектита диоктаэдрического



Рис. 3. Микрофотография каолиновой глины Еленского месторождения

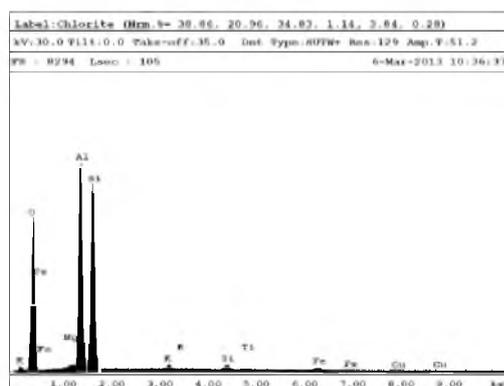


Рис. 4. Энергодисперсионный спектр каолиновой глины Еленского месторождения

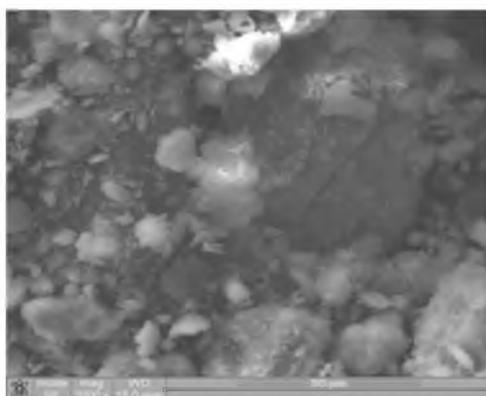


Рис. 5. Микрофотография ММТ глины Белгородского месторождения

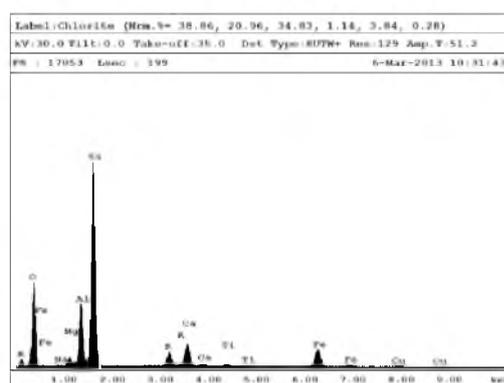


Рис. 6. Энергодисперсионный спектр ММТ глины Белгородского месторождения

\* Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования БелГУ «Диагностика структуры и свойства наноматериалов».

Данные порошкообразные субстанции являются кристаллическими системами и имеют частицы различных форм и размеров. Из рис. 1 видно, что порошок смектита диоктаэдрического морфологически представляет собой симметрические равноосные частицы в виде шаровид-



ных образований, средний размер частиц составляет 1,12 мкм. Порошок каолина Еленского месторождения состоит из агломератов частиц неправильной формы со средним размером 1,42 мкм (рис. 3). ММТ глина Белгородского месторождения представлена несимметрическими равноосными частицами неоднородной формы с неровной поверхностью, многочисленными микротрещинами, средний размер частиц составляет 80 нм (рис 5). Малый размер частиц ММТ глины Белгородского месторождения дает предположить большую удельную поверхность у данного образца, а неоднородная поверхность – большую реакционную способность по отношению к смектиту диоктаэдрическому и каолину Еленского месторождения.

На основании энергодисперсионных спектров представлен сравнительный анализ химического состава медицинских глин в таблице 1.

Таблица 1

**Химический состав медицинских глин**

Хим. состав, %	O <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Fe <sup>4+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
Смектит диоктаэдрический	46,92	-	3,20	11,44	33,42	0,22	1,99	0,19	2,61	-
Каолиновая глина Еленского месторождения	50,33	-	0,46	20,95	25,87	0,52	0,64	-	0,95	0,27
ММТ глина Белгородского месторождения	44,7	0,13	1,67	9,46	31,73	2,22	3,65	0,63	5,53	0,28

Как видно из таблицы, по содержанию основных элементов ММТ глина Белгородского месторождения близка по составу к смектиту диоктаэдрическому, что закономерно. Смектит диоктаэдрический на 90% – это минерал монтмориллонит. Каолин состоит из минерала каолинита и соответственно отличается химическим составом.

Для определения угла естественного откоса использовали прибор ВП-12А с установленным углом. Угол естественного откоса – угол между образующей конуса из сыпучего материала и горизонтальной плоскостью. Угол естественного откоса изменяется в широких пределах – от 25 до 30° для хорошо сыпучих материалов, от 60 до 70° для связанных материалов. Таким образом, угол естественного откоса является показателем, определяющим потенциальную сыпучесть материала.

Сыпучесть – это способность порошкообразной субстанции высыпаться из емкости воронки под силой собственной тяжести и обеспечивать равномерное заполнение матричного канала. Для определения сыпучести использовали стандартный прибор ВП12А, снабженный генератором вибраций. Сыпучесть исследуемых образцов полимеров рассчитывали по формуле 1:

$$V = m / (t - 20), (1)$$

где V – сыпучесть, г/с; m – масса навески, г; t – полное время опыта, с; 20 – время утряски, с.

Насыпная плотность – масса единицы объема свободно насыпанного порошка, определяемая путем свободной насыпи порошка в определенный объем со стандартным уплотнением. Насыпная плотность зависит от формы, размера, плотности частиц порошка (гранул), их влажности. По значению максимальной насыпной плотности можно прогнозировать объемы матричных каналов, реакторов, питателей и прочих производственных емкостей, вовлеченных в технологический процесс. Максимальную насыпную плотность исследуемых образцов измеряли на приборе 545Р-АК-3 Мариупольского завода технологического оборудования. Максимальную насыпную плотность рассчитывали по формуле 2:

$$P_n = m / V, (2)$$

где P<sub>n</sub> – объемная плотность, кг/м<sup>3</sup>; V – объем порошка в измерительном цилиндре после утряски, м<sup>3</sup>; m – масса сыпучего материала, кг.

С целью получения статистически верных результатов проводили 6 повторных измерений и рассчитывали среднее значение максимальной насыпной плотности по формуле 2.

В таблице 2 представлен сравнительный анализ технологических характеристик исследуемых глин.



Таблица 2

### Технологические характеристики медицинских глин

Технологические хар-ки	Смектит диоктаэдрический	Каолиновая глина Еленского месторождения	ММТ глина Белгородского месторождения
Основная фракция	Менее 0,2 мм – 68,5%	Менее 0,2 мм – 50,4%	1 мм-0,315 мм – 68,6%
Макс. насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	940	780	1470
Сыпучесть, г/с	1,0	2,14	3,0
Угол естественного откоса, °	22-28	28-32	32-36

Из таблицы 2 следует, что смектит диоктаэдрический – мелкодисперсный хорошо сыпучий порошок средней тяжести. Каолиновая глина Еленского месторождения – мелкодисперсный порошок средней тяжести, занимающий средние показатели сыпучести между смектитом и ММТ глиной. ММТ глина Белгородского месторождения – крупнокристаллический тяжелый порошок, обладающий удовлетворительными показателями сыпучести. В соответствии с полученными результатами использование порошка ММТ глины Белгородского месторождения в производственных условиях может вызывать затруднения в обеспечении оптимального технологического процесса, необходимо оптимизировать исследованные технологические показатели.

Измерение удельной площади поверхности и пористости образцов медицинских глин проводили на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе TriStar II 3020. Согласно стандарта Международного союза теоретической и прикладной химии поры диаметром меньше 0,4 нм называют субмикropорами, размером 0,4–2 нм – микropорами, 2–50 нм – мезопорами, диаметром более 50 нм – макropорами[6]. Макropоры выполняют роль каналов для проникновения веществ в глубь сорбента. Мезопоры значительно меньше макropор, радиус их кривизны от 2 до 50 нм, что значительно больше, чем размеры адсорбируемых молекул. Заполнение объема этих пор уже возможно методом капиллярной конденсации. При давлениях ниже соответствующих капиллярной конденсации на поверхности мезопор может происходить адсорбция.

На рис. 7-9 представлены графики зависимости распределения пор по размерам исследуемых образцов. Ось абсцисс отражает диаметр пор в ангстремах ( $10 \text{ \AA} = 1 \text{ нм}$ ), ось ординат отражает объем пор в  $\text{см}^3/\text{г} \cdot \text{\AA}$ .

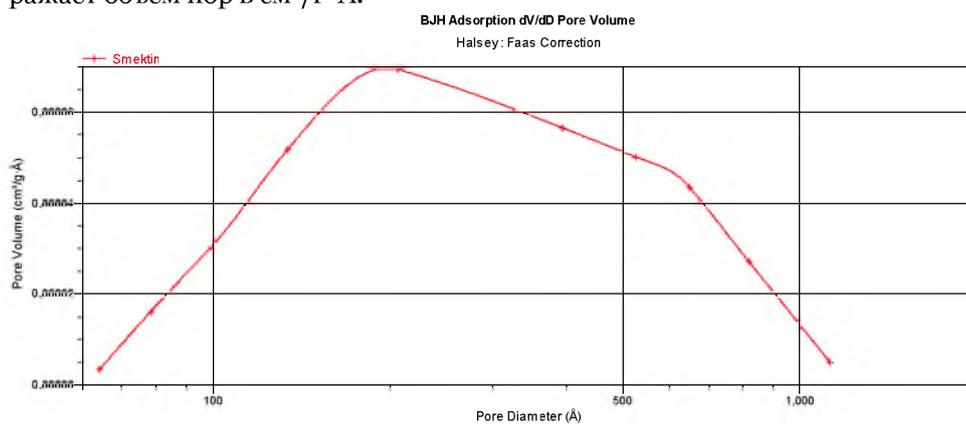


Рис.7. Дифференциальная зависимость распределения пор по размерам смектита диоктаэдрического

Как видно из рис. 7, смектит диоктаэдрический – это комбинированный мезо- и макropористый сорбент с преобладанием мезопор размером 29 нм.

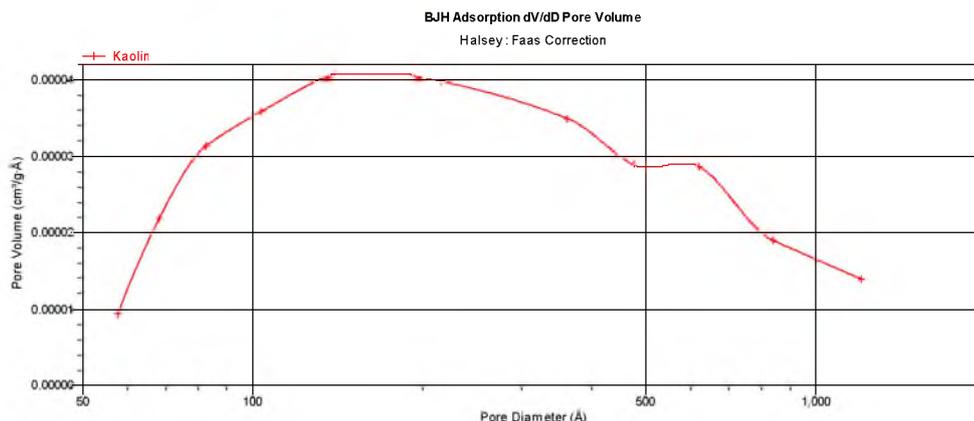


Рис.8. Дифференциальная зависимость распределения пор по размерам каолина Еленского месторождения

Как видно из рис. 8, каолиновая глина Еленского месторождения – это комбинированный мезо- и макропористый сорбент с преобладанием мезопор размером 22 нм.

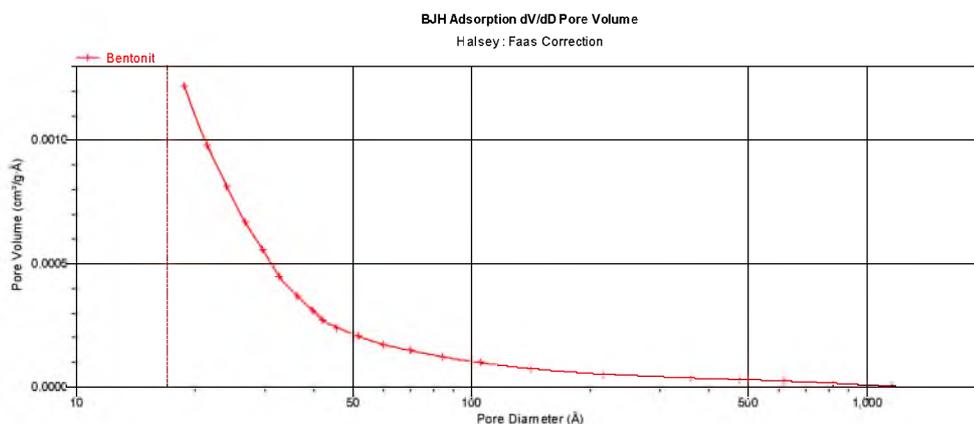


Рис.9. Дифференциальная зависимость распределения пор по размерам ММТ глины Белгородского месторождения

Как видно из рис. 9, ММТ глина Белгородского месторождения – это мезопористый сорбент с преобладанием пор размером 4,8 нм.

Анализ сорбционных характеристик образцов показал, что смектит диоктаэдрический имеет удельную поверхность 5,7774 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,042747 см<sup>3</sup>/г, средний размер пор 29 нм, каолиновая глина Еленского месторождения удельную поверхность 5,4086 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,029896 см<sup>3</sup>/г, средний размер пор 22 нм, ММТ глина Белгородского месторождения удельную поверхность 53,4591 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,064901 см<sup>3</sup>/г, средний размер пор 4,8 нм.

На основании полученных результатов следует, что адсорбция на поверхности макропор смектита диоктаэдрического и каолина Еленского месторождения не представляет практического интереса. Адсорбция происходит на поверхности мезопор. Образец ММТ глины Белгородского месторождения за счет максимального объема пор будет обладать наилучшей адсорбционной способностью.

**Выводы.** Проведен сравнительный анализ технологических и адсорбционных характеристик медицинских глин: смектита диоктаэдрического, каолиновой глины Еленского месторождения и ММТ глины Белгородского месторождения. ММТ глину Белгородского месторождения можно рекомендовать в качестве активной фармацевтической субстанции с сорбционными свойствами.

Работа выполнена в рамках Задания Министерства образования и науки РФ НИУ БелГУ №3.2473.2011 по теме «Технологические аспекты разработки новых составов инновационных лекарственных форм на основе субмикро-наноструктурированных субстанций»



### Литература

1. Королькова, С. В. Коллоидно-химические свойства монтмориллонит-иллитовых глин, активированных соевыми растворами: автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. тех. наук / С. В. Королькова. – Белгород: ИПК НИУ БелГУ, 2012. – 7 с.
2. Насонова, Д. Нанотехнологии в животноводстве [Электронный ресурс] / Д. Насонова // Российская нанотехническая сеть. – Режим доступа: [http://www.rusnanonet.ru/rosnano/montmorillonite\\_project/news/35675/](http://www.rusnanonet.ru/rosnano/montmorillonite_project/news/35675/)
3. Халикова, М.А. Определение технологических показателей гидроксипропилметилцеллюлозы / М.А. Халикова, Е.Т. Жилиякова, О.О. Новиков, О.А. Кузьмичева, М.Г. Ковалева // Научные ведомости Белгородского государственного университета. – 2010. – Т.22, № 12-2, Серия: Медицина. Фармация. – С. 77-80
4. Swarbrick, J. Encyclopedia of pharmaceutical technology [Text]. Third edition. Vol.1. / J. Swarbrick. – Pinehurst. : PharmaceuTech, Inc.: Informa Healthcare USA, Inc., 2007. – 4128 p.
5. National Capital Poison Center, USA [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.poison.org.stats>
6. Rouquerol, J. Recommendations for the characterization of porous solids / J. Rouquerol D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger // Pure and Applied Chemistry 1994, Vol. 66, Issue 8, pp. 1739-1758

## DETERMINATION OF TECHNOLOGICAL AND ADSORPTION PARAMETERS OF MEDICAL CLAYS

**E.T. ZHILYAKOVA**  
**O.O. NOVIKOV**  
**A.V. BONDAREV**  
**G.V. FROLOV**

*Belgorod National  
Research University*

*e-mail: alexbond936@yandex.ru*

The article presents the research results of the technological and adsorption indicators of medical clays. The form and size of particles, flowability, the angle of repose of bulk density of the powder and elemental composition were studied. It has been identified Specific surface area, volume of pores and the average size of pores

Keywords: clay, adsorption, particles, pores, flowability, specific surface.