

## ПОРІВНЯННЯ СТРУКТУРНО-АДСОРБЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРЕПАРАТІВ КАОЛІНУ І ДІОКТАЕДРИЧНОГО СМЕКТИТУ

**Ключові слова:** каолін, діоктаедричний смектит, питома поверхня, розподіл частинок за розміром, адсорбційна активність, ІЧ-спектр

Застосування глини в культурній діяльності людини, зокрема в медичній практиці, розпочалося з давніх часів. Феномен «поїдання землі» (геофагія) задля припинення діареї описаний ще Гіппократом. Високу оцінку лікувальним властивостям глини давали Гален і Авіценна, як народний протизапальний засіб глину накладали на уражені місця – забої, переломи, пухлини тощо. Серед сучасних напрямів застосування глин з лікувально-оздоровчою метою можна виділити: 1) зовнішнє застосування (глинолікування) – глиняні ванни, компреси, аплікації, обгортання тощо; 2) ентеросорбцію; 3) косметологічний напрям – поліпшення стану шкіри обличчя і волосся [4]. Ці заходи реалізуються завдяки таким фізико-хімічним властивостям глини, як висока теплоємність, відповідні реологічні властивості (при змішуванні з водою – пластичність, в'язкість), сорбційна активність, ліпофільність (здатність поглинати шкірне сало).

Для ентеросорбції здебільшого застосовують два різновиди глини – каолін (біла глина) та діоктаедричний смектит, які з хімічної точки зору є високогідратованими силікатами алюмінію. Основна складова білої глини – каолініт – має загальну формулу  $Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$  або  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ .

Частинки каолініту сформовані сукупністю елементарних пакетів, які, у свою чергу, складаються з одного шару кремнекисневих тетраедрів і одного шару алюмогідроксильних октаедрів. Пакети міцно зв'язані між собою і щільно прилягають один до одного, внаслідок чого мінерал не набухає у воді, а також має низьку ємність катіонного обміну. Каолін медичного призначення містить домішки силікатів кальцію і магнію. Діоктаедричний смектит (діосмектит, смектит, теоретична формула  $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ , належить до групи монтморилоніту і складається з тришарових пакетів типу тетраедр–октаедр–тетраедр, причому пакети повернені один до одного однойменно зарядженими шарами атомів кисню. В результаті зв'язок між пакетами здійснюється лише силами Ван-дер-Ваальса, тому вода і полярні рідини легко проникають між ними, через що смектит здатний набухати і має значну ємність катіонного обміну [2].

**Метою** роботи було дослідити структурно-адсорбційні властивості декількох препаратів каоліну і діоктаедричного смектиту, представлених на фармацевтичному ринку України.

### Об'єкти та методи дослідження

Об'єктами дослідження служили наступні препарати: 1) дієтична добавка «Біла глина (каолін харчовий)», виробник – компанія «ДанаЯ», Україна, форма випуску – порошок в пластикових контейнерах по 50 г; 2) «Біла глина» для зовнішнього застосування, порошок в пакетах по 250 г, виробник – ТОВ «Прадо», м. Кривий Ріг, Україна; 3) лікарський засіб (ентеросорбент) «Смекта», пакети по 3 г, виробник – Irsen, Франція. Для порівняння досліджено фармакопейну субстанцію каоліну.

Питому поверхню ( $S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$ ) визначали за низькотемпературною адсорбцією-десорбцією аргону динамічним методом згідно з Державною Фармакопеею України 1 (доп. 2). Додатково Смету перед дослідженням відмивали від допоміжних речовин, висушували. Безпосередньо перед вимірюваннями препарати прожарювали за  $120^\circ\text{C}$  протягом 1 год.

Розподіл частинок за розміром визначали методом лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС) за допомогою приладу Zetasizer-3 (Malvern Instruments, UK), оскільки ситовий аналіз непридатний для частинок субмікронного розміру. Досліджували 0,1%-ну суспензію препаратів, додатково суспензію смектиту перед вимірюванням піддавали обробленню ультразвуком для деагрегації вторинних частинок, що утворюються після висушування.

Адсорбційні дослідження виконували методом побудови ізотерми адсорбції. Як маркерні речовини використовували різнозаряджені барвники – метиленовий синій (основний барвник,  $M. m.=320$ ), феноловий червоний (нейтральний барвник,  $M. m.=376$ ) та конго червоний (кислотний барвник,  $M. m.=697$ ). Наважки сорбентів по 10, 40 або 80 мг (в залежності від виду сорбенту) перемішували з розчинами із зростаючою концентрацією барвника протягом часу, достатнього для встановлення адсорбційної рівноваги, після чого сорбент видаляли центрифугуванням. Вміст барвників у розчинах до і після адсорбції визначали фотоколориметрично за оптичною густиною на відповідних довжинах хвиль: 620 нм – для метиленового синього, 435 нм – для фенолового червоного і 540 нм – для конго червоного. За зменшенням кількості барвника в розчині визначали величину адсорбції ( $A, \text{ мг/г}$ ), після чого будували ізотерму адсорбції – графік залежності величини адсорбції від рівноважної концентрації барвника  $C_p$ .

ІЧ-спектроскопічне дослідження виконували на спектрофотометрі Specord M80 (Carl Zeiss, Jena, Germany) методом дисків з калію бромідом в діапазоні частот 250–4 000  $\text{см}^{-1}$ .

### Результати дослідження та їх обговорення

Як було встановлено, питома поверхня каоліну фармакопейного становить  $13 \text{ м}^2/\text{г}$ , каолін харчового і для зовнішнього застосування – по  $9 \text{ м}^2/\text{г}$ , діоктаедричного смектиту –  $25 \text{ м}^2/\text{г}$ , що узгоджується з даними літератури [8].

Результати визначення розподілу частинок за розміром наведено в табл. 1.

Т а б л и ц я 1

Фракційний склад сорбентів за даними лазерної кореляційної спектроскопії

Сорбент	Середній розмір частинок в моноmodalьному приближенні, ~ мкм	Поліmodalьне приближення		
		розмір фракції, ~ мкм	% від загальної маси частинок	% від загальної кількості частинок
Каолін фармакопейний	3	3	100	100
Каолін харчовий	3,3	0,49	0,8	74
		3,5	99,2	26
Каолін для зовнішнього застосування	1,64	0,15	0,3	90
		2	99,3	10
Сметит	0,97	0,66	40	65
		2,6	60	35

Особливість методу ЛКС полягає в тому, що результати окремого вимірювання можна розрахувати у вигляді моноmodalьного чи поліmodalьного приближення (за допомогою програми «Contin»). Моноmodalьне приближення дозволяє отримати середній розмір усіх наявних в суспензії частинок, тоді як поліmodalьне показує середній розмір і кількість кожного типу частинок для полідисперсної суспензії. При

цьому монодисперсні об'єкти, яким виявився каолін фармакопейний, як у моноmodalьному так і у поліmodalьному приближенні характеризуються лише однією фракцією частинок.

На відміну від каоліну фармакопейного, каолін харчовий складається з двох типів частинок, середній розмір яких в моноmodalьному приближенні становить 3,3 мкм. В поліmodalьному приближенні перша фракція має розмір близько 490 нм, друга – близько 3,5 мкм, причому дрібніша фракція містить 74% від загальної кількості частинок, хоча її внесок у загальну масу частинок лише 0,8%. Каолін для зовнішнього застосування і діоктаедричний смектит також є неоднорідними порошками, з різним ступенем полідисперсності (табл. 1).

Отже, за результатами ЛКС серед досліджуваних тонкодисперсних порошків найбільш однорідною за розміром частинок виявилася субстанція каоліну фармакопейного.

Результати адсорбційних досліджень представлено на рис. 1.

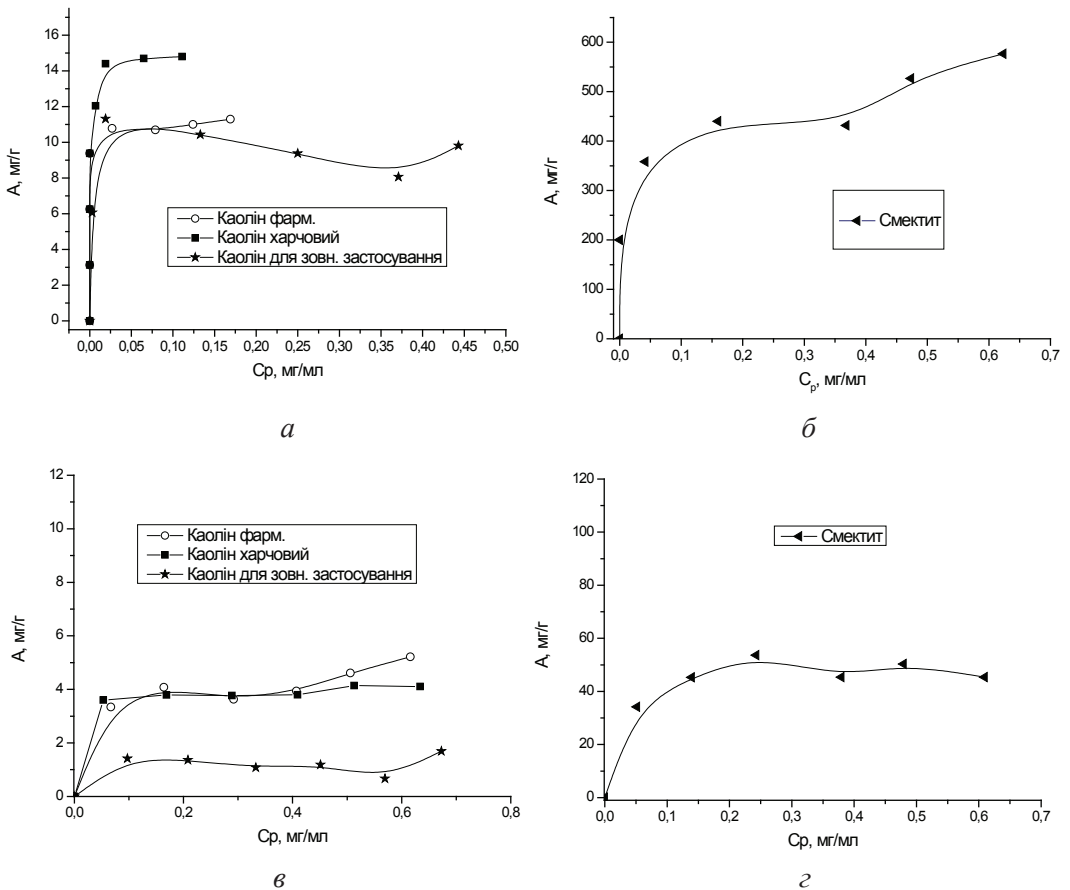
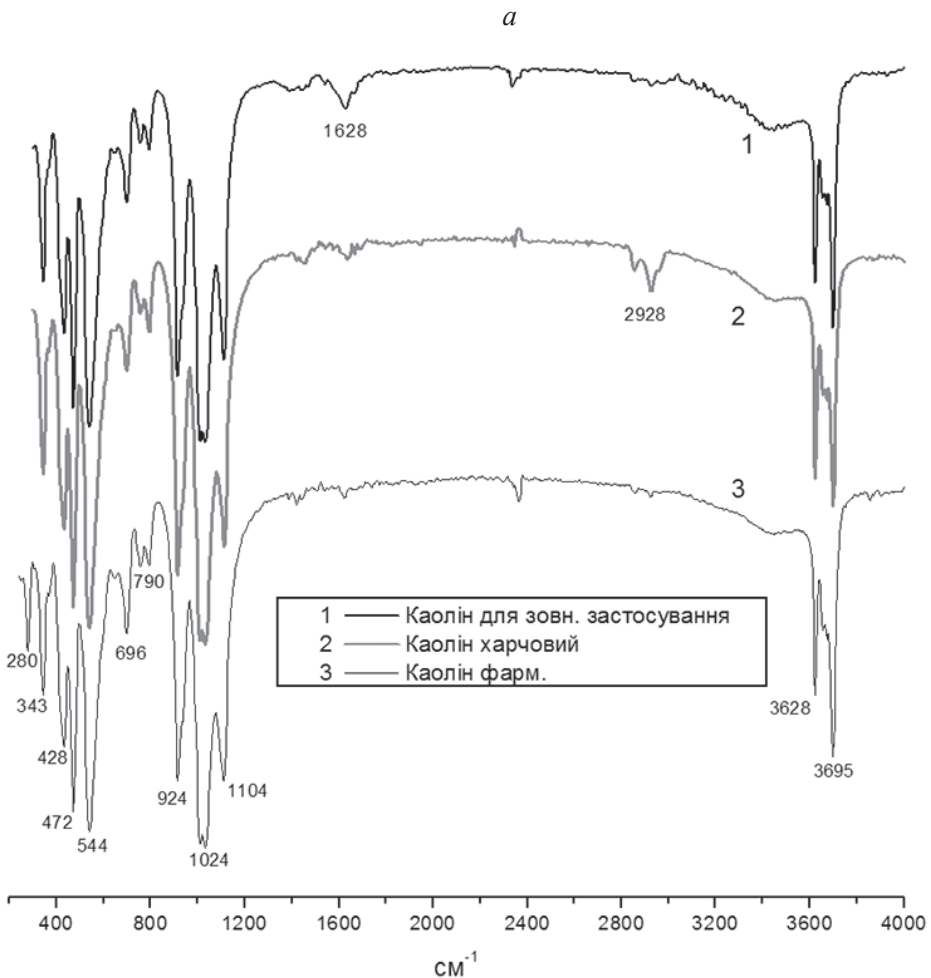


Рис. 1. Ізотерми адсорбції на глинистих препаратах метиленового синього (а, б) та конго червоного (в, г).

Одержані ізотерми можна розглядати як ізотерми «високої спорідненості» (клас Н2 [1]), що зазвичай притаманно для електростатичної взаємодії. Ізотерми для каолінів швидко виходять на плато, сягаючи граничних значень величини адсорбції в діапазоні 10,0–14,7 мг/г за метиленовим синім і 2–5,2 мг/г за конго червоним. Адсорбція фенолового червоного на каолінах є незначною і змінюється в межах від 0,8 до 1,8 мг/г. Інша картина спостерігається для смектиту, на якому адсорбція метиленового синього наближається до 600 мг/г, а для конго червоного виходить на плато при значенні близько 50 мг/г, адсорб-

ція фенолового червоного є незначною і сягає 7 мг/г. У водному середовищі смектит набухає – відстань між елементарними пакетами збільшується і стає достатньою для проникнення молекул барвників, відповідно значно зростає розмір поверхні, доступної для адсорбції. Переважна адсорбція на глинах основного барвника – метиленового синього – підтверджує ключову роль в механізмі адсорбції електростатичної взаємодії, оскільки в нейтральному розчині поверхня глин заряджена від’ємно.

Одержані ІЧ-спектри для різних препаратів каоліну майже ідентичні (рис. 2, *a*). Спостерігається типова для Si–O–Si зв’язку інтенсивна смуга (дублет) 1 024 см<sup>-1</sup>, яка є важливою діагностичною характеристикою каолініту, і слабкіші смуги при 1 104 см<sup>-1</sup> і 924 см<sup>-1</sup>, притаманні валентним коливанням Si–O–Si і Al–O(H), відповідно. Для деформаційних коливань Si–O зв’язку характерні смуги в області 470–430 см<sup>-1</sup> [5–7].



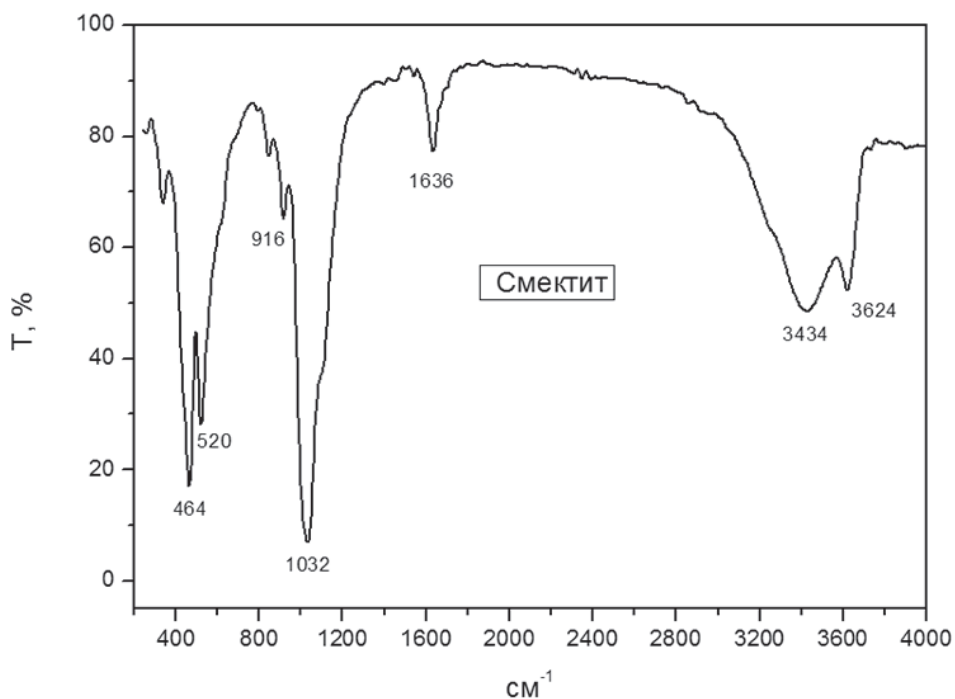


Рис. 2. ІЧ-спектри препаратів каоліну (а) і смектиту (б)

Смуги поглинання в області 800–500  $\text{cm}^{-1}$  є типовими для зв'язку Si–O–Al. Інтенсивна смуга 544  $\text{cm}^{-1}$  характерна для деформаційних коливань зв'язку (Al<sup>+3</sup>)–O–Si, де катіон Al<sup>+3</sup> знаходиться в октаедричній позиції.

Смуги в діапазоні 3 705–3 620  $\text{cm}^{-1}$  відповідають валентним коливанням гідроксильних груп. Смуга 3 628  $\text{cm}^{-1}$  характерна для коливань в угрупованні (O)–Al–OH, де атом Al зв'язаний з киснем внутрішнього шару у складі тетраедру [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, а смуга 3 695  $\text{cm}^{-1}$  притаманна коливанням OH-груп, де атом Al зв'язаний з киснем із сусіднього шару [6].

Дублет близько 790  $\text{cm}^{-1}$ , який відноситься до коливань (Si–O–Si) кілець у складі тетраедрів SiO<sub>4</sub>, свідчить про присутність в каолінових глинах деякої кількості кварцу [5, 9]. Смуга слабкої інтенсивності при 2 928  $\text{cm}^{-1}$  в спектрі каоліну харчового, яка відповідає валентним коливанням CH<sub>2</sub>-груп [6], може свідчити про незначну кількість домішок органічного походження.

На спектрі смектиту (рис. 2, б) максимуми 916, 520, 464  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням зв'язку Al–O(H) і деформаційним коливанням Al<sup>+3</sup>–(O–Si) та Si–O, зрушені у бік менших частот порівняно з каолінітом. Смуга 1 636  $\text{cm}^{-1}$  характерна для деформаційних коливань Н–О–Н зв'язку кристалізаційної (чи адсорбованої) води [5], а широка смуга 3 434  $\text{cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням молекул кристалізаційної води, зв'язаних водневими зв'язками. Смуга 3 624  $\text{cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням (Al)–O–H-груп.

В табл. 2 представлено порівняння одержаних максимумів поглинання з описаними в літературі. В цілому, одержані ІЧ-спектри характеризують досліджувані матеріали як глинисті речовини на каолінітовій (препарати білої глини) чи монтморилонітовій (смектит) основі з включеннями кварцу в препаратах каоліну.

Т а б л и ц я 2

Частоти смуг поглинання в ІЧ-спектрах для глинистих мінералів

Частоти смуг поглинання, см <sup>-1</sup>		Природа коливань
Одержаних ІЧ-спектрів	За даними літератури [3, 5–9]	
3700...3695	3705...3695	Валентні ОН-груп каолініту
3670	3670...3663	– « –
3628, 3624	3635...3620	ОН-групи каолініту, монтморилоніту
3434	3520... 3240	(Н–О...Н) водневі зв'язки молекул води
2928	2926	Валентні CH <sub>2</sub> -груп
1636, 1628	1630...1600	Деформаційні (Н–О–Н) молекулярної води
1104	1200...1100	Валентні (О–Si–О) кремнекисневих тетраедрів
1032, 1024...924	1100...900	Валентні (Si–O) силікатів
924, 916	1000...800	(Н)О–Al силікатів
–	862...844	Кремнекисневі тетраедри монтморилоніту
790	830...750	Кільця (Si–O–Si) у складі кремнекисневих тетраедрів (дублет для кварцу)
790...544, 520	800...500	(Si–O–Al) силікатів
544	550...450	– « –
472, 464	530...460	Деформаційні (Si–O)
432, 428	460...430	– « –

## В и с н о в к и

1. Результати дослідження структурно-адсорбційних характеристик препаратів каоліну, представлених на фармацевтичному ринку, в цілому свідчать про їх відповідність показникам фармакопейної субстанції каоліну. Незначні відхилення, що були виявлені, не позначаються на якості препаратів.

2. Адсорбційні властивості каоліну і діоктаедричного смектиту суттєво відрізняються. На відміну від каоліну, смектит у водному середовищі завдяки розшаруванню на атомарному рівні значно збільшує активну поверхню і, відповідно, адсорбційну ємність.

3. З лікувальною метою доцільніше використовувати більш активні за показниками адсорбції препарати монтморилонітової групи, натомість каолінові глини, що характеризуються помірною сорбційною дією, можуть застосовуватися як дієтичні добавки.

1. *Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера.* – М.: Мир, 1986. – 488 с.

2. *Комаров В. С.* Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. – Минск: Наука и техника, 1970. – 320 с.

3. *Лоухина И. В.* Механохимическое разложение каолинита серной кислотой. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Сыктывкар, 2006. – 24 с.

4. *Моисеев М. Я.* Глина и глинолечение. – М.: Цитадель-трейд, 2005. – 64 с.

5. *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры минералов. – М.: Изд-во МГУ, 1977. – 175 с.

6. *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 187 с.

7. *Прокофьев В. Ю., Разговоров П. Б.* // Химия растительного сырья. – 2010. – № 2. – С. 159–164.

8. *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук. думка, 1975. – 352 с.

9. *Ткач Н. О., Сальник В. Г., Свідерський В. А.* // Проблеми хімії та хімічної технології. – 2009. – № 2. – С. 135–141.

Надійшла до редакції 27. 02. 2012.

*И. И. Геращенко, А. И. Маркина, Е. М. Пахлов, В. Ф. Горчев*

## СРАВНЕНИЕ СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРЕПАРАТОВ КАОЛИНА И ДИОКТАЭДРИЧЕСКОГО СМЕКТИТА

**Ключевые слова:** каолин, диоктаэдрический смектит, удельная поверхность, распределение частиц по размеру, адсорбционная активность, ИК-спектр

### Р Е Ф Е Р А Т

Проведено сравнительное изучение структурно-адсорбционных свойств ряда препаратов глин, представленных на фармацевтическом рынке. Исследованные препараты каолина продемонстрировали незначительное отклонение от показателей фармакопейной субстанции каолина (белой глины). Повышенной адсорбционной активностью отличается препарат диоктаэдрического смектита.

*I. I. Gerashchenko, A. I. Markina, E. M. Pakhlov, V. F. Gorchev*

## COMPARISON OF STRUCTURAL & ADSORPTIVE CHARACTERISTICS OF PREPARATIONS OF KAOLIN AND DIOCTAHERAL SMECTITE

**Key words:** kaolin, dioctahedral smectite, special surface, particle size distribution, adsorptive activity, IR-spectrum

### S U M M A R Y

A comparative study of structural and adsorptive characteristics of some commercial preparations of the clays has been carried out. The preparations of kaolin showed a non-significant difference comparatively to characteristics of the pharmacopoeial substance of kaolin. The dioctahedral smectite has an enhanced adsorptive capacity.