

Л.П. Головкова, О.В. Маркітан

АДСОРБЦІЯ ЛІКАРСЬКИХ РЕЧОВИН НА ПОВЕРХНІ ГІДРОЛІЗНОГО ЛІГНІНУ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: golovkova.l.p@gmail.com

Важливою екологічною проблемою є видалення відходів та очищення побутових та промислових вод від забруднювачів різної природи. Окремо постає питання очищення стоків фармацевтичних підприємств. Лікарські речовини є небезпечними забруднювачами не лише фармацевтичних, а й побутових стоків. Для вирішення даної проблеми використовуються різноманітні хімічні та фізичні методи, такі як відстоювання, коагуляція, фільтрація, сорбційні методики. Найбільш ефективними та економічно вигідними є сорбційні методи очистки, особливо при використанні дешевих адсорбентів. В останні роки особлива увага приділяється використанню сорбційних матеріалів на основі лігніну, який є побічним продуктом гідролізу рослинних матеріалів. Він має високу сорбційну активність по відношенню до іонів деяких важких металів, барвників, органічних сполук та лікарських препаратів. Використання лігніну як адсорбента дозволить одночасно вирішити дві проблеми: утилізацію відходів паперового виробництва та очищення стоків від різного типу забруднювачів.

Мета роботи – вивчення сорбційних властивостей гідролізного лігніну у водному розчині щодо деяких лікарських речовин різної хімічної природи, які перебувають у розчині в катіонній, аніонній чи нейтральній формах. Визначено точку нульового заряду гідролізного лігніну, яка дорівнює $pH_{ТНЗ} = 4.95$. Досліджено адсорбцію риванолу, профлавіну, доксорубіцину, левофлоксацину, фурациліну та саліцилової кислоти на поверхні гідролізного лігніну в залежності від рН розчинів та концентрації адсорбатів. Встановлено, що адсорбція в значній мірі залежить від будови лікарської сполуки та значень рН розчинів. Показано, що вивчені лікарські сполуки, які існують у розчині у вигляді катіонів, адсорбуються найкраще (риванол, профлавін, доксорубіцин). Адсорбція цих речовин відбувається переважно за рахунок електростатичної взаємодії з негативно зарядженими групами поверхні. Адсорбція сполук, що перебувають в розчині в аніонній формі (саліцилова кислота), найменша і спостерігається тільки при досить низьких значеннях рН. Проміжне значення щодо величини адсорбції займає левофлоксацин, який адсорбується переважно у вигляді цвіттер-іонів та фурацилін (нейтральна форма), адсорбція якого не залежить від значень рН розчинів. Отримані ізотерми адсорбції добре лінеаризуються в лангмюрівських координатах. Розраховано кількісні параметри адсорбції, а саме величини максимальної адсорбції та константи рівноваги. Досить високі значення цих параметрів свідчать про те, що гідролізний лігнін може використовуватись як адсорбент для вилучення цих сполук.

Ключові слова: гідролізний лігнін, адсорбція, лікарські сполуки, точка нульового заряду, ізотерма

ВСТУП

Лікарські речовини є небезпечними забруднювачами як побутових стоків (більшість лікарських речовин виводяться з організму із сечею), так і стоків фармацевтичних підприємств. Важливою екологічною проблемою є очищення побутових та промислових вод від забруднювачів різної природи. Для вирішення даної проблеми використовуються різноманітні хімічні та фізичні методи, такі як відстоювання, коагуляція, фільтрація, адсорбція тощо. Найбільш ефективним та економічно вигідним процесом очистки є сорбція, особливо при

використанні дешевих адсорбентів. В останні роки особлива увага приділяється використанню адсорбційних матеріалів на основі лігніну [1], який є побічним продуктом гідролізу рослинних матеріалів, оскільки в світі накопились його величезні запаси, але застосовується лише 5% доступного лігніну [2]. Відомо, що цей матеріал має високу сорбційну активність по відношенню до іонів деяких важких металів [3], барвників [4, 5], органічних сполук та лікарських препаратів [6, 7].

Лігнін являє собою тривимірний аморфний фенольний полімер нерегулярної будови оболонки клітин рослин і є другим за

розповсюдженням (після целюлози) біополімером на Землі [8]. Мономірні ланки макромолекули лігніну складаються з фенілпропанових одиниць [9, 10], які різняться тільки ступенем заміщення метоксильних груп в ароматичному кільці. Хімічні властивості лігніну обумовлені його ароматичною природою та функціональними групами. До них належать фенольні, зв'язані з бензольним кільцем, спиртові в пропановому ланцюзі (можуть бути в зв'язаному та вільному стані) та метоксильні групи.

Використання лігніну як адсорбента дозволить одночасно вирішити дві проблеми: утилізацію відходів паперового виробництва та очищення стоків від різного типу забруднювачів. Враховуючи низьку вартість лігніну, як побічного продукту виготовлення паперу, його великі об'єми, доступність та постійну відновлювальність можна очікувати, що лігнін буде з успіхом використовуватись як промисловий сорбент для очищення як побутових, так і промислових стоків. Однак, для вирішення такого роду проблем необхідне розуміння взаємодії цього матеріалу як сорбента по відношенню до лікарських речовин різної природи.

Метою цієї роботи було дослідження сорбційних властивостей гідролізного лігніну щодо таких медичних препаратів різної хімічної природи, як риванол, профлавін, доксорубіцин, левофлораксацин, фурацилін та саліцилова кислота [11], які здатні перебувати у розчині в катіонній, аніонній чи нейтральній формах, та розрахунок кількісних параметрів цього процесу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як сорбент в роботі було використано гідролізний лігнін «Ентегнін – Н» виробництва фірми ООО «В-МІН+», риванол (3,9-діаміно-7-етоксіякридин лактат гідрат, «ч.д.а.» Fluka, Швейцарія), профлавін (3,6-діаміноакридин гемісульфат гідрат, «ч.д.а.» Fluka, Швейцарія), доксорубіцин (14-гідроксидаунорубіцин, фірми TCI, Японія), фурацилін (5-нітрофурфурола семікарбазон, Sigma-Aldrich, Німеччина), левофлораксацин (Sigma-Aldrich, Німеччина), саліцилова кислота («ч.д.а.» Fluka, Швейцарія). Стандарт-титри NaOH і HCl (Titrisol, Merck, Німеччина).

Потенціометричне титрування суспензії лігніну (1 г/л) проводили у водних розчинах 0.01 N NaCl. До суспензій лігніну (об'єм 20 мл, наважка лігніну 0.02 г) додавали певні об'єми розчинів 0.1 N HCl або 0.1 N NaOH для отримання зразків з різними початковими значеннями рН₀ від 3 до 7.5. Зразки суспензій лігніну періодично струшували та перевіряли значення рН до повного встановлення рівноваги. Вважали, що рівновага була досягнута, коли показання рН-метра не змінювались більше, ніж на ± 0.05 рН.

Всі адсорбційні дослідження проводили при температурі (20 ± 2 °C) в статичних умовах. Для цього до певного об'єму (20 мл) розчину лікарської сполуки додавали наважку сухого лігніну та витримували розчини протягом однієї години, періодично перемішуючи. При вивченні залежності адсорбції від рН середовища готували серії зразків з різними значеннями рН в інтервалі від 2 до 7. У випадку риванолу та профлавіну концентрація лікарських речовин була 0.05 мМ, а наважка лігніну 0.01 г (0.5 г/л). Концентрація доксорубіцину, левофлораксацину та фурациліну була 0.1 мМ, а наважка лігніну 0.04 г (2 г/л). У випадку саліцилової кислоти її концентрація була 1 мМ, а наважка лігніну 0.2 г (10 г/л). Для отримання необхідних значень рН до розчинів додавались невеликі кількості кислоти (HCl) або лугу (NaOH) та витримували при періодичному перемішуванні на магнітній мішалці протягом однієї години. Попередньо було встановлено, що для досягнення адсорбційної рівноваги цього часу достатньо. Через годину перевіряли значення рН зразків (іонометр універсальний ЕВ-74) та центрифугували їх протягом 10 хв при 7000 об/хв. Після центрифугування концентрацію адсорбата в розчині визначали спектрофотометричним методом (Specord M-40, Німеччина та UNICO 1201, США). Концентрацію адсорбованої речовини визначали за різницею інтенсивностей поглинання при певній довжині хвилі вихідного розчину та розчину після адсорбції. При кількісних розрахунках приймали, що коефіцієнт молярного поглинання риванолу $\epsilon = 13640 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda_m = 362.7 \text{ nm}$), профлавіну $\epsilon = 36000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda_m = 443.5 \text{ nm}$), доксорубіцину $\epsilon = 11000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda_m = 475.8 \text{ nm}$), фурациліну $\epsilon = 17000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda_m = 376 \text{ nm}$),

саліцилової кислоти $\varepsilon = 3500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{м}} = 296 \text{ нм}$).

Оскільки інтенсивність та максимуми смуг поглинання у спектрі левофлораксацину залежать від значень рН розчину, то було визначено ізобестичну точку для цієї сполуки, де коефіцієнт молярного поглинання ε не залежить від значень рН. Для цього було досліджено залежність оптичної густини D розчинів левофлораксацину при різних значеннях рН (рис. 1 а, б). Встановлено, що ізобестична точка для левофлораксацину

знаходиться при $\lambda = 285.3 \text{ нм}$. В подальшому розрахунки концентрації для даної речовини проводили за інтенсивністю поглинання саме при цій довжині хвилі $\lambda_{\text{із.т.}} = 285.3 \text{ нм}$, в якій $\varepsilon = 25600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Профлавін та риванол схильні до утворення димерів в розчинах, що проявляється в зміні інтенсивностей та зсуву смуг поглинання в їхніх спектрах. Адсорбцію проводили при концентраціях, коли утворення димерів ще не відбувається [12].

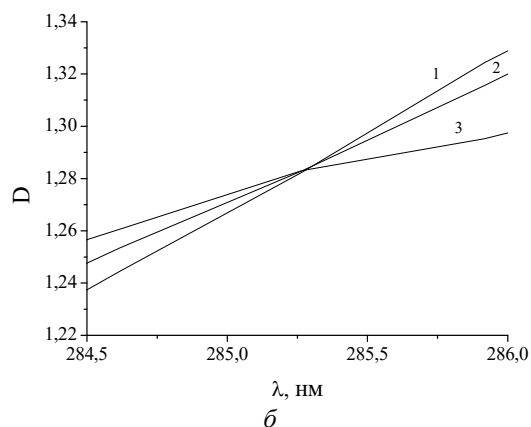
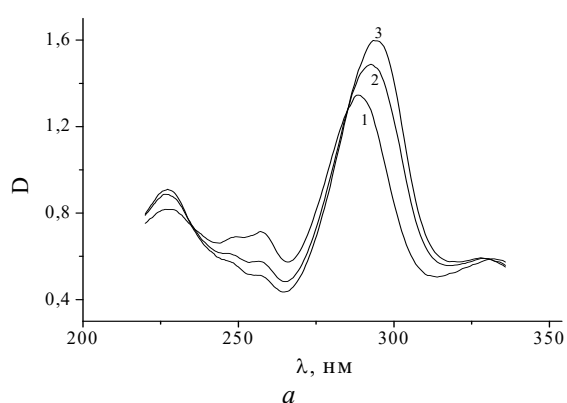


Рис. 1. Спектр поглинання левофлораксацину при різних значеннях рН розчину (а): 1 – рН = 6.3; 2 – рН = 5.4; 3 – рН = 4.0 ($\Delta\lambda = 220\text{--}320 \text{ нм}$). Залежність оптичної густини D спектра поглинання левофлораксацину від довжини хвилі λ (нм) при різних значеннях рН розчинів (б): 1 – рН = 4.0; 2 – рН = 5.4; 3 – рН = 6.3. ($\Delta\lambda = 284.5\text{--}286 \text{ нм}$). ($C = 0.1 \text{ мМ}$, товщина кювети 0.5 см)

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Визначення точки нульового заряду лігніну. Визначення точки нульового заряду (ТНЗ) (рН_{ТНЗ}) лігніну проводили за допомогою методу «дрейфу рН» [13], використовуючи дані потенціометричного титрування, результати якого наведені на рис. 2.

Як видно з рисунка (рис. 2 а), точка перетину кривої залежності з віссю ординат є точкою нульового заряду. Згідно рис. 2 б точкою нульового заряду є значення рН_f на осі абсцис, яке є результатом перетину кривої залежності з «нульовою прямою», що відповідає значенню $\Delta\text{pH} = 0$. Отже, в обох випадках при різних графічних залежностях, побудованих на основі даних потенціометричного титрування, впливає, що точка нульового заряду лігніну знаходиться при рН = 4.95. Згідно теорії будови подвійного електричного шару, біля заряджених

поверхневих функціональних груп сорбента з боку розчину знаходиться шар іонів з протилежним знаком для компенсації заряду поверхні (тобто для збереження електронейтральності системи). У випадку, коли $\Delta\text{pH} > 0$, частина H^+ кислоти іде на нейтралізацію протиіонів (аніонів в прилеглому шарі). В результаті цього процесу кінцеві значення рН_f розчинів зростають тобто, сама поверхня має позитивний заряд. У випадку, коли $\Delta\text{pH} < 0$ (коли до розчину додається луг), кінцеві значення рН_f розчинів зменшуються у порівнянні з початковими рН₀, тобто уже частина гідроксилів OH^- витрачається на нейтралізацію протиіонів (катионів), а сама поверхня має негативний заряд. З рис. 2 б видно, що частка позитивно заряджених центрів на поверхні лігніну значно менша, ніж негативно заряджених центрів ($|\Delta\text{pH}_0 - \Delta\text{pH}_{0,4}| \ll (|\Delta\text{pH}_0 - \Delta\text{pH}_{1,2}|)$).

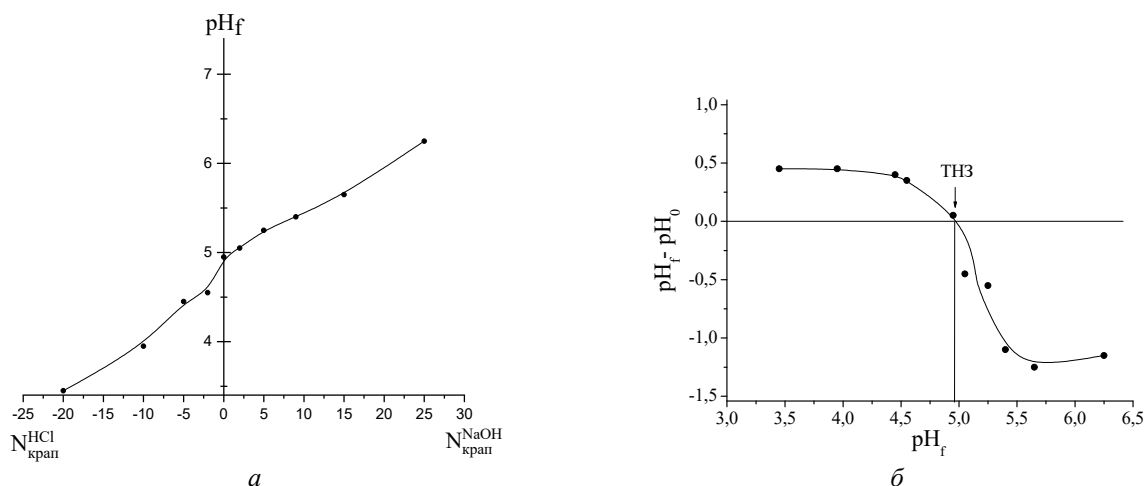


Рис. 2. Криві потенціометричного титрування лігніну в 0.01N NaCl. Концентрація лігніну 1 г/л: *а* – залежність рівноважних значень розчинів pH_f від доданої кількості N крапель кислоти V_{HCl} та лугу V_{NaOH} (1 крапля = 0.031 мл); *б* – залежність різниці рівноважних (pH_f) та початкових (pH_0) значень $\Delta pH = pH_f - pH_0$ від рівноважних значень pH_f

Вплив значень pH розчину на адсорбцію лікарських препаратів. Значення pH розчинів значно впливають на величини адсорбції і можуть призводити як до їхнього збільшення, так і зменшення. Результати вивчення адсорбції лікарських речовин на поверхні лігніну з водних розчинів в залежності від pH наведені на рис. 3.

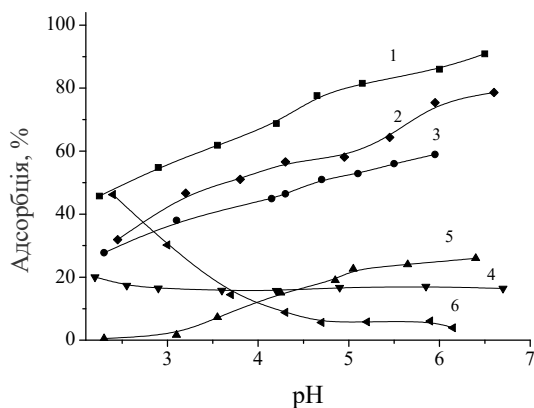


Рис. 3. Залежність величин адсорбції (%) риванолу (1), профлавіну (2), доксорубіцину (3), фурациліну (4), левофлораксину (5) та саліцилової кислоти (6) від pH розчинів. Концентрація риванолу та профлавіну $C_0 = 0.05$ мМ, $C_{лігн} = 0.5$ г/л; концентрація доксорубіцину, фурациліну та левофлораксину $C_0 = 0.1$ мМ, $C_{лігн} = 2$ г/л; для саліцилової кислоти $C_0 = 1$ мМ, $C_{лігн} = 10$ г/л

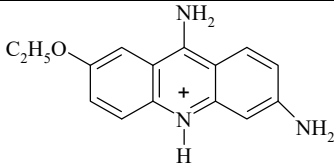
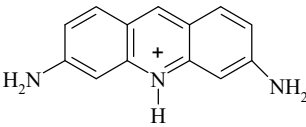
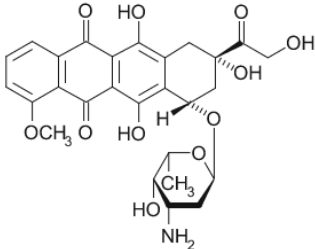
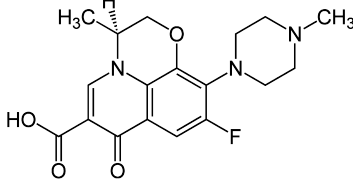
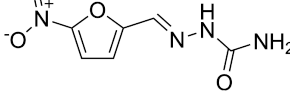
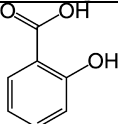
Як видно з рисунка, найкраще адсорбуються риванол, профлавін та доксорубіцин. Величини їхньої адсорбції зростають при підвищенні значень pH розчинів та ростом негативного заряду на поверхні лігніну (рис. 2). В усій області досліджуваних pH ці молекули існують у вигляді протонуваних по аміногрупі монокатіонів, про що свідчать їхні константи протонування (таблиця). Точка нульового заряду лігніну близька до 5, тобто при значеннях $pH > 5$ концентрація негативно заряджених груп на поверхні лігніну зростає. Зі збільшенням кількості негативно заряджених груп на поверхні лігніну зростають і величини адсорбції досліджуваних речовин, що говорить про реалізацію електростатичної взаємодії між функціональними групами поверхні сорбента та катіонними формами даних сполук. Крім того для риванолу та профлавіну основність атома азоту, що знаходиться в циклі акридинового кільця, є досить високою, що може також робити певний внесок у стійкість утворених адсорбційних комплексів. Адсорбція, що спостерігається при значеннях $pH < 5$, можлива за рахунок утворення водневих зв'язків між екзоциклічними аміногрупами похідних акридину та фенольними або аліфатичними гідроксильними групами, що входять до складу фенілпропанових одиниць поверхні лігніну. Не виключено, що можлива додаткова стекінг-

взаємодія між бензольними кільцями цих сполук та фенілпропановими одиницями лігніну.

Доксорубіцин має дві константи дисоціації при $pK_{NH_2} = 7.75$ та $pK_{OH} = 8.22$ і у водних розчинах до $pH \leq 7.75$ існує переважно у вигляді катіонів (таблиця). Позитивно заряджена аміногрупа, завдяки якій реалізується електростатична взаємодія з негативно зарядженими групами поверхні при значеннях pH розчину вище точки нульового заряду, знаходиться у складі бокового ланцюга і входить до аміноцукрового залишку. Оскільки до складу молекули даної сполуки входять і інші функціональні групи, то можна припустити,

що для доксорубіцину можливе утворення додаткових, наприклад, водневих зв'язків з активними центрами поверхні лігніну у всьому досліджуваному діапазоні значень pH . А при підвищенні $pH \geq 4.95$ виникають більш міцні іон-іонні зв'язки NH_3^+ -груп адсорбату з негативно зарядженими групами на поверхні лігніну. Проте певну роль у адсорбційному процесі відіграє стеричний фактор, оскільки молекула доксорубіцину є досить об'ємною, що може виступати додатковою перешкодою при утворенні поверхневих комплексів. Тому у порівнянні з похідними акридину, риванолом та профлавіном, для доксорубіцину спостерігаються нижчі величини адсорбції.

Таблиця. Константи протонування лікарських речовин (lgK_a) та розраховані кількісні параметри їхньої адсорбції на поверхні гідролізного лігніну

Сполука	Формула	lgK_a	A_{max} . мкмоль/г	lgK	R^2
Риванол		11.49 [14]	145.1	4.67	0.995
Профлавін		9.65 [15]	132.6	4.52	0.994
Доксорубіцин		7.75; 8.22 [15]	43.86	4.36	0.998
Левофлоксацин		5.83; 8.75 [16]	37.54	4.70	0.991
Фурацилін		10 [17]	12.21	4.04	0.995
Саліцилова кислота		2.9; 13.1 [18]	–	–	–

Левовфлоксацин, як було показано в роботі [16], в залежності від рН може існувати в розчині у вигляді катіонів, цвітер-іонів, нейтральних частинок та аніонів. Це чітко відображається на залежності його адсорбції від рН. У кислій області у левофлоксацину переважає катіонна форма молекул, а оскільки до $pH_{ТНЗ} \geq 4.95$ поверхня лігніну в основному позитивно заряджена, то в цій області рН величини адсорбції найнижчі. При підвищенні рН адсорбційного середовища до точки нульового заряду та появи негативного заряду на поверхні лігніну поряд з катіонною формою молекул сорбату (до $pH = 5.83$) в розчині з'являються з наступною перевагою цвітер-іони та незаряджені частинки левофлоксацину. Як наслідок, зростають величини адсорбції. Виходячи з вищесказаного, рушійною силою даного процесу є електростатична взаємодія. Проте не виключено, що паралельно реалізується дисперсійна чи стекинг-взаємодія між бензолними кільцями левофлоксацину та відповідними ароматичними одиницями поверхні лігніну, що вносить свою частку в стійкість утворених комплексів, хоча такі взаємодії значно слабші, ніж електростатична. Величини адсорбції левофлоксацину нижчі в порівнянні з доксорубіцином, оскільки після $pH \approx 6$ в основному сорбуються цвітер-іонні форми молекул на негативно зарядженій поверхні лігніну. Отже, в певній мірі будуть діяти сили відштовхування між негативно зарядженою частиною молекули та поверхнею. Розгалуженість молекули левофлоксацину створює додаткові перешкоди для адсорбції, як і у випадку з доксорубіцином.

Адсорбція фурациліну практично не залежить від значень рН розчинів і не перевищує 20 %. Цей факт можна пояснити тим, що молекули фурациліну в розчині існують в нейтральній формі ($pK_a = 10$) і тільки після $pH \geq 10$ починається дисоціація гідроксильних груп. В цьому випадку найбільш вірогідним механізмом адсорбції є фізична адсорбція за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, а також не виключене утворення водневих зв'язків між частково дисоційованими групами поверхні та атомами кисню фурациліну [17].

Адсорбція саліцилової кислоти з підвищенням значень рН зменшується, що пов'язано із зменшенням частки нейтрально

заряджених частинок кислоти і, відповідно, збільшенням частки негативно зарядженої форми [18], тобто переважно адсорбуються тільки нейтрально заряджені молекули. При значеннях розчинів $pH > 3.5$ практично всі молекули саліцилової кислоти знаходяться у вигляді аніонів і адсорбція при наближенні до значення рН, що відповідає точці нульового заряду, спадає майже до нуля, оскільки на поверхні лігніну починають з'являтися і накопичуватись негативно заряджені групи. Адсорбція саліцилової кислоти в кислій області вірогідно обумовлена її ароматичною природою, завдяки чому можлива стекинг-взаємодія бензолного кільця кислоти з відповідними фрагментами поверхні. Слід відзначити, що рН залежність для саліцилової кислоти була знята в концентраційних умовах, відмінних від інших досліджуваних сполук. При концентраціях, в яких були взяті лігнін та інші речовини, адсорбція саліцилової кислоти навіть в кислій області є дуже незначна і її значення знаходяться в межах помилки експерименту.

Ізотерми адсорбції лікарських речовин.

Для отримання кількісних характеристик адсорбції досліджуваних речовин на поверхні лігніну були зняті концентраційні залежності адсорбції цих сполук при $pH = 5.7$, що найближче відповідало їхнім нативним значенням рН. Відхилення значень рН не перевищували ± 0.05 одиниць. Результати вивчення адсорбції лікарських речовин на поверхні лігніну від їхніх рівноважних концентрацій приведені на рис. 4.

Всі отримані ізотерми адсорбції добре лінеаризуються в лєнґмюрівських координатах, про що свідчать їхні високі значення коефіцієнтів кореляції. Розраховані величини максимальної адсорбції досліджуваних сполук $A_{\text{макс}}$ та константи стійкості утворених комплексів IgK наведені в таблиці.

Найбільші величини максимальної адсорбції $A_{\text{макс}}$ спостерігаються при взаємодії між катіонними формами риванолу та профлавіну з негативно зарядженими групами поверхні. Для доксорубіцину та левофлоксацину максимальні величини адсорбції мають проміжні значення. В даному випадку може спрацьовувати стеричний фактор, оскільки молекули цих сполук є досить об'ємними. Найнижчі величини адсорбції

відповідно спостерігаються для нейтральної форми фурациліну.

Із розрахованих параметрів (IgK) видно, що досліджувані лікарські речовини утворюють досить стійкі поверхневі комплекси. Як видно з таблиці, величини констант стійкості левофлоксацину та риванолу співмірні. Це є підтвердженням висловленого вище припущення про можливість реалізація додаткових взаємодій в процесі адсорбції левофлоксацину та їхній внесок у стійкість утворених поверхневих

комплексів. Найнижчі значення розрахованих параметрів характерні для фурациліну, молекули якого у досліджуваному інтервалі рН перебувають у нейтральній формі. Проаналізувавши одержані результати, можна стверджувати, що визначальною рушійною силою адсорбції досліджуваних сполук на поверхні лігніну є електростатична взаємодія з подальшою реалізацією додаткових взаємодій, що здатні стабілізувати утворені поверхневі комплекси.

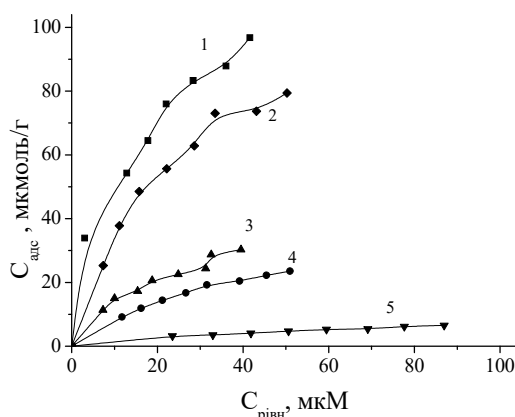


Рис. 4. Ізотерми адсорбції при рН = 5.7 риванолу (1), профлавіну (2) ($C_{\text{лігн}} = 0.5$ г/л), доксорубіцину (3), левофлоксацину (4) та фурациліну (5) ($C_{\text{лігн}} = 2$ г/л)

ВИСНОВКИ

У ході дослідження було вивчено закономірності адсорбції лікарських препаратів різної хімічної будови на поверхні лігніну з водних розчинів. Визначена точка нульового заряду лігніну ($pH_{\text{ТНЗ}} = 4.95$). Сорбційна здатність лігніну щодо вказаних сполук була досліджена як функція від значень рН розчинів та концентрації. Встановлено, що з підвищенням рН адсорбція речовин, які в розчині існують в катіонній формі зростає, причому найкраще адсорбуються риванол та профлавін, оскільки дані сполуки у досліджуваній області рН існують у вигляді катіонів, протонованих по аміногрупі акридинового циклу молекул. При адсорбції доксорубіцину також переважає електростатична взаємодія між негативно зарядженими центрами поверхні лігніну та позитивно зарядженими аміногрупами акридинового циклу у молекулі сорбату. Проте розгалуженість молекули створює стеричні перешкоди при адсорбції, що впливає

на її величини. Адсорбція сполук, що існують переважно у цвітер-іонній (левофлоксацин) та нейтральній (фурацилін) формах значно менша, ніж адсорбція речовин, що перебувають у катіонній формі. Молекули левофлоксацину сорбуються переважно у цвітер-іонній формі на негативно зарядженій поверхні лігніну, тому в певній мірі діють сили відштовхування між негативно зарядженою частиною цвітер-іона та поверхнею. Для левофлоксацину можлива додаткова стекинг-взаємодія між ароматичними структурами його молекул та лігніну. Адсорбція фурациліну скоріш за все, здійснюється за рахунок утворення водневих зв'язків між атомами кисню його молекул та активними центрами поверхні. Найгірше адсорбується саліцилова кислота, яка в досліджуваній області рН існує переважно у вигляді аніонів, а отже адсорбція можлива за рахунок стекинг-взаємодії бензольного кільця кислоти з відповідними фрагментами поверхні.

Результати досліджень показують, що адсорбція таких сполук, як риванол, профлавін, доксорубіцин, левофлоксацин, фурацилін та саліцилова кислота характеризується досить високими значеннями величин максимальної адсорбції та констант стійкості утворених поверхневих комплексів. Визначальною рушійною силою адсорбції

досліджуваних сполук на поверхні лігніну є електростатична взаємодія з подальшою реалізацією додаткових взаємодій, що здатні стабілізувати утворені поверхневі комплекси. А отже, враховуючи іонну природу лігніну, його можна розглядати як перспективний промисловий адсорбент для очищення стоків як медичних, так і побутових підприємств.

Adsorption of pharmaceuticals by the hydrolysis lignin surface

L.P. Golovkova, O.V. Markitan

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine, golovkova.l.p@gmail.com

An important environmental problem is the removal of contaminants and the purification of domestic and industrial water from pollutants of various nature. There is a separate issue of cleaning the effluents of pharmaceutical enterprises. Various chemical and physical methods are used to solve these problems, such as settling, coagulation, filtration, and sorption techniques. Adsorption with using efficient and reusable adsorbents is the most effective and cheap. In recent years special attention has been paid to the use of sorption materials based on hydrolysis lignin, which has a high sorption activity in relation to ions of some heavy metals, dyes, organic compounds and pharmaceuticals. The use of lignin as an adsorbent simultaneously solves two problems: the disposal of paper production waste and the purification of sewage from various types of pollutants.

The aim of this work was to study the sorption properties of hydrolysis lignin in aqueous solution in relation to some medical substances of different chemical nature, existing in solution in cationic, anionic or neutral forms. The point of zero charge of hydrolysis lignin was determined, which is equal to $pH_{PZC} = 4.95$. The adsorption of rivanol, proflavin, doxorubicin, levofloxacin, furacilin, and salicylic acid by hydrolysis lignin was studied as dependence on the pH of the solutions and the concentration of adsorbates. It was found that adsorption largely depends on the structure of the pharmaceuticals and the pH values of the solutions. It is shown that the studied medical compounds, which exist in the solution in the form of cations, are adsorbed the best (rivanol, proflavin, doxorubicin). Adsorption of these substances occurs mainly due to electrostatic interaction with negatively charged surface groups. Adsorption of anionic form (salicylic acid) is the smallest and is observed only at quite low pH values. Levofloxacin is adsorbed mainly in the form of zwitter ions, and furacilin is in neutral form. The adsorption of these both compounds occupies an intermediate value of adsorption amount. The obtained adsorption isotherms are well lined up in Langmuir coordinates. Quantitative parameters of adsorption values - of maximum adsorption and equilibrium constants were calculated. Quite high values of these parameters indicate that hydrolysis lignin can be used as an adsorbent for the removal of these pharmaceuticals.

Keywords: hydrolysis lignin, adsorption, pharmaceuticals, point of zero charge, isotherm

ЛІТЕРАТУРА

1. *Supanchaieama N., Jetsrisuparb K., Knijnenburg J.T.N. et al.* Lignin materials for adsorption: current trends, perspectives and opportunities // *Bioresour. Technol.* – 2019. – V. 272, N 1. – P. 570–581.
2. *Sajjadi M., Ahmadpoor F., Nosrollah M., Ghatari H.* Lignin-derived (nano)materials for environmental pollution remediation: Current challenges and future perspectives // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2021. – V. 178. – P. 394–423.
3. *Ruthkan V.B., Priyaska Barman., Raghunath Kadam et al.* Lignin-based adsorbent for effective removal of toxic heavy metals from wastewater // *Emergent Mater.* – 2022. – V. 5, N 3. – P. 923–943.

4. Галиш В.В., Соколовська Н.В., Ніколайчук А.А. та ін. Сорбційні властивості органосольвентного лігніну щодо метиленового синього // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2020. – N 2. – С. 47–58.
5. Budnyak T.M., Aminzadeh S., Pylypchuk I.V. et al. Methylene blue dye sorption by hybrid materials from technical lignins // J. Environ. Chem. Eng. – 2018. – V. 6, N 4. – P. 4997–5007.
6. Agustin M.B., Mikkonen K.S., Kemell M. et al. Systematic investigation of the adsorption potential of lignin- and cellulose-based nanomaterials // Royal Society of Chemistry. Environmental Science Nano. – 2022. – V. 9. – P. 2006–2019.
7. Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H. et al. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges // Sci. Total Environ. – 2015. – V. 2320. – P. 112–126.
8. Duval A., Lavoko M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials // React. Funct. Polym. – 2014. – V. 85. – P. 78–96.
9. Shah T., Zhihe I., Zhiyu L. et al. Composition and Role of Lignin in Biochemical. In: *Lignin – Chemistry, Structure, and Application*. 2022.
10. Hatakeyama H., Hatakeyama T. Lignin Structure, Properties, and Applications // Adv. Polym. Sci. – 2009. – V. 232. – P. 1–63.
11. Машиковский М.Д. Лекарственные средства. В двух томах. Т.2. – Харьков: Торсинг, 1997. – 490 с.
12. Власова Н.Н., Головкова Л.П., Стукалина Н.Г. Адсорбционные комплексы диаминопроизводных акридина на поверхности кремнезема // Коллоидный журнал. – 2012. – Т. 74, № 1. – С. 25–34.
13. Khan M.D., Sarwar A. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents // Surf. Rev. Lett. – 2007. – V. 4, N 3. – P. 461–469.
14. Albert A., Goldacre R. The ionization of acridine bases // J. Chem. Soc. – 1946. – V. 68. – P. 706.
15. Досон Р., Элюот В., Элюот У., Джонс К. Справочник биохимика. – Москва: Мир, 1991. – 222 с.
16. Czyski A. The spectrophotometric determination of lipofility and dissociation constants of ciprofloxacin and levofloxacin // Spectrochim. Acta, Part A. – 2022. – V. 265. – P. 120343–120348.
17. {Furacilun} <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nitrofurazone>
18. Belyakova L.A., Vlasova N.N., Golovkova L.P. et al. Role of surface nature of functional silicas in adsorption of monocarboxyl and bile acids // J. Colloid Interface Sci. – 2003 – V. 258, N 1. – P. 1–9.

REFERENCES

1. Supanchaieamat N., Jetsrisuparb K., Knijnenburg J.T.N., Tsang D.C.W., Hunt A.J. Lignin materials for adsorption: current trends, perspectives and opportunities. *Bioresour. Technol.* 2019. **272**: 570.
2. Sajjadi M., Ahmadpoor F., Nosrollah M., Ghaturi H. Lignin-derived (nano)materials for environmental pollution remediation: Current challenges and future perspectives. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. **178**: 394.
3. Ruthan V.B., Priyaska B., Raghunath K., Ajay K. Lignin-based adsorbent for effective removal of toxic heavy metals from wastewater. *Emergent Mater.* 2022. **5**(3): 923.
4. Galysh V.V., Sokolovska N.V., Nikolaychuk A.A., Trembius I.V. Sorption properties of organosolv lignin towards methylene blue. *Proceeding of the NTUU “Igor Sikorsky KPI”. Series: Chemical engineering, ecology and resource saving.* 2020. **2**: 47. [in Ukrainian].
5. Budnyak T.M., Aminzadeh S., Pylypchuk I.V., Sternik D., Tertykh V.A., Lindstorm M.E., Sevastyanova O. Methylene blue dye sorption by hybrid materials from technical lignins. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. **6**(4): 4997.
6. Agustin M.B., Mikkonen K.S., Kemell M., Lahtinen P., Lehtonen M. Systematic investigation of the adsorption potential of lignin- and cellulose-based nanomaterials. *Royal Society of Chemistry. Environmental Science Nano.* 2022. **9**: 2006.
7. Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., Cuo W. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Sci. Total Environ.* 2015. **2320**: 112.
8. Duval A., Lavoko M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *React. Funct. Polym.* 2014. **85**: 78.
9. Shah T., Zhihe I., Zhiyu L., Andong Z. Composition and Role of Lignin in Biochemical. In: *Lignin - Chemistry, Structure, and Application*. 2022.
10. Hatakeyama H., Hatakeyama T. Lignin Structure, Properties, and Applications. *Adv. Polym. Sci.* 2009. **232**: 1.
11. Mashkovsky M.D. Medicines. V. 2. (Kharkiv: Torsing, 1997). [in Ukrainian].

12. Vlasova N.N., Golovkova L.P., Stukalina N.G. Adsorption complexes of acridine diamino derivatives on silica surface. *Colloid. J.* 2012. **74**(1): 22. [in Russian].
13. Khan M.D., Sarwar A. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. *Surf. Rev. Lett.* 2007. **14**(3): 461.
14. Albert A., Goldacre R. The ionization of acridine bases. *J. Chem. Soc.* 1946. **68**: 706.
15. Dawson R., Elliott W., Elliott W., Jones K. *Data for biochemical Research*. (Third Edition). (Oxford University Press: Oxford, 1986).
16. Czyski A. The spectrophotometric determination of lipofility and dissociation constants of ciprofloxacin and levofloxacin. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2022. **265**: 120343.
17. {Furacilun} <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nitrofurazone>
18. Belyakova L.A., Vlasova N.N., Golovkova L.P., Varvarin A.M., Lyashenko D.Yu., Svezhentsova A.A., Stukalina N.N., Chuiko A.A. Role of surface nature of functional silicas in adsorption of monocarboxyl and bile acids. *J. Colloid Interface Sci.* 2003. **258**(1): 1.

Надійшла 12.12.2023, прийнята 27.05.2024