

Тетрациклиннің магнетит-бентонит композитіндегі адсорбциясы

¹Құрманғажы Г.*; ¹Тәжібаева С.М.,
²Лахбаева Ж.А., ¹Сыдықова А.И.,
¹Мұсабеков Қ.Б.

¹Ал-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
²Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

Бұл жұмыста дәрілік зат тетрациклинді мақсатты жеткізу үшін теңдесі жоқ сорбент ретінде магнетит-бентонит композит бөлшектері синтезделді. Магнетит бөлшектерінің бентонит құрылымына енуі рентгенфазалық талдау әдістерімен негізделді. Тетрациклиннің бентонит және магнетит-бентонит композитінің бетіндегі адсорбциясы зерттелді. Тетрациклиннің бентонит және магнетит-бентонит композитінің бетіндегі максималды адсорбциясы сәйкесінше 84,2 және 71,1 мг/г құрайтындығы көрсетілді. Адсорбцияның ортаның рН-на және уақытқа тәуелділігі анықталды. Магнетит-бентонит композиті бетінде адсорбция мәнінің ортаның рН жоғарылығында өсуі ондағы бентонит құрамындағы силикат топтарының сілтілік ортада диссоциациялануымен түсіндірілді. Тетрациклин құрамындағы амин топтары мен бентониттің теріс зарядталған силикат топтары арасында электрстатикалық тартылыс, оттегі атомдары мен ОН-топтары бентониттің SiOH және магнетиттің Fe-O топтарымен сутектік байланыс түзіледі. Адсорбцияны қамтамасыз ететін негізгі күштер ретінде электрстатикалық әрекеттесулер мен Н-байланыстар деп айтуға болады.

Түйін сөздер: магнетит; бентонит; магниттік бөлшектер; композит; тетрациклин; адсорбция.

Адсорбция тетрациклина на композите магнетит-бентонит

¹Құрманғажы Г.*; ¹Тәжібаева С.М.,
²Лахбаева Ж.А., ¹Сыдықова А.И.,
¹Мұсабеков Қ.Б.

¹Қазақстан Республикасының ұлттық университеті
имени аль-Фараби, Алматы, Қазақстан
²Қазақстан Республикасының ұлттық педагогикалық университеті
имени Абай, Алматы, Қазақстан

*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

В данной работе магнетит-бентонитовые композиты были синтезированы как уникальный сорбент для доставки тетрациклина. Введение частиц магнетита в структуру бентонита основано на методах рентгенофазового анализа. Изучена адсорбция тетрациклина на поверхности бентонита и композита магнетит-бентонит. Показано, что максимальная адсорбция тетрациклина на поверхности бентонит и композита магнетит-бентонит составляет 84,2 и 71,1 мг/г соответственно. Установлена зависимость адсорбции от рН среды и времени. Увеличение значения адсорбции на поверхности композита магнетит-бентонит при повышении рН среды обусловлено диссоциацией в щелочной среде силикатных групп бентонита в составе композита. Между аминокислотами тетрациклина и отрицательно заряженными силикатными группами в бентоните происходит электростатическое взаимодействие, атомов кислорода и ОН-группы образуют водородные связи с SiOH- группами в бентоните и Fe-O-групп магнетита. В качестве основных сил, обеспечивающих адсорбцию, определены электростатические взаимодействия и Н-связи.

Ключевые слова: магнетит; бентонит; магнитные частицы; композит; тетрациклин; адсорбция.

Tetracycline adsorption on the composite magnetite-bentonite

¹Kurmangazhy G.*; ¹Tazhibayeva S.M.,
²Lakhsbayeva Zh.A., ¹Sydykova A.I.,
¹Musabekov K.B.

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

²Abai Kazakh National Pedagogical
University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

In this research, magnetite-bentonite composites were synthesized as a unique sorbent for the delivery of tetracycline. The introduction of magnetite particles into bentonite structure is based on X-ray phase analysis. Adsorption of tetracycline on bentonite surface and magnetite-bentonite composite was studied. It is shown that maximum adsorption of tetracycline on the surface of bentonite and composite magnetite-bentonite is 84.2 and 71.1 mg/g, respectively. The dependence of adsorption on pH and time was established. The increase in the adsorption value on the surface of the composite magnetite-bentonite with increasing pH is due to the dissociation in alkaline medium of bentonite silicate groups in the composite content. Electrostatic interaction occurs between the amino acids of tetracycline and negatively charged silicate groups in bentonite, oxygen atoms and OH groups form hydrogen bonds with SiOH groups of bentonite and Fe-O groups of magnetite. Electrostatic interactions and H-bonds were determined as the main forces providing adsorption.

Keywords: magnetite; bentonite; magnetic particles; composite; tetracycline; adsorption.



Тетрациклиннің магнетит-бентонит композитіндегі адсорбциясы

¹Құрманғажы Г.*, ¹Тәжібаева С.М., ²Лахбаева Ж.А., ¹Сыдықова А.И., ¹Мұсабеков Қ.Б.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

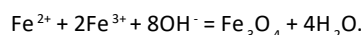
1. Кіріспе

Медицинада магнетиттік нанобөлшектерді қолдану салаларының бірі – дәрі-дәрмектерді мақсатты жеткізу. Оның негізгі артықшылықтары: ағзаның басқа органдары мен жүйесіне дәрінің улы әсерін азайту мүмкіндігі, магнитті өріс арқылы дәрі енгізілген нанобөлшектерді белгілі бір орында ұстау және бағыттау мүмкіндігі болып табылады [1-3]. Магнетит-саз композиттерінің дисперстілігі мен меншікті ауданы өте жоғары болып келетіндіктен магнитті сорбенттерді қатты фазалық экстракциялау тәсілдері арқылы өндірістің қалдық суларын металл иондарынан, бояулардан, беттік-активті заттардан тазалау үшін қолдануға болады [4-8]. Осыған орай жұмыс мақсаты – дәрілік зат тетрациклиннің магнетит-бентонит композитіндегі адсорбциясының ерекшеліктерін анықтау. Тетрациклин медицинада ғана емес, тамақ өнеркәсібінде азық-түлік өнімдерін сақтау мерзімін ұзарту, ветеринарияда жұқпалы аурулардың алдын алу және емдеу үшін кеңінен қолданылады. Бұл заттың фармацевтикалық кәсіпорындардың, құс фабрикаларының қалдықтарында, сондай-ақ адам және жануарлардың өмір сүруіне керекті өнімдердегі қоспаларының болуы адам денсаулығына және қоршаған ортаның экологиялық теңгеріміне кері әсерін тигізеді, сонымен қатар антибиотиктерге төзімді микроорганизмдердің дамуына себепші болады, сол себепті қалдық сулардан тетрациклинді бөліп алу мәселесі туындайды [9].

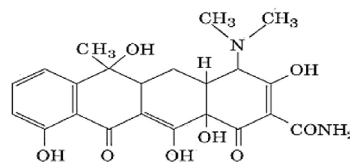
2. Тәжірибелік бөлім

Жұмыста бентонит қатысында Элмордың әдісі бойынша магнетит-бентонит композиті алынды [10]. Бентонит судың жеткілікті мөлшерінде ісіндіріліп,

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ және $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тұздарымен аммиак суы қатысында магнетиттік қасиетке ие сорбенттер алынды. Реакция теңдеуі:



Тетрациклиннің құрылымдық формуласы:



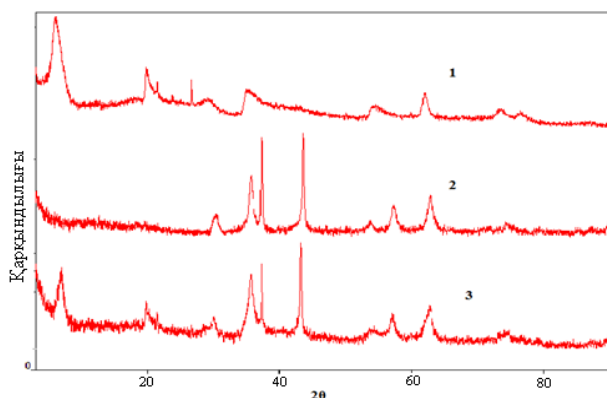
Алынған магнетит-бентонит композитінің бетінде тетрациклиннің адсорбциясын зерттеу үшін дәрілік заттың әртүрлі концентрациясы әртүрлі (0,2-2 г/л) ерітінділеріне (20 мл) сорбенттің белгілі мөлшері салынып ($0,5000 \pm 0,0005$ г), қоспа 5 мин механикалық шайқаудан кейін бір тәулікке қалдырылды. Сорбциядан кейінгі ерітіндінің концентрациясы 360 нм-де спектрофотометриялық әдіспен анықталды.

Магнетит-бентонит композитінің рентгендік дифрактограммалар ДРОН-3М дифрактометрінде анықталды.

3. Нәтижелерді талқылау

Магнетит-бентонит композиттерінің құрамына бастапқы заттардың енуін дәлелдеу үшін олардың үлгілерінің рентгендік фазалық талдауы жасалды. 1-суретте бентонит, магнетит және магнетит-бентонит композитінің дифрактограммалары көрсетілген.

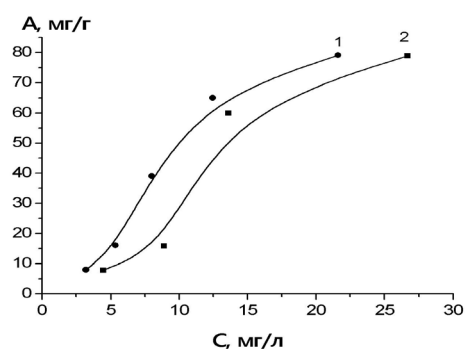
Бастапқы бентониттың рентгендік дифрактограммасында 2θ бұрышының көрнекілік мәндері 5,81; 19,29; 26,09; 34,90 және 63,85 құрайды. Олардың ішінде аса жоғары мәндері 5,81 және 19,29; дифракция бұрышының бұл мәндері силикаттарға тән. Магнетиттің дифрактограммасында аса көрнекі шыңдар 2θ бұрышының 31,25; 36,68; 38,25 және 43,38 мәндерінде табылды. Осындай шыңдар [11-15] жұмыстарында магнетиттің рентгенограммасында табылған және олар Fe_3O_4 -ке жатқызылған. Ал магнетит-бентонит композитінің дифрактограммасында силикаттарға тән шыңдар төмендеп, оның есесіне магнетитке сәйкес жаңа шыңдар пайда болды. Олар 2θ бұрышының 35,62; 37,16 және 43,36 мәндеріне сәйкес. Бұл мәліметтер магнетиттің бентонит құрылымына енуі туралы мәлімет береді.



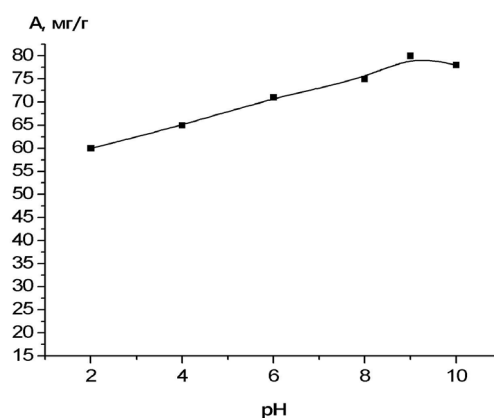
1-сурет – Бентонит (1), магнетит (2) және магнетит-бентонит композитінің (3) дифрактограммалары

Алынған магнетит-бентонит композитінің бетіндегі тетрациклиннің адсорбциясын зерттеу нәтижелері 2-суретте берілген. Изотерманың бұл түрі микропоралық сорбенттерге тән. Тетрациклин адсорбциясы бойынша жасалған эксперимент нәтижелері магнетит-бентонит композиті бетіндегі адсорбция мәні бастапқы минерал - бентониттен төмендеу болатындығын анықтады (2-сурет). Адсорбция нәтижесін Лэнгмюр бойынша өңдеу максималды адсорбция мәндері бентонитте және композитте 84,2 мг/г және 71,1 мг/г құрайтындығын көрсетті. Магнетит-бентонит композиті мен жеке бентонит сазының адсорбциялық қабілетіндегі айырмашылықтар бентонит құрылымында өлшемі 10-20 Å -ге жететін пакетаралық кеңістіктер болуымен байланысты. Композит синтезі барысында бұл кеңістіктер магнетит бөлшектерімен толып қалады.

Тетрациклиннің магнетит-бентонит композиті бетіндегі адсорбциясына ортаның сутектік көрсеткішінің әсері зерттелді. Алынған тәжірибелік мәліметтерден (3-сурет) сутектік көрсеткіштің артуымен адсорбцияның біртіндеп жоғарылап, pH=9 жағдайында максималды мәнге



2-сурет – Тетрациклиннің бентонит (1) және магнетит-бентонит композитіндегі (2) адсорбциясы изотермалары (T=298 K)

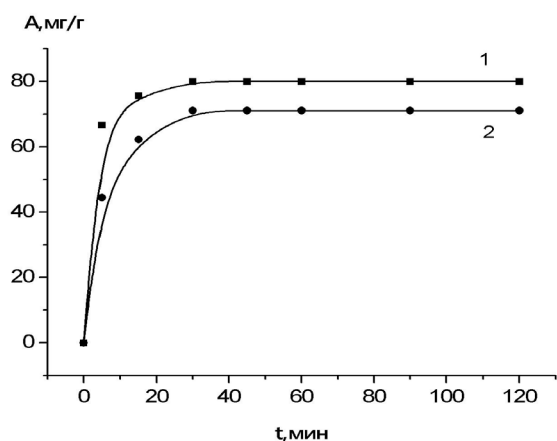


3-сурет – Орта pH-ның тетрациклиннің магнетит-бентонит композитіндегі адсорбциясына әсері (T=298 K)

жететіндігі көрініп тұр. Бұл жайт композиттегі бентониттің силикат топтарының ортадағы ОН-топтарының әсерінен диссоциациялануымен түсіндіріледі.

Адсорбциялық кинетиканы зерттеу сорбент – дәрілік зат жүйесінде сорбциялық тепе-теңдік уақытын анықтауға мүмкіндік береді (4-сурет). Алынған тәуелдіктерді талдай отырып, адсорбцияның алғашқы 5 мин тетрациклиннің 50% қатты бетке ауысатындығын және адсорбцияның 30 мин оның мөлшері максималды мәнге жететіндігін байқауға болады. Адсорбция уақытын жоғарылату қисықтың платоға (тұрақты мәнге) шығуына апарады. Изотерманың бұл бөлігі беттің қаныққандығы туралы ақпарат береді.

Адсорбция нәтижелерінен тетрациклиннің магнетит-бентонит композиттің бетімен өзара әрекеттесуінің негізгі механизмі дәрілік субстанцияның аминдер тобы мен бентониттің теріс зарядталған силикат топтары арасында электростатикалық тартылыс деп тұжырымдауға болады. Бірақ тетрациклиннің құрылымдық формуласынан оның молекуласында оттегі атомдары мен ОН-топтардың көптігін байқауға болады және олар, өз кезегінде, бентониттің SiOH



4-сурет – Тетрациклиннің бентонит (1) және магнетит-бентонит композитіндегі (2) адсорбциясының кинетикалық қисықтары (T=298 K)

және магнетиттің Fe-O топтарымен сутектік байланыс тузу мүмкін. Яғни адсорбция электростатикалық әрекеттесулермен қатар сутектік байланыстар арқылы да іске асатындығын жоққа шығаруға болмайды.

4. Қорытынды

Магнетит-бентонит композиті синтезделіп, оның адсорбциялық қабілеті бағаланды. Магнетит-бентонит композитінің адсорбциялық қабілеті бентонитпен салыстырғанда төменірек болды және бұл жайт бентонит сазының құрылымында пакетаралық кеңістіктер болуымен негізделді. Тетрациклиннің магнетит-бентонит композитіндегі адсорбциясының рН-қа тәуелді өсуі композит құрамындағы саздың силикат топтарының сілтілік ортада иондануымен түсіндірілді. Адсорбцияны қамтамасыз ететін негізгі күштер ретінде электростатикалық әрекеттесулер мен Н-байланыстар анықталды.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Абаева Л.Ф., Шумский В.И., Петрицкая Е.Н., Рогаткин Д.А., Любченко П.Н. Наночастицы и нанотехнологии в медицине сегодня и завтра // Альманах клинической медицины. – 2010. – №22. – С.10-16.
- 2 Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Савельев Г.Г., Булдаков М.А. Разработка магнитоуправляемой системы для доставки химиопрепаратов на основе наноразмерных частиц железа // Сибирский онкологический журнал. – 2008. – №3(27). – С.50-57.
- 3 Choi J.H., Nguyen F.T., Barone P.W., Heller D.A., Moll A.E., et al. Multimodal biomedical imaging with asymmetric single-walled carbon nanotube/iron oxide nanoparticle complexes // Nano Letters. – 2007. – Vol.7, Is.4. – P.861-867.
- 4 Құрманғажы Г., Сыдықова А.И., Жакипбаев Б.Е., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б. Сорбционные свойства опок и их магнитных композитов // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2017. – Т.4, №423. – С.51-55.
- 5 Liu M., Chen Ch., Hu J., Wu X., Wan X. Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt (II) removal // Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol.115, Is.51. – P.25234-25240.
- 6 Chen R., Zhi Ch., Yang H., Bando Y., Zhang Zh., et al. Arsenic (V) adsorption on Fe₃O₄ nanoparticle-coated boron nitride nanotubes // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 359, Is.1. – P.261-268.
- 7 Zhang G., Qu J., Liu H., Adrienne T. CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration // Chemosphere. – 2007. – Vol.68, Is.6. – P.1058-1066.
- 8 Simeonidis K., Gkinis Th., Tresintsi S., Martinez-Boubeta C., Vourlias G. Magnetic separation of hematite-coated Fe₃O₄ particles used as arsenic adsorbents // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol.168, Is.3. – P.1008-1015.
- 9 Толмачева В.В., Апяри В.В., Ибрагимова Б.Н., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Полимерный магнитный сорбент на основе наночастиц Fe₃O₄ и сверхсшитого полистирола для концентрирования антибиотиков тетрациклинового ряда // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т.70, №11. – С.1149-1157.
- 10 Болатова Д.К., Мусабеков К.Б., Luckham P.F. Разработка метода синтеза композитов магнетит-бентонитовая глина и изучение их химического состава // Вестник КазНУ. Серия Химия. Охрана окружающей среды. Экология человека. Нанотехнологии. – 2009. – №2 – С.120-125.
- 11 Iconaru S.L., Guedan R., Popa C.L., Motelica-Heino M., Ciobanu C.S., Predoi D. Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal // Applied Clay Science. – 2016. – Vol.134, Part 2. – P.128-135.
- 12 Kalantari K., Ahmad M.B., Masoumi H.R.F., Shameli K. Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe₃O₄/montmorillonite nanocomposite using response surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2014. – Vol.49. – P.192-198.
- 13 Jiang D.B., Liu X., Xu X., Zhang Y.X. Double-shell Fe₂O₃ hollow box-like structure for enhanced photo-Fenton degradation of malachite green dye // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – Vol.112. – P.209-215.
- 14 Ai L., Zhang Ch., Chen Zh. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol.192, Is.3. – P.1515-1524.
- 15 Zhang Y., Xu S., Luo Y., Pan Sh., Ding H., Li G. Synthesis of mesoporous carbon capsules encapsulated with magnetite nanoparticles and their application in wastewater treatment // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol.21, Is.11. – P.3664-3670.

References

- 1 Abaeva L, Shumsky V, Petritskaya E, Rogatkin D, Lyubchenko P (2010) Almanac of Clinical Medicine [Al'manakh klinicheskoy meditsiny] 22:10-16. (In Russian)
- 2 Galanov A, Yurmazova T, Saveliev G, Buldakov M (2008) Siberian Oncological Journal [Sibirskiy onkologicheskiy zhurnal] 3:50-57. (In Russian)
- 3 Choi JH, Nguyen FT, Barone PW, Heller DA, Moll AE, et al (2007) Nano Lett 7:861-867. <https://doi.org/10.1021/nl062306v>
- 4 Kurmangazy G, Sadykov A, Zhakipbayev E, Tazhibayeva S, Musabekov K (2017) News NAS RK. Chemistry and Technology Series [News NAS RK. Chemistry and Technology Series] 423:51-55. (In Russian)
- 5 Liu M, Chen Ch, Hu J, Wu X, Wan X (2011) J Phys Chem C 115:25234-25240. <https://doi.org/10.1021/jp208575m>
- 6 Chen R, Zhi Ch, Yang H, Bando Y, Zhang Zh, et al (2011) J Colloid Interf Sci 359:261-268. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.071>
- 7 Zhang G, Qu J, Liu H, Adrienne T (2007) Chemosphere 68:1058-1066. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.081>
- 8 Simeonidis K, Gkinis Th, Tresintsi S, Martinez-Boubeta C, Vourlias G (2011) Chem Eng J 168:1008-1015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.074>
- 9 Tolmacheva V, Apyari V, Ibragimova B, Kochuk E, Dmitrienko S, Zolotov Y (2015) J Anal Chem+ 70:1313-1321. <https://doi.org/10.1134/S1061934815110155>
- 10 Bolatova D, Musabekov K, Luckham, P (2009) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2:54-62. (In Russian)
- 11 Iconaru SL, Guedan R, Popa CL, Motelica-Heino M, Ciobanu CS, Predoi D (2016) Appl Clay Sci 134:128-137. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.019>
- 12 Kalantari K, Ahmad MB, Masoumi HRF, Shameli K (2014) J Taiwan Inst Chem E 49:192-198. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.10.025>
- 13 Jiang DB, Liu X, Xu X, Zhang YX (2018) J Phys Chem Solids 112:209-215. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.09.033>
- 14 Ai L, Zhang Ch, Chen Zh (2011) J Hazard Mater 192:1515-1524. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.068>
- 15 Zhang Y, Xu S, Luo Y, Pan Sh, Ding H, Li G (2011) J Mater Chem 21:3664-3670. <https://doi.org/10.1039/c0jm03727c>