



УДК 661.66

**SYNTHESIS OF NANOMAGNETIC SORBENTS AND STUDY OF THEIR
PHYSICAL-CHEMICAL AND ADSORPTION PROPERTIES****СИНТЕЗ НАНОМАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ****В.Т. Yermagambet/Б. Т. Ермагамбет***d.ch.s., prof. / д.х.н., проф.*

ORCID: 0000-0003-1556-9526

М. К. Kazankarova/М. К. Казанкапова*PhD*

ORCID: 0000-0001-9016-3062

Zh.M.Kassenova/ Ж.М.Касенова*Магистр/Master*

ORCID: 0000-0002-9497-7319

A. T.Nauryzbayeva/А.Т.Наурызбаева*Bachelor/Бакалавр*

ORCID: 0000-0003-4912-3856

LLP "Institute of Coal Chemistry and Technology", Nur-Sultan, Al-Farabi 26, 010013

ТОО «Институт химии угля и технологии», Нур-Султан, Аль-Фараби 26, 010013

Аннотация. В работе представлена методика синтеза наномангнитных сорбентов. Мангнитные сорбенты были синтезированы путем смешивания нанопорошка железа и гуминовой кислоты в разных соотношениях с добавлением дистиллированной воды в ультразвуковой ванне. С использованием методов электронной микроскопии изучена морфология поверхности исследуемых образцов и изучены физико-химические адсорбционные свойства.

Ключевые слова: наномангнитные сорбенты, гуминовая кислота, нанопорошок железа, наносорбент.

Вступление.

В последние годы идет активный поиск наноразмерных сорбционных материалов и расширение областей их практического применения для разработки новых схем пробоподготовки различных объектов. К числу наиболее перспективных наноразмерных сорбентов относятся мангнитные наночастицы (МНЧ) оксидов железа, преимущественно Fe_3O_4 , и мангнитные сорбенты на их основе, нашедшие применение в методе мангнитной твердофазной экстракции.

Среди полимерных мангнитных сорбентов большой научный и практический интерес представляют мангнитные сверхсшитые полистиролы (ССПС), так как они сочетают уникальные сорбционные свойства ССПС с возможностью отделения сорбента от раствора при помощи мангнитного поля.

Мангнитные наночастицы (МНЧ) оксидов железа в последние годы привлекают все большее внимание исследователей из различных областей химии, биологии и медицины [1 – 5]. Интерес к этим наночастицам вызван рядом необычных физических и химических свойств, что связано с проявлением квантовых размерных эффектов. Бесспорное достоинство МНЧ заключается в возможности управлять их перемещением с помощью внешнего постоянного мангнитного поля. На основе МНЧ оксидов железа разработаны



уникальные средства для медицины и биохимии: контрастные вещества для магнитнорезонансной томографии; магнитоуправляемые лекарственные препараты химиотерапевтического, диагностического и гипертермического действия для целевой доставки лекарственных веществ; магнитные сорбенты для выделения популяций клеток, субклеточных культур, белков и ДНК [6 – 12]. Магнитные материалы на основе оксидов железа все шире применяются для очистки вод от загрязняющих веществ методом магнитной сепарации [13, 14].

Для получения магнитных нанокompозитных сорбентов особый интерес представляют различные углеродсодержащие материалы – активный уголь, углеродные нанотрубки, графен или оксид графена. Их сорбционные свойства обусловлены высокой удельной поверхностью, развитой пористой структурой, гидрофобностью и рядом уникальных физико-химических характеристик. Для получения магнитных сорбентов на основе активного угля и других углеродсодержащих материалов используют различные подходы [15,16]. Их сорбционные свойства обусловлены развитой структурой, гидрофобностью и рядом уникальных физико-химических характеристик, а также с образованием хелатных комплексов.

Удаление или извлечение, также выделение металлов, в частности, тяжелых металлов, из промышленных сточных вод, например, в гальванических цехах, из каталитических остатков, образующихся на предприятиях нефтехимической или фармацевтической промышленности, из рудничной воды, например, из шахт, восстановление почв, загрязненных тяжелыми металлами, представляет собой все более важную проблему, поскольку тяжелые металлы, в частности, пагубно влияют на окружающую среду, а их выделение представляет собой экологический интерес. Другими словами, с одной стороны, приоритетными являются экологические аспекты, а с другой стороны - большой интерес представляет собой также получение ценных металлов, доступность которых становится все более сомнительной или цена которых растет. Дополнительной важной областью применения сорбентов для удаления, или извлечения, или выделения тяжелых металлов является их удаление при очистке питьевой воды, а также при обессоливании морской воды представляет собой большой интерес.

Гуминовые вещества, представляющие собой сложные полимерные комплексы, эффективно связывает поллютанты органической и неорганической природы и, выводя их из биологического круговорота, предотвращают деградацию природных биоценозов. ГК обладают значительной способностью к образованию комплексных и внутрикомплексных (хелатных) соединений с железом и алюминием, а также медью и др. поливалентными катионами, которые в зависимости от pH среды приобретают большую подвижность или образуют прочные нерастворимые в воде соединения. При этом ГК образует комплексные соединения с металлами преимущественно в области низких значений pH [17]. Кислород содержащие функциональные группы (-COOH, фенольные и спиртовые -OH, а также > C=O), входящие в состав ГВ, могут образовывать стабильные комплексы с ионами металлов [18], также в



образовании металлорганических комплексов участвуют аминные ($-\text{NH}_2$), амидные ($\text{CO}-\text{NH}_2$) и иминные ($>\text{C}=\text{NH}$) группы.

В ряде работ [19, 20] достаточно подробно показаны способы модификации, микроструктура и использование магнитных наночастиц Fe_3O_4 -ГК в качестве функциональных магнитоуправляемых материалов для удаления ряда ионов тяжелых металлов (Pb (II), Cd (II)) и UO_2^{2+} из воды благодаря высокой сорбционной способности и возможности приложения внешнего магнитного поля. Автор [20] отмечает в качестве одного из преимуществ наночастиц Fe_3O_4 -ГК их водонерастворимость. Другим преимуществом Fe_3O_4 -ГК является согласно [21] нетоксичность наночастиц магнетита в защитной оболочке из гуминовых веществ природных органических вод.

Методика проведения измерений.

Образцы наноманитных сорбентов были получены в ТОО «Институт химии и технологии угля» (г.Нур-Султан) в лабораторных условиях.

В работе в качестве природного полифункционального полимера использован - гуминовые кислоты (ГК), которые были получены из бурого угля. Для этого 500 г гумата калия нейтрализовали 20%-ным раствором азотной кислоты (HNO_3) до $\text{pH} = 4,5 - 3$. В результате реакции нейтрализации гуминовая кислота выпадала в виде аморфных бурых осадков. Для получения наноманитных сорбентов, полученные ГК модифицированы нанопорошками железа, полученные по методике [22], которые обладают размером от 70 нм до 150 нм (рис.1 и 2).

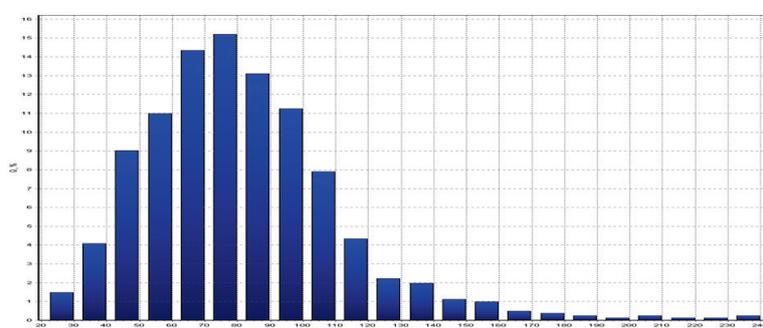


Рис. 1. Распределение размеров частиц нанопорошка железа

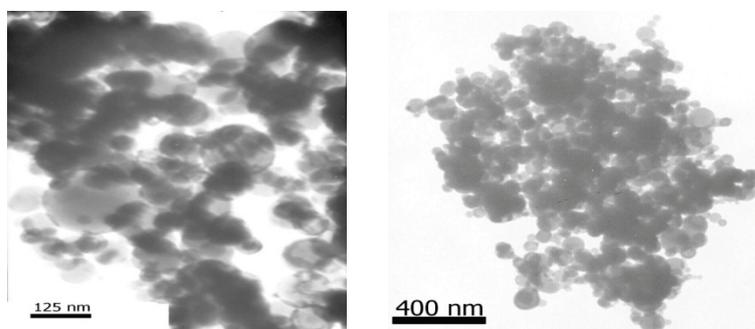


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки нанопорошка железа

Магнитные сорбенты были синтезированы путем смешивания нанопорошка железа и гуминовой кислоты в соотношениях 1:10 и 1:20 с добавлением 100 мл воды в ультразвуковой ванне в течение 30 мин.



Полученные концентрированные суспензии отделяются центрифугированием (3000 об / мин, 30 мин) и затем сушатся в сушильной печи не выше 80 °С (рис. 3).

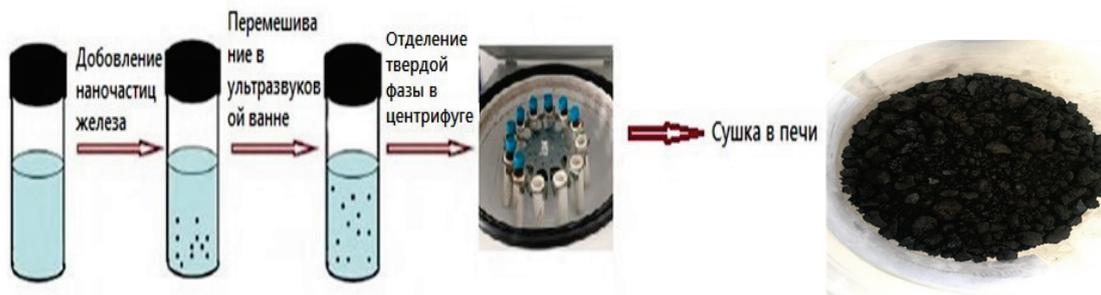
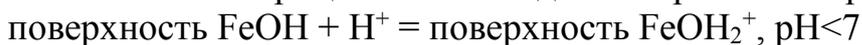


Рис. 3. Схема получения магнитных сорбентов на основе наножелеза и гуминовой кислоты

Нужно отметить, что ультразвуковое диспергирование увеличивает сорбцию, оказывая значительное воздействие на скорость и направление протекания реакции. Повышение сорбции обеспечивается за счет сверхтонкого диспергирования и увеличения межфазной поверхности реагирующих веществ. В зависимости от рН среды поверхность оксидов железа может быть заряжена положительно или отрицательно вследствие протекания реакций:



Согласно литературным данным [23, 24], изоэлектрическая точка магнетита находится при $\text{pH } 7.9 \pm 0.1$. Кроме гидроксильных групп центрами адсорбции могут быть координационно-ненасыщенные ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} , которые ведут себя как кислоты Льюиса и координируют молекулы с неподеленными электронными парами.

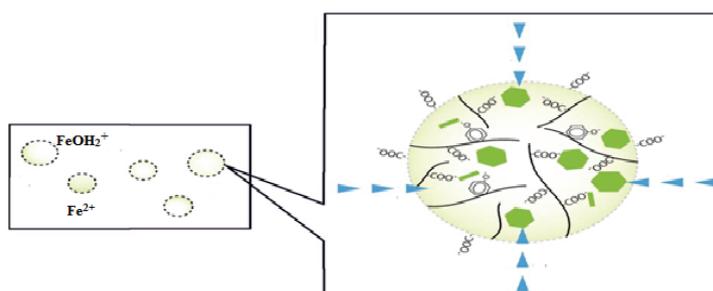
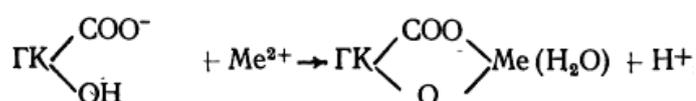
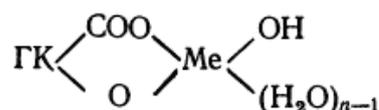


Рис. 4. Механизм взаимодействия нанопорошка железа и гуминовой кислоты

При взаимодействии ГК и наножелеза в кислой среде образуются комплексные соединения по реакции [17]:



а при увеличении рН образуются соединения типа:



Нековалентная иммобилизация молекул-модификаторов на оксидах железа характеризуется легкостью и простотой осуществления. В зависимости от их природы и структуры молекулы адсорбируются и удерживаются на активных центрах поверхности оксидов железа за счет электростатических, донорно-акцепторных, гидрофобных взаимодействий и/или образования водородных связей. В процессе ковалентной иммобилизации между модификатором и поверхностью оксидов может образоваться прочные ковалентные связи.

Влажность, зольность и летучесть образцов были определены на термогравиметрическом анализаторе «Thermoster Eltra» (согласно ASTM D7582-12). Суммарный объем пор, насыпную плотность, pH водной вытяжки, адсорбционную активность по метилоранжу определены в соответствии с методиками. Адсорбционные характеристики сорбентов (удельная площадь поверхности) изучали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), измерения проводены на приборе КАТАКОН Sorbtometer M. Химический анализ и морфология поверхности изучены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на приборе SEM (Quanta 3D 200i) с приставкой для энергодисперсионного анализа от EDAX.

Результаты и их обсуждение.

Результаты физико-химических характеристик полученных образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики магнитного сорбента

Наименование магнитного сорбента	$W_r, \%$	$A^r, \%$	$V^d, \%$	Суммарный объем пор по воде, $\text{см}^3/\text{г}$	Насыпная плотность $\rho, \text{г}/\text{см}^3$	pH вод. вытяжки	Адсорб. актив. по метилоранжу, $\text{мг}/\text{г}$	Удельная площадь поверх., $\text{м}^2/\text{г}$
Fe:ГК = 1:10	4,75	67,10	23,21	0,573	0,767	8,52	12,5	33,401
Fe:ГК = 1:20	16,46	54,92	22,03	0,520	0,856	7,85	21,5	33,392

СЭМ снимки магнитного сорбента Fe:ГК = 1:10 представлены на рис. 5 (а), где обнаружены наночастицы сферической формы с размерами от 118 нм до 180,7 нм

На СЭМ снимках (рис. 5 (б)) можно наблюдать наночастицы с наименьшим размером от 76 нм до 87,4 нм, что может быть связано диспергированием образца в ультразвуковой ванне с наибольшим количеством ГК по сравнению с Fe:ГК = 1:10, что способствует разложению железного порошка в кислой среде с образованием зародышей как ионы Fe^{2+} с наименьшим размером частиц чем FeOH_2^+ и соответственно образуются



комплексные соединения с ГК с наименьшим размером.

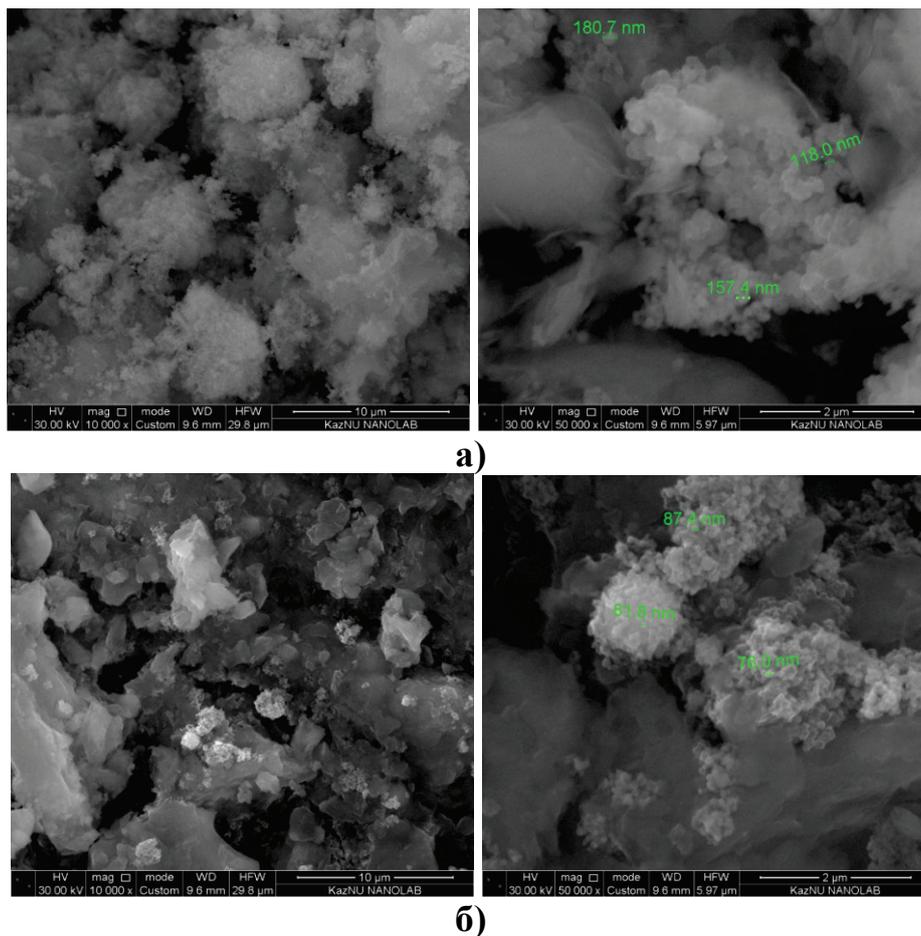


Рис. 5. СЭМ снимки магнитного сорбента: а) Fe:ГК = 1:10; б) Fe:ГК = 1:20

Результаты проведенного элементного анализа, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав образцов

Элемент	Мас. %	
	Fe:ГК = 1:10	Fe:ГК = 1:20
C	25,47	26,39
O	21,45	29,31
Na	0,07	0,23
Mg	0,28	0,55
Al	3,58	3,99
Si	8,00	10,40
K	6,02	8,46
Ca	0,85	0,78
Fe	33,43	19,21
S	0,26	0,24
Ti	0,59	0,44



Проведена апробация магнитных сорбентов для очистки воды от тяжелых металлов и нефтепродуктов.

Для проведения исследований по очистке тяжелых металлов с применением магнитных нанокompозитных сорбентов, готовился модельный раствор тяжелых металлов с концентрацией 0,1 мг/л (кадмий, свинец, медь, цинк). В конической колбе (250 мл) размешиваются навеска сорбента (0,5 гр) с модельным раствором (50 мл) и перемешивается в шейкере при комнатной температуре (25⁰С), при скорости перемешивания 200 об/мин в течение 3 часов. После проведения процесса из раствора магнитный сорбент с тяжелыми металлами извлекается путем фильтрации. Отфильтрованный от сорбента раствор анализируется на содержание тяжелых металлов на вольтамперометрической анализаторе Та-lab.

Для проведения апробации по очистке воды от нефтепродуктов в коническую колбу заливается 100 мл воды, 1 мл нефти и 10 г адсорбента и перемешивается в шейкере при комнатной температуре (25⁰С), при скорости перемешивания 200 об/мин в течение 6 часов. Затем магнитный сорбент с нефтепродуктами извлекается, к фильтрату (100 мл) добавляется 10 мл гексана и в делительной воронке извлекается органическая часть, которая сливается в кювету для измерения оптической плотности спектрофотометрическим методом. Степень очистки тяжелых металлов и нефтепродуктов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Степень очистки магнитных сорбентов тяжелых металлов и нефтепродуктов

№	Наименование магнитного сорбента	Степень очистки, %			
		Цинк	Кадмий	Свинец	Нефтепродукты
1	Fe:ГК = 1:10	100	100	28,2	99,88
2	Fe:ГК = 1:20	100	81	44,6	99,31

Заключение и выводы.

Как видно из результатов полученные магнитные сорбенты показали высокую степень очистки от тяжелых металлов как цинк и кадмий от 80 до 100 %, также от нефтепродуктов более 99 %, по отношению к свинцу показали наименьшую степень очистки от 28,2 до 44,6 %, содержание меди не изменился по сравнению с исходным раствором. Таким образом, разработанные нами сорбенты на основе гуминовой кислоты и наножелезо могут быть использованы в качестве магнитоуправляемого нанокompозитного сорбента для извлечения ионов цинка, кадмия и нефтепродуктов.

Литература:

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. - 2005. - №Т. 74. - С. 539 – 574.
2. Lu A.H., Salabas E.L., Schuth F. Magnetic nanoparticles: synthesis,



protection, functionalization, and application // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2007. - V. 46. - P. 1222 – 1244. DOI: 10.1002/anie.200602866

3. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst L.V., Muller R.N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // *Chem. Rev.* -2008. - V. 108. - P. 2064 – 2110. DOI:10.1021/cr068445e

4. Faraji M., Yamini Y., Rezaee M. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications // *J. Iran. Chem. Soc.* - 2010. - V. 7. - P. 1 – 37.

5. Xu J.K., Zhang F.F., Sun J.J., Sheng J., Wang F., Sun M. Bio and nanomaterials based on Fe₃O₄ // *Molecules.* - 2014. - V. 19. - P. 21506 – 21528. DOI: 10.3390/molecules191221506

6. Gupta A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications // *Biomaterials.* - 2005. - V. 26. - P. 3995 – 4021. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.10.012

7. Hong S.C., Lee J.H., Lee J., Kim H.Y., Park J.Y., Cho J., Lee J., Han D.W. Subtle cytotoxicity and genotoxicity differences in superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with various functional groups // *Int. J. Nanomed.* -2011. - V. 6. - P. 3219 – 3231. DOI: 10.2147/IJN.S26355

8. Oh J.K., Park J.M. Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nanomaterials: Design, preparation, and biomedical application // *Prog. Polym. Sci.* - 2011. - V. 36. - P. 168 – 189. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2010.08.005

9. Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л. Многофункциональные биосовместимые покрытия на магнитных наночастицах // *Успехи химии.* - 2012. - Т. 81. - С. 1026 – 1050.

10. Pan Y., Du X., Zhao F., Xu B. Magnetic nanoparticles for the manipulation of proteins and cells // *Chem. Soc. Rev.* - 2012. - V. 41. - P. 2912 – 2942. DOI: 10.1039/c2cs15315g

11. Li X.S., Zhu G.T., Luo Y.B., Yuan B.F., Feng Y.Q. Synthesis and applications of functionalized magnetic materials in sample preparation // *Trend. Anal. Chem.* - 2013. - V. 45. - P. 233 – 247. DOI: 10.1016/j.trac.2012.10.015

12. He J., Huang M., Wang D., Zhang Z., Li G. Magnetic separation techniques in sample preparation for biological analysis: a review // *J. Pharm. Biomed. Anal.* - 2014. - V. 101. - P. 84 – 101. DOI: 10.1016/j.jpba.2014.04.017

13. Ambashta R.D., Sillanpaa M. Water purification using magnetic assistance: A review // *J. Hazard. Mat.* - 2010. - V. 180. - P. 38 – 49. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.105

14. Xu P., Zeng G.M., Huang D.L., Feng C.L., Hu S., Zhao M.H., Lai C., Wei Z., Huang C., Xie G.X., Liu Z.F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review // *Sci. Total Environ.* - 2012. - V. 424. - P. 1 – 10. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.02.023

15. Safarik I., Horska K., Pospiskova K., Safarikova M. Magnetically responsive activated carbons for bio- and environmental applications // *Int. Rev. Chem. Eng.* - 2012. - V. 4. - P. 346 – 352.

16. Zhu M., Diao G. Review on the progress in synthesis and application of



magnetic carbon nanocomposites // Nanoscale. - 2011. - V. 3. - P. 2748 – 2767. DOI: 10.1039/C1NR10165J

17. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование/ Под.ред. Е.И. Ермакова. – СПб.: Из-во С.-Петербур. Ун-та, 2004. – 248 с.

18. Cook R. L. Langford C И. A Biogeopolymeric View of Humic Substances with Application to Paramagnetic Metal Effects on UC NMR// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Cihabbour, G. Davies. Cambridge, 1999.

19. Liu J.F., Zhao Z.S., Jiang G.B. Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water, Environ. Sci. Technol. 2008, No 42, P.6949–6954.

20. Юрищева А.А. Гибридные функциональные наноматериалы на основе маг-нетита и гуминовых кислот. Дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04/ Юрищева Анна Александровна. – М., 2013, 140 с.

21. Rashid M., Price N. T., Gracia M. Á. et al. Effective removal of phosphate from aqueous solution using humic acid coated magnetite nanoparticles. Water Research, 2017, No 123, P. 353–360.

22. Юрков Г.Ю., Кособудский И.Д., Волков А.Н., Овченков Е.А., Кокшаров Ю.А., Попов О.В. Синтез и свойства железосодержащих наночастиц, локализованных на поверхности оксида кремния // Вестник Саратовского государственного технического университета.-2010.-С.114-120

23. Бондаренко Л.С. Получение, структура и свойства модифицированных наночастиц магнетита // Дисс. 02.00.04-Физич.химия.-Нижний Новгород.-2020.- С.172.

24. Jolstera R., Gunneriusson L., Holmgren A., Surface complexation modeling of Fe₃O₄-H⁺ and magnesium (II) sorption onto maghemite and magnetite// J. Colloid. Interf. Sci., 2012, No 386, P. 260–267.

Annotation. *The paper presents a methodology for the synthesis of nanomagnetic sorbents. Magnetic sorbents were synthesized by mixing iron nanopowder and humic acid in different ratios with the addition of distilled water in an ultrasonic bath. Using electron microscopy methods, the surface morphology of the studied samples was studied and the physicochemical properties and adsorption were studied.*

Key words: *nanomagnetic sorbents, humic acid, iron nanopowder, nanosorbent.*

Работа выполнена в рамках научно-технической программы № ИРН BR05236359 «Научно-технологическое обеспечение переработки углей и производство продуктов углекислоты высокого передела» и проекта № ИРН AP05130707 по теме «Разработка технологии и создание производства углеродных нанокompозитных материалов на основе минерального отечественного сырья для очистки газовой фазы и сточных вод», финансируемых Комитетом науки МОН РК.

Научный руководитель: д.х.н., проф. Ермагамбет Б.Т.

Статья отправлена: 09.09.2020 г.

© Ермагамбет Б.Т.