



ХИМИЯ

УДК 543.05:547.56:691.175.746

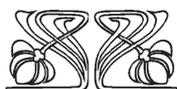
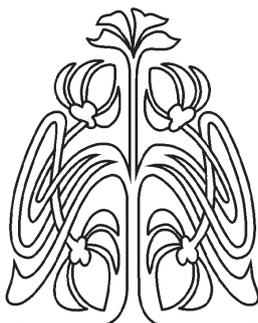
Синтез магнитных сорбентов на основе наночастиц магнетита и гуминовых кислот и их применение для сорбции фенольных экотоксикантов

А. С. Губин, П. Т. Суханов, А. А. Кушнир

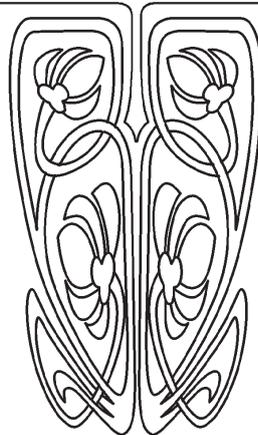
Губин Александр Сергеевич, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, goubinne@mail.ru

Суханов Павел Тихонович, доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, pavel.suhanov@mail.ru

Кушнир Алексей Алексеевич, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, kushnir_aleksei@mail.ru



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Методом гидротермального синтеза получены наночастицы Fe_3O_4 , поверхность которых была покрыта гуминовыми кислотами, выделенными из чернозема, сапропеля, торфа и бурого угля. Свойства полученных сорбентов изучали с применением ИК-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей микроскопии, намагниченность насыщения устанавливали с применением вибрационного магнетометра. Максимальное содержание азотсодержащих групп установлено в гуминовых кислотах, полученных из сапропеля, минимальное – из бурого угля. Сорбционные свойства данных полимеров проверяли по отношению к 12 разным фенолам. Установлено, что максимальная эффективность сорбции достигается при pH 3–4. Степень извлечения максимальна для образца наночастиц, покрытых сапропелем, и составляет для фенола, 2-хлорфенола, 4-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола, пентахлорфенола, 2-нитрофенола, 4-нитрофенола, 2,4-динитрофенола, 2,4,6-тринитрофенола, гваякола, нонилфенола соответственно 61, 65, 65, 71, 79, 89, 68, 67, 64, 62, 60, 94 (при массе сорбента 0,05 г и объеме раствора 10 мл). Сорбционное равновесие для наиболее гидрофильных фенолов достигается за 30 мин, для гидрофобных – около 60 мин. Предельная сорбция исследуемых соединений на наиболее эффективном сорбенте ($Fe_3O_4@СП$) варьируется от 112 (для фенола) до 466 мг/г (для пентахлорфенола).

Ключевые слова: гуминовые кислоты, сорбция, фенол, магнитные наночастицы.

Поступила в редакцию: 10.12.2019 / Принята: 26.12.2019 / Опубликовано: 31.08.2020
Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-244-253>

Введение

Применение природных соединений в качестве сорбентов является современным подходом к концентрированию, извлечению экотоксикантов или очистке природных сред от различных загрязнителей [1, 2]. Среди природных сорбентов наибольшее применение находят природные глины (монтмориллонит, каолинит, галлуазит), углеродные сорбенты и материалы на основе целлюлозы, лигнина, хитозана [3–5].



Отдельную группу составляют гуминовые кислоты (**ГК**) – вещества, присутствующие во многих природных объектах: в почве, торфе, буром угле, донных отложениях и сапропеле. ГК содержат в своем составе большое количество функциональных групп, большая часть из которых приходится на карбоксильные и гидроксильные (в основном фенольные) [6], также содержатся азотсодержащие функциональные группы, определяющие основные свойства ГК.

В современной экотоксикологии обычно применяют термин «приоритетные органические загрязнители» (*Priority Organic Pollutants*). Список данных загрязнителей разработан Национальным агентством по охране окружающей среды США (USEPA), аналогичный список установлен (*Watch Lists*) Европейским союзом [7]. Его значительную часть составляют фенолы (**ФЛ**), оказывающие разное действие в зависимости от положения и природы заместителей. Так, ФЛ и нитрофенолы (**НЛ**) проявляют общетоксическое действие, хлорфенолы (**ХФ**) помимо общетоксического характеризуются, как и большинство галогенпроизводных, еще и канцерогенным действием [8].

В последнее время особый интерес представляют алкилированные ФЛ (нонил- и октилфенолы) из-за сходства своей структуры с гормонами, в частности с 17-β-эстрадиолом. Попадание алкилфенолов в водные объекты часто приводит к эндокринным нарушениям (аномальное половое развитие) у рыб и других водных животных [9].

Для извлечения сорбента из матрицы анализа и ускорения массообмена обычно применяют сорбенты с магнитным ядром (наночастицы Fe_2O_3 и Fe_3O_4) [10]. Частицы Fe_3O_4 предпочтительны, поскольку характеризуются более высокой намагниченностью насыщения.

Наиболее распространенным способом получения наночастиц (**НЧ**) Fe_3O_4 является реакция соосаждения солей Fe^{3+} и Fe^{2+} растворами щелочей или аммиака. К преимуществам такого способа относится получение частиц размером менее 5 нм, а существенным недостатком – примеси гетита, получаемые при синтезе [11]. Другим подходом, нашедшим широкое применение, является гидротермальный синтез, при котором НЧ Fe_3O_4 получают под давлением из растворов солей в присутствии органических соединений [12]. Гидротермальный синтез более сложен в плане аппаратного оформления и требует применение реакторов, работающих под давлением, или автоклавов. Однако такой подход обеспечи-

вает во многих случаях отсутствие токсичных компонентов в реакционной смеси. Образуется магнетит достаточно высокой чистоты, а органические вещества распадаются до простейших неорганических компонентов – углекислого газа, воды, азота.

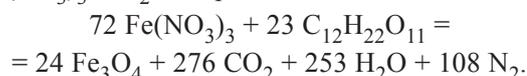
Материалы и методы

Для синтеза магнитных НЧ применяли нитрат железа $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ квалификации ос.ч. (БалтПромкомплект, РФ), глюкозу ч.д.а (Ленреактив, РФ). Гидротермальный синтез проводили в автоклаве AMAR (AMAR Equipments PVT, Индия). Для исследования размеров частиц и структуры сорбента применяли сканирующий (JEOL JSM 6510 LV) и просвечивающий (LIBRA 120 PLUS) электронный микроскоп в ЦКП Воронежского государственного университета, намагниченность насыщения измеряли на вибрационном магнитометре Microsene EV11 (Япония).

Синтез магнитного сорбента осуществляли в два этапа:

- получение наночастиц Fe_3O_4 ;
- покрытие НЧ гуминовыми кислотами, выделенными из природных источников.

Стадия 1. Наночастицы Fe_3O_4 получали гидротермальным способом из сахарозы и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ по реакции



Синтез проводили в автоклаве, куда помещали деионизированную воду, в которой растворяли $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Смесь нагревали до 250–280 °С при давлении около 14 атм в течение 4 ч. Синтезированные частицы Fe_3O_4 извлекали магнитом из автоклава.

Стадия 2. Синтезированные на стадии 1 НЧ помещали в колбу, заполненную бидистиллированной водой, нагретой до 90 °С, добавляли раствор гидроксида аммония до pH 10 и выделенные из природного источника ГК. Перемешивали в течение 3 ч. Частицы Fe_3O_4 , покрытые ГК, извлекали с помощью магнита.

Выделение гуминовых кислот проводили из бурого угля, сапропеля (озеро Чистое, Воронежская область), чернозема (Воронежская область) и торфа (Рязанская область) путем щелочной экстракции (далее – **БУ**, **СП**, **ЧЗ** и **ТФ** соответственно). Предварительно проводили декальцинирование образца соляной кислотой, далее добавляли 0,1 М раствор NaOH. Полученную смесь встряхивали, отстаивали, затем центрифугировали и подкисляли. Полученный осадок ГК промывали и высушивали.



Исследование свойств полученного сорбента проводили с применением ИК-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей микроскопии, намагниченность насыщения устанавливали с применением вибрационного магнетометра (оборудование для синтеза и исследования свойств применялось аналогично работе [13]), содержание СООН- и ОН-групп определяли по методу Бозма [14], количество азота – по методу Кьельдаля.

Сорбцию в статических условиях и десорбцию фенолов проводили по методике, приведенной в работе [15]. По полученным экспериментальным данным рассчитывали количественные характеристики: степени извлечения (R , %), коэффициенты распределения (D , см³/г), сорбцию (a_p , ммоль/г) согласно уравнениям

$$R = 100 \times (c_0 - c) / c_0,$$

$$D = R / [(100 - R) m],$$

$$a_p = [(c_0 - c) \times V] / m,$$

где c_0 и c – концентрации определяемого соединения в исходном растворе до и после сорбции соответственно, ммоль/см³, V – объем водного раствора, см³ ($V = 10$ см³); m – масса сорбента, г ($m = 0,05 \pm 0,001$ г).

Результаты и их обсуждение

В ИК-спектре присутствовали максимумы около 576 (колебания связи С-О), 1030 (колебания связей О-Н), 1210 и 1705 (колебания карбоксильных групп), а также 2841 и 2920 см⁻¹, характерные для СН₃- и СН₂-групп. Колебания азотсодержащих групп наиболее выражены у ЧЗ и СП в области 1600 – 1625 см⁻¹, у сорбента на основе БУ такие колебания выражены слабо.

Максимальное содержание азотсодержащих групп установлено в ГК, полученных из СП, минимальное – из БУ. В целом СП и ЧЗ содержат максимальное количество ОН-, СООН-групп и азотсодержащих функциональных групп, ТФ занимает промежуточное положение, а БУ содержит минимальное количество функциональных групп, определяющих сорбционные свойства ГК.

XRD-спектр полученных НЧ магнетита содержит характеристические пики Fe₃O₄, соответствующие значениям относительных интенсивностей: (220), (311), (400), (422), (511) и (440). Результаты XRD согласуются с литературными данными [16].

Свойства синтезированных магнитных сорбентов на основе ГК приведены в табл. 1. Данные просвечивающей и сканирующей микроскопии представлены на рис. 1.

Таблица 1 / Table 1

Свойства магнитных сорбентов на основе гуминовых кислот
Properties of magnetic sorbents based on humic acids

Наименование сорбента / Sorbent	Размер частиц сорбента, нм / Sorbent particle size, nm	Намагниченность насыщения сорбента, emu/g / Saturation magnetization, emu/g	Количество СООН-групп, ммоль/г / Amount of СООН-groups, mmol/g	Количество ОН-групп, ммоль/г / Amount of ОН-groups, mmol/g	Содержание азота, % / Nitrogen, %
Fe ₃ O ₄ @СП Fe ₃ O ₄ @SP	25–47	54	2,82	8,17	4,3
Fe ₃ O ₄ @ЧЗ Fe ₃ O ₄ @CHZ	25–50	53	3,58	3,51	3,4
Fe ₃ O ₄ @ТФ Fe ₃ O ₄ @P	32–53	55	2,65	2,18	1,5
Fe ₃ O ₄ @БУ Fe ₃ O ₄ @BC	31–47	56	1,84	1,61	0,6

Намагниченность насыщения полученных наночастиц Fe₃O₄ составила 65 emu/g, сорбентов на основе ГК – 53–56 emu/g. Размер частиц Fe₃O₄ по данным просвечивающей микроскопии, составил 12–18 нм, размер частиц сорбентов – 25–53 нм, однако большая часть частиц образовывала агрегаты из 3–5 частиц, по данным сканирующей микроскопии, их размер составлял 60–150 нм. Удельная площадь сорбентов составила 61–77 м²/г.

В качестве объектов для изучения сорбции на ГК были выбраны 12 наиболее часто встречающихся в природных и сточных водах фенолов: фенол (ФЛ), 2-хлорфенол (2-ХФ), 4-хлорфенол (4-ХФ), 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ), 2,4,6-трихлорфенол (2,4,6-ТХФ), пентахлорфенол (ПХФ), 2-нитрофенол (2-НФ), 4-нитрофенол (4-НФ), 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ), 2,4,6-тринитрофенол (2,4,6-ТНФ), гваякол (ГЛ), нонилфенол (НЛФ).

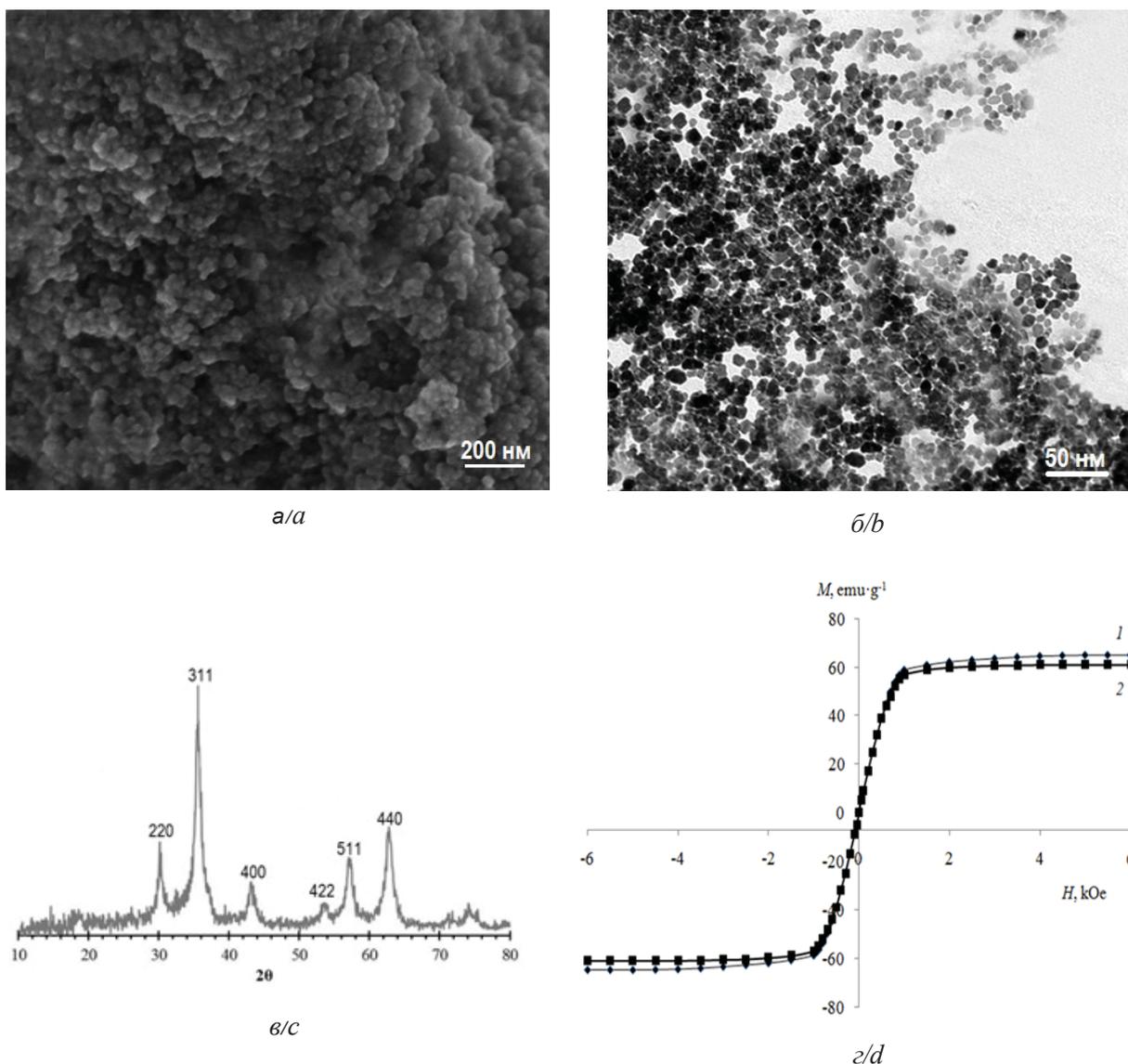


Рис. 1. Данные сканирующей микроскопии сорбента (а), просвечивающей микроскопии (б) наночастиц Fe₃O₄, XRD-спектр наночастиц Fe₃O₄ (в) и кривые намагниченности (г) (1 – Fe₃O₄, 2 – Fe₃O₄@СП)
 Fig. 1. SEM image of sorbent (a) and TEM image of Fe₃O₄ nanoparticles (b), XRD-spectra of Fe₃O₄ nanoparticles (c) and magnetization curves (d) (1 – Fe₃O₄, 2 – Fe₃O₄@СП)

Сорбцию фенолов магнитными сорбентами проводили из растворов с разными значениями pH от 3–11, соответствующими устойчивости магнитных частиц на основе ГК [17]. Установлено, что максимальная эффективность сорбции достигается при pH 3–4. При таких значениях pH большинство фенолов на 98–100% находится в молекулярной форме (по данным программы Marvin Sketch, <https://chemaxon.com/products/marvin>), наиболее предпочтительной для сорбции. При повышении pH эффективность сорбции существенно снижается (рис. 2), так как происходит ионизация OH-групп фенолов, и не

зависит от природы сорбента [15]. Более сильные кислоты (ФЛ, 4-НФ, 2-ХФ, 2,4,6-ТНФ) частично ионизированы уже в слабощелочной среде.

В целом степень извлечения изученных сорбатов (табл. 2) уменьшается по мере снижения параметра гидрофобности [параметр Ганча-Лео, (lgP)] в рядах сорбатов (в скобках приведены значения lgP, рассчитанные с помощью программы MarvinSketch):

НЛФ (5,74) > ПХФ (4,69) > 2,4,6-ТХФ (3,43) > > 2,4-ДХФ (2,88) > 4-НФ (1,81) ≈ 2-НФ (1,81) ≈ ≈ 2-ХФ (2,27) ≈ 4-ХФ (2,27) > 2,4-ДНФ (1,55) > > 2,4,6-ТНФ (1,49) > ГЛ (1,51) > ФЛ(1,67).

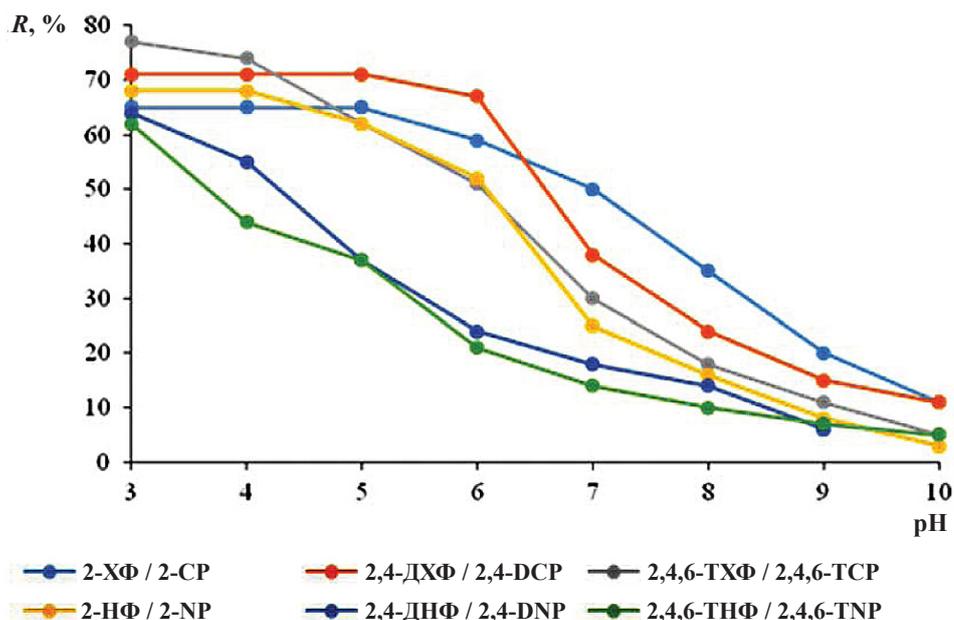


Рис. 2. Влияние pH среды на степень извлечения фенолов (R, %) (цвет online)
 Fig. 2. The effect of pH medium on the extraction degree of phenols (R,%) (color online)

Так, например, при сорбции сорбентом Fe₃O₄@СП максимальные степени извлечения достигнуты для наиболее гидрофобных ПХФ и НЛФ (более 89 и 94% соответственно), а наи-

меньшая – у ФЛ и ГК (более 61%), которые являются наиболее гидрофильными в ряду изучаемых соединений. Степени извлечения фенолов на магнитных сорбентах представлены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Степени извлечения фенолов при сорбции на магнитных сорбентах на основе гуминовых кислот (n = 3, P = 0.95)
 The extraction degrees of phenols with magnetic sorbents based on humic acids obtained from different sources (n = 3, P = 0.95)

Сорбат / Sorbate	Степени извлечения, % / Extraction degree, %			
	Fe ₃ O ₄ @СП / Fe ₃ O ₄ @SP	Fe ₃ O ₄ @ЧЗ / Fe ₃ O ₄ @CHZ	Fe ₃ O ₄ @ТФ / Fe ₃ O ₄ @P	Fe ₃ O ₄ @БУ / Fe ₃ O ₄ @BC
ФЛ / PH	61±2	52±2	49±2	47±2
2-ХФ / 2-CP	65±2	56±2	53±2	50±2
4-ХФ / 4-CP	65±1	57±2	53±2	51±2
2,4-ДХФ / 2,4-DCP	71±2	62±2	57±2	56±2
2,4,6-ТХФ / 2,4,6-ТСП	79±2	70±2	68±2	65±2
ПХФ / PCP	89±1	84±2	82±1	78±1
2-НФ / 2-NP	68±2	56±2	52±2	50±2
4-НФ / 4-NP	67±2	57±2	52±2	53±2
2,4-ДНФ / 2,4-DNP	64±2	54±2	47±2	50±2
2,4,6-ТНФ / 2,4,6-TNP	62±2	54±2	45±2	47±2
ГЛ / GK	60±3	56±2	52±2	49±2
НЛФ / NLP	94±1	89±1	87±1	85±1

Примечание. Здесь и далее в тексте (табл. 3 и рис. 3, 4) масса сорбента – 0,05 г, объем раствора – 10 см³.
 Note. Hereinafter in the text (Table 3 and Fig. 3, 4) the sorbent mass is 0.05 g and the solution volume is 10 cm³.



Для всех фенолов установлена линейная зависимость между коэффициентами распределения (D) и параметром гидрофобности ($\lg P$) (в скобках – коэффициенты корреляции):

$$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{БУ}: D = 201,2 \lg P - 184,4 (0.900)$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ТФ}: D = 253,7 \lg P - 276,9 (0.915)$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЧЗ}: D = 275,4 \lg P - 273,9 (0.911)$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{СП}: D = 613,2 \lg P - 819,6 (0.904)$$

Уменьшение наклона линейных зависимостей в ряду $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{СП} > \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ЧЗ} > \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ТФ} > \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{БУ}$ обусловлено более сильными специфическими π - π -взаимодействиями между сорбируемыми соединениями и матрицей сор-

бента (угловой коэффициент при сорбции полимером $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{СП}$ наибольший) и донорно-акцепторными взаимодействиями между кислородом и азотом (в молекуле фенолов) и акцепторными фрагментами сорбентов [17]. Так, максимальное число гидроксильных и азотсодержащих групп, количество ОН-групп в $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{СП}$ в 2,5–5 раз больше, а азотсодержащих групп – в 1,3–5 раз больше, чем в остальных сорбентах (см. табл. 1).

Сорбционное равновесие при извлечении фенолов достигается за разное время – для наиболее гидрофильных фенолов за 30 мин, для гидрофобных фенолов около 60 мин (рис. 3).

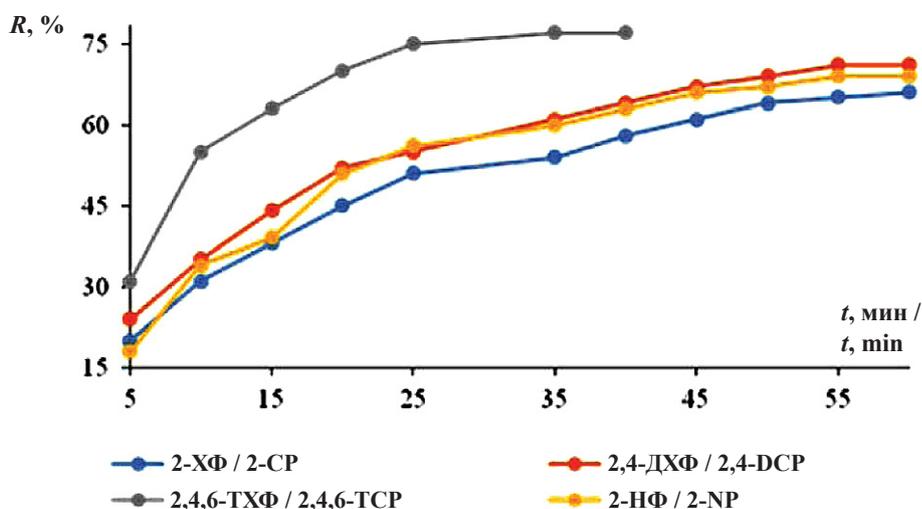


Рис. 3. Влияние времени достижения сорбционного равновесия (t , мин) на степень извлечения фенолов (R , %) (цвет online)

Fig. 3. The influence of the time to achieve sorption equilibrium (t , min) on the extraction degree of phenols (R , %) (color online)

Десорбция раствором NaOH (pH 10) достаточно быстро (15–20 мин) протекает для гидрофильных фенолов и медленно (до 60–80 мин) – для гидрофобных.

Предельная сорбция ($a_{\text{пр}}$) исследуемых соединений полученными в работе сорбентами представлена в табл. 3. Предварительно установлено [15], что изотермы принадлежат к классу Ленгмюра. Величины предельной сорбции на наиболее эффективном сорбенте ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{СП}$) варьируются от 112 мг/г (для ФЛ) до 466 мг/г (для ПХФ) и превосходят значения $a_{\text{пр}}$ при сорбции различными полимерными материалами [18–23]. Так, например, при сорбции ФЛ магнитным композитным наносорбентом сорбция более чем в 6 раз меньше [19], а 4-ХФ при сорбции биуглем, покрытым фульвокислотами, – в 1,2 раза меньше [20] по сравнению с $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{СП}$.

Заключение

Гидротермальный синтез магнетита из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в автоклаве позволяет получить наночастицы Fe_3O_4 размером 12–18 нм и намагниченностью насыщения 65 emu/g. Сорбенты на основе ГК и Fe_3O_4 характеризуются размерами 25–53 нм и намагниченностью насыщения 53–56 emu/g.

Среди ГК, выделенных из природных источников, наибольшим количеством функциональных групп и наибольшими величинами предельной сорбции характеризуются ГК из сапропеля и чернозема. Сорбенты на основе ГК бурого угля и торфа характеризуются меньшими степенями извлечения и величинами предельной сорбции. Для гидрофобных фенолов степени извлечения достигают 89–94%, для гидрофильных фенолов не превышают 65–68%.



Таблица 3 / Table 3

Величины предельной сорбции ($a_{\text{пр}}$, ммоль/г) фенолов магнитными сорбентами на основе гуминовых кислот, полученных из различных источников

The limiting sorption (a_{lim} , mmol/g) of phenols with magnetic sorbents based on humic acids obtained from different sources

Сорбат / Sorbate	Величина предельной сорбции ммоль/г (мг/г) / Limiting sorption mmol/g (mg/g)			
	Fe ₃ O ₄ @СП Fe ₃ O ₄ @SP	Fe ₃ O ₄ @ЧЗ Fe ₃ O ₄ @CHZ	Fe ₃ O ₄ @ТФ Fe ₃ O ₄ @P	Fe ₃ O ₄ @БУ Fe ₃ O ₄ @BC
ФЛ / PH	1,19 (112)	1,02 (96)	0,94 (89)	0,87 (81)
2-ХФ / 2-СР	1,43 (184)	1,22 (157)	1,16 (149)	1,05 (135)
4-ХФ / 4-СР	1,26 (162)	1,15 (147)	1,15 (147)	1,10 (141)
2,4-ДХФ / 2,4-DCP	1,47 (240)	1,38 (225)	1,36 (222)	1,32 (215)
2,4,6-ТХФ / 2,4,6-ТСП	1,62 (320)	1,28 (253)	1,26 (249)	1,22 (241)
ПХФ / РСР	1,99 (530)	1,85 (492)	1,77 (471)	1,63 (434)
2-НФ / 2-NP	1,38 (191)	1,26 (176)	1,18 (164)	1,16 (161)
4-НФ / 4-NP	1,67 (232)	1,37 (189)	1,32 (183)	1,17 (162)
2,4-ДНФ / 2,4-DNP	1,68 (309)	1,43 (263)	1,33 (244)	1,32 (243)
2,4,6-ТНФ / 2,4,6 - TNP	1,72 (394)	1,46 (334)	1,33 (305)	1,28 (293)
ГЛ / GK	1,34 (165)	1,09 (135)	0,99 (122)	0,84 (104)
НЛФ / NLP	2,12 (466)	1,96 (431)	1,81 (398)	1,69 (372)

Десорбция гидрофильных фенолов (фенола, моонитрофенолов, гваякола) раствором щелочи с поверхности происходит достаточно быстро – в среднем за 15–20 мин. Гидрофобные фенолы (полихлорфенолы, ди- и тринитрофенолы, нонилфенол) десорбируются значительно сложнее. Время десорбции составляет около 60 мин.

Список литературы

1. *Yadav V. B., Gadi R., Kalra S.* Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review // *Journal of Environmental Management*. 2019. Vol. 232. P. 803–817. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.11.120
2. *Akpomie K. G., Onyeabor C. F., Ezeofor C. C., Ani J. U., Eze S. I.* Natural aluminosilicate clay obtained from south-eastern Nigeria as potential sorbent for oil spill remediation // *Journal of African Earth Sciences*. 2019. Vol. 155. P. 118–123. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2019.04.013
3. *Bel Hadjltaief H., Sdiri A., Ltaief W., Da Costa P., Gálvez M. E., Ben Zina M.* Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay : Adsorption and photo-Fenton degradation processes // *Comptes Rendus Chimie*. 2018. Vol. 21, № 3–4. P. 253–262. DOI: 10.1016/j.crci.2017.01.009
4. *Hu X., Jia L., Cheng J., Sun Z.* Magnetic ordered mesoporous carbon materials for adsorption of minocycline from aqueous solution : Preparation, characterization and adsorption mechanism // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 362. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.003
5. *Dos Santos J. M. N., Pereira C. R., Foletto E. L., Dotto, G. L.* Alternative synthesis for ZnFe₂O₄ / chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. Vol. 131. P. 301–308. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.079
6. *Холодов В. А., Ярославцева Н. В., Константинов А. И., Перминова И. В.* Препаративный выход и свойства гуминовых кислот при последовательных щелочных экстракциях // *Почвоведение*. 2015. Т. 48, № 10. С. 1222–1231. DOI: 10.1134/s1064229315100051
7. European Commission. Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council, C (2015) 1756 EU 2015/495 § (2015). URL: eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?url=CELEX:32015D0495&from=EN (дата обращения: 26.11.19).
8. *Vlastos D., Antonopoulou M., Konstantinou I.* Evaluation of toxicity and genotoxicity of 2-chlorophenol on bacteria, fish and human cells // *Science of The Total Environment*. 2016. Vol. 551–552. P. 649–655. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.043
9. *Sheikh I. A., Tayubi I. A., Ahmad E., Ganaie M. A., Bajjouh O. S., AlBasri S. F., Ibtihal M. J., Abdulkarim Beg M. A.* Computational insights into the molecular



- interactions of environmental xenoestrogens 4- tert -octylphenol, 4-nonylphenol, bisphenol A (BPA), and BPA metabolite, 4-methyl-2, 4-bis (4-hydroxyphenyl) pent-1-ene (MBP) with human sex hormone-binding globulin // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2017. Vol. 135. P. 284–291. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.10.005
10. Толмачева В. В., Аняри В. В., Кочук Е. В., Дмитриенко С. Г. Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений // *Журн. аналит. химии*. 2016. Т. 70, № 4. С. 339–356.
 11. Баранов Д. А., Губин С. П. Магнитные наночастицы : достижения и проблемы химического синтеза // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. 2009. Т. 1, № 1-2. С. 129–147.
 12. De Matteis L., Custardoy L., Fernander-Pacheco R. Ultrathin MgO coating of superparamagnetic magnetite nanoparticles by combined coprecipitation and sol-gel synthesis // *Chemistry of Materials*. 2012. Vol. 24, № 3. P. 451–456. DOI: 10.1021/cm202306z
 13. Губин А. С., Суханов П. Т., Кушнир А. А., Проскуракова Е. Д. Применение магнитного сорбента на основе наночастиц Fe₃O₄ и сверхсшитого полистирола для концентрирования фенолов из водных растворов // *Журн. прикладной химии*. 2018. Т. 91, № 10. С. 1431–1440. DOI: 10.1134/S1070427218100099
 14. Ланин С. Н., Рычкова С. А., Виноградов А. Е., Вирясов М. Б., Власенко Е. В., Ланина К. С., Нестеренко П. Н., Хохлова Т. Д. Кислотно-основные и адсорбционные свойства пористого микродисперсного детонационного наноалмаза // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17, № 1. С. 63–77.
 15. Губин А. С., Суханов П. Т., Кушнир А. А. Извлечение фенолов из водных сред с применением магнитных сорбентов, модифицированных гуминовыми кислотами // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2019. Т. 74, № 5. С. 338–346. DOI: 10.3103/S0027131419050055
 16. Liu X., Kaminski M. D., Guan Y., Chen H., Liu H., Rosengart A. J. Preparation and characterization of hydrophobic superparamagnetic magnetite gel // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006. Vol. 306, № 2. P. 248–253. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.03.049
 17. Koesnarpadi S., Santosa S. J., Siswanta D., Rusdiarso B. Humic Acid coated Fe₃O₄ nanoparticle for phenol sorption // *Indones. J. Chem*. 2017. Vol. 17, № 2. P. 274–283. DOI: 10.22146/ijc.22545
 18. Суханов П. Т., Кушнир А. А. Сорбция нитрофенолов из водных сред полимерными сорбентами на основе N-винилпирролидона // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2019. Т. 60, № 2. С. 117–123.
 19. Alharbi O. M. L. Sorption, kinetic, thermodynamics and artificial neural network modelling of phenol and 3-amino-phenol in water on composite iron nano-adsorbent // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 260. P. 261–269. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.03.104
 20. Wu Y., Chen B. Effect of fulvic acid coating on biochar surface structure and sorption properties towards 4-chlorophenol // *Science of The Total Environment*. 2019. Vol. 691. P. 595–604. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.501
 21. Radhika M., Palanivelu K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent–Kinetics and isotherm analysis // *J. Hazard Mater*. 2006. Vol. 138, № 1. P. 116–124. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.045
 22. Zhou L.-C., Meng X.-G., Fu J.-W., Yang Y.-C., Yang P., Mi C. Highly efficient adsorption of chlorophenols onto chemically modified chitosan // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 292. P. 735–741. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.12.041
 23. Hadjltaief H. B., Sdiri A., Ltaief W., Da Costa P., Galvez M. E., Zina M. B. Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: adsorption and photo-Fenton degradation processes // *Comptes Rendus Chimie*. 2018. Vol. 21, № 3-4. P. 253–262. DOI: 10.1016/j.crci.2017.01.009

Образец для цитирования:

Губин А. С., Суханов П. Т., Кушнир А. А. Синтез магнитных сорбентов на основе наночастиц магнетита и гуминовых кислот и их применение для сорбции фенольных экотоксикантов // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 244–253. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-244-253>

Synthesis of Magnetic Sorbents Based on Magnetite Nanoparticles and Humic Acids and Their Application for Sorption of Phenolic Ecotoxicants

A. S. Gubin, P. T. Sukhanov, A. A. Kushnir

Aleksandr S. Gubin, <https://orcid.org/0000-0002-0119-4375>, Voronezh State University of Engineering Technologies, 19 Revolution Avenue, Voronezh 394036, Russia, goubinne@mail.ru

Pavel T. Sukhanov, <https://orcid.org/0000-0002-2588-9286>, Voronezh State University of Engineering Technologies, 19 Revolution Avenue, Voronezh 394036, Russia, pavel.suhanov@mail.ru

Aleksey A. Kushnir, <https://orcid.org/0000-0003-4844-0147>, Voronezh State University of Engineering Technologies, 19 Revolution Avenue, Voronezh 394036, Russia, kushnir_aleksei@mail.ru

Fe₃O₄ nanoparticles coated with humic acids isolated from chernozem, sapropel, peat and brown coal were obtained using hydrothermal synthesis. The properties of the obtained sorbents were carried out using IR spectroscopy, SEM and TEM, whereas saturation magnetization was established using a vibration magnetometer. The maximum content of nitrogen-containing groups was found in humic acids obtained from sapropel, while the minimum amount was found in brown coal. The sorption properties of these polymers were checked among 12 different phenols. It was found that the maximum efficiency of sorption was achieved at pH of 3–4.



The extraction degree is maximum for the nanoparticle sample coated with sapropel and equals 61, 65, 65, 71, 79, 89, 68, 67, 64, 62, 60, 94 for phenol, 2-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, pentachlorophenol, 2-nitrophenol, 4-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol, 2,4,6-trinitrophenol, guaiacol and nonylphenol respectively (the sorbent mass being 0.05 g and the solution volume being 10 cm³). The sorption equilibrium for the most hydrophilic phenols is achieved in 30 minutes, whereas for hydrophobic phenols it is about 60 minutes. The maximum sorption of the studied compounds on the most efficient sorbent (Fe₃O₄@СП) varies from 112 mg/g (for phenol) to 466 mg/g (for pentachlorophenol).

Keywords: humic acids, sorption, phenol, magnetic nanoparticles.

Received: 10.12.2019 / Accepted: 26.12.2019 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

References

1. Yadav V. B., Gadi R., Kalra S. Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 2019, vol. 232, pp. 803–817. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.11.120
2. Akpomie K. G., Onyebor C. F., Ezeofor C. C., Ani J. U., Eze S. I. Natural aluminosilicate clay obtained from south-eastern Nigeria as potential sorbent for oil spill remediation. *Journal of African Earth Sciences*, 2019, vol. 155, pp. 118–123. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2019.04.013
3. Bel Hadjitaief H., Sdiri A., Ltaief W., Da Costa P., Gálvez M. E., Ben Zina M. Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: Adsorption and photo-Fenton degradation processes. *Comptes Rendus Chimie*, 2018, vol. 21, no. 3–4, pp. 253–262. DOI: 10.1016/j.crci.2017.01.009
4. Hu X., Jia L., Cheng J., Sun Z. Magnetic ordered mesoporous carbon materials for adsorption of minocycline from aqueous solution: Preparation, characterization and adsorption mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, vol. 362, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.003
5. Dos Santos J. M. N., Pereira C. R., Foletto E. L., Dotto G. L. Alternative synthesis for ZnFe₂O₄ / chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 131, pp. 301–308. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.079
6. Kholodov V. A., Yaroslavtseva N. V., Konstantinov A. I., Perminova I. V. Preparative yield and properties of humic acids obtained by sequential alkaline extractions. *Eurasian Soil Science*, 2015, vol. 48, no. 10, pp. 1101–1109 (in Russian). DOI: 10.1134/s1064229315100051
7. European Commission. Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council, C (2015) 1756 EU 2015/495 § (2015). Available at: eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?url=CELEX:32015D0495&from=EN (accessed 11 November 2019).
8. Vlastos D., Antonopoulou M., Konstantinou I. Evaluation of toxicity and genotoxicity of 2-chlorophenol on bacteria, fish and human cells. *Science of the Total Environment*, 2016, vol. 551–552, pp. 649–655. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.043
9. Sheikh I. A., Tayubi I. A., Ahmad E., Ganaie M. A., Bajouh O. S., AlBasri S. F., Ibtihal M. J., Abdulkarim Beg M. A. Computational insights into the molecular interactions of environmental xenoestrogens 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol, bisphenol A (BPA), and BPA metabolite, 4-methyl-2, 4-bis (4-hydroxyphenyl) pent-1-ene (MBP) with human sex hormone-binding globulin. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, vol. 135, pp. 284–291. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.10.005
10. Tolmacheva V. V., Apyari V. V., Kochuk E. V., Dmitrienko S. G. Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for the extraction and preconcentration of organic compounds. *Journal of Analytical Chemistry*, 2016, vol. 71, no. 4, pp. 321–338 (in Russian). DOI: 10.1134/S1061934816040079
11. Baranov D. A., Gubin S. P. Magnetic nanoparticles: achievements and problems of chemical synthesis. *Radioelectronics. Nanosystems. Information Technology*, 2009, vol. 1, no. 1-2, pp. 129–147 (in Russian).
12. De Matteis L., Custardoy L., Fernander-Pacheco R. Ultrathin MgO coating of superparamagnetic magnetite nanoparticles by combined coprecipitation and sol-gel synthesis. *Chemistry of Materials*, 2012, vol. 24, no. 3, pp. 451–456. DOI: 10.1021/cm202306z
13. Gubin A. S., Sukhanov P. T., Kushnir A. A., Proskuryakova E. D. Recovery and preconcentration of phenols from aqueous solutions with a magnetic sorbent based on Fe₃O₄ nanoparticles and hyper-cross-linked polystyrene. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 91, no. 10, pp. 1626–1634 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427218100099
14. Lanin S. N., Rychkova S. A., Vinogradov A. E., Viryasov M. B., Vlasenko E. V., Lanina K. S., Nesterenko P. N., Khokhlova T. D. Acid-base and adsorption properties of porous microdispersed detonation nanodiamonds. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 63–77 (in Russian).
15. Gubin A. S., Sukhanov P. T., Kushnir A. A. Extraction of Phenols from Aqueous Solutions by Magnetic Sorbents Modified with Humic Acids. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2019, vol. 74, no. 5, pp. 257–264 (in Russian). DOI: 10.3103/S0027131419050055
16. Liu X., Kaminski M. D., Guan Y., Chen H., Liu H., Rosengart A. J. Preparation and characterization of hydrophobic superparamagnetic magnetite gel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, vol. 306, no. 2, pp. 248–253. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.03.049



17. Koesnarpadi S., Santosa S.J., Siswanta D., Rusdiarso B. Humic acid coated Fe₃O₄ nanoparticle for phenol sorption. *Indones. J. Chem.*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 274–283. DOI: 10.22146/ijc.22545
18. Sukhanov P. T., Kushnir A. A. Adsorption of nitrophenols from aqueous media by N-vinylpyrrolidone-based polymeric adsorbents. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2019, vol. 74, no. 2, pp. 88–92 (in Russian). DOI: 10.3103/S002713141902008118
19. Alharbi O. M. L. Sorption, kinetic, thermodynamics and artificial neural network modelling of phenol and 3-aminophenol in water on composite iron nano-adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, vol. 260, pp. 261–269. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.03.104
20. Wu Y., Chen B. Effect of fulvic acid coating on biochar surface structure and sorption properties towards 4-chlorophenol. *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 691, pp. 595–604. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.501
21. Radhika M., Palanivelu K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis. *J. Hazard Mater.*, 2006, vol. 138, no. 1, pp. 116–124. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.045
22. Zhou L.-C., Meng X.-G., Fu J.-W., Yang Y.-C., Yang P., Mi C. Highly efficient adsorption of chlorophenols onto chemically modified chitosan. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 292, pp. 735–741. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.12.041
23. Hadjltaief H. B., Sdiri A., Ltaief W., Da Costa P., Galvez M. E., Zina M. B. Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: adsorption and photo-Fenton degradation processes. *Comptes Rendus Chimie*, 2018, vol. 21, no. 3-4, pp. 253–262. DOI: 10.1016/j.crci.2017.01.009

Cite this article as:

Gubin A. S., Sukhanov P. T., Kushnir A. A. Synthesis of Magnetic Sorbents Based on Magnetite Nanoparticles and Humic Acids and Their Application for Sorption of Phenolic Ecotoxicants. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 244–253 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-244-253>
