

ФЛОКУЛЯЦИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА МАГНИТНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА С ГИДРОХЛОРИДОМ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

© В. Е. Проскурина, Е. С. Кашина, А. П. Рахматуллина

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
E-mail: v_proskurina@mail.ru

Поступила в Редакцию 31 марта 2022 г.
После доработки 1 февраля 2023 г.
Принята к публикации 1 февраля 2023 г.

Синтезированы магнитные флокулянты на основе наночастиц магнетита и статистических сополимеров акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата, различающихся по содержанию ионогенных звеньев и молекулярной массе. Методом соосаждения $FeCl_2$ и $FeCl_3$ получены образцы магнетита, различающиеся средним размером наночастиц, которыми затем были модифицированы катионные сополимеры акриламида. Охарактеризованы индивидуальные частицы магнетита, сополимеров и магнитных флокулянтов, полученных модификацией сополимеров магнетитом, осуществляли методом динамического светорассеяния. Оценено влияние размера наночастиц магнетита и содержания ионогенных звеньев полимерной составляющей магнитного флокулянта на процесс флокуляции суспензии TiO_2 . Разноименный знак заряда частиц TiO_2 и макромолекул флокулирующих агентов свидетельствует о преимущественно нейтрализационном механизме флокуляции. Показано, что высокоэффективный многофункциональный флокулянт для разделения фаз дисперсных систем может быть получен при использовании магнетита, характеризующегося размером частиц 70 нм.

Ключевые слова: наночастицы; Fe_3O_4 ; катионные сополимеры акриламида; магнитный флокулянт; диоксид титана; флокуляция

DOI: 10.31857/S0044461822090122; EDN: PTAMAN

Перспективным методом направленного регулирования агрегативной и седиментационной устойчивости многокомпонентных дисперсных систем является флокуляция, заключающаяся в агрегации частиц дисперсной фазы в присутствии высокомолекулярных соединений [1, 2].

Эффективность разделения системы может быть повышена при использовании флокулянтов, обладающих магнитными свойствами. Флокулянты на основе магнетита и полимерных материалов сочетают магнитные свойства (способность к намагничиванию сравнима с магнетитом) и высокую сорбционную способность благодаря развитой удельной поверхности [3, 4].

Магнитные флокулянты получают при взаимодействии полимеров с магнитными частицами, в ходе

которого увеличивается гидродинамический диаметр частиц магнитных флокулянтов и при их адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы формируются крупные магнитные агрегаты, что способствует повышению эффективности процесса седиментации суспензий [5–8].

В литературе [9, 10] имеются сведения об использовании магнитных флокулянтов на основе магнитных наночастиц и синтетических сополимеров акриламида для разделения фаз в дисперсных системах, однако этому направлению уделяется недостаточное внимание.

Цель работы — изучение седиментации модельной дисперсной системы — суспензии TiO_2 в присутствии магнитного флокулянта, содержащего магнетит и катионные сополимеры акриламида.

Экспериментальная часть

В качестве флокулирующих агентов были выбраны катионные сополимеры акриламида Praestol (ЗАО «Москва–Штокхаузен–Пермь») (табл. 1).

Для синтеза Fe_3O_4 в работе использовали: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich, кат. номер 44939), FeCl_3 (97.0%, Sigma-Aldrich, кат. номер 157740), 25 мас% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., АО «Сибреактив») с последующим разбавлением его дистиллированной водой (аквадистиллятор ДЭ-10М, завод «Электромедоборудование») до концентрации 15 мас%. Чистоту воды контролировали по величине удельной электропроводности $4.2 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$. Первоначально методом соосаждения солей Fe^{2+} и Fe^{3+} в присутствии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при мольном соотношении $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2:1$ были получены образцы магнетита Fe_3O_4 требуемого состава (31% FeO — вюстита и 69% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — маггемита) по методике [11]. Согласно справочным данным,* магнетит является структурной смесью FeO и Fe_2O_3 , которую можно представить общей формулой $n\text{FeO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$. При $n = m$ магнетит характеризуется наибольшей магнитной восприимчивостью [12]. pH смеси довели до 9.3–9.5 добавлением 15 мас%-ного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В ходе синтеза было выделено 3 образца магнетита (рис. 1). Образец 1, с частицами наименьшего размера, получали дополнительной пептизацией HCl (х.ч., ООО «Компонент-Реактив») синтезированных частиц магнетита. Образец 2 подвергали обработке в течение 10 мин на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т (ООО «У-РосПрибор») при рабочей частоте 22 кГц. Образец 3 центрифугировали при $3000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 10 мин.

Оценку флокулирующего поведения изучаемых реагентов проводили в режиме стесненного оседания на модельной дисперсной системе — суспензии TiO_2 (ос.ч., $\geq 99.5\%$, ООО «Компонент-Реактив») со средним размером частиц $R_{\text{ср}} = 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ и электрокинетическим потенциалом $\zeta = -11 \text{ мВ}$ в цилиндрах объемом 2000 см^3 . При приготовлении растворов полимеров, Fe_3O_4 и суспензий TiO_2 применяли дистиллированную воду. Навеску TiO_2 ($m = 160 \text{ г}$) помещали в мерный цилиндр, добавляли дистиллированную воду до середины цилиндра и интенсивно перемешивали. Такая процедура обеспечивала смачивание всех частиц TiO_2 и устранялись явления, связанные с эффектом контракции. После этого в мерный цилиндр добавляли дистиллированную воду до отметки 2000 см^3 и вновь интенсивно перемешивали. До

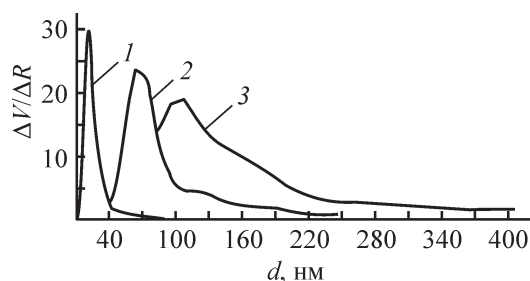


Рис. 1. Распределение по размерам частиц трех образцов магнетита, полученных методом соосаждения солей Fe^{2+} и Fe^{3+} в присутствии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Образцы подвергали: 1 — дополнительной пептизации HCl, 2 — ультразвуковой обработке в течение 10 мин, 3 — центрифугированию при $3000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 10 мин.

начала эксперимента в надосаточный слой жидкости последовательно вводили расчетное количество разбавленных растворов катионных сополимеров акриламида и магнитных флокулянтов с исходной концентрацией $1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Процесс седиментации изучали по изменению положения подвижной границы раздела между осветленной и неосветленной частями мерного цилиндра во времени.

Для создания магнитного поля использовали неодимовые магниты: N38 (12.5 кГс) и N35 (12.2 кГс) (Jp China Trade Int'l Co.). Воздействие магнитного поля на процесс флокуляции (рис. 2) оценивали при

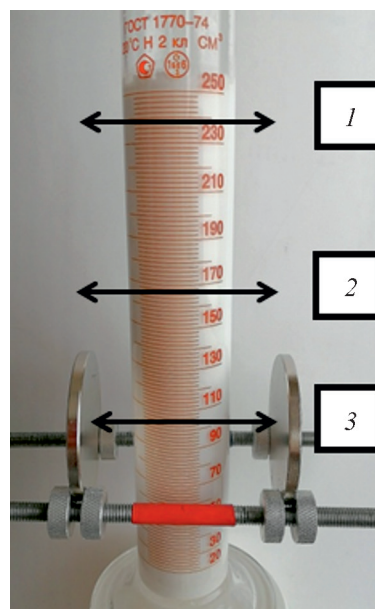


Рис. 2. Схема установки для проведения флокуляции под действием внешнего магнитного поля.

1, 2, 3 — положения неодимовых магнитов в верхней части, на середине высоты и в нижней части измерительного цилиндра.

* Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. С. 147.

Таблица 1

Основные характеристики статистических сополимеров акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата

Химическая формула повторяющихся звеньев флокулянта	Торговая марка (условное обозначение)	Содержание ионогенных групп сомономера — гидрохлорида диметиламиноэтилметакрилата β , мол%	Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл·г ⁻¹	Электрокинетический потенциал ζ , мВ
$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right)_n \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^+\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{Cl}^- \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right)_m$	Praestol-610 (K1)	4	9.9	+7.8
	Praestol-655 (K2)	25	3.9	+22.2
	Praestol-853 (K3)	68	41.3	+36.1

варьировании положения магнитов по высоте цилиндра.

Для количественной оценки показателей процесса флокуляции были рассчитаны интегральные флокулирующие эффекты D и флокулирующие активности λ :

$$D = \frac{\bar{u}_i}{\bar{u}_0} - 1, \quad (1)$$

$$\lambda = \left[\frac{\bar{u}_i}{\bar{u}_0} - 1 \right] \frac{1}{c} = \frac{D}{c}, \quad (2)$$

где \bar{u}_i , \bar{u}_0 — средние скорости седиментации суспензии TiO_2 соответственно в присутствии сополимеров и магнитных флокулянтов (концентрации c) и в их отсутствие.

Характеристическую вязкость катионных сополимеров акриламида $[\eta]$ определяли методом вискозиметрического анализа на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра $0.54 \cdot 10^{-3}$ м по методике.* Для подавления полиэлектролитного эффекта при определении $[\eta]$ в качестве растворителя использовали водный раствор 0.5 М КВг (х.ч., АО «Реахим»).

Средний размер частиц и величину ζ -потенциала поверхности частиц дисперсной фазы (технология M3-PALS) определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе размера частиц серии Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd), оснащенном гелий-неоновым лазером (633 нм, 4 мВт). Результаты измерений анализировали с помощью программного обеспечения DTS Application Software

компании Malvern Instruments. Погрешности измерения размера и электрофоретической подвижности частиц составили $\pm 2\%$ и ± 0.12 (мкм·см)/(В·с⁻¹) соответственно.

ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре ALPHA-T S/N 102706 (Bruker) в спектральном диапазоне 4000–375 см⁻¹, разрешение 4 см⁻¹. Пробы магнетита, катионных сополимеров акриламида и магнитных флокулянтов перемешивали с порошком КВг с последующим прессованием смеси для получения таблеток. Отнесение характеристических полос проводили по справочным материалам.**

Дисперсионный состав образцов магнитных флокулянтов изучали с помощью стереоскопического микроскопа МСП-2 (ООО «ЛОМО-Микроанализ»). Для количественной оценки полидисперсности системы использовали коэффициент полидисперсности

$$k_p = R_n/R_m, \quad (3)$$

где R_n и R_m — среднечисловой и среднемассовый радиусы частиц.

Степень агрегации α находили из соотношения средних размеров флокул в присутствии флокулянтов (R) и в их отсутствие (R^0).

Коэффициент асферичности флокул (фактор формы) ψ рассчитывали по формуле

$$\psi = R_m^2/R^2. \quad (4)$$

* ГОСТ 18249–72. Группа Л29. Межгосударственный стандарт пластмассы. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров. ОКСТУ 2209.

** Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 14–27.

Для исследования были выбраны 10 образцов суспензий TiO_2 в отсутствие и в присутствии магнитных флокулянтов, содержащих магнетит (средний размер частиц 70 нм) и образцы катионных сополимеров акриламида (K1, K2, K3) после отбора проб на начало процесса седиментации, через 1 и 2 мин от начала опыта. Концентрация магнитных флокулянтов $c = 12 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Обсуждение результатов

Поверхностный потенциал частиц магнетита отрицательный ($\xi = -16.6 \text{ мВ}$). Частицы магнетита адсорбируются на положительно заряженных участках макромолекул катионного сополимера акриламида, при этом поверхность магнитного флокулянта приобретает положительный заряд. И при дальнейшем взаимодействии магнитных флокулянтов с отрицательно заряженной поверхностью частиц TiO_2 реализуется нейтрализационный механизм флокуляции.

В ИК-спектре магнитного флокулянта зафиксированы полосы поглощения групп, характерных как для магнетита, так и катионного сополимера акриламида: 564 (Fe—O), 3402 (NH_2), 1653 (C=O), 1404 (C—N-связям в амидных группах), 947 см^{-1} [$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$]. Таким образом, можно сделать предположение, что

наночастицы Fe_3O_4 были адсорбированы на поверхности катионных сополимеров акриламида.

Установлено, что в системах, содержащих магнитные частицы только с размерами 50–100 нм, зафиксирована достаточно высокая их седиментационная устойчивость с сохранением высокой площади поверхности для последующего взаимодействия с полимерными добавками и наблюдается максимальная скорость связывания магнитных флокулянтов с частицами TiO_2 в дисперсионной среде. Магнитные флокулянты, содержащие сополимеры K1 и K2 (табл. 2), характеризуются более высокими значениями флокулирующей активности λ , чем K3 с наибольшим содержанием ионогенных звеньев. Исходный образец сополимера K3 характеризуется большей флокулирующей активностью, чем магнитный флокулянт на его основе, что связано с нейтрализационным механизмом флокуляции образца K3 на частицах TiO_2 . Максимальные значения параметра λ отмечены для магнитных флокулянтов, имеющих в своем составе образец магнетита со средним размером частиц 70 нм и образцы катионных сополимеров акриламида K1, K2, K3 при концентрации флокулянтов $12 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. По мере увеличения концентрации магнитных флокулянтов до $c = 60 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ происходит снижение параметра λ . Это объясняется уменьшением участия

Таблица 2
Флокулирующая активность магнитных флокулянтов

Образец	Концентрация флокулянтов, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-1}$	Флокулирующая активность флокулянтов $\lambda \cdot 10^{-4}, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$		
		Praestol-610 (K1)	Praestol-655 (K2)	Praestol-853 (K3)
Исходные полимеры	$4 \cdot 10^4$	0.457	0.300	0.290
	$12 \cdot 10^4$	0.231	0.284	0.278
	$28 \cdot 10^4$	0.155	0.164	0.245
	$60 \cdot 10^4$	0.101	0.128	0.136
Магнитный флокулянт, содержащий частицы Fe_3O_4 со средним размером 10 нм	$4 \cdot 10^4$	0.173	0.368	0.120
	$12 \cdot 10^4$	0.234	0.676	0.246
	$28 \cdot 10^4$	0.210	0.176	0.082
	$60 \cdot 10^4$	0.167	0.038	0.038
Магнитный флокулянт, содержащий частицы Fe_3O_4 со средним размером 70 нм	$4 \cdot 10^4$	0.142	0.563	0.057
	$12 \cdot 10^4$	0.411	0.686	0.188
	$28 \cdot 10^4$	0.149	0.108	0.098
	$60 \cdot 10^4$	0.179	0.039	0.048
Магнитный флокулянт, содержащий частицы Fe_3O_4 со средним размером 100 нм	$4 \cdot 10^4$	0.082	0.065	0
	$12 \cdot 10^4$	0.149	0.101	0.075
	$28 \cdot 10^4$	0.218	0.184	0.042
	$60 \cdot 10^4$	0.143	0.085	0.049

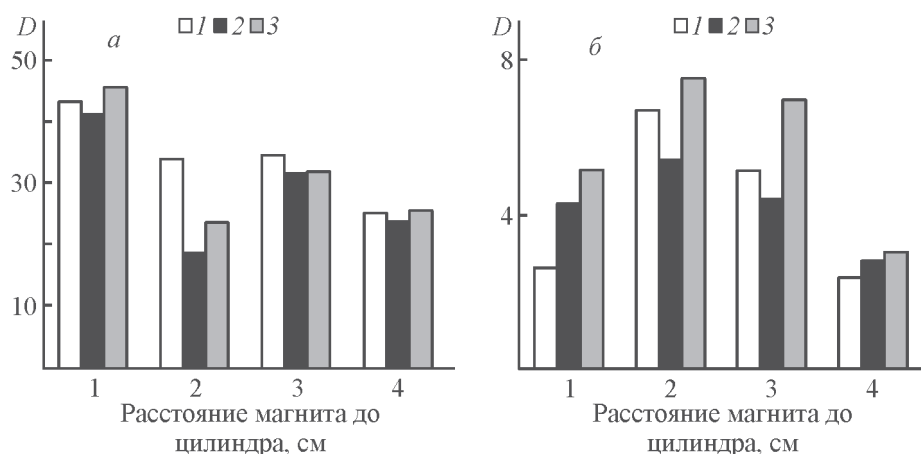


Рис. 3. Флокулирующий эффект D магнитных флокулянтов состава: образец магнетита (средний размер частиц 70 нм) и образцы катионных сополимеров акриламида, различающихся содержанием ионогенных звеньев $\beta = 4$ мол% (а) и $\beta = 68$ мол% (б), — при локализации магнитного поля в верхней части седиментационного цилиндра (1), на половине высоты седиментационного цилиндра (2), в нижней части седиментационного цилиндра (3).

Концентрация магнитных флокулянтов $c = 12 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻³.

частиц магнитного флокулянта в актах флокулообразования, что обусловлено изменением характера адсорбции макромолекул катионных сополимеров, входящих в состав магнитного флокулянта, на частицах TiO_2 , макромолекулы адсорбируются либо на частице исходной дисперсной фазы, либо на образовавшихся флокулах.

С учетом максимальных значений флокулирующей активности образцов магнитных флокулянтов

на основе наночастиц магнетита со средним размером 70 нм были выбраны два магнитных флокулянта на основе Fe_3O_4 со средним размером частиц 70 нм и катионных сополимеров акриламида К1 и К3 (рис. 3, а, б), различающихся по содержанию ионогенных звеньев.

Под действием внешнего магнитного поля на начальной стадии при введении в дисперсную систему магнитных флокулянтов скорость седimentации

Таблица 3

Гранулометрические характеристики суспензии TiO_2 , содержащей различные магнитные флокулянты

Характеристика	Без добавок флокулянта	Магнитный флокулянт, содержащий частицы Fe_3O_4 (средний размер частиц 70 нм) и катионный сополимер акриламида Praestol-610 (K1)			Магнитный флокулянт, содержащий частицы Fe_3O_4 (средний размер частиц 70 нм) и катионный сополимер акриламида Praestol-655 (K2)			Магнитный флокулянт, содержащий частицы Fe_3O_4 (средний размер частиц 70 нм) и катионный сополимер акриламида Praestol-853 (K3)		
		время отбора пробы t от начала осаждения частиц TiO_2 , мин								
		в конце опыта при максимальном осаждении частиц дисперсной фазы*	0	1	2	0	1	2	0	1
Средний радиус частиц $R \cdot 10^6$, м	11.0	65.8	70.0	32.9	28.4	75.7	186.5	23.7	50.8	65.8
Коэффициент полидисперсности k_p	0.51	0.28	0.20	0.20	0.43	0.25	0.10	0.47	0.29	0.28
Коэффициент асферичности флокул ψ	1.60	1.52	1.41	1.64	1.60	1.37	1.99	1.45	1.39	1.52
Степень агрегации α	1.00	5.98	6.36	2.99	2.58	6.88	16.9	2.15	4.62	5.98

* Время от начала до окончания эксперимента t от 3 до 4 мин.

увеличивается (рис. 2, положение 1). При удалении магнитов от измерительного цилиндра в горизонтальной плоскости на расстояние $R = 1$ см и приложении магнитов на половине высоты измерительного цилиндра (рис. 2, положение 2) значение параметра D для образца магнитного флокулянта, содержащего частицы Fe_3O_4 (средний размер частиц 70 нм) и катионный сополимер акриламида Praestol-610 (K1) (рис. 3, а), в 10 раз выше, чем в случае с магнитным флокулянтом, содержащим частицы Fe_3O_4 (средний размер частиц 70 нм) и катионный сополимер акриламида Praestol-853 (K3) (рис. 3, б), а при расстоянии магнитов до измерительного цилиндра $R = 4$ см соотношение между значениями флокулирующего эффекта 10:1 для анализируемых образцов сохраняется. Воздействие магнитного поля в нижней части цилиндра (рис. 2, положение 3) влияет на процесс флокуляции на стадии уплотнения осадков.

Наибольший размер флокул и степень агрегации установлены для системы TiO_2 , содержащей магнитный флокулянт, имеющий в своем составе образец магнетита со средним размером частиц 70 нм и катионный сополимер акриламида (K2). Более высокая степень агрегации свидетельствует о существенном вкладе электростатических взаимодействий при флокуляции (табл. 3).

Выводы

В режиме стесненного оседания отмечено влияние флокулирующего поведения магнитных флокулянтов на основе магнетита и катионных сополимеров акриламида на процесс седиментации суспензии TiO_2 . Увеличение расстояния магнита до седиментационного цилиндра приводит к ускорению оседания частиц дисперсной фазы и, как следствие, к росту флокулирующего эффекта. Полученный результат обусловлен тем, что постоянное магнитное поле, создаваемое неодимовыми магнитами, взаимодействует с переменным магнитным полем, возникающим при движении заряженного потока частиц, сформированных с участием магнитных флокулянтов в процессе их седиментации.

Благодарности

Эксперименты на стереоскопическом микроскопе МСП-2 выполнены к.х.н., доцентом кафедры аналитической, физической химии и физикохимии полимеров ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» С. С. Дрябиной.

Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования

«Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Проскурина Виктория Евгеньевна, д.х.н., доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0138-4774>

Кашина Елена Сергеевна, ассистент кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3156-4565>

Рахматуллина Алевтина Петровна, д.т.н., с.н.с., профессор кафедры технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1417-8964>

Список литературы

- [1] *Mohamed Noor M. H., Wong S., Ngadi N., Mohammed Inuwa I., Opotu L. A.* Assessing the effectiveness of magnetic nanoparticles coagulation/foculation in water treatment: A Systematic literature review // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2022. V. 19. P. 6935–6956.
<https://doi.org/10.1007/s13762-021-03369-0>
- [2] *Jumadi J., Kamari A., Hargreaves J. S. J., Yusof N.* A Review of nano-based materials used as focculants for water treatment // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 17. P. 3571–3594.
<https://doi.org/10.1007/s13762-020-02723-y>
- [3] *Leshuk T., Holmes A. B., Ranatunga D., Chen P. Z., Jiang Y., Gu F.* Magnetic flocculation for nanoparticle separation and catalyst recycling // *ESI Env. Sci.: Nano.* 2018. V. 5. N 2. P. 509–519.
- [4] *Liu C., Wang X., Qin L., Li H., Liang W.* Magnetic coagulation and flocculation of a kaolin suspension using Fe_3O_4 coated with SiO_2 // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. N 5. ID 105980.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105980>
- [5] *Ma J., Fu X., Jiang L., Zhu G., Shi J.* Magnetic flocculants synthesized by Fe_3O_4 coated with cationic

- polyacrylamide for high turbid water flocculation // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. V. 25. N 26. P. 25955–25966. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2610-1>
- [6] Wang T., Yang W. L., Hong Y., Hou Y. L. Magnetic nanoparticles grafted with amino-riched dendrimer as magnetic flocculant for efficient harvesting of oleaginous microalgae // Chem. Eng. J. 2016. V. 297. P. 304–314. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.038>
- [7] Yu W., Wang C., Wang G., Feng Q. Flocculation performance and kinetics of magnetic polyacrylamide microsphere under different magnetic field strengths // J. Chem. 2020. V. 2020. ID 1579424. <https://doi.org/10.1155/2020/1579424>
- [8] Kobylinska N., Klymchuk D., Shakhovskiy A., Khainakova O., Ratushnyak Y., Duplij V., Matvieieva N. Biosynthesis of magnetite and cobalt ferrite nanoparticles using extracts of «hairy» roots: Preparation, characterization, estimation for environmental remediation and biological application // RSC Adv. 2021. V. 11. N 43. P. 26974–26987. <https://doi.org/10.1039/D1RA04080D>
- [9] Sun Y., Yu Y., Zhou S., Shah K. J., Sun W., Zhai J., Zheng H. Functionalized chitosan-magnetic flocculants for heavy metal and dye removal modeled by an artificial neural network // Separ. Purif. Technol. 2022. V. 282. 120002. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120002>
- [10] Zhao Y., Liang W., Liu L., Li F., Fan Q., Sun X. Harvesting *Chlorella vulgaris* by magnetic flocculation using Fe-O-coating with polyaluminium chloride and polyacrylamide // Biores. Technol. 2015. V. 198. N 43. P. 789–796. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.087>
- [11] Кашина Е. С., Проскура В. Е., Крупин А. С., Губочкина Д. В., Голдобина С. С., Галяметдинов Ю. Г. Магнитный флокулянт для очистки трансформаторного масла // Вестн. Технол. ун-та. Казань, 2021. Т. 24. № 10. С. 5–9.
- [12] Lyubutin I. S., Lin C. R., Tseng Y. T., Spivakov A., Baskakov A. O., Starchikov S. S., Funtov K. O., Jhang C.-R., Tsai Y.-J., Hsu H. S. Structural and magnetic evolution of Fe_xO_y@carbon core-shell nanoparticles synthesized by a one-step thermal pyrolysis // Mater. Charact. 2019. V. 150. P. 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.02.022>
-