Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 8 УДК 544.7+544.023.5+544.023.57

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА И АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ: СИНТЕЗ, СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА, БИОДОСТУПНОСТЬ

© Л. С. Бондаренко[1], И. С. Магомедов[1], В. А. Терехова[2,3], Г. И. Джардималиева[1,4], П. В. Учанов[2], Е. Ю. Милановский[4], Г. К. Васильева[5], К. А. Кыдралиева[1]

[1] Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 125993, г. Москва, Волоколамское ш., д. 4
[2] Институт проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН, 119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 33
[3] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 12
[4] Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
[5] Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения, 142290, Московская обл., г. Пущино, ул. Институтская, д. 2
E-mail: k_kamila@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 ноября 2019 г.
После доработки 19 апреля 2020 г.
Принята к публикации 25 мая 2020 г.

Проведен поиск эффективного способа синтеза магнитных нанокомпозитов на основе активированного угля и наночастиц магнетита методом химического соосаждения с использованием двух подходов: путем предварительного синтеза наночастиц магнетита методом химического соосаждения из растворов солей двух- и трехвалентного железа и последующего введения наночастиц в матрицу активированного угля и путем синтеза наночастиц магнетита в матрице активированного угля. Проведен сравнительный анализ содержания наночастиц магнетита и функциональных характеристик (текстурных параметров, сорбционной емкости, намагниченности насыщения и коэрцитивной силы нанокомпозитов). Установлено, что оптимальным способом синтеза нанокомпозитных сорбентов на основе активированного угля и наночастиц магнетита методом химического соосаждения по показателям выхода и функциональных характеристик целевого продукта является ex situ метод синтеза. При биотестировании максимальная безвредная (недействующая) концентрация магнитного нанокомпозита в тест-системе с микроводорослями оказалась на порядок выше, чем в тест-системе с простейшими.

Ключевые слова: *магнетит; активированный уголь; нанокомпозит; текстурные характеристики; сорбционная емкость; биотестирование*
DOI: 10.31857/S0044461820080125

В последние десятилетия резко возрос уровень техногенной нагрузки на окружающую среду. Одним из подходов к ликвидации последствий загрязнения является использование сорбционных методов очистки. В последнее время появился интерес к созданию гибридных органоминеральных сорбентов, обладающих магнитными свойствами, в частности, композитных сорбентов на основе активированных углей и наночастиц магнетита [1, 2]. Такие нанокомпозиты обеспечивают эффективность очистки техногенных сред за счет сочетания сорбционных свойств углей и магнитных свойств наночастиц магнетита с целью дальнейшего использования техники магнитной сепарации. Применение гибридных сорбентов позволяет увеличить диапазон извлекаемых веществ из растворов, что расширяет область возможного использова-

ния таких материалов в сорбционных технологиях [3] благодаря развитой удельной поверхности компонентов и уникальной структуре активированных углей, включающей в себя неполярную углеродную и полярную минеральную части. В результате активированный уголь извлекает из водной фазы ионы металлов по механизму ионного обмена, а благодаря действию ван-дер-ваальсовых сил эффективно адсорбирует из водной фазы органические соединения (красители, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества и другие соединения) [4].

Показана высокая эффективность использования модифицированных углей при извлечении из водных растворов таких распространенных загрязнителей, как красители, в частности метиленового синего [5, 6], малахитового зеленого [7] и конго красного [8]. При этом, несмотря на некоторое снижение удельной поверхности этих нанокомпозитов по сравнению с активированным углем, их сорбционная емкость по отношению к красителям остается достаточно высокой, в том числе за счет увеличения удельного объема пор [6]. В то же время снижение по сравнению с активированным углем удельной поверхности магнитных сорбентов — модифицированных наночастицами Fe_3O_4 активированных углей — сопровождалось некоторым снижением их сорбционной емкости по отношению к тяжелым металлам, в частности, по отношению к Ni^{2+}, Co^{2+} и Cd^{2+} [9], а также к Cu^{2+} [10], что в свою очередь снижало эффективность извлечения ионов тяжелых металлов из водной среды. Аналогичная картина наблюдалась в случае удаления антибиотиков — карбамазепина [11] и цефтриаксона [12]. Таким образом, для композитных сорбентов наблюдалась прямая зависимость их сорбционной емкости от величины удельной поверхности, которая в большинстве случаев была ниже по сравнению с исходным активированным углем.

Непостоянство свойств магнитных нанокомпозитов на основе активированного угля, связанное с гетерогенностью и неоднородностью последних, требует поиска оптимальных путей их синтеза путем варьирования условий, а именно соотношения компонентов, температуры, времени, pH среды и др. Изучение опубликованных результатов свидетельствует о том, что невозможно в рамках одного универсального метода синтезировать магнитные нанокомпозиты с различными заданными свойствами, которые бы обеспечивали стабильность суспензий наночастиц, эффективность их использования и одновременно экологическую безопасность препаратов.

Цель исследования — сопоставление физико-химических и сорбционных характеристик двух нанокомпозитных сорбентов на основе наночастиц магнетита и активированного угля, полученных разными способами. Кроме того, в наши задачи входило изучение биодоступности исследуемых препаратов в стандартных биотест-системах, рекомендованных для целей экологического контроля природных сред и техногенных объектов.

Экспериментальная часть

В работе использовали уголь активированный осветляющий, полученный из древесного угля-сырца методом парогазовой активации с последующим размолом.

Синтез ex situ нанокомпозита на основе наночастиц Fe_3O_4 и активированного угля. Наночастицы магнетита получали соосаждением водных растворов солей железа(II) и (III) в присутствии щелочи. Для этого навески 8.34 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 16.22 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяли в 1200 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании (600 об·мин$^{-1}$), нагревали до 70°C и приливали 99.5 мл 25% NH_4OH. К полученному осадку наночастиц Fe_3O_4 приливали суспензию активированного угля (10 г активированного угля на 100 мл дистиллированной воды) и встряхивали на ротационном шейкере (200 об·мин$^{-1}$) при 25°C в течение 24 ч.

Синтез in situ нанокомпозита на основе наночастиц Fe_3O_4 и активированного угля. Предварительно полученную суспензию активированного угля (10 г активированного угля на 100 мл дистиллированной воды) смешивали с водным раствором солей железа(II) и (III) (8.34 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 16.22 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 1200 мл дистиллированной воды) на магнитной мешалке (600 об·мин$^{-1}$) и встряхивали на ротационном шейкере (200 об·мин$^{-1}$) при 25°C в течение 24 ч. В полученную суспензию через 24 ч приливали при интенсивном перемешивании (600 об·мин$^{-1}$) 50 мл 25% NH_4OH.

Магнитную фракцию в обоих случаях отделяли с помощью магнита Nd (0.3 Tc), промывали дважды горячей дистиллированной водой, спиртом и высушивали при 105°C в термостате.

Элементный анализ образцов определяли с помощью CHNS/O элементного анализатора Vario Microcube (Elementar GmbH). Фазовый состав образцов определяли с помощью РФА, используя PhilipsX-pert дифрактометр (Cu_{K_α}-излучение).

Для определения типов связей функциональных групп активированного угля с наночастицами Fe_3O_4 в структуре полученных нанокомпозитов использовали данные инфракрасной спектроскопии (Spectrum 2,

Perkin Elmer, США) в спектральном диапазоне 400–4000 см$^{-1}$ с шагом сканирования 2 см$^{-1}$.

Удельную поверхность и характеристики пористой структуры нативных образцов активированного угля, наночастиц Fe_3O_4 и полученных нанокомпозитов определяли на сорбтометре Сорбтометр-М (Катакон, Россия). В ходе испытаний для построения изотерм адсорбции азота сорбентами измеряли объем газа-адсорбата (азот), сорбированного поверхностью исследуемых образцов при пропускании через них стационарного потока газовой (He–N_2) смеси заданного состава (объемная доля N_2 изменяется от 0 до ≈1) при температуре жидкого азота (77 K) и десорбированного при нагревании (приблизительно до 100°C). Аналогично для построения изотерм десорбции измеряли объем азота, десорбированного с поверхности исследуемых образцов при снижении его объемной доли в газовой смеси от ≈1 до 0. Величины удельной поверхности и характеристик пористой структуры образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции–десорбции с помощью методов Брунауэра–Эммета–Теллера и Баррета–Джойнера–Халенды.

Перед началом испытаний проводили дегазацию исследуемых образцов, «термотренировку» путем прогрева в стационарном потоке азота в вакууме при 150°C в течение 30 мин с целью удаления с поверхности поглощенных газов и паров.

Сорбционную емкость нативных образцов активированного угля, наночастиц Fe_3O_4 и полученных нанокомпозитов определяли по ГОСТ 4453–74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия» с применением индикатора метиленового голубого спектрофотометрическим способом. Для проведения анализа навеску 0.1 г исследуемого образца активированного угля, Fe_3O_4 и нанокомпозитов на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученных методами *in situ* или *ex situ*, помещали в коническую колбу, добавляли 25 мл раствора индикатора (0.05 г метиленового голубого на 250 мл дистиллированной воды) и встряхивали на ротационном шейкере 200 об·мин$^{-1}$ при 25°C в течение 20 мин. Полученную суспензию фильтровали через химическую воронку с фильтровальной бумагой «белая лента» и определяли оптическую плотность растворов в кварцевой кювете толщиной 10 мм при λ = 660 нм. В качестве контроля использовали дистиллированную воду.

Магнитные свойства образцов нативных наночастиц Fe_3O_4 и полученных нанокомпозитов (массой 50 мг) определяли с использованием вибрационного магнитометра VSM M4500 (EG&G PARC, США), откалиброванного с использованием стандартного чистого образца никеля (массой 90 мг) при комнатной температуре. Значение магнитного поля изменяли в интервале 0–10 кОе при комнатной температуре, что позволило измерить намагниченность насыщения (M_S) и коэрцитивную силу (H_C) для каждого образца.

Адсорбцию ионов Pb^{2+} различными сорбентами (активированный уголь, Fe_3O_4 и нанокомпозиты на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученные различными методами) изучали путем добавления водного раствора $Pb(NO_3)_2$ к сорбенту (5 г·л$^{-1}$) в интервале концентраций соли 0.44–16.02 ммоль·л$^{-1}$ при pH 5, встряхивали на лабораторном шейкере 200 об·мин$^{-1}$ при 25°C в течение 24 ч, после чего сорбент отделяли от раствора с помощью магнита. Степень извлечения ионов Pb^{2+} из раствора рассчитывали по разнице исходной и равновесной концентраций.

Оценку биодоступности (токсичности) препаратов в водной среде проводили стандартными методами, рекомендованными для целей государственного экологического контроля, по методикам измерений токсичности, основанным на реакциях стандартизованных тест-культур гидробионтов («Методика определения токсичности отходов, почв, осадков сточных, поверхностных и грунтовых вод методом биотестирования с использованием равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum* Ehrenberg», ФР.1.39.2006.02506; «Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей», ФР.1.39.2007.03223). Токсичность препаратов в тест-системе с использованием культуры одноклеточных простейших *Paramecium caudatum* определяли по выживаемости особей. Токсичность препаратов по отношению к культуре микроводорослей *Scenedesmus quadricauda* оценивали по снижению уровня флуоресценции хлорофилла, которая пропорциональна численности клеток в водорослевой суспензии. Эксперимент проводили в трех повторностях для каждого варианта опыта в широком диапазоне концентраций препаратов: для водорослей — 0.001–1.0%, для инфузорий — 0.0001–0.01%. Для выявления степени повреждающего эффекта исследуемых препаратов по отношению к живым системам на основе пробит-анализа рассчитывали два токсикометрических показателя. Величину максимальной безвредной (недействующей) концентрации (МБК) оценивали по отклонению показателя выживаемости простейших в опыте относительно контроля на 10% (МБК$_{10}$), а для микроводорослей — по отклонению тест-функции (флуоресценции хлорофилла) — на

20% ($МБК_{20}$), как это регламентировано соответствующими методиками. Величину полуэффективной (действующей) концентрации ($ЭК_{50}$) рассчитывали по 50%-ному снижению значений тест-функций в каждом из биотестов.

Обсуждение результатов

Нанокомпозиты на основе магнетита Fe_3O_4 и активированного угля получены двумя способами. Первый способ *ex situ* включает предварительный синтез наночастиц магнетита путем осаждения Fe_3O_4 при добавлении раствора NH_4OH к раствору смеси солей Fe(II) и Fe(III) по схеме

$$2Fe^{3+} + Fe^{2+} + 8NH_4OH \rightarrow Fe_3O_4\downarrow + 8NH_4^+ + 4H_2O$$

с последующим введением порошкового активированного угля в реакционную систему с образовавшимися наночастицами магнетита. Второй способ *in situ* предполагает формирование наночастиц магнетита по той же схеме, но в присутствии частиц активированного угля.

Согласно рентгенофазовому анализу образцов нанокомпозитов (рис. 1), основным компонентом в системе является магнетит Fe_3O_4. Средний размер наночастиц Fe_3O_4, полученных методами *ex situ* и *in situ*, рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет 6.4 и 9.2 нм соответственно. Меньшее значение размера магнитных наночастиц, полученных методом *ex situ*, свидетельствует об ограничении роста наночастиц уже на стадии их формирования.

Процентное содержание Fe в составе композита косвенно свидетельствует об эффективности формирования наночастиц магнетита при условиях синтеза *ex situ* и *in situ* и составляет 30.1 и 20.0 мас% соответственно. Так, меньший выход наночастиц при *in situ* синтезе связан с протеканием дополнительной промежуточной реакции комплексообразования ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} с функциональными группами активированного угля. Механизм протекания реакции формирования наночастиц магнетита во втором случае (*in situ*) заключается во взаимосвязанных или последовательных процессах комплексообразования ионов железа с –COOH- и –OH-группами активированного угля и затем восстановительного гидролиза комплексных солей железа до Fe_3O_4. В случае использования хлоридов и сульфатов железа в качестве исходных солей в состав промежуточных продуктов реакции входит смесь гидроксидов Fe^{2+} [$Fe(OH)_2$] и Fe^{3+} (FeOOH), и реакция нуклеации частиц протекает практически мгновенно. Таким образом, восстановлению в среде активированного угля предшествует формирование молекулярного комплекса металлического прекурсора [13] с функциональными группами угля, что способствует замедленному росту наночастиц металлов в случае их *in situ* синтеза.

Инфракрасный спектр исходного препарата активированного угля (рис. 2) показал наличие COOH-групп (валентные колебания –C=O при 1710 $см^{-1}$, валентные колебания –OH в составе карбоксильной группы в области 3550 $см^{-1}$). Полоса в области 1250 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям C–O фенольных и карбоксильных групп, полосы в области

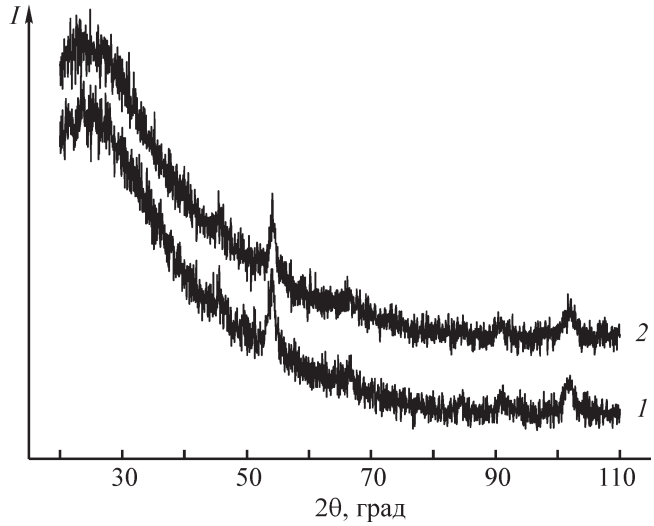

Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа образцов нанокомпозитов на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученных методами *in situ* (*1*), *ex situ* (*2*).

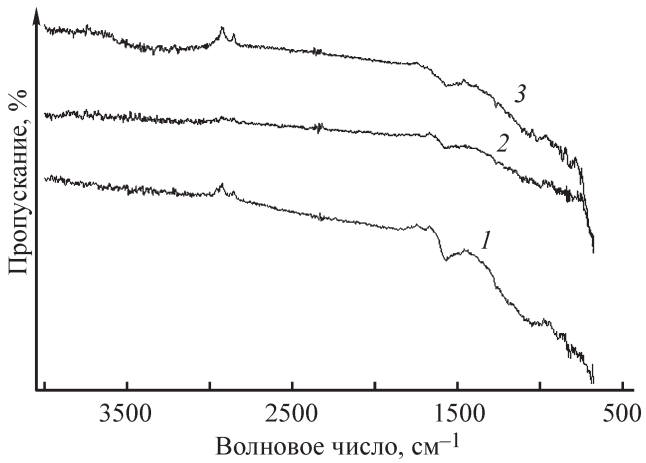

Рис. 2. Инфракрасные спектры нативного активированного угля (*1*) и нанокомпозитов на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученных методами *in situ* (*2*), *ex situ* (*3*).

1150–1050 см$^{-1}$ соответствуют колебаниям связи С–О спиртовых групп.

Наличие этих полос свидетельствует о присутствии различных кислородсодержащих функциональных групп в исследуемом образце. В спектрах полученных нанокомпозитов наблюдается ослабление характеристической полосы колебаний карбонильной группы (νCO = 1725–1680 см$^{-1}$). Одновременно в спектрах появляются полосы, соответствующие симметричным (ν_sCOO = 1420–1360 см$^{-1}$) и асимметричным (ν_{as}COO = 1610–1550 см$^{-1}$) колебаниям карбоксилат-ионов (рис. 2). Взаимодействие ионов железа отражается на полосах для карбонильных группировок: алифатических (1100 см$^{-1}$) и ароматических (1300 см$^{-1}$), присутствующих в фенольных и хиноидных соединениях в составе активированных углей.

Результаты исследования удельной поверхности образцов нативного образца активированного угля, нативных наночастиц Fe_3O_4 и нанокомпозитов, полученных *in situ* и *ex situ* методом Брунауэра–Эммета–Теллера, и среднего диаметра пор по методу Баррета–Джойнера–Халенды (табл. 1) показывают, что введение наночастиц привело к уменьшению удельной поверхности, удельного объема пор и удельного объема микропор активированного угля. Однако наблюдается незначительное увеличение среднего диаметра пор активированного угля. Наблюдаемое снижение текстурных характеристик активированного угля согласуется с результатами исследований [6, 10, 11]. Так, удельный объем пор, объем микропор и доля микропор нанокомпозита на основе Fe_3O_4 и активированного угля были меньше (соответственно 0.45 и 0.11 см$^3\cdot$г$^{-1}$), чем для активированного угля (соответственно 0.39 и 0.15 см$^3\cdot$г$^{-1}$). Однако средний размер пор нанокомпозита на основе Fe_3O_4 и активированного угля оказался выше (35 нм), чем для активированного угля (28 нм) [10]. Описан и другой характер изменения текстурных характеристик при заполнении наночастицами магнетита. Так, в [5] описывают увеличение удельной поверхности и удельного объема пор с 870 м$^2\cdot$г$^{-1}$ и 0.24 см$^3\cdot$г$^{-1}$ для активированного угля до 940 м$^2\cdot$г$^{-1}$ и 0.27 см$^3\cdot$г$^{-1}$ для нанокомпозита соответственно.

На изотермах адсорбции–десорбции азота исследуемых образцов наблюдаются десорбционные петли гистерезиса (рис. 3). Согласно классификации Брунауэра–Эммета–Теллера по форме изотерм адсорбции (IV тип) и классификации Международного союза теоретической и прикладной химии по форме петли гистерезиса (тип H3) все образцы имеют мезопористую структуру со щелевидной формой пор [14].

Нативные наночастицы Fe_3O_4 имеют мезопоры в широком интервале размеров (от 3 до 23 нм), в структуре нативного активированного угля и образцов нанокомпозитов, полученных разными методами, преобладают мезопоры диаметром 3–5, 3–9, 3–5 нм соответственно (рис. 4).

Учитывая, что средний размер наночастиц Fe_3O_4 в полученных нанокомпозитах, модифицированных методами *ex situ* и *in situ*, по данным рентгенофазового анализа составляет 6.4 и 9.2 нм соответственно, можно предположить, что нуклеация и рост наночастиц при обоих способах синтеза происходят на поверхности активированного угля и не могут протекать в его порах (средний диаметр пор активированного угля составляет 3.8 нм).

Сорбционная емкость для образцов нативного активированного угля, нативных наночастиц Fe_3O_4 и нанокомпозитов, полученных методами *ex situ* и *in situ*, по отношению к индикатору метиленовому голубому составила 181, 105, 160 и 152 мг$\cdot$г$^{-1}$ соответственно. Меньшее значение сорбционной емкости для нанокомпозитов, полученных методами *ex situ* и *in situ*, по сравнению с нативным активирован-

Таблица 1

Текстурные характеристики образцов

Образец	Удельная поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера, м$^2\cdot$г$^{-1}$	Средний диаметр пор по методу Баррета–Джойнера–Халенды, нм	Удельный объем пор, см$^3\cdot$г$^{-1}$	Удельный объем микропор, см$^3\cdot$г$^{-1}$
Наночастицы Fe_3O_4	63.8 ± 3.8	15.8 ± 0.9	0.2 ± 0.01	—
Активированный уголь	699.3 ± 41.9	3.8 ± 0.2	0.6 ± 0.04	0.21 ± 0.01
Нанокомпозит, полученный *ex situ*	312.8 ± 18.7	4.2 ± 0.2	0.3 ± 0.02	0.09 ± 0.005
Нанокомпозит, полученный *in situ*	259.4 ± 15.5	4.8 ± 0.3	0.3 ± 0.02	0.05 ± 0.002

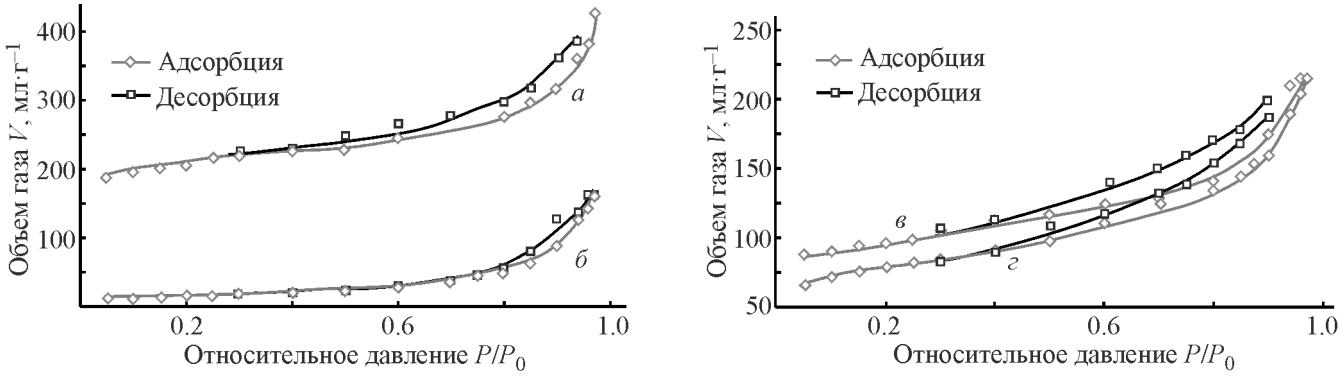

Рис. 3. Изотермы адсорбции и десорбции азота образцов активированного угля (*а*), наночастиц Fe_3O_4 (*б*) и нанокомпозитов на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученных *ex situ* (*в*) и in situ (*г*).

ным углем объясняется уменьшением его удельной поверхности вследствие введения наночастиц, что согласуется с данными исследований [4, 11]. Так, несмотря на довольно высокое значение удельной поверхности — 731 м^2·г$^{-1}$, в исследовании [4] магнитный сорбент имел значительно ниже величину сорбционной емкости по сравнению с активированным углем по отношению к красителю метиленовому синему, равную 163 мг·г$^{-1}$.

При исследовании процесса сорбции за счет комплексообразования активированного угля и магнетита учитывали гидролиз ионов Pb^{2+} в разбавленных растворах, приводящий к образованию гидроксокомплексов и конкуренции комплексообразующих лигандов с OH^--ионами. С учетом констант гидролиза и заданной аналитической концентрации Pb^{2+} определено значение pH, равное 5, при котором гидролиз в растворе не наблюдается, и ионы Pb^{2+} являются

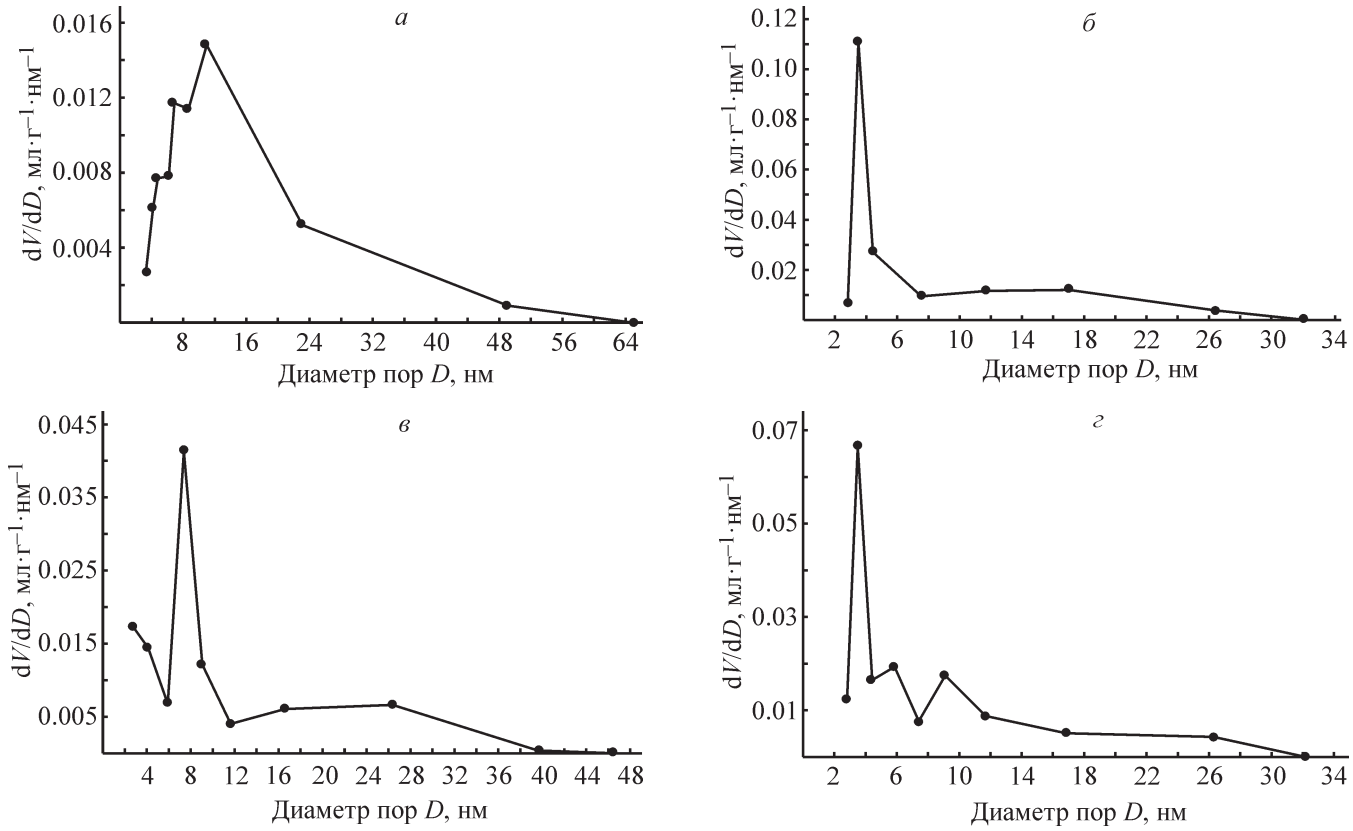

Рис. 4. Распределение пор по размерам образцов Fe_3O_4 (*а*), активированного угля (*б*) и нанокомпозитов на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученных *ex situ* (*в*) и in situ (*г*).

доминирующей формой частиц в растворе. Таким образом, процесс сорбции проводился при pH 5, при котором в выбранных условиях реакции участием гидроксокомплексов металла в сорбционных процессах можно пренебречь.

Изучение кинетики связывания Pb^{2+} полученными препаратами (активированный уголь; Fe_3O_4; нанокомпозит на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученный методом *ex situ*) показало, что реакция с образцом Fe_3O_4 протекает значительно быстрее, чем с образцами активированного угля и нанокомпозита. В течение 20 мин наступало равновесие в системе с активированным углем и Fe_3O_4, сорбенты связывали до 60 и 90% Pb^{2+}, максимальная емкость относительно связанных Pb^{2+} регистрировалась через 40 мин сорбции (рис. 5).

При взаимодействии всех исследованных препаратов с Pb^{2+} наблюдалась зависимость сорбционной емкости от pH среды (рис. 6). Сорбционная активность магнитного нанокомпозита, полученного методом *ex situ*, увеличивалась пропорционально росту pH среды сорбционной системы и достигала максимальных значений уже при pH 5.0. В диапазоне pH 5.0–7.0 сорбционная емкость данного образца незначительно изменялась и только при выраженном сдвиге в щелочную сторону уменьшалась.

Наибольшая сорбционная емкость при связывании Pb^{2+} наночастицами Fe_3O_4 составила 320 мг·г$^{-1}$. Области наибольшей сорбционной активности препарата исходного активированного угля (pH 7.5) и магнитного нанокомпозита (pH 7) были близки, при этом величины максимальной сорбционной емкости составляют 230 и 192 мг·г$^{-1}$ соответственно. Снижение сорбционной емкости для нанокомпозита (182 мг·г$^{-1}$) по сравнению с активированным углем (274 мг·г$^{-1}$) наблюдалось и при удалении антибиотика карбамазепина вследствие увеличения неактивной доли сорбента и закупорки некоторой части его пор

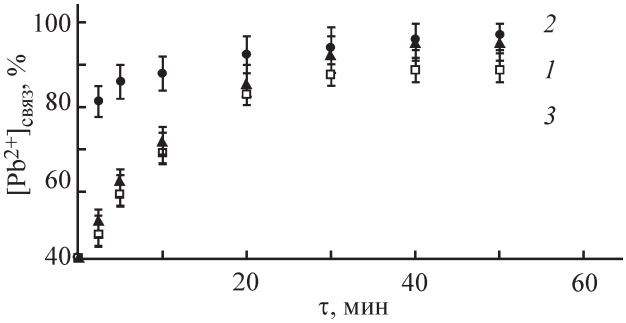

Рис. 5. Кинетика сорбции Pb^{2+} активированным углем (*1*), Fe_3O_4 (*2*), нанокомпозитом на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученным *ex situ* (*3*).

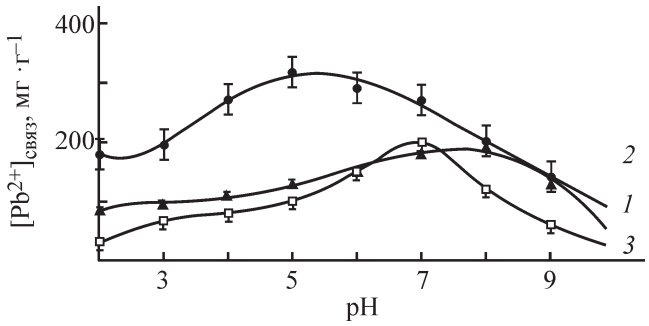

Рис. 6. Зависимость сорбционной емкости Pb^{2+} активированного угля (*1*), Fe_3O_4 (*2*), нанокомпозита на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученного *ex situ* (*3*), от pH.

наночастицами Fe_3O_4 [11]. Однако имеются данные и по значительному увеличению сорбционной емкости нанокомпозита в экспериментах [6] от 103 для активированного угля до 311 мг·г$^{-1}$ для нанокомпозита по отношению к малахитовому зеленому.

Таким образом, нанокомпозит на основе Fe_3O_4 и активированного угля проявляет сорбционную активность в отношении Pb^{2+} непропорционально величине удельной поверхности сорбентов. Уровень сорбционной емкости изменяется в ряду активированный уголь < нанокомпозит на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученный *ex situ* < Fe_3O_4.

Исследование магнитных характеристик образцов Fe_3O_4 и нанокомпозитов на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученных методами *ex situ* и *in situ* (табл. 2), свидетельствует о ферромагнитном поведении при комнатной температуре.

Величина намагниченности насыщения M_S для нанокомпозитов является достаточной для отделения сорбента от очищаемого раствора под действием внешне приложенного магнитного поля, что согласуется с величинами H_C — 8.8 и 5 эме·г$^{-1}$ для отделения сорбента от раствора с ионами Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+} [9] и карбамазепина [11] соответственно.

Водные суспензии трех видов исследуемых препаратов — магнетита Fe_3O_4, активированного угля и синтезированного *ex situ* нанокомпозитного препарата, протестированные в двух тест-системах, различались по токсичности и биодоступности для разных тест-культур гидробионтов (табл. 3). Тест-культура простейших *P. caudatum* оказалась более чувствительной к исследуемым образцам, поскольку пороговые концентрации препаратов, как максимальные безвредные (недействующие) концентрации $МБК_{10}$, так и действующие полуэффективные $ЭК_{50}$ для *P. caudatum* были на 1–2 порядка меньше, чем для микроводорослей.

Таблица 2

Магнитные свойства Fe_3O_4 и нанокомпозитов на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученных *ex situ* и *in situ*

Образец	Намагниченность насыщения M_S, эме·г$^{-1}$	Коэрцитивная сила H_C, Гс
Наночастицы Fe_3O_4	33.6	4.14
Нанокомпозит на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученный *ex situ*	7.28	1.21
Нанокомпозит на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученный *in situ*	6.10	1.10

Таблица 3

Максимальные безвредные (недействующие) и полуэффективные (действующие) концентрации препаратов для тест-культур простейших *Paramecium caudatum* и микроводорослей *Scenedesmus quadricauda* $МБК_{10/20}$ и $ЭК_{50}$ (%)

Тест-функция	Fe_3O_4		Активированный уголь		Нанокомпозит на основе Fe_3O_4 и активированного угля, полученный *in situ*	
	$МБК_{10/20}$	$ЭК_{50}$	$МБК_{10/20}$	$ЭК_{50}$	$МБК_{10/20}$	$ЭК_{50}$
Выживаемость *Paramecium caudatum*	0.0003	0.075	0.0005	0.078	0.0014	0.17
Флуоресценция хлорофилла *Scenedesmus quadricauda*	0.10	0.44	0.064	0.74	0.011	0.10

При этом у исходных препаратов активированного угля и магнетита Fe_3O_4 показатели токсичности по отношению к простейшим оказались сходными ($МБК_{10}$ — 0.0003 и 0.0005%, $ЭК_{50}$ — 0.078 и 0.075% соответственно). Судя по полуэффективной действующей концентрации, нанокомпозит оказался менее токсичным: $ЭК_{50}$ — 0.17%. Снижение биодоступности синтезированного нанокомпозитного препарата по отношению простейшим скорее всего связано с его микроструктурными характеристиками. Однако низкое значение безвредной концентрации $МБК_{10}$ — 0.0014% свидетельствует о наличии у него биоцидного действия по отношению к одноклеточным простейшим.

По отношению к более сложно организованным биологическим организмам *S. quadricauda* исходные препараты не проявляют столь высокую токсичность, как к простейшим *P. caudatum*. Полуэффективная концентрация для Fe_3O_4 $ЭК_{50}$ — 0.44, для активированного угля — 0.74%. Однако значения пороговых концентраций токсичности нанокомпозита в тест-системе с микроводорослями оказались более низкими. Токсичность к *S. quadricauda* исследованных препаратов снижается в ряду нанокомпозит > Fe_3O_4 > активированный уголь. Возможно, что на снижение флуоресценции в альгологической тест-системе при большой дозовой нагрузке повлияла более интенсивная по сравнению с исходными компонентами окраска нанокомпозита. Важно подчеркнуть, что даже в присутствии высоких доз нанокомпозита не наблюдалось заметного подавления развития микроводорослей. Таким образом, проведенные исследования биодоступности и установленные токсикометрические показатели дают основания полагать, что даже если из среды после процедуры магнитной сепарации сорбент не будет полностью удален, токсичность водной фазы не будет представлять опасность для относительно более высокоорганизованных живых систем, таких как водоросли.

Выводы

При синтезе магнитных нанокомпозитов на основе наночастиц Fe_3O_4 и активированного угля с использованием двух разных способов: химического соосаждения путем введения на поверхность активированного угля предварительно синтезированных наночастиц Fe_3O_4 и путем формирования наночастиц

Fe_3O_4 в среде активированного угля — на основании данных рентгенофазового анализа установлено, что в обоих случаях синтеза основной фазой являются наночастицы Fe_3O_4. Сравнение двух способов получения нанокомпозитов по данным элементного анализа и исследования текстурных характеристик на содержание наночастиц Fe_3O_4 свидетельствует о перспективности способа синтеза *ex situ* по показателям содержания Fe_3O_4 и текстурным характеристикам. При исследовании магнитных характеристик полученных двумя способами образцов нанокомпозитов на основе наночастиц Fe_3O_4 и активированного угля выявлено их ферромагнитное поведение при комнатной температуре и закономерное снижение значения H_C при снижении содержания наночастиц в композите в ряду Fe_3O_4 > нанокомпозит, полученный методом *ex situ* > нанокомпозит, полученный методом *in situ*. Результаты биотестирования и определение пороговых концентраций безвредного действия нанокомпозита указывают на его относительно невысокую биодоступность для клеток микроводорослей *S. quadricauda*, отсутствие сильного токсического действия на клетки микроводорослей обусловливает также их развитие при высоких концентрациях. По отношению к одноклеточным простейшим с *P. caudatum* синтезированный препарат проявляет более выраженное биоцидное действие, максимальная безвредная концентрация в тест-системе с парамециями на порядок ниже, чем при альготестировании на *S. quadricauda*.

Конфликт интересов

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

Благодарности

Данное исследование проводится в рамках гранта РФФИ 19-33-90149. Исследование магнитных свойств образцов проведено Г. И. Джардималиевой по теме государственного задания (№ государственной регистрации 0089-2029-0012).

Информация об авторах

Бондаренко Любовь Сергеевна,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3107-0648
Учанов Павел Владимирович,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3700-7404
Магомедов Игорь Сергеевич,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8998-5499
Джардималиева Гульжиан Искаковна, д.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4727-8910
Терехова Вера Александровна, д.б.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9121-639X
Милановский Евгений Юрьевич, д.б.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5621-6845
Васильева Галина Кирилловна, к.б.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9766-6452
Кыдралиева Камиля Асылбековна, д.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4596-4140

Список литературы

[1] *Li X., Xu J., Jiang G., Xu X.* Removal of chromium (VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes // Chemosphere. 2011. V. 85. N 7. P. 1204–1209. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.005

[2] *Li X., Xu J., Jiang G., Tang J., Xu X.* Highly active nanoscale zero-valent iron (*n*ZVI)-Fe_3O_4 nanocomposites for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions // Colloid Interface Sci. 2012. N 369. P. 460–469. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.049

[3] *Kalantry R. R., Jafari A. J., Esrafili A., Kakavandi B., Gholizadeh A., Azari A*. Optimization and evaluation of reactive dye adsorption on magnetic composite of activated carbon and iron oxide // Desalin. Water Treat. 2016. V. 57. N 14. P. 6411–6422. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1011705

[4] *Teresa J. B*. Activated carbon surfaces in environmental remediation. New York: Elsevier, 2006. P. 572.

[5] *Wong K. T., Nguk C. E., Shaliza I., Hyunook K., Yeomin Y., Min J.* Recyclable magnetite-loaded palm shell-waste based activated carbon for the effective removal of methylene blue from aqueous solution // J. Cleaner Prod. 2015. N 115. P. 337–342. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.063.

[6] *Altintig E., Altundag H., Tuzen M., Sari A*. Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent // Chem. Eng. Res. Des. 2017. N 122. P.151–163. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.035

[7] *Altintig E., Onaran M., Sari A., Altundag H., Tuzen M.* Preparation, characterization and evaluation of bio-based magnetic activated carbon for effective adsorption of malachite green from aqueous solution // Mater. Chem. Phys. 2018. N 220. P. 313–321. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.077

[8] *Gautam R. K., Banerjee V. R. S., Sanroman M. A., Singh S. S. K.* Synthesis of bimetallic Fe–Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and Congo red in water // J. Mol. Liq. 2015. N 232. P. 227–36. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.006

[9] *Kakavandi B., Kalantary R. R., Ahmadi E., Gholami, Torkshavand Z., Azizi M*. Rapid and efficient magnetically removal of heavy metals by magnetite-activated carbon composite: a statistical designapproach // J. Porous Mater. 2015. V. 22. N 4. P. 1083–1096. https://doi.org/10.1007/s10934-015-9983-z

[10] *Gu S., Hsieh C., Gandom Y., A., Yang Z., Li L., Fu C., Juang R*. Functionalization of activated carbons with magnetic iron oxide nanoparticles for removal of copper ions from aqueous solution // J. Mol. Liq. 2018. N 277. P. 499–505. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.018

[11] *Baghdadi M., Ghaffari E. Aminzadeh B*. Removal of carbamazepine from municipal wastewater effluent using optimally synthesized magnetic activated carbon: Adsorption and sedimentation kinetic studies // J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. N 3. P. 3309–3321. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.034

[12] *Badi M. Y., Azari A., Pasalari H., Esrafili A., Farzadkia M*. Modification of activated carbon with magnetic Fe_3O_4 nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions // J. Mol. Liq. 2018. N 261. P. 146–154. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.019

[13] *Помогайло А. Д., Джардималиева Г. И.* Металлополимерные гибридные нанокомпозиты / М.: Наука, 2015. С. 45–47.

[14] *Карнаухов А. П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1993. С. 77–91.