

## СЕДИМЕНТАЦИЯ СУСПЕНЗИИ ДИОКСИДА ТИТАНА МАГНИТНЫМИ ФЛОКУЛЯНТАМИ

© 2023 г. В. Е. Прокурина<sup>1</sup>, \*, Е. С. Кашина<sup>1</sup>, А. П. Рахматуллина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

\*e-mail: v\_proskurina@mail.ru

Поступила в редакцию 13.07.2022 г.

После доработки 12.10.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Синтезированы магнитные флокулянты на основе наночастиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ионогенных и неионогенных сополимеров акриламида, отличающихся по концентрации ионогенных звеньев и значению молекулярной массы. Синтез осуществляли в два этапа: осаждением аммиаком из смешанного водного раствора солей хлоридов железа II и III было выделено два образца магнетита, различающихся по размерным и поверхностным характеристикам, которые затем смешивали с водными растворами поликарбамидных флокулянтов. Характеристику индивидуальных частиц магнетита, сополимеров, магнитных флокулянтов на их основе осуществляли методом динамического свето-рассеяния. Оценено влияние природы и флокулирующей способности магнитных флокулянтов на процесс седиментации суспензии диоксида титана. Изменяя размеры магнитных наночастиц и молекулярные параметры сополимеров акриламида в магнитном флокулянте, можно получить высокоэффективный многофункциональный флокулянт для селективного разделения многокомпонентных дисперсных систем.

DOI: 10.31857/S0023291222600420, EDN: KFCFCX

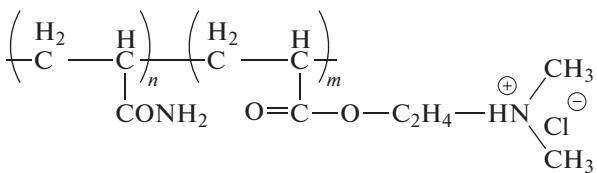
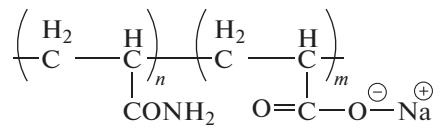
### ВВЕДЕНИЕ

Нанокомпозиты на основе частиц магнетита и синтетических полимеров благодаря сочетанию магнитных характеристик и активности функциональных групп полимеров являются идеальными кандидатами для создания высокоэффективных, селективных полифункциональных наноструктур, применимых в различных областях науки и техники [1–3]. Наночастицы оксида железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) привлекли повышенное внимание исследователей в связи с высоким значением магнитного момента, биосовместимостью, химической стабильностью, нетоксичностью и простотой изготовления, что обуславливает их широкое применение в биомедицине: адресная доставка лекарств, магнитно-резонансная томография, магнитно-опосредованное разделение биомолекул [4–6]. Наряду с вышеперечисленным, актуальны исследования, связанные с применением наночастиц магнетита в качестве потенциальных адсорбентов для удаления ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей из сточных вод, а также катализаторов в ряде реакций органического синтеза. Магнитные сорбенты характеризуются простотой получения и возможностью управлять их движением извне с помощью магнитного поля. Они сочетают в себе высокую сорбционную спо-

собность благодаря развитой удельной поверхности и магнитные свойства, характерные для оксидов железа, преимущественно для магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), которые демонстрируют ферромагнетизм при комнатной температуре с намагниченностью, достигающей до 92 эму/г [7, 8]. Магнитные наночастицы имеют высокое соотношение площади поверхности к объему, повышенную скорость связывания с обнаруживаемыми веществами и могут осуществлять магнитоуправляемую агрегацию и диспергирование, что позволяет реализовывать предварительное концентрирование, очистку и разделение дисперсных систем различной природы более простыми и легкими методами. Эти методы имеют ряд преимуществ: высокая специфичность, быстрота и хорошая воспроизводимость [8–10]. Для повышения их эффективности в вышеупомянутых областях применения необходимо получение наночастиц магнетита со средним размером частиц менее 100 нм [11]. Из всего ассортимента используемых методов химическое соосаждение является наиболее простым и эффективным путем получения наночастиц магнетита с большим выходом с заданным размерным диапазоном [10].

Однако наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеют тенденцию к агрегации и увеличению размера агломератов

Таблица 1. Основные параметры флокулирующих агентов

Название флокулянта и его химическая формула повторяющихся звеньев	Условные обозначения флокулянтов	$\beta$ , мол %	$M \times 10^{-6}$	$\xi$ , мВ
Статистический сополимер акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата 	K1 (катионный)	4	3.8	+7.8
	K2 (катионный)	25	0.74	+22.2
Статистический сополимер акриламида с акрилатом натрия 	A (анионный)	71.2	13.5	-18.2
Полиакриламид 	H (нейоногенный)	0	46.2	0

по причине высокого соотношения поверхности к объему и намагниченности. Одним из способов решения данной проблемы является синтез наночастиц магнетита в присутствии полимеров или с последующим смешением с растворами полимеров, обладающих подходящими функциональными возможностями [12–15]. Большинство широко используемых флокулянтов – это производные полиакриламида, что связано с их хорошей растворимостью в воде, высокой молекулярной массой и способностью образовывать нейтральные, а также катионные и анионные структуры в результате полимераналогичных превращений или сополимеризации соответствующих мономеров [16]. Макромолекулы полимеров способны выступать в роли покрывающих агентов для отделения частиц друг от друга и уменьшения общего размера полученных наночастиц. Поэтому разработка и синтез магнитных нанокомпозитов имеет большое значение, а особый интерес представляют нанокомпозиты, позволяющие разделять и концентрировать биологические дисперсные системы.

Цель настоящей работы заключалась в получении новых высокоэффективных магнитных флокулянтов на основе наночастиц магнетита и ионогенных и неионогенных полиакриламидных флокулянтов и количественном изучении влияния концентрации полученных образцов на флокулирующие свойства в отношении модельной дисперсной системы – суспензии диоксида титана в

отсутствие и при наложении внешнего магнитного поля.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве флокулирующих агентов были выбраны катионные, анионный и неионогенный (ко)полимеры акриламида (АА) (ЗАО “АльфаХим-Пром”, г. Москва), основные параметры которых приведены в табл. 1.

Для синтеза магнетитов в работе использовали следующие реагенты:  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , Aldrich, 99%;  $FeCl_3$ , Aldrich, 97%; 25 мас. % раствор аммиака, квалификации “чда”, АО “Сибреактив” с последующим разбавлением его до концентрации 15 мас. %.

Частицы магнетита  $Fe_3O_4$  требуемого состава были получены методом соосаждения солей двух- и трехвалентного железа в присутствии гидрата аммиака при мольном соотношении  $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 2 : 1$  по методике, описанной в статье [17]. Известно [7], что магнетит является структурной смесью оксидов железа (II) и (III), которую можно представить общей формулой  $nFeO \cdot mFe_2O_3$ , причем магнетит, у которого  $n = m$ , обладает наибольшей магнитной восприимчивостью. Именно использование более слабого основания позволяет достичь одинакового содержания в структуре магнетита оксидов железа(II) и (III), поэтому синтез осуществляли с участием гидрата аммиака  $NH_3 \cdot H_2O$ . С помощью 15 мас. % раствора амми-

ка рН смеси доводили до 9.3–9.5. В ходе синтеза было получено 2 образца магнетита, различающиеся условиями их выделения. Образец 1 центрифугировали при 3000 об./мин в течение 10 мин. Образец 2 подвергали ультразвуковой обработке на установке УЗДН-1 (22 кГц) в течение 10 мин. К образцу 2 при перемешивании добавляли раствор HCl для нейтрализации анионных зарядов на наночастицах магнетита и придания им положительного заряда. После образцы 1, 2 дважды промывали дистиллированной водой, а затем этанолом и сушили при 40°C в вакууме в течение 6 ч. На рис. 1 представлены размеры магнитных наночастиц МНЧ1 и МНЧ2. В табл. 2 представлены данные по измерению  $\xi$ -потенциала магнитных флокулянтов (МФ). Образцы МФ были подобраны таким образом, чтобы отрицательно заряженные МНЧ1 взаимодействовали с положительно заряженными макромолекулами катионных полимерных образцов, а положительно заряженные МНЧ2 – соответственно с отрицательно заряженным анионным сополимером АА и с неионогенным образцом. При концентрации 10 г/дм<sup>3</sup> частицы магнетита (образец 1, МНЧ1) были отрицательно заряжены  $\xi = -17.6$  мВ, а в образце 2 (МНЧ2) – положительно заряжены  $\xi = +15.3$  мВ. Однако  $\xi$ -потенциал для водных растворов катионных полимеров K1, K2 был положительным и после смешивания сополимеров акриламида с Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\xi$ -потенциал магнитных флокулянтов резко возрастал. В присутствии водного раствора анионного образца  $\xi$ -потенциал МФ принимал отрицательные значения, а неионогенный образец полиакриламида не оказывал влияние на изменение значения  $\xi$ -потенциала МФ.

Оценку флокулирующего поведения изучаемых реагентов проводили в режиме стесненного оседания на модельной дисперсной системе (ДС) – супензии TiO<sub>2</sub> со средним размером частиц  $R_{cp} = 1.5 \times 10^{-6}$  м и электрохимическим потенциалом  $\zeta = -11$  мВ. Результаты гранулометрического анализа супензии TiO<sub>2</sub> свидетельствуют о сравнительно небольшой полидисперсности по размерам ( $R_{min} = 0.44 \times 10^{-6}$  м и  $R_{max} = 4.2 \times 10^{-6}$  м). До начала эксперимента в надосадочный слой жидкости в цилиндры объемом 2000 см<sup>3</sup> последовательно вводили расчетное количество разбавленных растворов ионогенных и неионогенных сополимеров АА и магнитных флокулянтов с концентрацией 0.01%. Содержимое цилиндра перемешивали, и процесс седimentации изучали по изменению положения границы раздела между осветленной и неосветленной частями мерного цилиндра во времени. Погрешность измерения составила 1%. Для создания магнитного поля использовали неодимовые магниты: N35 (12.2 кГс) и N38 (12.5 кГс) диаметром 65 и 60 мм, толщиной 5 и 30 мм соответственно. Для количественной

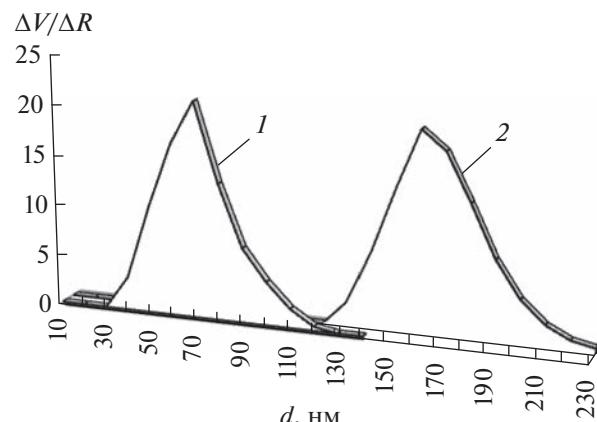


Рис. 1. Распределение по размерам частиц  $d$  магнетита в водной среде (образцы 1 (МНЧ1), 2 (МНЧ2)) по данным ДРС.

оценки флокулирующих показателей были рассчитаны интегральные флокулирующие эффекты  $D$  по формуле [16]:

$$D = \frac{\bar{u}_t}{\bar{u}_0} - 1,$$

где  $\bar{u}_t$ ,  $\bar{u}_0$  – средние скорости седиментации супензии TiO<sub>2</sub>, соответственно в присутствии полимеров и магнитных флокулянтов (концентрации  $C$ ) и в их отсутствие.

Ионогенные и неионогенные (со)полимеры АА были изучены методом вязкиметрического анализа на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра  $0.54 \times 10^{-3}$  м. Погрешность измерений составила  $\pm 3\%$ . Поправка на кинетическую энергию течения жидкости была менее 1.5% и поэтому не учитывалась при расчете чисел вязкости  $\eta_{уд}/C$ . Молекулярную массу (со)полимеров акриламида определяли с использованием соотношения Марка–Куна–Хаувинка  $[\eta] = KM^a$ , где  $[\eta]$  – предельное число вязкости. Для снятия полиэлектролитного эффекта при определении  $[\eta]$  в качестве растворителя использовали водный раствор 0.5 М KBr.

Средний размер частиц и величину  $\xi$ -потенциала поверхности частиц дисперсной фазы определяли методом динамического рассеяния света

Таблица 2.  $\xi$ -Потенциал индивидуальных магнитных наночастиц ( $C = 10$  г/дм<sup>3</sup>) и магнитных флокулянтов ( $C = 0.1$  г/дм<sup>3</sup>) на основе катионных, анионного и неионогенного (со)полимеров акриламида

	$\xi$ , мВ					
	МНЧ1	МНЧ2	МФ1К1	МФ1К2	МФ2А	МФ2Н
	-17.6	+15.3	+19.2	+31.7	-26.2	+15.3

**Таблица 3.** Соотношение количества макромолекул полимеров и частиц диоксида титана при различных концентрациях сополимеров АА

Параметр	$C \times 10^4$ , кг/м <sup>3</sup>	K1	K2	A	H
Число макромолекул $N_m \times 10^{-15}$	4	0.063	0.065	0.002	0.0005
	12	0.190	0.195	0.005	0.001
	28	0.443	0.455	0.012	0.004
	60	0.950	0.976	0.027	0.008
$N_m/N_q \times 10^{-5}$	4	0.044	0.045	0.012	0.004
	12	0.131	0.134	0.037	0.011
	28	0.305	0.313	0.086	0.025
	60	0.655	0.678	0.184	0.054
$N_q \times 10^{-10}$			15.8		

(ДРС) на анализаторе размера частиц и дзета-потенциала серии Zetasizer Nano-ZS, оснащенном гелий-неоновым лазером (633 нм, 4 мВт). Графическую интерпретацию результатов измерения получали с помощью программного обеспечения “DTS Application Software” (Malvern Instruments). Определение  $\zeta$ -потенциала в водных дисперсных системах осуществляли методом электрофоретического рассеяния света с применением технологии M3-PALS (использование быстро и медленно переменного электрического поля наряду с фазовым и частотным анализом рассеянного света). Ошибки измерений размера и  $\zeta$ -потенциала частиц составили  $\pm 2\%$  и  $\pm 0.12$  мВ соответственно.

ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре ALPHA-T S/N 102706 (“Bruker”) в спектральном диапазоне 375–4000 см<sup>-1</sup>, разрешением 4 см<sup>-1</sup>, в таблетках с KBr. Отнесение характеристических полос проводили по справочным материалам<sup>1</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Анализ ИК-спектров магнитных флокулянтов

ИК-спектры магнитных флокулянтов указывали на изменение поверхностных свойств частиц магнетита с покрытием, что позволило предположить об успешном проведении синтеза. Для определения химической структуры образцов МФ с частицами магнетита разного размера были использованы данные ИК Фурье-спектроскопии. Характерный пик для этих материалов составляет около 564 см<sup>-1</sup> (вибрация Fe—O), что объясняется присутствием Fe—O в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Полоса поглощения при 3402 см<sup>-1</sup> была отнесена к группе-NH<sub>2</sub>, пики при 1653 и 1404 см<sup>-1</sup> были приписаны C=O и C—N

<sup>1</sup> Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 14–27.

связям в амидных группах, соответственно. Характерный пик при 947 см<sup>-1</sup> относится к катионной группе четвертичного аммония-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. В образцах были отмечены пики поглощения, соответствующие связи F—O объемного магнетита в областях 634, 564 и 446 см<sup>-1</sup>. Характерные пики, соответствующие статистическим сополимерам АА и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, присутствовали на ИК-спектрах всех образцов МФ.

### Флокулирующие свойства магнитных флокулянтов на основе наночастиц магнетита и ионогенных и неионогенных поликарбамидных флокулянтов

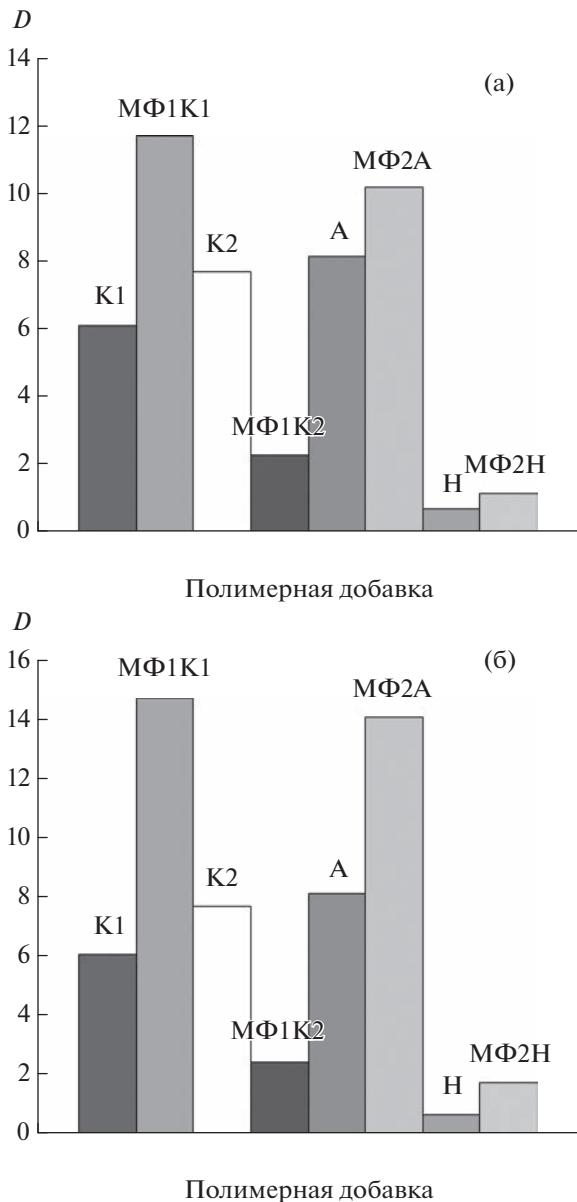
На следующем этапе исследования была оценена флокулирующая способность индивидуальных сополимеров АА и полученных МФ на основе двух образцов магнетита и анализируемых сополимеров АА в режиме стесненного оседания на модельной ДС – суспензии диоксида титана под действием внешнего магнитного поля. При рассмотрении процессов флокуляции следует учитывать, что даже для минимальных значений  $C = 4 \times 10^{-4}$  кг/м<sup>3</sup> количество макромолекул  $N_m$ , приходящихся на одну частицу дисперсной фазы (ДФ) –  $N_q$ , составляет несколько сотен или тысяч и с увеличением концентрации флокулянтов происходит пропорциональный рост их числа (табл. 3), где  $N_q$  – число частиц дисперсной фазы в суспензии TiO<sub>2</sub>;  $N_m$  – число макромолекул (ко)полимеров АА, приходящихся на число частиц диоксида титана в объеме суспензии. Расчеты проведены для концентрации частиц ДФ  $C_{ДФ} = 0.8\%$ .

Эффективность действия полимеров на устойчивость дисперсий определяется особенностями адсорбции их макромолекул на границе раздела фаз и структурой образующихся адсорбционных слоев [18]. Можно предположить, что сложный, избирательный характер процессов адсорбции [19]

отдельных ионогенных и неионогенных (акриламидных) фрагментов макромолекул А, К1, К2 и Н на заряженных и незаряженных участках поверхности раздела фаз является причиной существенных различий в макроскопических процессах адсорбции и флокуляции с участием сополимеров АА. В случае адсорбции образцов К2 и А, имеющих высокую концентрацию ионогенных звеньев, доминирующим механизмом снижения устойчивости частиц диоксида титана является нейтрализационный механизм. Чем меньше заряд макромолекулы, тем больше ее молекулярная масса и, соответственно больше вклад мостичного механизма в агрегацию. Данный механизм реализуется для образцов полимеров К1 и Н.

По сравнению с индивидуальными полимерными образцами магнитные флокулянты на их основе (рис. 2) позволяют более направленно регулировать свойства супензии диоксида титана и протекающих в ней макроскопических процессов адсорбции макромолекул флокулянтов, агрегирования частиц ДФ с образованием флокул и аспекты седиментации. Наличие указанных различий обусловлено тем, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на поверхности образца магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (МНЧ1) получают возможность активно взаимодействовать с группами  $\text{COO}^-$  анионного сополимера АА, предположительно, за счет реакции лигандного обмена (рис. 2а). Несмотря на то, что поверхностные группы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  заряжены отрицательно, адсорбируется достаточно большое количество анионного образца, что обеспечивает стабилизацию дисперсной системы за счет действия стерического и электростатического механизмов. Поверхностные группы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (МНЧ2) заряжены положительно и адсорбируют отрицательно заряженные группы анионного образца А за счет электростатического взаимодействия (рис. 2б). Установлено [7], что диффузия в разбавленных растворах при перемешивании протекает очень быстро после добавления раствора (ко)полимера АА: в течение 20 с достигается практически полный контакт полиэлектролита с частицами дисперсной фазы магнетита. Как правило, за это время конформация макромолекул еще не успевает измениться, и поэтому скорость диффузии сопоставима со скоростью столкновения частиц. Для всех систем при максимальной концентрации полимерной добавки ( $C = 60 \times 10^{-4} \text{ кг}/\text{м}^3$ ) наблюдаются высокие значения параметра D. Максимальные значения флокулирующих эффектов отмечены для образцов МФ1К1 и МФ2А по сравнению с индивидуальными полиакриламидными флокулянтами. Стоит отметить, что измерения намагниченности синтезированных магнитных флокулянтов не проводились, ввиду того что в ряде публикаций [20–23] уже представлены данные по намагниченности

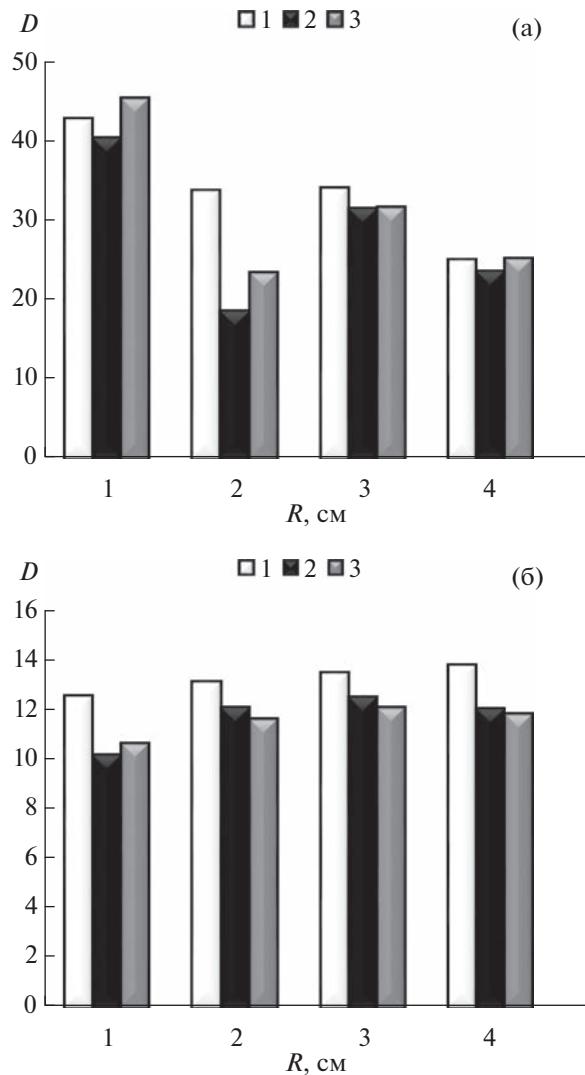
магнетита, а так как анализируемые магнитные флокулянты состоят из магнетита и сополимеров акриламида, то последние обладают высокой флокулирующей способностью и на намагниченность не влияют. В результате проявляется комбинированное действие компонентов, составляющих магнитный флокулянт. Отмечено незначительное ускорение процесса седиментации в магнитном поле с участием образцов МФ1К1 и МФ2А, по сравнению с процессом в отсутствие магнитного поля. Полученный результат можно объяснить тем, что заряженные частицы дисперсной фазы, находясь в верхней части цилиндра, оседают под действием силы тяжести, затем в процессе оседания в результате формирования агрегатов-флокул с участием магнитных флокулянтов испытывают силу притяжения со стороны магнита, расположенного у основания цилиндра, при этом процесс седиментации ускоряется, но не сильно. Предполагается, что магнитные наночастицы в составе магнитного флокулянта в магнитном поле ориентируются по силовым линиям. Как только заряженные наночастицы магнетита, участвующие в процессе седиментации супензии диоксида титана, пересекают силовые линии магнитного поля, то возникает направленное их движение. В магнитном поле на заряженную частицу действует сила Лоренца. В результате возникают две конкурирующие силы: сила тяжести и сила Лоренца. Исходя из анализа экспериментальных данных выяснили, что необходим оптимальный диапазон размера магнитных наночастиц от 50 до 100 нм для того, чтобы сохранялась нужная намагничаемость, и при этом была достаточно высокая агрегативная и седиментационная устойчивость данных частиц с сохранением высокой площади поверхности для последующего взаимодействия с полимерными составляющими магнитного флокулянта. Учитывая высокую флокулирующую способность образцов МФ1К1 и МФ2А на основе наночастиц магнетита с размером 70 и 164 нм соответственно, именно эти МФ (рис. 3) были выбраны для оценки варьирования места наложения и величины магнитного поля двумя неодимовыми магнитами, положение которых изменяли как по высоте цилиндра, так и по расстоянию между ними (рис. 4). Согласно литературным данным [24], процесс флокуляции в присутствии высокомолекулярных соединений возможен как за счет адсорбции одной макромолекулы на поверхности частиц дисперсной фазы, так и за счет межмолекулярного связывания их ранее адсорбированными макромолекулами с образованием зацеплений, переплетений, вторичных структур и ассоциатов. Необходимо акцентировать внимание на том, что молекулярное связывание возможно не только в момент взаимодействия частиц ДФ со сформированным адсорбированным слоем, но и в самом дальнейшем процессе по-



**Рис. 2.** Флокулирующий эффект индивидуальных полимеров и магнитных флокулянтов при концентрации  $C = 60 \times 10^{-4}$  кг/м<sup>3</sup> в отсутствие (а) и при наложении (б) внешнего магнитного поля.

этапного формирования поверхностного слоя при взаимодействии агрегатов макромолекул с поверхностью частиц диоксида титана [25].

По результатам сопоставительного анализа флокулирующего поведения МФ прослеживается корреляция между расстоянием от цилиндра и флокулирующим эффектом (рис. 3). Два неодимовых магнита N35 расположены в горизонтальной плоскости перпендикулярно оси цилиндра. Увеличение расстояния от магнитов приводит к улучшению оседания частиц дисперсной фазы, и как следствие к росту флокулирующего эффекта.



**Рис. 3.** Изменение флокулирующего эффекта  $D$  магнитных флокулянтов МФ1К1 (а) и МФ2А (б) при варьировании места локализации магнитного поля (положения: 1 – верх, 2 – середина, 3 – низ) и расстояния  $R$  до цилиндра (1, 2, 3, 4 см) при концентрации  $C = 12 \times 10^{-4}$  кг/м<sup>3</sup>.

Этот результат мы констатируем как экспериментальный факт, который объясняется тем, что при удалении магнитов от оси цилиндра на расстояние 1, 2, 3, 4 см 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. При  $R = 1$  см и приложении магнитов в положении 1, значение параметра  $D$  для образца МФ1К1 в 4 раза выше по отношению к МФ2А, а при расстоянии от цилиндра  $R = 4$  см значение параметра  $D$  для образца МФ1К1 в 2 раза выше по отношению к МФ2А. Этот результат можно связать с селективностью и

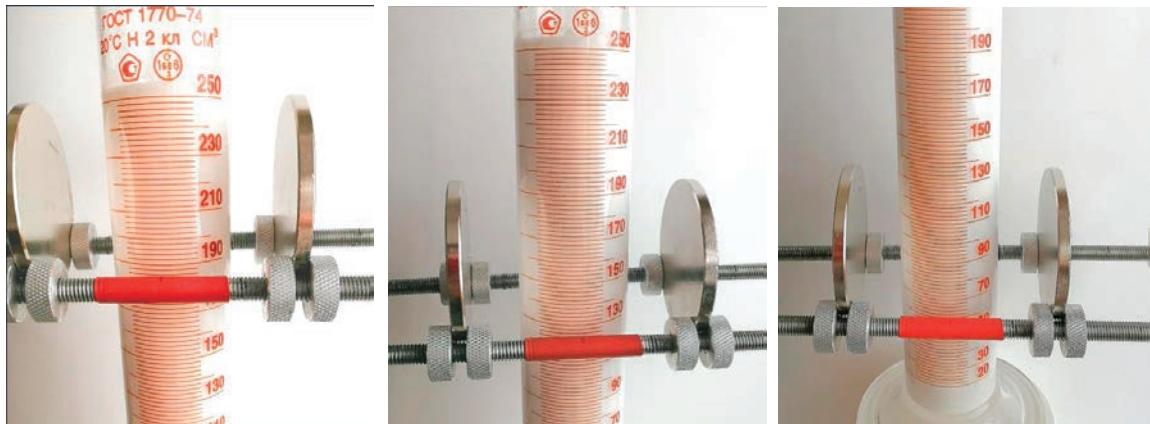


Рис. 4. Фото расположения неодимовых магнитов N35 в положениях 1, 2 и 3.

необратимостью процессов адсорбции макромолекул сополимеров K1 и A, входящих в состав МФ, на поверхности частиц  $\text{TiO}_2$ . Отмечено влияние положения магнитов по высоте цилиндра на процесс флокуляции: на начальной стадии (положение 1) увеличивается скорость седиментации, а положение 3 влияет на стадию уплотнения осадков. Установленные в работе закономерности флокуляции супензии диоксида титана могут быть применены для управления свойствами многокомпонентных дисперсных систем с участием ионогенных и неионогенных сополимеров AA и магнитных флокулянтов на их основе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В режиме стесненного оседания отмечено влияние флокулирующего поведения магнитных флокулянтов на основе магнетита и ионогенных и неионогенных (co)полимеров AA на процесс седиментации супензии диоксида титана. Изменяя природу и концентрацию сополимеров AA в магнитном флокулянте, варьируя величину и место наложения магнитного поля двумя неодимовыми магнитами, можно получить высокоэффективный многофункциональный безопасный флокулянт для селективного выделения ценных материалов и разделения биокомпонентов.

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, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jumadi J., Kamari A., Hargreaves J.S.J., Yusof N. A review of nano-based materials used as flocculants for water treatment // International Journal of Environmental Science and Technology. 2020. V. 17. P. 3571–3594.
2. Kobylinska N., Klymchuk D., Shakhovsky 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 Advances. 2021. V. 11. № 43. P. 26974–26987.
3. Першина А.Г., Сазонов А.Э., Мильто И.В. Использование магнитных наночастиц в биомедицине // Бюллетень сибирской медицины. 2008. Т. 7. № 2. С. 70–78.
4. Ghibaudo F., Gerbino E., Copello G.J., Dall'Orto V.C., Gómez-Zavaglia A. Pectin-decorated magnetite nanoparticles as both iron delivery systems and protective matrices for probiotic bacteria // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2019. V. 180. P. 193–201.
5. El-kharrag R., Abdel Halim S.S., Amin A., Greish Y.E. Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles using a modified wet method for drug delivery applications // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 2019. V. 68. № 1–3. P. 73–82.
6. Li S.N., Li B., Yu Z.R., Gong L.X., Xia Q.Q., Feng Y., Tang L.C. Chitosan *in-situ* grafted magnetite nanoparticles toward mechanically robust and electrically conductive ionic-covalent nanocomposite hydrogels with sensitive strain-responsive resistance // Composites Science and Technology. 2020. V. 195. P. 108173.
7. Курмангажи Г., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б., Левин И.С., Кузин М.С., Ермакова Л.Э., Ю В.К. Получение дисперсных композиций магнетит-бентонит и адсорбция на них казкаина // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 3. С. 320–329.
8. Джардималиева Г.И., Иржак В.И., Братская С.Ю., Майоров В.Ю., Привар Ю.О., Касымова Э.Д., Кыдралеева К.А. Стабилизация наночастиц магнетита в среде гуминовых кислот и исследование их сорб-

- ционных свойств // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 1. С. 11–17.
9. Niculescu A.G., Chircov C., Grumezescu A.M. Magnetite nanoparticles: synthesis methods—a comparative review // Methods. 2021. V. 199. P. 16–27.
  10. Ma J., Fu X., Jiang L., Zhu G., Shi J. Magnetic flocculants synthesized by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  coated with cationic polyacrylamide for high turbid water flocculation // Environmental Science and Pollution Research. 2018. V. 25. № 26. P. 25955–25966.
  11. Wu W., Wu Z., Yu T., Jiang C., Kim W.S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications // Science and Technology of Advanced Materials. 2015. V. 16. № 2. Article ID 023501.
  12. 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 // Chemical Engineering Journal. 2016. V. 297. P. 304–314.
  13. Yu W., Wang C., Wang G., Feng Q. Flocculation performance and kinetics of magnetic polyacrylamide microsphere under different magnetic field strengths // Journal of Chemistry. 2020. V. 2020. Article ID 1579424.
  14. Gu N., Wang C., Zhang J., Shen T. Synthesis and characterization of magnetic poly (acrylamide-co-maleic anhydride) grafted gelatin as a novel heavy metal ions wastewater treatment agent // Desalination and Water Treatment. 2018. V. 116. P. 170–178.
  15. Wang S., Zhang C., Chang Q. Synthesis of magnetic crosslinked starch-graft-poly (acrylamide)-co-sodium xanthate and its application in removing heavy metal ions // Journal of Experimental Nanoscience. 2017. V. 12. № 1. P. 270–284.
  16. Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булидорова Г.В. Полиакриламидные флокулянты. Казань: Изд-во Казанского гос. технол. ун-та, 1998. 288 с.
  17. Кашина Е.С., Проскурина В.Е., Крупин А.С., Губочкина Д.В., Голдобина С.С., Галаметдинов Ю.Г. Магнитный флокулянт для очистки трансформаторного масла // Вестник технологического университета. Казань. 2021. Т. 24. № 10. С. 5–9.
  18. Мягченков В.А., Булидорова Г.В., Чуриков Ф.И. Оценка адсорбции и десорбции ионогенных и неионогенных (ко)полимеров акриламида на каолине по данным о кинетике вторичной флокуляции // Известия Вузов. Серия: Химия и химическая технология. 1997. Т. 40. № 6. С. 41–44.
  19. Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Ширякина Ю.М. Синтез суперпарамагнитных наночастиц магнетита // Вестник МИТХТ им. МВ Ломоносова. 2010. Т. 5. № 3. С.45–49.
  20. Niculescu A.G., Chircov C., Grumezescu A.M. Magnetite nanoparticles: Synthesis methods—A comparative review // Methods. 2022. V. 199. P. 16–27.
  21. Shchetinin I.V., Seleznev S.V., Dorofieievich I.V. Structure and magnetic properties of nanoparticles of magnetite obtained by mechanochemical synthesis // Metal Science and Heat Treatment. 2021. V. 63. № 1. P. 95–100.
  22. Nguyen M.D., Tran H.V., Xu S., Lee T.R.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles: structures, synthesis, magnetic properties, surface functionalization, and emerging applications // Applied Sciences. 2021. V. 11. № 23. P. 11301.
  23. Cursaru L.M., Piticescu R.M., Dragut D.V., Tudor I.A., Kuncser V., Iacob N., Stoiciu F. The influence of synthesis parameters on structural and magnetic properties of iron oxide nanomaterials // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 1. P. 85.
  24. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы / Под ред. А.А. Баран. Киев: Наук. думка, 1986. 204 с.
  25. Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Чорная В.Н. Адсорбция смесей полимеров из разбавленных и полуразбавленных растворов // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 497–504.