

## СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ АДСОРБЕНТОВ

С.П. Туранская, А.Н. Каминский, Н.В. Кусяк, В.В. Туров, П.П. Горбик

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина*

*Обобщены результаты исследований по синтезу, свойствам и применению магниточувствительных адсорбентов широкого функционального назначения, дающие представление о современном состоянии, проблемах и перспективах указанного актуального научно-технического направления. Основное внимание уделено получению адсорбентов на основе наноматериалов и нанокмполитов, химическому модифицированию и функционализации их поверхности, описанию характеристик и условий применения.*

### Введение

Научно-техническая и хозяйственная деятельность человека неизбежно приводит к возникновению проблемы извлечения из окружающей среды таких загрязнителей, как тяжелые металлы, органические соединения и другие вредные для живых организмов вещества. Развитие биологии, медицины и биотехнологии стимулирует поиск и внедрение в практику новых сорбентов и сорбционных процессов. Использование сорбентов с магнитными свойствами значительно облегчает задачи выделения, разделения и концентрирования веществ и микробиологических объектов. Применение нанотехнологий, модифицирования и функционализации поверхности сорбентов позволяет эксплуатировать их в различных условиях, а также управлять их избирательностью.

Отметим, что в последние годы появилось много публикаций и интересных подходов, направленных на создание новых эффективных магниточувствительных сорбционных материалов широкого функционального назначения, обладающих уникальными свойствами.

Целью настоящей работы является обзор и анализ работ по синтезу и свойствам магниточувствительных адсорбентов различного применения, позволяющие оценить современное состояние, проблемы и перспективы указанного актуального научно-технического направления.

### **Адсорбенты для извлечения неорганических веществ (тяжелых и цветных металлов, радионуклидов, неметаллов).**

Процесс контролируемой адсорбции полиэтиленимина (PEI) на поверхности кристаллических наночастиц магнетита ( $Fe_3O_4$ ) размером 50 нм, возможность использования полученных нанокмполитов для обнаружения ультрамалых (следовых) количеств ионов  $Cu(II)$  и их селективного извлечения при наложении магнитного поля изучены в [1]. Варьирование количества PEI, адсорбированного на поверхности магнитных наночастиц  $Fe_3O_4$ , авторы осуществляли изменением концентрации полимера в ходе адсорбции, что дает возможность управлять такими важными свойствами коллоидов, как электрофоретическая подвижность и устойчивость к агрегации. Изучена адсорбция ионов  $Cu(II)$  наночастицами  $Fe_3O_4$ , покрытыми PEI. Полученные результаты свидетельствуют, что способность нанокмполитов связываться с медью существенно зависит от количества адсорбированного PEI. Благодаря значительной концентрации аминогрупп, покрытые PEI наночастицы  $Fe_3O_4$  селективно адсорбируют токсичные

ионы  $\text{Cu(II)}$ , в отличие от менее токсичных комплексов  $\text{Cu}$  с этилендиаминтетрауксусной кислотой (EDTA), одновременно находящихся в растворе. Это уникальное свойство покрытых PEI наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  позволяет по-новому решить проблему разделения и количественного определения токсичных ионов  $\text{Cu(II)}$ , в противоположность задаче определения общего содержания меди в образце.

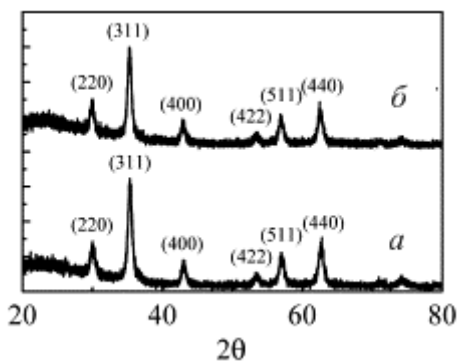
Суперпарамагнитные наночастицы оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  после функционализации их поверхности димеркаптосукциновой кислотой (DMSA) могут использоваться в качестве эффективного адсорбента для поглощения ионов токсичных металлов, таких как Hg, Ag, Pb, Cd и Tl, сильно связывающихся с лигандами DMSA [2]. Ионы As адсорбируются поверхностью кристаллического оксида железа. Наноконпозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{DMSA}$  содержат значительное количество функциональных тиольных групп (1,8 ммоль/г), хорошо диспергируются, имеют развитую поверхность (114 м<sup>2</sup>/г); их коллоидные растворы обладают высокой стабильностью. Наноконпозиты могут быть извлечены из раствора при помощи магнитного поля 1,2 Тл в течение 1 мин. Химические свойства, адсорбционная способность, кинетика адсорбции и стабильность магнитных наноконпозитов сопоставлены [2] с соответствующими параметрами для традиционных адсорбентов на основе полимерных смол, насыщенных тиольными группами (GT-73); активированного угля и нанопористого кремнезема (SAMMS) при испытаниях в реках, подземных водах, морской воде, цельной крови и плазме человека. Наноконпозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{DMSA}$  обладают довольно высокой адсорбционной способностью по отношению к ртути (227 мг/г), в 30 раз превышающей соответствующую величину для сорбентов на основе GT-73. Наноконпозиты поглощают 99 % (вес.) Pb из раствора с концентрацией 1 мг/л в течение 1 мин, в то время как этот процесс занимает более 10 и 120 мин для сорбентов Chelex-100 и GT-73 соответственно при удалении лишь 96 % Pb.

Синтезированы наноконпозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{пирен}/\text{полиакриламид}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Py}/\text{PAM}$ ), обладающие люминесцентными и магнитными свойствами [3]. Этот магнитный наноконпозит позволяет использовать преимущества магнитных свойств наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и флуоресцентных – наночастиц пирена ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ ). Наноконпозит  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Py}/\text{PAM}$  можно легко выделить из раствора при помощи постоянного магнитного поля. Разработан метод селективного определения Cr(VI) без сепарации Cr(III) в воде, принцип которого состоит в использовании Cr(VI) для тушения флуоресценции наноконпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Py}/\text{PAM}$ . В оптимальных условиях эксперимента предел определения Cr(VI) соответствует концентрации 0,01 мг/мл. Калибровочная кривая является линейной в диапазоне концентраций 0,1 – 14,0 мг/мл. Предложенный метод может применяться для селективного определения Cr(VI) в синтетических образцах и сточных водах [3].

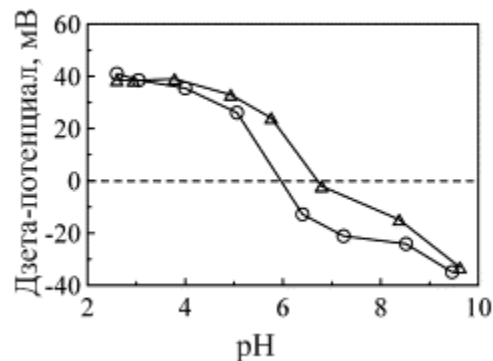
Наноконпозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{хитозан}$  разработаны в качестве нового магнитного адсорбента для удаления ионов тяжелых металлов [4]. Сначала хитозан подвергли карбоксиметилированию с использованием карбодиимида, затем ковалентно присоединяли к поверхности наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что средний диаметр наноконпозитов составляет 13,5 нм. Изучение образцов методом дифракции рентгеновских лучей свидетельствует, что исходные магнитные наночастицы представляют собой фазу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  со структурой шпинели  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ , присоединение хитозана не приводит к изменению их фазового состава (рис. 1). Присоединение хитозана подтверждается также измерением дзета-потенциала (рис. 2). Количество хитозана, прикрепленного к наночастицам  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , составляет около 4,92 % (вес).

Наноконпозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{хитозан}$  оказались весьма эффективными для удаления из растворов ионов  $\text{Cu(II)}$  при  $\text{pH} > 2$ . Высокая скорость адсорбции способствует достижению равновесия в течение 1 мин. Параметры адсорбции соответствуют

уравнению Ленгмюра, максимальная адсорбционная способность составляет 21,5 мг/г, константа адсорбционного равновесия – 0,0165 л/мг. Исследованиями зависимостей от pH и температуры установлено, что адсорбционная способность значительно повышается с увеличением pH в диапазоне 2–5, процесс адсорбции является экзотермическим, изменение энтальпии составляет 6,14 кДж/моль при 300–330 К [4].



**Рис. 1.** Дифракция рентгеновских лучей на непокрытых (а) и связанных с хитозаном (б) образцах наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Рис. 2.** Зета-потенциалы непокрытых (Δ) и связанных с хитозаном (О) наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при различных pH.

Магниточувствительные наноконпозиты Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/хитозан синтезированы также с использованием диальдегида крахмала в качестве линкера [5]. Сначала 20 мл магнитной жидкости Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> диспергировали в растворе хитозана. Реакционную смесь подвергали обработке ультразвуком в течение 10 мин. Затем прибавляли раствор диальдегида крахмала, смесь непрерывно перемешивали в течение 60 мин. Полученные полимерные магнитные микросферы удерживали на дне реактора с помощью магнита и промывали несколько раз дистиллированной водой. Изучены параметры адсорбции ионов Hg<sup>2+</sup> на магнитных композитных наночастицах Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/хитозан. Показано, что адсорбционная емкость по отношению к ионам Hg<sup>2+</sup> существенно зависит от значения pH, концентрации адсорбата и времени процесса. При pH = 6, концентрации ионов Hg<sup>2+</sup> 140 мг/л и времени 20 мин адсорбционная емкость составляет 25,12 мг/г.

Поверхность нестехиометрической шпинели (Fe<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>1-δ</sub>O<sub>4</sub> содержит большое количество катионных вакансий, которые могут использоваться в качестве активных центров адсорбции загрязнителей [6]. В то же время ее магнитные свойства позволяют проводить сепарацию из многофазных систем, безопасное удаление адсорбированных токсинов, регенерацию для повторного использования. В данном случае (Fe<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>1-δ</sub>O<sub>4</sub> использовали в качестве отделяемого при помощи магнита адсорбента для захвата ртути из газа дымовых труб мощных производств, связанных с сжиганием угля. Шпинель (Fe<sub>2</sub>Ti)<sub>0,8</sub>O<sub>4</sub> обладает умеренной емкостью (около 1,0 мг/г при 250 °С) захвата ртути в присутствии 1000 ppmv SO<sub>2</sub>. Сорбент может быть легко отделен от дыма и пепла методом магнитной сепарации.

С целью удаления ионов тяжелых металлов из жидких сред авторами [7] разработан магнитный наноматериал со структурой сердцевина – оболочка, функционализированный аминпропильными группами (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/RNH<sub>2</sub>, R= – Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>).

Элементный анализ показал, что содержание углерода, водорода и азота в наноконпозитах Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/RNH<sub>2</sub> составляет 5,42; 1,08; 2,26 % (вес.) соответственно, содержание амингрупп составляет 1,61 ммоль в 1 г адсорбента, что подтверждает функционализацию поверхности аминпропильными группами. Исследованиями

наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , нанокомпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  методами инфракрасной фурье-спектроскопии показано, что для всех трех типов образцов в спектрах присутствуют пики поглощения при  $565\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\text{Fe}-\text{O}$ -связей магнетита. Полосы поглощения при  $1220, 1094, 804$  и  $471\text{ см}^{-1}$  композитных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$ , соответствующие продольным и деформационным колебаниям  $\text{SiO}_2$ , свидетельствуют о покрытии кремнеземом поверхности магнетита. Успешная функционализация слоя кремнезема на частицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  аминопропильными группами также подтверждается наличием полос поглощения при  $3361, 1572, 1498$  и  $692\text{ см}^{-1}$ , что соответствует продольным деформационным колебаниям аминогрупп. Пики поглощения в диапазоне  $2800-3025\text{ см}^{-1}$  относятся к продольным колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$ . Указанные результаты свидетельствуют об образовании кремнеземной оболочки на поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ее амино-функционализации.

Кристаллическую структуру образцов идентифицировали методом порошковой рентгеновской дифракции. Для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наблюдаются дифракционные пики с углами  $2\theta$   $30,4^\circ; 35,6^\circ; 43,3^\circ; 57,3^\circ$  и  $62,8^\circ$ , что указывает на кубическую шпинельную структуру магнетита. Тот же набор характеристических пиков наблюдается для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$ , что подтверждает стабильность кристаллической фазы наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в процессах модифицирования кремнеземом и амино-функционализации его поверхности. Исследования нанокомпозитов методом просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о формировании структур  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  по типу сердцевина – оболочка.

Содержание органических функциональных групп в образцах  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  определяли методом термогравиметрического анализа. Полученные данные свидетельствуют о потере веса ( $8,30\%$ ) в интервале температуры от  $200$  до  $600^\circ\text{C}$  в результате разложения аминопропильных групп, привитых к поверхности кремнезема (значение, близкое к содержанию аминопропильных групп ( $8,76\%$  вес.), найденное элементным анализом).

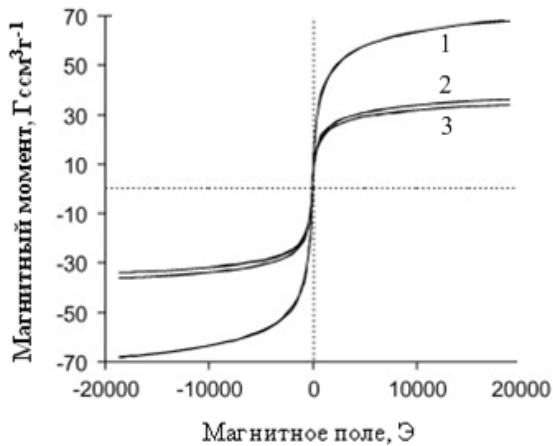
Состав поверхности наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , нанокомпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Образование кремнезема на частицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  подтверждается снижением содержания атомов  $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$  ( $3,88\%$ ) по сравнению с исходным  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

На кривых намагниченности, измеренных для образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$ , (рис. 3) наблюдается отсутствие гистерезиса, коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, что свидетельствует о суперпарамагнитных свойствах всех трех типов наночастиц. Насыщение намагничивания, измеренное для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$ , составляет  $68,0; 36,2$  и  $34,0\text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ , соответственно. Несмотря на то, что насыщение намагничивания уменьшается после покрытия поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  кремнеземом, полная магнитная сепарация образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  достигается в течение  $2$  мин при размещении магнита вблизи сосудов, содержащих водную суспензию наночастиц.

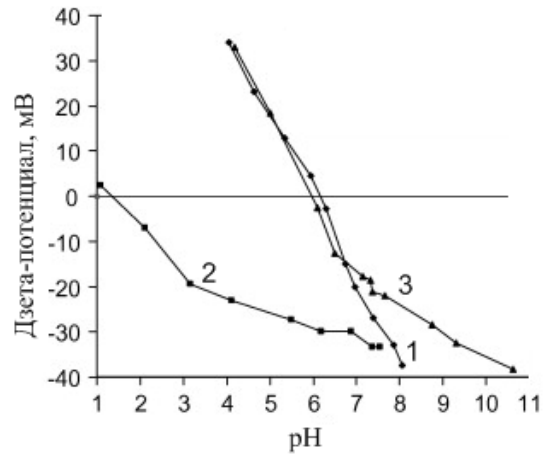
Зависимость дзета-потенциала наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и нанокомпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  от pH среды показана на рис. 4. Изоэлектрическая точка (IEP) наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  соответствует pH  $6,1$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  –  $1,4$  (значение, почти идентичное IEP аморфного кремнезема), что свидетельствует о формировании на сердцевинах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  сплошного слоя  $\text{SiO}_2$ . Значение IEP для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  составляет  $6,0$ , что связано с присутствием на поверхности  $\text{SiO}_2$  аминопропильных групп.

В связи с тем, что при низких pH аминогруппы протонированы, адсорбция ионов металлов, проходящая по механизму комплексообразования с аминогруппами, уменьшается с понижением pH в диапазоне  $3-7$  (рис. 5). Слой кремнезема структур

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  является стабильным при нейтральных и слабощелочных значениях pH, благоприятных для связывания металлов.

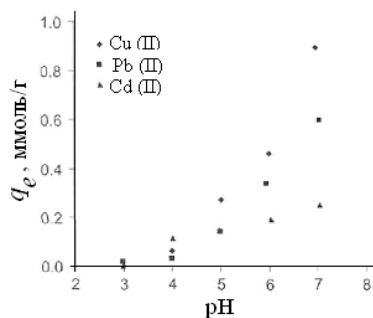


**Рис. 3.** Кривые намагниченности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  (3).

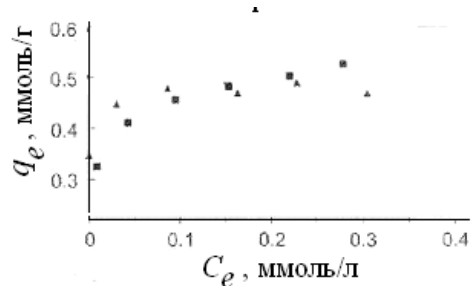


**Рис. 4.** Зависимость дзета-потенциала  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (2) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  (3) от pH среды.

Функционализированный аминогруппами наноадсорбент  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  имеет высокое адсорбционное сродство к ионам  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  и  $\text{Cd}(\text{II})$  в водной среде, что объясняется их комплексообразованием с поверхностными аминогруппами. Интересно, что на адсорбцию ионов тяжелых металлов не влияет присутствие дополнительно растворенного вещества – гуминовой кислоты (10,6 мг/л) при выбранных условиях проведения эксперимента (рис. 6). Вероятно, адсорбция компонентов гуминовой кислоты осуществляется, главным образом, сравнительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса и электростатическими силами, которым препятствует сильное комплексообразование между  $\text{Cu}(\text{II})$  и аминогруппами  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$ .



**Рис. 5.** Влияние pH на адсорбцию  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  и  $\text{Cd}(\text{II})$  наноккомпозитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  (25 °C). Начальные концентрации (ммоль/л): 0,35  $\text{Cu}(\text{II})$ , 0,24  $\text{Pb}(\text{II})$  и 0,22  $\text{Cd}(\text{II})$ .



**Рис. 6.** Изотермы адсорбции  $\text{Cu}(\text{II})$  наноккомпозитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$ : (•) – в отсутствие гуминовой кислоты, (▪) – в присутствии растворенной гуминовой кислоты (10,6 мг/л) при 25 °C.

Влияние ионов щелочноземельных металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) (0,025-0,30 ммоль/л) на поглощение  $\text{Cu}(\text{II})$  показано на рис. 7. Адсорбция  $\text{Cu}(\text{II})$  наноккомпозитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  незначительно уменьшается с повышением фоновых концентраций

ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , что может быть обусловлено их конкуренцией за связывание с аминогруппами поверхности.



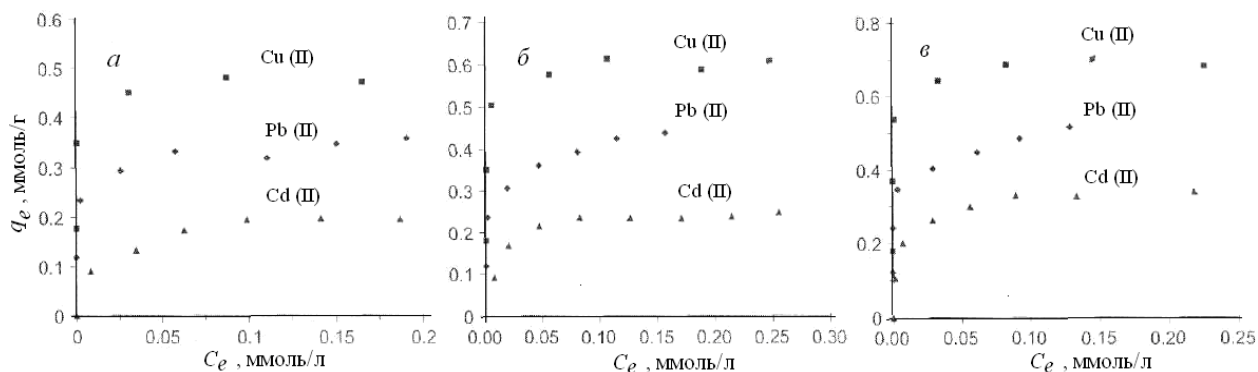
**Рис. 7.** Влияние электролитов на адсорбцию  $\text{Cu(II)}$  нанокomпозитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  ( $25^\circ\text{C}$ ).

Изотермы адсорбции ионов металлов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  на  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  при различных температурах приведены на рис. 8. Параметры адсорбции соответствуют модели Ленгмюра:

$$q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e),$$

где  $q_e$  (ммоль/г) и  $C_e$  (ммоль/л) – концентрации адсорбата на адсорбенте и в водной среде при адсорбционном равновесии,  $q_m$  (ммоль/г) – емкость моно слоя,  $b$  (л/ммоль) – константа адсорбционного равновесия. Величина адсорбции ионов тяжелых металлов изменяется в направлении:  $q_e \text{Cu(II)} > q_e \text{Pb(II)} > q_e \text{Cd(II)}$  (рис. 8).

Связанный с ионами металлов нанокomпозит  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$  может легко выделяться из водного раствора магнитным сепарированием, регенерироваться при обработке кислотой и успешно использоваться в качестве эффективного и многократно действующего адсорбента для удаления ионов тяжелых металлов из водных сред, в частности сточных вод [7].



**Рис. 8.** Изотермы адсорбции  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  структур  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$ :  $q_e$  – концентрация адсорбата на адсорбенте при адсорбционном равновесии,  $C_e$  – равновесная концентрация адсорбата в водной среде при (а)  $25^\circ\text{C}$ , (б)  $35^\circ\text{C}$ , (е)  $45^\circ\text{C}$ .

Сообщается [8] о разработке новых флуоресцентных функционализированных аминафталимидом магнитных нанокomпозитов типа сердцевина/оболочка  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ . Их способность к детектированию и сепарации ионов металлов оценивали методом флуорофотометрии. Установлено, что нанокomпозиты обладают высоким сродством и селективностью к ионам  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

Изучалась возможность очистки пахотной и глеевой почвы, а также земли леса, загрязненной изотопами цезия-137, стронция-85 и европия-152, при контакте с суспензией выщелоченных никелевых руд гидрометаллургического завода [9]. Более 60–98 % цезия и стронция подвергались обмену между почвой и магнитным сорбентом и эффективно отделялись при соотношении масс сорбента и почвы 1:5. Установлено, что

поглощенный стронций эффективно отделялся от сорбента, в то время как цезий и европий были сильнее связаны с оксидным компонентом выщелоченных никелевых руд.

Новый простой метод магнитной сепарации для селективной экстракции и концентрирования бора из водных растворов был разработан [10] для применения в аналитических целях. Магнитные наночастицы, синтезированные “золь-гель”-методом, модифицировали *N*-метил-*D*-глюкамином (NMDG). Этот метод позволяет сочетать простоту и селективность экстракции растворителя с легкостью сепарации магнитных наночастиц из раствора при помощи магнита без предварительной фильтрации. Структуру приготовленных частиц магнитного сорбента Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/NMDG изучали методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием. Исследовано влияние различных параметров на адсорбционную емкость, таких как адсорбция/десорбция бора, концентрация магнитного сорбента, pH, время достижения равновесия, тип и количество жидкой фазы. Адсорбционному равновесию соответствовало значение pH = 6. Десорбцию проводили с применением 1,0 М HCl. Эффективность адсорбции и десорбции Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/NMDG составляет около 92,5 и 99,8 % соответственно [10].

Адсорбция арсенатов (As(V)) и арсенидов (As(III)) на магнетите – важный технологический процесс удаления мышьяка из подземных вод. Образцы магнетита взаимодействовали с As(V) или As(III) в 0,01 М NaCl при 23°C и отсутствии света, равновесие достигается при pH 2,5–11,5 в течение 24 ч. Адсорбция As(V) непрерывно снижается при возрастании pH от 2,5 до 11,5, в то время как адсорбция As(III) достигает максимума при pH от 7 до 9. Равные количества As(V) и As(III) адсорбируются при pH 5,6–6,8. Образцы магнетита адсорбируют большие количества As(III), чем As(V) при pH выше 6,8 [11].

Авторами [12] с использованием метода твердофазного синтеза наноразмерного магнетита в порах активированного угля различных марок (СКН, СКС, БАУ) разработан способ получения магнитоуправляемых сорбентов. Установлено, что формирование наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сохраняло высокую удельную поверхность исходных углей и оптимальные размеры пор. Исследованиями адсорбции катионов меди и свинца из растворов показана их перспективность для практического использования.

#### **Адсорбенты для извлечения органических веществ (красителей, нуклеотидов, белков и др.)**

Способность магнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> к удалению кислотного красителя – понсо 4R (пищевая добавка E124, запрещенная для использования в США и некоторых других странах, которая может не только вызывать аллергию, но и спровоцировать развитие онкологических заболеваний) из водных растворов изучена в [13]. Оценивали влияние различных параметров, включая ионную силу, pH и температуру. Магнитные наночастицы, приготовленные методом преципитации, имеют средний размер 12,5 нм, удельную поверхность 85,5 м<sup>2</sup>/г, изоэлектрическая точка соответствует pH 5,9. Результаты экспериментов по кинетике адсорбции показали, что, согласно уравнению псевдовторого порядка, величина адсорбции возрастает с увеличением исходной концентрации понсо 4R. Также установлено, что параметры адсорбции в состоянии равновесия соответствуют изотерме адсорбции Ленгмюра. Адсорбции способствовали низкие значения pH, повышение температуры и низкая ионная сила раствора. Максимальная емкость адсорбции для понсо 4R составляет 1,11 · 10<sup>-4</sup> моль/г. После пяти циклов регенерации емкость адсорбции понсо 4R уменьшается до 35 % от ее исходного значения.

Предложена новая методика обработки воды для удаления 1,1-бис(4-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтана (ДДТ) [14]. С этой целью синтезировали гексагональный

мезопористый кремнезем (HMS) с магнитной функционализацией. Нанокристаллы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  получали в ходе низкотемпературного сольвотермального процесса, затем их инкапсулировали в мезопористый кремнезем, что приводило к получению микросфер типа сердцевина–оболочка  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HMS}$ . Полученные материалы изучали методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, адсорбции-десорбции азота. Результаты показали, что оболочка кремнезема сохраняет мезопористую структуру после удаления сурфактанта. Толщина кремнеземной оболочки, объем пор и удельная поверхность варьировались изменением условий реакции тетраэтилортосиликата с предварительно обработанными додециламином частицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , диспергированными в растворе  $\text{HCl}$ . Полученные материалы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HMS}$  имеют высокую адсорбционную способность по отношению к ДДТ. Благодаря магнитным свойствам и уникальной мезопористой структуре синтезированные адсорбенты характеризуются как быстрое, удобное и высокоэффективное средство для удаления ДДТ из природной и сточной воды.

Наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , покрытые хлоридом полидиаллилдиметиламмония (PDDA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), были синтезированы методом соосаждения [15]. Эти композитные материалы изучали методами порошковой рентгеновской дифракции и сверхпроводящей квантовой интерференции (высокочувствительное устройство преобразует магнитный поток в электрический сигнал постоянного или переменного тока). Кристаллическая структура и суперпарамагнитные свойства нанокompозитов PDDA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  практически совпадают со свойствами наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что свидетельствует о том, что присутствие PDDA существенно не влияет на формирование наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Более того, фермент глюкозооксидаза и наночастицы золота, покрытые цитратом, имеющие отрицательные заряды, могут легко осуществлять самосборку на поверхности катионных наночастиц PDDA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Композитные наночастицы PDDA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и глюкозооксидаза эффективно катализируют без применения фермента пероксидазы  $\text{H}_2\text{O}_2$  – окисление 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфонатной кислоты) в присутствии глюкозы. Количество глюкозы контролировали методом колориметрии, минимальная определяемая концентрация соответствует 30 мкМ. Возможность практического применения этого метода проверяли в процессе определения концентрации глюкозы в образцах сыворотки крови. Другое применение связано с тем, что композиты PDDA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и наночастицы золота обладают способностью к селективному обогащению содержащих цистеин пептидов через формирование связей Au–S. Определение экстрагированных пептидов может быть легко осуществлено методом ступенчатой масс-спектрометрии по времени матрикс-стимулированной лазерной десорбции-ионизации. Оба применения способствуют внедрению нового способа синтеза бифункциональных наночастиц в производство.

Наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , приготовленные соосаждением  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$ , модифицировали карбоксильными группами 3-тиофенуксусной кислоты (3ТА) и мезо-2,3-димеркаптосукциновой кислоты (DMSA) [16]. Такие функционализированные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , покрытые 3ТА и DMSA, обладают повышенными гидрофильными свойствами, что способствует их хорошей диспергируемости в водных растворах. Затем на модифицированных карбоксильными группами наночастицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  иммобилизовали олигонуклеотиды (5'-AGCT-амин-3'). Наночастицы исследовали методами инфракрасной фурье-спектроскопии, рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Концентрацию наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , модифицированных олигонуклеотидом, определяли методом ультрафиолетовой и видимой спектрофотометрии и сравнивали с концентрацией наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  без предварительного поверхностного модифицирования. Наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеют сферическую форму и размер около 10 нм. Эффективность



иммобилизации олигонуклеотидов композитными наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , модифицированными ЗТА и DMSA, была выше, чем нефункционализированными наночастицами.

Известно, что растительные материалы способны адсорбировать органические соединения. Однако в литературе нет сообщений об использовании зерен пыльцы в качестве сорбентов для поглощения гидрофобных органических соединений, таких как пестициды, полициклические ароматические углеводороды и полихлорированные бифенилы из загрязненных вод. Авторы [17] сообщают о достаточно простом и эффективном методе удаления гидрофобных органических соединений из воды при использовании магнетизированных зерен пыльцы (МЗП) амброзии (*Ambrosia artemisiifolia*). Для получения МЗП зерна пыльцы диспергировали в растворе хлоридов железа (II) и (III) в смеси HCl, воды и спирта. После комплексования пыльцы с солями железа их избыток отфильтровывали, после чего добавляли раствор аммония. МЗП диспергировали в двух различных образцах воды – деионизированной и природной – для устранения влияния реальных условий окружающей среды. После адсорбции гидрофобных органических соединений МЗП отделяли от водной среды с помощью магнитного поля. Измеряли адсорбцию пяти различных гидрофобных органических соединений (аценафтена, фенантрена, атрацина, диурона и линдана) на МЗП в различных водных средах. Поглощающая способность магнетизированной пыльцы в значительной степени восстанавливается, что допускает повторное использование такого адсорбента. МЗП были столь же эффективны для удаления гидрофобных органических соединений из обоих типов загрязненной воды, как и активированный уголь.

Исследовали связывание органического арсената (монометиларсената) магнитным сорбентом, покрытым альгинатом кальция: изотерму адсорбции, кинетику и влияние pH [18]. Равновесие адсорбции достигается в течение 25 ч. В процессах поглощения монометиларсената из раствора основное значение имеет величина pH. Наиболее интенсивное связывание наблюдается при pH 4 и ниже. Максимальная емкость адсорбции монометиларсената составляет 8,57 мг/г, что несколько выше, чем при использовании других исследованных адсорбентов. Параметры взаимодействия между органическим арсенатом и магнитным сорбентом изучались методами инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Показано, что активными центрами адсорбции являются группы  $-\text{COOH}$  и  $\text{Fe}-\text{O}$ . Появление групп  $\text{As}-\text{CH}_3$  и алкановых  $\text{C}-\text{H}$  групп в спектрах FTIR свидетельствует о связывании органического арсената с сорбентом. Методом XPS показано восстановление монометиларсената в монометиларсенит на поверхности сорбента в ходе твердофазной реакции окисления-восстановления при переходе зарядов от  $\text{Fe(II)}$  и групп  $\text{C}-\text{O}$  сорбента. Результаты XPS также свидетельствуют об исчезновении групп  $\text{C}-\text{OH}$  и формировании связей  $\text{As}-\text{O}$ . Из данных спектрального анализа следует, что в процесс адсорбции органического арсената вовлечены группы  $\text{C}-\text{OH}$ ,  $\text{As}-\text{O}$  и  $\text{Fe}-\text{O}$ , а реакция протекает по механизму твердофазного окисления-восстановления.

Взаимодействие между покрытыми дендримером магнитными наночастицами и белком сывороточным альбумином изучалось в [19]. Исследования базировались на тушении флуоресценции остатков триптофана сывороточного альбумина после связывания с покрытыми дендримером наночастицами магнетита. Интенсивность взаимодействий между сывороточным альбумином и покрытыми дендримером магнитными наночастицами сильно зависит от состава поверхностных групп и pH среды.

Модифицирование поверхности нанокомпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  гибкими цепями полиакриловой кислоты (ПАА) увеличивает связывающую способность микросфер

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PAA}$  для лизоцима в 22 раза по сравнению с микросферами  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  при тех же значениях pH [20].

Наноконпозиты цинк/тетрааминофталоцианин/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ZnTAPc) синтезированы и изучены в [21]. Показано, что комплексы ZnTAPc случайным образом высаживались на поверхности наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , формируя молекулярный слой. При этом возникает сравнительно сильное связывание между центральным катионом цинка и кислородом. Композитные наночастицы принимают форму, близкую к сферической со средним диаметром около 15 нм. Активные аминокруппы магнитных носителей использовались для присоединения лакказы через глутаральдегид. Находящиеся на поверхности композита аминокруппы способны ковалентно связываться с глутаральдегидом, образуя основание Шиффа, и концевая альдегидная группа глутаральдегида может ковалентно связывать лакказу. Оптимальное значение pH для сохранения активности иммобилизованной лакказы такое же, как и для свободной лакказы – 3,0, а оптимальная температура для иммобилизации на композитные наночастицы ZnTAPc/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 45 °C. Степень иммобилизации и значение константы Михаэлиса лакказы, иммобилизованной на композитных наночастицах ZnTAPc/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , составляет 25 % и 20,1 мкМ соответственно. Иммобилизованная лакказа имеет высокую стабильность и может использоваться в качестве чувствительного биоконпонента для построения волоконистого оптического биосенсора на основе ферментного катализа.

В [22] предложен новый и сравнительно простой метод приготовления магнитных наноконпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /хитозан (CS). Для синтеза наноконпозитов использовали водную фазу, содержащую хлористоводородную кислоту, хитозан,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , а также триполифосфат натрия (TPP), NaOH (осадитель) и  $\text{O}_2$  (окислитель). Синтезированный магнитный наноконпозит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /CS использовали для иммобилизации липазы. Изучали влияние на свойства наноконпозита последовательности добавления NaOH и TPP, температуры проведения реакции и соотношения CS/ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что диаметр наноконпозитов составляет около 80 нм, а магнитные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  диаметром 20 нм равномерно распределяются в хитозане. Магнитными измерениями показано, что намагниченность насыщения наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /CS достигает 35,54 Гс·см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>. Адсорбционная емкость липазы составляет 129 мг/г; максимальная активность фермента – 20,02 мкмоль мин<sup>-1</sup> мг<sup>-1</sup>.

Магнитные композитные наночастицы типа сердцевина–оболочка  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , прикрепленные к поверхности магнитного стеклянного угольного электрода, использовали для иммобилизации/адсорбции миоглобина (Mb) при получении биопленки Mb/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  [23]. Морфология, структура и электрохимические свойства наноконпозита были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, ультрафиолетовой и видимой спектроскопии, электрохимической импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Полученные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  не только обладают магнитными свойствами, что позволяет легко манипулировать ими с помощью внешнего магнитного поля, но также имеют достаточную электропроводность и высокую биосовместимость (обусловленную наличием слоя Au), что позволяет поддерживать биологическую активность и облегчает электрохимическое откладывание Mb в биопленке. Модифицированный электрод на основе биопленки Mb/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  имеет хорошую электрокаталитическую активность при восстановлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  в диапазоне концентраций от 1,28 до 283 мМ. Предложенный метод упрощает иммобилизацию белков и указывает на возможность применения для построения новых биосенсоров и биоэлектронных устройств.

На поверхности магнитных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , покрытых оболочкой гидроксида олова (IV), иммобилизовали белок А [24]. Показано, что полученный магнитный наносорбент может использоваться для селективной экстракции иммуноглобулинов из

биологических сред. Для получения наночастиц  $Fe_3O_4$ , способных к связыванию белка, к 100 мл свежеприготовленной суспензии, содержащей 2 г  $Fe_3O_4$  в воде, при pH 7 по каплям при постоянном перемешивании прибавляли 1 мл  $SnCl_4$ , после чего сразу прикапывали 3 %-ный водный раствор аммиака до pH 6. Полученную суспензию оставляли на 12 ч при комнатной температуре, затем несколько раз промывали водой методом декантации (с осаждением наночастиц с помощью магнита) до pH 7 и хранили во влажном состоянии. Состав образцов активированных наноконкомпозитов  $Fe_3O_4/SnO_2$  находится в пределах 88–92 %  $Fe_3O_4$  и 3–5 %  $SnO_2$  (содержание олова пересчитано на оксид, хотя оловосодержащая оболочка состоит из гидроксидов олова (IV) и оловянных кислот различного строения). Путем иммобилизации протеина A *Staphylococcus aureus* на приготовленные активированные магнитные наночастицы формировали покрытие, селективное к  $F_c$ -фрагменту иммуноглобулинов, что позволило получить сорбент, селективно и обратимо связывающий IgG. Показана возможность выделения иммуноглобулинов из биологических сред с использованием полученного сорбента [24]. При замене протеина A *Staphylococcus aureus* рецепторным центром другого типа предложенный метод может быть использован для адсорбции иных биологических и биохимических объектов.

С целью разработки адсорбентов для экстракции нуклеиновых кислот синтезированы и исследованы слоистые наноконкомпозиты магнетит/диоксид кремния/полиметаакрилоксипропилсилоксан/полиакриламид с развитой внешней поверхностью. Слой оксида кремния предотвращает окисление магнетита, повышает его термоустойчивость, увеличивает удельную поверхность адсорбента. Полимер внешнего слоя обеспечивает адсорбцию нуклеиновых кислот, линкерный слой предназначен для химического связывания  $SiO_2$  и полиакриламида. На примере адсорбции ДНК рыб показана перспективность разработанных адсорбентов для практического использования [25].

### **Адсорбционная иммобилизация противоопухолевых препаратов.**

Исследовали возможность флуоресцентного мечения и магнитоуправляемой доставки лекарственного препарата в опухолевые клетки в условиях *in vitro* при использовании в качестве носителя микрочастиц наноструктурного пористого кремния [26]. Многофункциональные микрочастицы, обладающие люминесцентными, магнитными и противоопухолевыми свойствами, были приготовлены электрохимическим порообразованием кремния в электролите, содержащем фтористоводородную кислоту, после чего проводили удаление остаточных реагентов и разрушение пористого слоя ультразвуком с последующим его преобразованием в способные к люминесценции частицы. К люминесцентным частицам пористого кремния присоединяли суперпарамагнитные наночастицы оксида железа и противоопухолевый препарат доксорубин. С помощью магнитного поля производили доставку частиц, содержащих лекарство, в опухолевые клетки человека (HeLa) *in vitro*. Большое количество частиц в магнитном поле приводит к высокой концентрации лекарства в соответствующей области чашки Петри. Гибель клеток подтверждали использованием теста жизнеспособности (Calcein AM).

Новую плазменную технологию (дуговой разряд в жидкой среде) использовали для синтеза угольно-железных магнитных наночастиц (CMNP) из бензола или ацетонитрила при комнатной температуре и атмосферном давлении [27]. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что наночастицы имеют сферическую форму и диаметр 40–50 нм. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и другие аналитические методики показали, что CMNP состоят из кластеров железа/оксида железа, равномерно диспергированных в углеродной структуре. После синтеза образцы CMNP активировали в три стадии: обработкой аргонной

плазмой, реакцией *in situ* с этилендиамином и активированием субстрата глутаровым диальдегидом. Свободные молекулы доксорубицина (DOX) затем иммобилизовали на активированных поверхностях CMNP для получения конъюгатов CMNP/DOX. Определяли эффективность присоединения доксорубицина. Противоопухолевая активность конъюгатов CMNP/DOX подтверждалась в исследованиях их цитотоксичности по отношению к опухолевым клеткам.

Результаты исследований адсорбции противоопухолевого препарата камптотецина (CPT) на наночастицах магнетита приведены в работе [28]. Наночастицы  $Fe_3O_4$  предварительно стабилизировали полисахаридами (хитозан, О-карбоксиметилхитозан и N-сукцинил-О-карбоксиметилхитозан). Показано, что размер наноконструктов магнетит/полисахарид/CPT, а также эффективность связывания и высвобождения противоопухолевого препарата, способность к неспецифическому связыванию с молекулами белка (бычьим сывороточным альбумином) зависят от структуры полисахарида.

С целью создания новых форм магнитоуправляемых лекарственных средств для онкологии изучены процессы синтеза наноразмерного магнетита, химического модифицирования его поверхности, функционализации наноконструктов противоопухолевыми препаратами различного механизма действия, разработаны и исследованы биосовместимые магнитные жидкости с цитотоксическими свойствами, а также проведены тестовые эксперименты *in vitro*, *in vivo* [29-32]. В качестве исходного для химического конструирования наноконструктов выбран однодоменный магнетит размером 7 – 60 нм. В данных исследованиях он служит магниточувствительным носителем лекарственных препаратов; преобразователем энергии высокочастотного магнитного поля внешнего источника в тепловую при создании гипертермического эффекта; обладает реакционноспособной поверхностью, что позволяет реализовать химический дизайн и сконструировать необходимую архитектуру наноконструктов с функциями медико-биологических нанороботов.

Поверхность магнетита модифицировали биосовместимым слоем полимера (полиакриламид, оксид кремния) или гидроксипатита. Наличие слоя модификатора увеличивает удельную поверхность и позволяет осуществить ее химическую функционализацию с целью иммобилизации химио-, иммунотерапевтических и диагностических препаратов, а также сенсоров, обеспечивающих распознавание микробиологических объектов. Для капсулирования наноконструктов использовали декстран, желатин, поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП). Биофункционализацию наноконструктов осуществляли адсорбционной иммобилизацией на их поверхности цитостатиков широкого спектра действия – цисплатина и доксорубицина, которые обладают различными механизмами цитотоксичности и применяются практически во всех схемах современной онкотерапии, а также иммуноглобулинов и антител CD-95.

Исследованы изотермы и кинетика процессов адсорбции цисплатина и доксорубицина на поверхности наноконструктов, десорбции иммобилизованного препарата в модельную среду, условия синтеза магнитных жидкостей, их цитостатическая активность *in vitro*, *in vivo* [29-32].

### **SiO<sub>2</sub>-содержащие магнитные адсорбенты.**

Новые магнитные наночастицы ( $Fe_3O_4/SiO_2$ ) со структурой типа сердцевина/оболочка и суперпарамагнитными свойствами, модифицированные сурфактантами, были синтезированы [33] и применены в качестве эффективного адсорбента для концентрирования некоторых типичных соединений фенола (бисфенол А, 4-октилфенол и 4-п-нонилфенол) из образцов воды окружающей среды. По сравнению с чистыми магнитными частицами, тонкий и плотный слой кремнезема должен защищать сердцевину оксида железа от воздействия кислотных сред. Для

усиления адсорбционных свойств по отношению к органическим соединениям, добавляли хлорид цетилпиридиния или бромид цетилтриметиламмония, которые адсорбировались на поверхности наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  и образовывали смешанные гемимицеллы.

Разработана методика синтеза нанокompозита типа магнетит/кремнезем, модифицированного хлордиметил-*n*-октадецилсиланом, который использовали в качестве сорбента для определения метилпреднизолона в плазме крови крыс методом высокочувствительной жидкостной хроматографии [34]. Полученные частицы имеют диаметр 320 нм, обладают высокой удельной поверхностью и сильными магнитными свойствами. Гидрофобное взаимодействие октадецильных групп  $[\text{Si}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3]$  способствует эффективной экстракции и концентрированию магнитных наночастиц в образцах.

Магнетит-кремнеземные нанокompозиты типа сердцевина ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) / оболочка ( $\text{SiO}_2$ ), которые потенциально могут применяться в биомедицине, обычно синтезируются на основе известного процесса Штебера (Stöber), который заключается в гидролизе и поликонденсации тетраэтоксисилана в щелочных условиях в этаноле [35]. Однако в ходе нанесения оболочки кремнезема происходит флокуляция наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что ограничивает количество магнито-кремнеземных частиц, получаемых в реакции Штебера. Поэтому вместо наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в процессе Штебера использовали наночастицы полиметилметакрилат (PMMA)/  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Предварительное покрытие частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  полимером PMMA предотвращает агрегацию магнитных наночастиц, обычно происходящую при повышении ионной силы в процессе гидролиза тетраэтоксисилана. Результаты показывают, что критическая концентрация магнитных наночастиц может повышаться от 12 мг/л для наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до 3 г/л для наночастиц PMMA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в ходе реакции Штебера. Перед нанесением оболочки кремнезема поверхность наночастиц PMMA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  должна быть модифицирована карбоксильными группами в процессе гидролиза групп  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$  в растворе  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ . Карбоксильные группы, образовавшиеся на поверхности наночастиц PMMA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , далее вступают в реакцию с силанольными группами кремневой кислоты [36].

Композитные частицы типа кремнезем/полиметилметакрилат/магнетит  $[\text{SiO}_2/(\text{PMMA}/\text{Fe}_3\text{O}_4)]$  были приготовлены с использованием линоленовой кислоты (взамен олеиновой кислоты) для модифицирования наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в процессе полимеризации микроэмульсии [37]. Линоленовая кислота имеет три ненасыщенные двойные связи, вследствие чего она может полимеризоваться более легко, чем олеиновая кислота. Размеры наночастиц со структурой сердцевина/оболочка находятся в диапазоне от 300 до 600 нм. Наночастицы имеют сферическую форму, магнитные измерения свидетельствуют об их суперпарамагнитных свойствах.

### **Магниточувствительные нанокompозиты на основе нанотрубок**

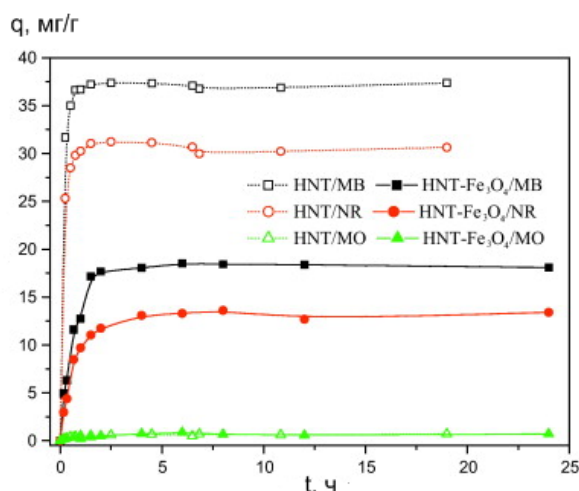
С целью создания магнитных сорбентов для удаления неорганических и органических загрязнителей из водных растворов покрытые  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -CD) композиты типа многостенные углеродные нанотрубки/оксид железа (MWCNT/оксид железа/CD) были синтезированы методом плазменной прививки [38]. Методами инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской порошковой дифракции и термогравиметрического анализа показано, что  $\beta$ -CD находится на композите MWCNT/оксид железа. Такое модифицирование способствует увеличению адсорбционной емкости композитов MWCNT/оксид железа благодаря высокой способности многочисленных гидроксильных групп и внутренних гидрофобных полостей  $\beta$ -CD к формированию комплексов с ионами металлов и органическими загрязнителями. Нанокompозиты MWCNT/оксид железа/CD можно отделить от раствора

путем магнитной сепарации. Адсорбция Pb(II) на MWCNT/оксид железа/CD зависела от pH, в то время как на связывание 1-нафтола значение pH не влияло. Полученные результаты показывают, что магнитный композит MWCNT/оксид железа/CD – эффективный адсорбент для концентрирования и сепарации неорганических и органических загрязнителей из водных растворов при очистке окружающей среды.

Наночастицы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вводили в многостенные углеродные нанотрубки химическим жидкофазным методом [39]. Исследовали возможность применения полученных магнитных нанокompозитов в качестве адсорбента для выделения из воды органических красителей. При адсорбции метиленового голубого и нейтрального красного равновесие достигалось в течение 60 мин и адсорбционная емкость составляла 42,3 и 77,5 мг/г соответственно. При манипуляции нанотрубками с помощью магнитного поля красители извлекались из водной среды.

Магнитные наночастицы получали на многостенных углеродных нанотрубках *in situ* в среде этиленгликоля при высокотемпературном разложении магнитного предшественника железа (III) [40]. Изучали адсорбцию линейных алкилбензолсульфонатов синтезированными нанокompозитами. Сепарацию и концентрирование гомологов линейных алкилбензолсульфонатов на магнитных многостенных углеродных нанотрубках проводили при pH 7,0. Извлечение адсорбата из адсорбента достигалось в процессе обработки ультразвуком. Магнитные многостенные углеродные нанотрубки выделяли из водной фазы при наложении внешнего магнитного поля и промывали ультрачистой водой для повторного использования.

С целью получения магнитного сорбента синтезированы композиты нанотрубки галлуазита (HNT)/магнетит (HNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [41]. Нанокompозиты HNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием, рентгеновской дифракции и термогравиметрического анализа. Установлено, что количество компонента HNT составляет около 50,5 % (вес.) от HNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Изучение магнитных свойств показало, что композиты HNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> являются суперпарамагнитными, намагниченность насыщения составляет 27,91 Гс см<sup>3</sup>/г. Исследовали адсорбцию нанокompозитами HNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> трех красителей: метиленового голубого, нейтрального красного и метилоранжа. Адсорбционная емкость метиленового голубого составляет 17,5 мг/г, а нейтрального красного – 12,5 мг/г. Адсорбция метилоранжа была очень слабой (рис. 9). Адсорбент HNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> легко отделяется от водного раствора в магнитном поле.



**Рис. 9.** Зависимость адсорбции метиленового голубого (MB), нейтрального красного (NR) и метилоранжа (MO) на HNT–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и HNT от времени. Исходная концентрация красителей 0,1 ммоль/л (MB 37,4; NR 28,9; MO 32,7 мг/л), HNT 1 г/л и HNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2 г/л.

## Биосорбенты

Клетки микроорганизмов, в свободном виде или иммобилизованные, могут использоваться для концентрирования или удаления ионов металлов, органических и неорганических ксенобиотиков или биологически активных соединений. Модифицирование этих клеток магнитными наночастицами позволяет получать магнитные адсорбенты для очистки жидких сред, например суспензий, при наложении внешнего магнитного поля.

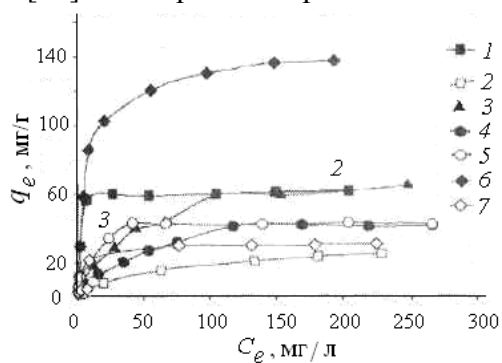
Магнитное модифицирование клеток микроорганизмов производили с использованием соответствующей магнитной жидкости [42]. В простейшем случае стабилизированную хлорной кислотой магнитную жидкость смешивали с суспензией клеток пекарских или пивных дрожжей в ацетатном буфере (pH 4,6). Через короткий промежуток времени магнитные наночастицы осаждались на клеточной поверхности. После промывки магнитно-модифицированные клетки нагревали на кипящей водяной бане, что приводило к гибели клеток и образованию стабильного адсорбента.

Биоадсорбенты изготавливали также на основе высушенных клеток кормовых дрожжей *Kluyveromyces fragilis* и *Chlorella vulgaris* [42]. Клеточную суспензию тщательно обрабатывали несколько раз раствором 0,1 М уксусной кислоты для удаления основной части растворимых макромолекул. После промывания и суспендирования клеток в растворе уксусной кислоты добавляли стабилизированную хлорной кислотой магнитную жидкость, в результате получали магнитно-модифицированные клетки микроорганизмов.

В [43] для приготовления магнитно-модифицированных дрожжевых клеток высушенные клетки *Kluyveromyces fragilis* промывали 6–8 раз избытком 0,1 М уксусной кислоты. Затем 1 мл феррожидкости добавляли к 3 мл суспензии промытых клеток в уксусной кислоте (1+3, по объему) и перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа. Оставшуюся феррожидкость удаляли промывкой 0,1 М раствором уксусной кислоты, затем водой до получения прозрачной надосадочной жидкости; производили магнитную сепарацию модифицированных клеток. Полученный магнитный адсорбент хранили в водной суспензии при 4 °С. Сухой вес 1 мл осажденных магнитно-модифицированных дрожжевых клеток составляет 155,4 мг.

Магнитно-модифицированные клетки исследовали магнитными и микроскопическими методами. На клеточной поверхности присутствовали изолированные магнитные наночастицы и агрегаты частиц. Полученный материал обладает суперпарамагнитными свойствами при комнатной температуре с переходом в блокированное состояние при  $T_B \sim 180$  К и напряженности магнитного поля  $H = 50$  Э.

Адсорбцию красителей (кристаллический фиолетовый, амидный черный 10В, конго красный, сатурн голубой LBRR, бисмарк коричневый, акридиноранж и сафранин О) магнитно-модифицированными дрожжевыми клетками *Kluyveromyces fragilis* изучали в [43]. Изотермы адсорбции соответствуют модели Ленгмюра (рис. 10).



**Рис. 10.** Изотермы адсорбции красителей при использовании в качестве адсорбента магнитно-модифицированных клеток кормовых дрожжей:  $C_e$ ,  $q_e$  – равновесная концентрация неадсорбированного (свободного) красителя в жидкой фазе и адсорбированного красителя в твердой фазе, соответственно; 1 – акридиновый оранжевый; 2 – амидный черный 10В; 3 – бисмарк коричневый; 4 – конго красный; 5 – кристаллический фиолетовый; 6 – сафранин О; 7 – сатурн голубой LBRR.

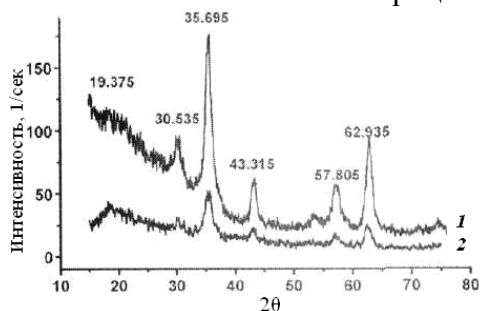
Выделение клеток микроорганизмов из суспензии проводили авторы [44]. Прикрепление субмикронных частиц магемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) на дрожжевых клетках происходило независимо от pH раствора и поверхностного заряда и было в значительной степени обратимым. Также для захвата бактериальных клеток использовали микрочастицы магнетита; максимальная адсорбция клеток наблюдается в диапазоне pH 3–6 в отсутствие кальция и магния, этот диапазон увеличивается до pH 10 в присутствии катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Ковалентное присоединение клеток микроорганизмов к магнитному носителю осуществляют либо через реакционноспособные группы на матриксе, либо при использовании различных соединений (аминосилан, карбодиимид, глутаральдегид), с помощью которых вводится специфическая химическая группа на поверхность носителя, обеспечивающая взаимодействие с активными группами на клеточной поверхности. Таким образом осуществляется иммобилизация целых клеток или клеточных стенок.

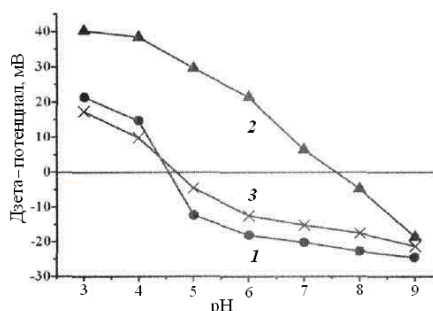
Клеточные стенки микроорганизмов содержат свободные amino- и/или карбоксильные группы, которые сравнительно легко соединяются поперечными связями посредством би- или мультифункциональных реагентов, таких как глутаральдегид или диизоцианат толуола. Процесс поперечного связывания клеток обычно происходит в присутствии инертных белков, таких как желатин, альбумин, сырой яичный куриный белок и коллаген. Клетки микроорганизмов также могут быть иммобилизованы ионным поперечным связыванием через механизм флокуляции при добавлении полиэлектролитов. Если в процессе поперечного связывания при этом используются магнитные частицы, то могут быть приготовлены магнитные производные клеток или клеточных стенок [42].

Магнетизированную биомассу пекарских дрожжей (МВ) получали связыванием дрожжевых клеток с наночастицами магнетита при использовании реагента поперечного связывания – глутаральдегида [45]. МВ использовали для биосорбции метилового фиолетового (MV) и легко восстанавливали при наложении магнитного поля. Механизм биосорбции магнетизированной биомассой изучали методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции (рис. 11), инфракрасной Фурье-спектроскопии, измерения дзета-потенциала (рис. 12) и потенциометрического титрования.

Результаты исследования [45] показали, что наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеют сферическую и гранулярную форму и распределяются на поверхности дрожжевой биомассы. Карбоксильные, гидроксильные и аминогруппы на поверхности МВ могут быть ответственны за биосорбцию MV.



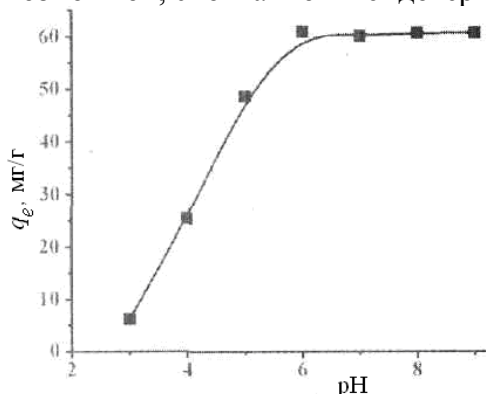
**Рис. 11.** Спектры рентгеновской дифракции: 1 – наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 2 – магнетизированной биомассы пекарских дрожжей.



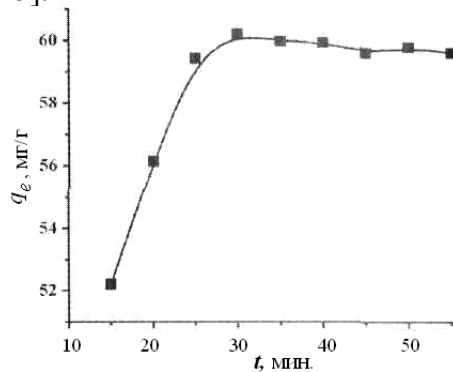
**Рис. 12.** Дзета-потенциалы: 1 – биомассы пекарских дрожжей (2,15 г/л), 2 – наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1,35 г/л), 3 – магнетизированной биомассы дрожжей (3,5 г/л); время контакта 30 мин; pH 3–9.



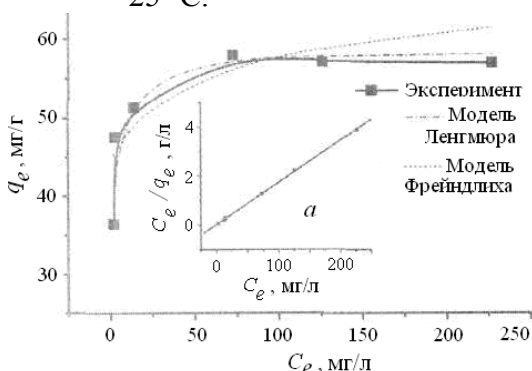
Определены оптимальные условия биосорбции: pH 6,0 (рис. 13), концентрация MV 300 мг/л и время контакта 30 мин (рис. 14). Емкость биосорбции при оптимальных условиях составляет 60,84 мг/г. Процесс биосорбции соответствует кинетической модели псевдоторгового порядка и уравнению изотермы Ленгмюра (рис. 15). Расчеты термодинамических параметров  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  показывают, что адсорбция была возможной, спонтанной и эндотермической [45].



**Рис. 13.** Влияние pH на биосорбцию метилового фиолетового: pH 3–9; начальная концентрация красителя 300 мг/л; время контакта 30 мин; концентрация биосорбента 3,5 г/л; температура 25 °С.



**Рис. 14.** Влияние времени контакта на биосорбцию метилового фиолетового: pH 6; начальная концентрация красителя 300 мг/л; концентрация биосорбента 3,5 г/л; температура 25 °С.

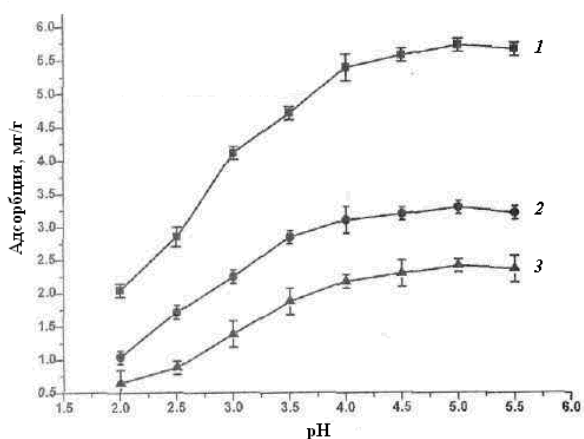
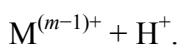


**Рис. 15.** Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха: начальная концентрация метилового фиолетового 150–500 мг/л; pH 6; время контакта 30 мин; концентрация биосорбента 3,5 г/л; температура 25 °С.

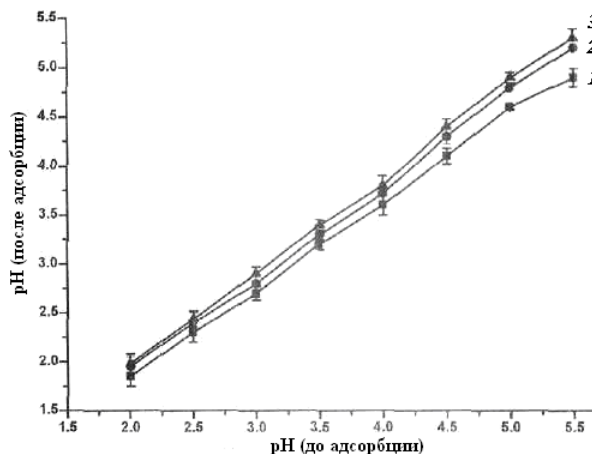
На рис. 16 представлена зависимость эффективности биосорбции  $\text{Cu}^{2+}$  дрожжевой биомассой от pH [46]. Уменьшение адсорбции ионов меди происходит при понижении pH, что объясняется протонированием функциональных групп, которые могут координироваться с ионами тяжелых металлов. Кроме того, ионы  $\text{H}^+$  конкурируют с ионами меди за связывание с функциональными группами поверхности при низких значениях pH. Однако емкость биосорбции должна уменьшаться при pH выше 5, что объясняется образованием растворимых гидроксокомплексов ионов меди ( $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ) и их конкуренцией за связывание с активными участками поверхности. Таким образом, значение pH влияет не только на распределение ионов в растворе, но и на свойства поверхности биомассы.

На рис. 17 показано изменение pH до и после биосорбции ионов меди. Уменьшение pH после адсорбции объясняется координацией между  $\text{Cu}^{2+}$  и органическими функциональными группами на поверхности биомассы, такими как amino-, гидроксильные, карбоксильные, фосфорильные и др., содержащими атомы

водорода и вступающими в реакцию обмена с раствором:  $R-A_iH + M^{m+} \Leftrightarrow R-A_i-$



**Рис. 16.** Влияние pH на биосорбцию  $Cu^{2+}$  биомассой: 1 – пекарских дрожжей, обработанных NaOH, 2 – обработанных этанолом, 3 – необработанных клеток; концентрация  $Cu^{2+}$  25 мг/л; концентрация биомассы 1 г/л; время контакта 20 мин; температура реакции  $25 \pm 1$  °C.

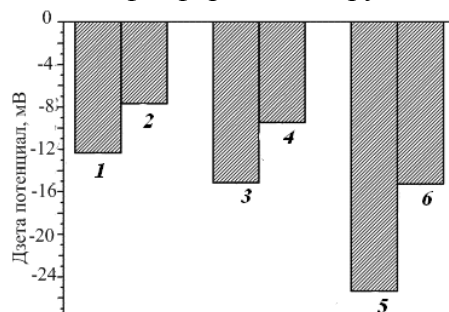


**Рис. 17.** Значения pH суспензии до и после биосорбции  $Cu^{2+}$  биомассой: 1 – пекарских дрожжей, обработанных NaOH, 2 – обработанных этанолом, 3 – необработанных клеток; концентрация  $Cu^{2+}$  25 мг/л; концентрация биомассы 1 г/л; время контакта 20 мин; температура реакции  $25 \pm 1$  °C.

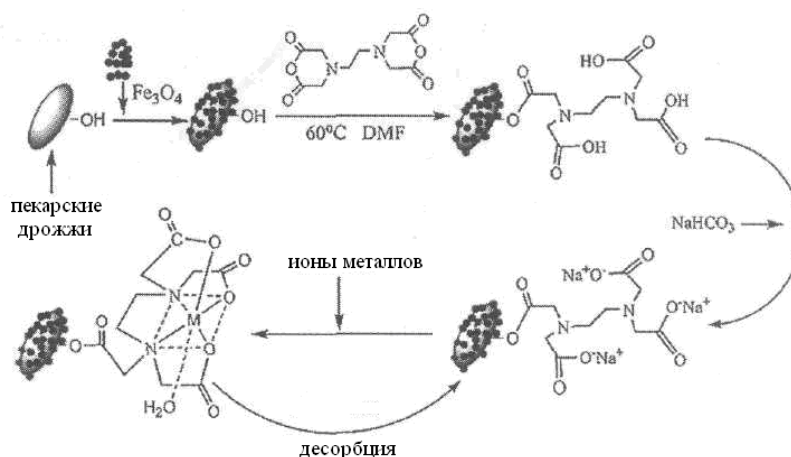
Изменение pH в процессе биосорбции дрожжевой биомассой происходит в направлении: чистые дрожжи < обработанные этанолом < обработанные NaOH. Показано, что обработка дрожжей этанолом и NaOH приводит к повышению емкости биосорбции ионов меди, кадмия и свинца по сравнению с необработанной дрожжевой биомассой. Обработка этанолом производит денатурацию белков биомассы и разрушение клеточных стенок. В результате происходит повышение проницаемости и доступа к внутренней структуре клеток, большее количество органических функциональных групп становятся открытыми для адсорбции. NaOH разрушает внешний структурный слой клеточной стенки (полисахариды), повышая количество доступных для адсорбции аминокислотных остатков полипептидной цепи клеточной стенки. Амино-, карбоксильные группы, азот и кислород пептидной связи в структуре белков микроорганизмов становятся доступными для образования координационной связи с ионами металлов. Поскольку общая концентрация карбоксильных и аминогрупп выше для дрожжей, обработанных NaOH, по сравнению с обработанными этанолом, для первых наблюдаются более высокие значения свободной энергии (G), удельной поверхности и емкости адсорбции ионов меди при одинаковых условиях.  $\zeta$ -Потенциал для 3 дрожжевых биомасс соответствует отрицательному заряду, который изменяется в процессе адсорбции согласно рис. 18 [46].

Иной способ повышения количества доступных для адсорбции функциональных групп, таких как карбоксильные и аминогруппы, состоит в химической обработке дрожжевой биомассы, связанной через глутаральдегид с магнетитом, диангидридом

этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTAD) [47]. Установлено, что повторные процедуры замораживания-высушивания в вакууме и растворение полисахаридного слоя дрожжевой клеточной стенки (маннан) при обработке диметилформамидом (DMF, рис. 19) приводит к разрушению внешнего структурного слоя и раскрытию большого количества фосфорильных групп клеточной стенки.



**Рис. 18.** Сравнение дзета-потенциалов биомассы необработанных пекарских дрожжей (1) в отсутствие  $\text{Cu}^{2+}$ , (2) после адсорбции  $\text{Cu}^{2+}$ , обработанных этанолом (3) в отсутствие  $\text{Cu}^{2+}$ , (4) после адсорбции  $\text{Cu}^{2+}$ , обработанных NaOH (5) в отсутствие  $\text{Cu}^{2+}$ , (6) после адсорбции  $\text{Cu}^{2+}$ : концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  25 мг/л; концентрация биомассы 1 г/л; время контакта 20 мин; pH 5.



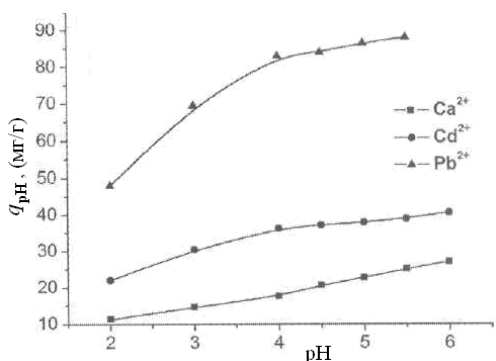
**Рис. 19.** Схема приготовления EFB и механизм адсорбции ионов тяжелых металлов.

Сравнение количества функциональных групп на поверхности дрожжевой биомассы, связанной с магнетитом (FB), и после модифицирования EDTAD (EFB), приведено в табл.

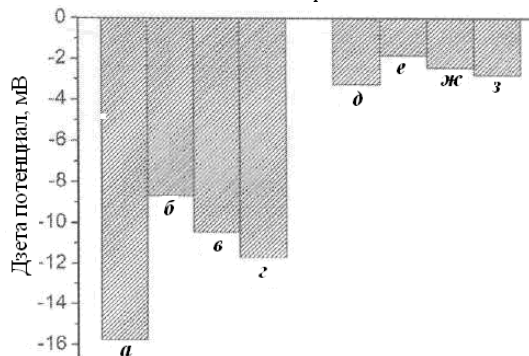
**Таблица** Концентрация и константы кислотности функциональных групп поверхности FB and EFB.

Адсорбент	Функциональная группа	Полученные значения $pK_a$	Концентрация функциональных групп (ммоль/г)
FB	карбоксильная	4.07–4.15	$0.27 \pm 0.05$
	фосфорильная	6.34–6.80	$0.21 \pm 0.04$
	аминогруппа	8.16–9.04	$0.35 \pm 0.02$
	гидроксильная	9.84–10.34	$0.79 \pm 0.03$
EFB	карбоксильная	4.51–4.83	$0.87 \pm 0.07$
	фосфорильная	6.23–6.77	$0.76 \pm 0.06$
	аминогруппа	8.28–9.12	$0.72 \pm 0.02$
	гидроксильная	9.35–10.45	$0.79 \pm 0.04$

Влияние pH на адсорбционную способность EFB для  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в диапазоне pH от 2 до 6 показано на рис. 20. При низких значениях pH эффективность адсорбции EFB для трех ионов металлов уменьшается, что обусловлено протонированием функциональных групп, вступающих в реакцию координации с ионами металлов. Кроме того, при низких pH ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  конкурируют с ионами металлов за связывание с функциональными группами поверхности EFB. Процесс адсорбции исследованных ионов металлов на EFB соответствовал модели Ленгмюра.  $\zeta$ -Потенциал дрожжевых биомасс соответствует отрицательному заряду, который изменяется в процессе адсорбции согласно рис. 21 [47].



**Рис. 20.** Влияние pH на адсорбцию ионов металлов биомассой EFB: концентрация  $\text{Pb}^{2+}$  200 мг/л; концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  300 мг/л; концентрация биомассы 1 г/л; время контакта 30 мин; температура реакции  $10 \pm 1$  °С.



**Рис. 21.** Сравнение дзета-потенциалов FB/EFB при наличии и в отсутствие ионов металлов: (а) EFB; (б) EFB после адсорбции  $\text{Pb}^{2+}$ ; (в) EFB после адсорбции  $\text{Cd}^{2+}$ ; (г) EFB после адсорбции  $\text{Ca}^{2+}$ ; (д) FB; (е) FB после адсорбции  $\text{Pb}^{2+}$ ; (ж) FB после адсорбции  $\text{Cd}^{2+}$ ; (з) FB после адсорбции  $\text{Ca}^{2+}$ ; концентрация  $\text{Pb}^{2+}$  200 мг/л; концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  300 мг/л; концентрация биомассы FB/EFB 1 г/л; время контакта 30 мин; pH 5.

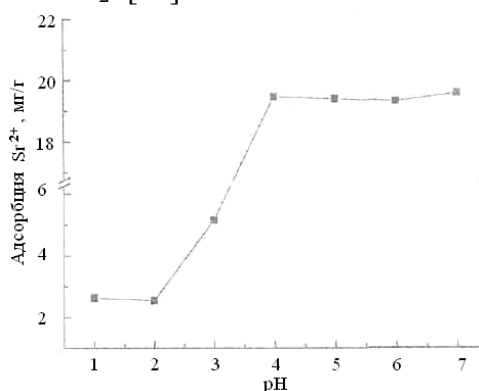
Клетки пекарских дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* подвергали магнитному модифицированию с использованием водной магнитной жидкости, стабилизированной хлорной кислотой [48]. Магнитно-модифицированные дрожжевые клетки исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Изучалась биосорбция ионов тяжелых металлов из синтетических растворов и сточных вод. Способность связывания  $\text{Cu}^{2+}$  значительно уменьшается при увеличении скорости потока жидкости. Максимальная емкость биосорбции  $\text{Cu}^{2+}$  составляет 1,2 ммоль/г при 25 °С. Биосорбция  $\text{Cu}^{2+}$  возрастает с увеличением pH и достигает насыщения вблизи pH 4,0. Дрожжевая биомасса эффективно восстанавливается при использовании 0,1 М  $\text{HNO}_3$ . Емкость биосорбции составляет 0,92 ммоль/г для  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,52 ммоль/г для  $\text{Hg}^{2+}$ , 0,28 ммоль/г для  $\text{Ni}^{2+}$ . Для магнитно-модифицированных дрожжевых клеток наблюдается последовательность уменьшения сродства к ионам металлов:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ .

Изучена адсорбция  $\text{Sr}^{2+}$  на магнитно-модифицированных клетках кормовых дрожжей *Kluyveromyces fragilis* [43]. Адсорбционная способность магнетизированных дрожжей по отношению к  $\text{Sr}^{2+}$  возрастает с увеличением pH и достигает плато при pH между 4 и 7 (рис. 22). Повышение температуры в диапазоне 4–30 °С приводит к слабому

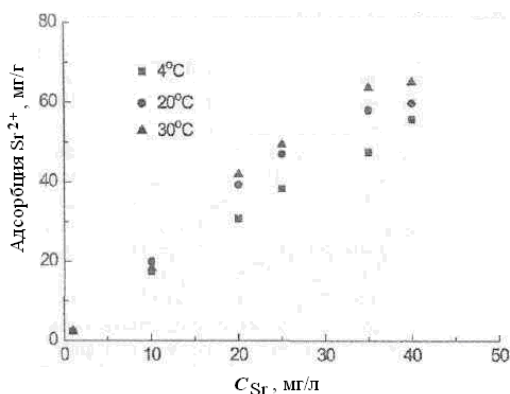
повышению биосорбции (рис. 23). Экспериментальные данные по адсорбции в большей мере соответствовали модели Ленгмюра, чем модели Фрейндлиха (рис. 24).

Десорбцию  $Sr^{2+}$ , связанного магнетизированными клетками *Kluyveromyces fragilis*, проводили обработкой раствором 0,1 М  $HNO_3$  при комнатной температуре и перемешивании в течение 1 ч. Кинетика адсорбции и десорбции приведена на рис. 25, а зависимость адсорбции от начальной концентрации  $Sr^{2+}$  – на рис. 26 [49].

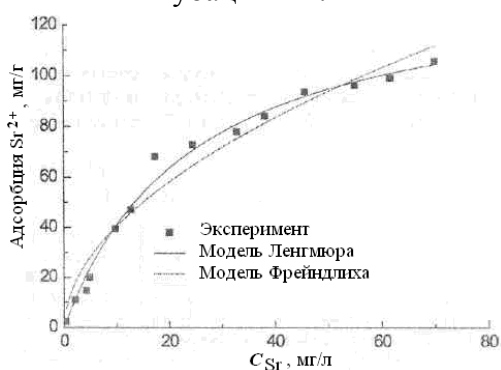
Изучали биосорбцию As(III) и As(V) биомассой *Staphylococcus xylosus*, обработанной растворами Fe(III). Потенциометрическое титрование биомассы и инфракрасная фурье-спектроскопия показывают, что карбоксильные группы ответственны главным образом за связывание Fe(III), в то время как As(III) и As(V) адсорбируются на поверхности биомассы при взаимодействии с группами  $>FeOH$  и  $>FeOH_2^+$  [50].



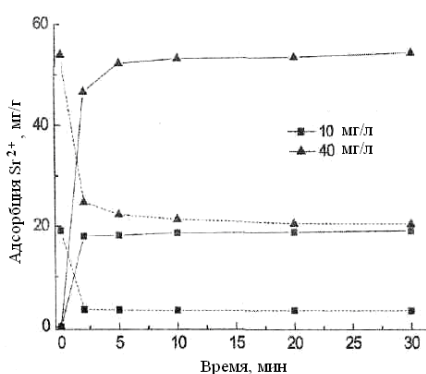
**Рис. 22.** Влияние рН на биосорбцию  $Sr^{2+}$  магнитно-модифицированными дрожжевыми клетками: концентрация  $Sr^{2+}$  10 мг/л; температура 20 °С; время инкубации 1 ч.



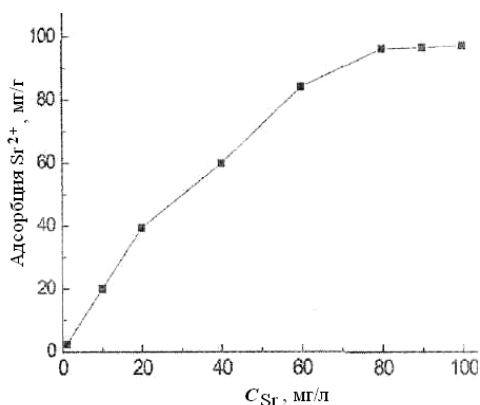
**Рис. 23.** Влияние температуры на биосорбцию  $Sr^{2+}$  магнитно-модифицированными дрожжевыми клетками: рН 7,0; время инкубации 1 ч.



**Рис. 24.** Изотермы адсорбции  $Sr^{2+}$  при использовании в качестве адсорбента магнетизированных дрожжевых клеток: рН 7,0; температура 20 °С; время инкубации 1 ч.



**Рис. 25.** Зависимость адсорбции и десорбции  $Sr^{2+}$  от времени при использовании в качестве адсорбента магнетизированных дрожжевых клеток.



**Рис. 26.** Зависимость адсорбции  $Sr^{2+}$  магнитно-модифицированными дрожжевыми клетками от начальной концентрации  $Sr^{2+}$ : pH 7,0; температура 20 °С; время инкубации 1 ч.

С целью биодесульфуризации дибензотиофена применяли бактерии *Rhodococcus erythropolis*, функционализированные магнитными наночастицами  $Fe_3O_4$  (средний размер 45-50 нм) [51]. Магнитная функционализация облегчает отделение бактерий от реакционной смеси после проведения реакции. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что магнитные наночастицы в значительной мере покрывают поверхности бактерий. Модифицированные клетки обладали большей (на 56 %) активностью (в солевой среде) по сравнению с немодифицированными. Предполагается, что это происходит благодаря повышению проницаемости бактериальной мембраны, обусловленному воздействием наночастиц, и, следовательно, облегчением прохождения через нее реагентов и продуктов реакции.

В [52] разработан способ эмульсионной полимеризации, в соответствии с которым в реагирующую смесь сомономеров – полиакриламида и катализатора – вносят магнитный порошок и лиганд (иммуноглобулин). При этом происходит механическое включение частиц магнитного порошка и биологически активного вещества (иммуноглобулинов) в ячеистую структуру полиакриламидного геля. Полученные сорбенты с магнитными свойствами и иммобилизованными антителами использовали для специфичной адсорбции живых и мертвых клеток и микробных токсинов [53].

С целью детоксикации организма от эндо- и экзотоксинов наибольшее распространение в клинической практике получили методы гемодиализа, ультрафильтрации и гемосорбции [54]. Гемодиализ и ультрафильтрацию чаще всего используют для удаления низкомолекулярных соединений. Соединения со средним молекулярным весом, и тем более с высоким, мембрана диализатора не пропускает. Указанные методы характеризуются большим объемом выводимой из организма крови, вызывают повреждение форменных элементов крови и являются весьма дорогостоящими. Преимущество метода гемосорбции – использование стандартных колонок, заполненных гемосорбентами, что позволяет расширить диапазон выводимых из крови токсинов. Однако он также обладает рядом недостатков: большим объемом выводимой из организма крови, низкой эффективностью сорбции токсинов, повреждением клеток крови и изменением биохимических показателей. Негативное воздействие на кровь обусловлено длительным контактом с активированным углем, который наиболее широко используется в качестве гемосорбента, высокого гидравлического сопротивления колонки и необходимости применения определенных насосов для прокачки больших объемов крови. Уменьшение размеров частиц гемосорбента для повышения эффективности адсорбции приводит к еще большему увеличению гидравлического сопротивления и возрастанию повреждения клеток крови.

С целью преодоления указанных недостатков в [54] предложен, разработан и испытан новый метод и устройство для экстракорпоральной детоксикации организма с использованием магнитоуправляемых сорбентов (МУСов). В качестве адсорбентов использовали магнитные частицы микронного и субмикронного размеров различного состава. Использовали также композитные частицы, магнитной фазой которых является

железо или его оксиды, а сорбирующей фазой – углерод, оксиды кремния или алюминия. Указанные частицы обладают малыми размерами, высокими сорбционной емкостью и скоростью удаления целевых компонентов из биологических жидкостей.

Изучена сорбционная эффективность МУСов (около 100 образцов) к низко-, средне- и высокомолекулярным соединениям. В качестве низкомолекулярных соединений использовали барбитураты (тиопентал, гексенал и фенобарбитал натрия), средних молекул – цианкобаламин (витамин В<sub>12</sub>) и билирубин, макромолекул – гемоглобин человека.

Как известно, частицы углерода, железа и оксидов железа при контакте с кровью вызывают повреждение эритроцитов и тромбоцитов, нарушают баланс компонентов плазмы, в том числе альбумина и глобулинов, что обусловлено их адсорбционными взаимодействиями. Поэтому применяли химическое модифицирование поверхности МУСов белками или полисахаридами. В экспериментах *in vivo* (на собаках) модифицирование осуществляли *ex temporary* смешиванием порошка феррочастиц в растворе желатиноля, применяя ультразвук для диспергирования конгломератов. В серии экспериментов в стационарных условиях поверхность МУСов покрывали альбумином, желатином или декстраном методом Wieder [1979] по методике [54]. Белки или полисахариды, сорбированные на магнитных частицах, фиксировались в их структуре реакцией с глутаровым альдегидом. МУСы с модифицированной поверхностью сохраняют сорбционную активность при хранении их водных растворов при температуре 4–6 °С. МУСы на основе оксидов кремния не оказывают повреждающее воздействие на кровь.

Сорбционную эффективность МУСов определяли как отношение адсорбированного вещества к первоначальному его количеству (по весу) и выражали в процентах. Показано, что сорбционная эффективность железа и железо-углеродных МУСов с модифицированной и немодифицированной поверхностью к барбитуратам (на примере фенобарбитала натрия) и цианкобаламину в физиологическом растворе и донорской плазме была практически одинаковой. Это может свидетельствовать, что преимущественная часть пор, характерных для данного типа адсорбента, является доступной для молекул указанных веществ. Установлено также, что сорбционная эффективность модифицированных МУСов по отношению к гемоглобину и билирубину возрастает. Механизм сорбции гемоглобина и билирубина на модифицированных белками МУСах объясняется электростатическим взаимодействием карбоксильных групп желатина и альбумина с аминогруппами гемоглобина или метильными группами билирубина.

Исследования показали, что эффективность удаления барбитуратов из крови животных (собаки) методом магнитной гемосорбции значительно превосходит традиционную с использованием стандартной сорбционной колонки с активированным углем. Малые габариты сорбционного устройства, сравнительно небольшой объем одновременно выводимой из организма крови позволяют применять метод магнитной гемосорбции как в стационарных условиях, так и догоспитальных этапах при эндо- и экзотоксикозах различной этиологии, в частности при химиотерапии для понижения токсико-аллергических эффектов противоопухолевых препаратов. Возможность химического модифицирования поверхности МУСов позволяет также создавать на их основе магнитные иммуносорбенты для удаления из биологических сред патогенной микрофлоры и вирусов [54].

## **Выводы**

Развитие актуальных отраслей техники, медицины, биологии, экологии, нано- и биотехнологии стимулирует в последние годы поиск и внедрение в практику новых сорбентов и сорбционных технологий. Широкое распространение получают исследования, направленные на создание сорбентов с магнитными свойствами, что значительно упрощает процессы разделения и извлечения веществ и

микробиологических объектов. Применение нанотехнологий, модифицирования и функционализации поверхности сорбентов позволяет создавать образцы материалов с уникальными свойствами, адаптировать их к эксплуатации в различных физических, химических и биологических условиях, управлять эксплуатационными параметрами, избирательностью.

В заключение авторы выражают благодарность профессору Ю.А. Тарасенко за высказанные замечания и полезные советы.

## Литература

1. Controlled Fabrication of Polyethylenimine-Functionalized Magnetic Nanoparticles for the Sequestration and Quantification of Free  $\text{Cu}^{2+}$  / I.Y. Goon, C. Zhang, M. Lim, J.J. Gooding, R. Amal // *Langmuir*. – 2010. – V. 26, № 14. – P. 12247 – 12252.
2. Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems with Thiol Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles / W. Yantasee, C.L. Warner, T. Sangvanich, R.S. Addleman, T.G. Carter, R.J. Wiacek, G.E. Fryxell, C. Timchalk, M.G. Warner // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – V. 41, № 14. – P. 5114 – 5119.
3. Luminescent and magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Py}/\text{PAM}$  nanocomposites for the chromium(VI) determination / S. Hong, H. Chen, L. Wang, L. Wang // *Spectrochim. acta. P. A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2008. – V. 70, I. 2. – P. 449 – 453.
4. Chang Y.C., Chen D.H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles for removal of  $\text{Cu}(\text{II})$  ions // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 283, № 2. – P. 446 – 451.
5. Liang B. Adsorption characteristics of  $\text{Hg}^{2+}$  ions using  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{chitosan}$  magnetic nanoparticles // *Adv. materials research*. – 2011. – V. 291 – 294. – P. 72 – 75.
6. Nanosized Cation-Deficient Fe–Ti Spinel: A Novel Magnetic Sorbent for Elemental Mercury Capture from Flue Gas / S. Yang, Y. Guo, N. Yan, D. Wu, H. He, Z. Qu, C. Yang, Q. Zhou, J. Jia // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2011. – V. 3, № 2. – P. 209 – 217.
7. Amino-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal / J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, D. Zhu // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V. 349, № 1. – P. 293 – 299.
8. Ultraefficient separation and sensing of mercury and methylmercury ions in drinking water by using aminonaphthalimide-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  core/shell magnetic nanoparticles / M. Park, S. Seo, I.S. Lee, J.H. Jung // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46, I. 25. – P. 4478 – 4480.
9. Macášek F., Navrátil J.D., Dulanská S. Magnetic sorbent for soil remediation – a waste for waste treatment // *Separation Sci. and Technology*. – 2002. – V. 37, I. 16. – P. 3673 – 3691.
10. Tural B. Separation and Preconcentration of Boron with a Glucamine Modified Novel Magnetic Sorbent // *CLEAN – Soil, Air, Water*. – 2010. – V. 38, I. 4. – P. 321 – 327.
11. Su C., Puls R.W. Arsenate and Arsenite Sorption on Magnetite: Relations to Groundwater Arsenic Treatment Using Zerovalent Iron and Natural Attenuation // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2008. – V. 193, № 1 – 4. – P. 65 – 78.
12. Магніточутливі адсорбенти на основі активованого вугілля: синтез та властивості / В.М. Міщенко, М.Т. Картель, В.А. Луценко, А.Д. Ніколайчук, Н.В. Кусяк, О.М. Кордубан, П.П. Горбик // *Поверхність*. – Вып. 2 (17). – С. 276 – 285.
13. Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for adsorptive removal of acid dye (new coccine) from aqueous solutions / C.-H. Weng, Y.-T. Lin, C.-L. Yeh, Y.C. Sharma // *Water Sci. and Technology*. – 2010. – V. 62, I. 4. – P. 844 – 851.
14. Using shell-tunable mesoporous  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{HMS}$  and magnetic separation to remove DDT from aqueous media / H. Tian, J. Li, Q. Shen, H. Wang, Z. Hao, L. Zou, Q. Hu // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 171, I. 1 – 3. – P. 459 – 464.



15. Synthesis of poly(diallyldimethylammonium chloride)-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for colorimetric sensing of glucose and selective extraction of thiol / C.-J. Yu, C.-Y. Lin, C.-H. Liu, T.-L. Cheng, W.-L. Tseng // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2010. – V. 26, I. 2. – P. 913 – 917.
16. Kim M.-J., Jang D.-H., Choa Y.-H. Preparation and characterization of carboxyl functionalization of magnetite nanoparticles for oligonucleotide immobilization // *Phys. Scripta*. – 2010. – V. 2010. – T139.
17. Thio B.J., Clark K.K., Keller A.A. Magnetic pollen grains as sorbents for facile removal of organic pollutants in aqueous media // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – V. 194. – P. 53 – 61.
18. Lim S.-F., Zheng Y.-M., Chen J.P. Organic Arsenic Adsorption onto a Magnetic Sorbent // *Langmuir*. – 2009. – V. 25, № 9. – P. 4973 – 4978.
19. Pan B.-F., Gao F., Ao L.-M. Investigation of interactions between dendrimer-coated magnetite nanoparticles and bovine serum albumin // *J. Magnetism and Magnetic Mater.* – 2005. – V. 293, I. 1. – P. 252 – 258.
20. Effective adsorption and separation of lysozyme with PAA-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@silica core/shell microspheres / D. Shao, K. Xu, X. Song, J. Hu, W. Yang, C. Wang // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2009. – V. 336, I. 2. – P. 526 – 532.
21. Zinc tetraaminophthalocyanine-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle composite for laccase immobilization / J. Huang, C. Liu, H. Xiao, J. Wang, D. Jiang, E. Gu // *Int. J. Nanomedicine*. – 2007. – V. 2, № 4. – P. 775 – 784.
22. In situ preparation of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan nanoparticles for lipase immobilization by cross-linking and oxidation in aqueous solution / Y. Wu, Y. Wang, G. Luo, Y. Dai // *Bioresource Technology*. – 2009. – V. 100, I. 14. – P. 3459 – 3464.
23. Facile preparation of magnetic core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticle/myoglobin biofilm for direct electrochemistry // J.D. Qiu, H.P. Peng, R.P. Liang, X.H. Xia // *Biosens. Bioelectron.* – 2010. – V. 25, № 6. – P. 1447 – 1453.
24. Наноразмерный магнитный композит для извлечения  $\gamma$ -иммуноглобулинов из биологических сред / С.В. Колотилов, П.Н. Болтовец, Б.А. Снопок, В.В. Павлищук // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 204 – 209.
25. Хімічне конструювання та дослідження властивостей магнітокерованих адсорбентів для екстракції нуклеїнових кислот / Л.С. Семко, С.В. Хуторний, Л.П. Сторожук, Л.С. Дзюбенко, Н.В. Абрамов, П.П. Горбик // *Поверхность*. – Вып. 2 (17). – С. 330 – 339.
26. Magnetic luminescent porous silicon microparticles for localized delivery of molecular drug payloads // L. Gu, J.H. Park, K.H. Duong, E. Ruoslahti, M.J. Sailor // *Small*. – 2010. – V. 6, № 22. – P. 2546 – 2552.
27. Plasma synthesis of carbon-iron magnetic nanoparticles and immobilization of doxorubicin for targeted drug delivery / Y. Ma, S. Manolache, F. Denes, D. Vail, D. Thamm and I. Kurzman // *J. Mater. Engineering and Performance*. – 2006. – V. 15, № 3. – P. 376 – 382.
28. Polysaccharide surface modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for camptothecin loading and release / Zhu A., Yuan L., Jin W., Dai S., Wang Q., Xue Z., Qin A. // *Acta Biomater.* – 2009. – V. 5, № 5. – P. 1489 – 1498.
29. A.P. Shpak, P.P. Gorbyk (eds.). *Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics Chemistry, and Applications*. Springer, 2009, 420 p.
30. Наноматериалы и нанокompозиты в медицине, биологии, экологии / Под. ред. А.П. Шпака, В.Ф. Чехуна // *Составители П.П. Горбик, В.В. Туров.* – Киев: Наук. думка, 2011. – 444 с.
31. Биофункционализация наноматериалов и нанокompозитов / П.П. Горбик, С.В.Горобец, М.П. Турелик, В.Ф.Чехун, А.П. Шпак. – К.: Наукова думка, 2011. – 283 с.
32. Gorbyk P.P., Chekhun V.F. Nanocomposites of medicobiologic destination: reality and perspectives for oncology // *Functional materials*. – 2012. – V. 19, № 2. – P. 145–156.

33. Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples / X. Zhao , Y. Shi , T. Wang, Y. Cai, G. Jiang // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1188, № 2. – P. 140 – 147.
34. Development of superparamagnetic high-magnetization C18-functionalized magnetic silica nanoparticles as sorbents for enrichment and determination of methylprednisolone in rat plasma by high performance liquid chromatography / P. Yu, Q. Wang, X. Zhang, X. Zhang, S. Shen, Y. Wang // *Anal. chim. acta.* – 2010. – V. 678, № 1. – P. 50 – 55.
35. An improved way to prepare superparamagnetic magnetite-silica core-shell nanoparticles for possible biological application / Y. Sun, L. Duan, Z. Guo, Y. Duan Mu, M. Ma, L. Xu, Y. Zhang, N. Gu // *J. Magnetism and Magnetic Mater.* – 2005. – V. 285, I. 1–2. – P. 65–70.
36. Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>/(PMMA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) magnetic nanocomposites / Z. Wang, Y. Guo , S. Li , Y. Sun , N. He // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2008. – V. 8, № 4. – P. 1797–1802.
37. Preparation of SiO<sub>2</sub>/(PMMA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) from monolayer linolenic acid modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles via miniemulsion polymerization / L. He , Z. Li , J. Fu , Y. Deng , N. He , Z. Wang , H. Wang , Z. Shi , Z. Wang // *J. Biomed. Nanotechnol.* – 2009. – V. 5, № 5. – P. 596–601.
38. Plasma-induced grafting of cyclodextrin onto multiwall carbon nanotube/iron oxides for adsorbent application / J. Hu, D. Shao, C. Chen, G. Sheng, J. Li, X. Wang, M. Nagatsu // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 114, № 20. – P. 6779–6785.
39. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles / S. Qu, F. Huang, S. Yu, G. Chen, J. Kong // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 160, I. 2–3. – P. 643–647.
40. Highly stable magnetic multiwalled carbon nanotube composites for solid-phase extraction of linear alkylbenzene sulfonates in environmental water samples prior to high-performance liquid chromatography analysis / B. Chen, S. Wang, Q. Zhang, Y. Huang // *Analyst.* – 2012 (in press).
41. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes / Y. Xie, D. Qian, D. Wu, X. Ma // *Chem. Engineer. J.* – 2011. – V. 168, I. 2. – P. 959–963.
42. Safarik I., Safarikova M. Magnetically modified microbial cells: A new type of magnetic adsorbents // *China Particuology.* – 2007. – V. 5, I. 1–2. – P. 19–25.
43. New magnetically responsive yeast-based biosorbent for the efficient removal of water-soluble dyes / I. Safarik, L.F. Teixeira Rego, M. Borovska, E. Mosiniewicz-Szablewska, F. Weyda, M. Safarikova // *Enzyme and Microbial Technol.* – 2007. – V. 40, I. 6. – P. 1551–1556.
44. Dauer R.R., Dunlop E.H. High-gradient magnetic separation of yeast // *Biotechnol. and Bioengineer.* – 1991. – V. 37, I. 11. – P. 1021–1028.
45. Preparation and characterization of baker's yeast modified by nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Application of biosorption of methyl violet in aqueous solution / Y. Tian, C. Ji, M. Zhao, M. Xu, Y. Zhang, R. Wang // *Chem. Engineer. J.* – 2010. – V. 165, I. 2. – P. 474–481.
46. Study of the mechanisms of Cu<sup>2+</sup> biosorption by ethanol/caustic-pretreated baker's yeast biomass / Y. Zhang, W. Liu, M. Xu, F. Zheng, M. Zhao // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – V. 178, I. 1–3. – P. 1085–1093.
47. Study on the adsorption of Ca<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yeast treated with EDTA dianhydride / M. Xu, Y. Zhang, Z. Zhang, Y. Shen, M. Zhao, G. Pan // *Chem. Engineer. J.* – 2011. – V. 168, I. 2. – P. 737–745.
48. Copper Biosorption on Magnetically Modified Yeast Cells Under Magnetic Field / L. Uzun, N. Salam, M. Safarikova, I. Safarik, A. Denizli // *Separation Sci. and Technology.* – 2011. – V. 46, I. 6. – P. 1045–1051.

49. Biosorption of Strontium Ions by Magnetically Modified Yeast Cells / Y.-Q. Ji, Y.-T. Hu, Q. Tian, X.-Z. Shao, J. Li, M. Safarikova, I. Safarik // *Separation Sci. and Technology*. – 2010. – V. 45, I. 10. – P. 1499-1504.
50. Aryal M., Ziagova M., Liakopoulou-Kyriakides M. Study on arsenic biosorption using Fe(III)-treated biomass of *Staphylococcus xylosus* // *Chem. Engineer. J.* – 2010. – V. 162, I. 1. – P. 178–185.
51. DBT degradation enhancement by decorating *Rhodococcus erythropolis* IGST8 with magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles / F. Ansari, P. Grigoriev, Z. Libor, I.E. Tothill, J.J. Ramsden // *Biotechnol. Bioeng.* – 2009. – V. 102, № 5. – P. 1505–1512.
52. Пушкарь В.Г., Трофимов Е.Н. Иммуноферментный анализ антигенного материала, фиксированного на магнитных полиакриламидных сорбентах // *Актуальные вопросы иммунодиагностики особо опасных инфекций. Тез. докл. Всесоюз. науч.-практ. конф.* – Ставрополь, 1986. – Ч. 2. – С.50–53.
53. Preparation and use of magnetic sorbents for studying microorganism antigens / V.G. Pushkar', V.I. Efremenko, I.M. Klimov, S.D. Gavenskiĭ, E.N. Trofimov // [www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3911684](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3911684).
54. Детоксикация организма с использованием магнитоуправляемых сорбентов / Л.Х. Комиссарова, В.И. Филиппов, Л.А. Гончаров, Т.С. Попова, М.В. Кутушов, А.Н. Мартынов, Н.А. Брусенцов, Ф.С. Байбуртский // [magneticliquid.narod.ru/medicine/015.htm](http://magneticliquid.narod.ru/medicine/015.htm).

## **СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ МАГНІТОКЕРОВАНИХ АДСОРБЕНТІВ**

**С.П. Туранська, О.М. Камінський, Н.В. Кусяк, В.В. Туров, П.П. Горбик**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

*Узагальнено результати досліджень по синтезу, властивостях і застосуванню магніточутливих адсорбентів широкого функціонального призначення, що дають уявлення про сучасний стан, проблеми і перспективи вказаного актуального науково-технічного напрямку. Основна увага надана отриманню адсорбентів на основі наноматеріалів і нанокомпозитів, хімічному модифікуванню і функціоналізації їх поверхні, опису характеристик і умов застосування.*

## **SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION OF MAGNETODIRECTED ADSORBENTS**

**S.P. Turanska, A.N. Kaminsky, N.V. Kusjak, V.V. Turov, P.P. Gorbyk**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

*The results of investigations have been generalized on the synthesis, properties and application of magnetosensitive adsorbents for wide functional destination, giving imagination of modern state, problems and perspectives of the pointed actual scientificotechnical trend. The basic consideration has been given to obtaining adsorbents on the basis of nanomaterials and nanocomposites, chemical modification and functionalization of their surface, the description of characteristics and application conditions.*