

УДК 544.723

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ Fe_3O_4 , МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ИЗ ВОДЫ

© 2023 г. К. Э. Магомедов^{1, 2, *}, А. С. Омелянчик¹, С. А. Воронцов²,
Э. Чижмар³, В. В. Родионова¹, Е. В. Левада¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта”, Калининград, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Дагестанский государственный университет”, Махачкала, Россия

³Университет имени П.Я. Шафарика, Институт физики, Кошице, Словакия

*E-mail: m_kurban@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Обнаружено, что поверхностно-модифицированные магнитные наночастицы оксида железа со средним размером около 10 нм обладают высокой адсорбционной емкостью для сорбции загрязнителей из сточных вод. Значительным преимуществом использования магнитных материалов является возможность извлекать сорбент с помощью внешнего магнитного поля, что делает процесс очистки более эффективным. Показано, что анионное вещество додецилсульфат натрия увеличивает электростатическое притяжение к катионному соединению метиленового синего, а также препятствует агрегации наночастиц, увеличивая активную поверхность. Сорбционная емкость магнитных наночастиц после поверхностной функционализации увеличилась в 250 раз по сравнению с немодифицированными наночастицами оксида железа. Определены механизм и кинетические параметры процесса сорбции, а также оптимальные условия для увеличения эффективности процесса сорбции.

DOI: 10.31857/S0367676523701429, EDN: VLIVDS

ВВЕДЕНИЕ

Красители являются одними из наиболее легко наблюдаемых загрязнителей окружающей среды. Эти соединения используются в больших количествах во многих отраслях промышленности, включая текстильную, кожевенную, бумажную, полиграфическую, пластиковую, фармацевтическую, пищевую и т.д. [1–3]. Сброс сточных вод, содержащих красители, в естественные ручьи и реки создает серьезную проблему загрязнения, поскольку красители придают токсичность водным обитателям и наносят ущерб окружающей среде [4, 5]. Кроме того, сброс красителей в водотоки угрожает водоснабжению и качеству воды из-за их медленного разложения, токсичности, накопления и увеличения по всей пищевой цепи.

Из-за низкой биоразлагаемости красителей обычный процесс биологической очистки не очень эффективен при очистке сточных вод, содержащих красители. Широкий спектр физических и химических процессов, таких как флокуляция, электрофлотация, осаждение, электроки-

нетическая коагуляция, ионный обмен, мембранная фильтрация, окисление, облучение и озонирование, широко исследовался для удаления красителей из водных организмов [6, 7]. Однако эти процессы являются дорогостоящими и не могут быть эффективно использованы для очистки широкого круга сточных вод, содержащих красители. Двумя наиболее доступными технологиями удаления красителей являются окисление и адсорбция. Методы окисления, возможно, являются лучшими технологиями для полного удаления органического углерода, но они эффективны только для сточных вод с очень низким содержанием органических соединений [8, 9].

Было обнаружено, что адсорбция превосходит другие методы удаления красителей, запахов, масел и органических загрязнителей из производственных или сточных вод с точки зрения начальной стоимости, простоты конструкции и простоты эксплуатации [10].

Активированный уголь (гранулированный или порошкообразный) является наиболее широко

используемым адсорбентом для удаления красителей в сточных водах из-за его большой площади поверхности, микропористой структуры, высокой адсорбционной способности и т.д., но его применение ограничено высокой стоимостью [11]. В последнее время исследуются многочисленные подходы к разработке более дешевых и эффективных адсорбентов. Некоторые из известных сорбентов включают глинистые материалы, цеолиты, кремнистые материалы, сельскохозяйственные отходы, промышленные отходы и биосорбенты, такие как хитозан и торф [12].

В последнее время магнитная сепарация применяется во многих областях для удаления, выделения и/или концентрирования желаемых компонентов из раствора пробы. Наноразмерные частицы магнитного оксида железа широко изучались в качестве нового адсорбента с большой площадью поверхности и малым сопротивлением диффузии для разделения и удаления химических частиц, таких как металлы [13–16], красители [17–20], нефтяные загрязнения [21] и газы [22].

В настоящее время многие методы, такие как соосаждение, микроэмульсия, термическое разложение и гидротермальный синтез, применялись и рассматривались для производства магнитных наночастиц (МНЧ) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [23–25]. Среди этих методов соосаждение является простым и удобным методом синтеза оксидов железа из водных растворов солей $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в присутствии основания с высоким выходом и относительно узким распределением по размерам [26–28]. МНЧ, которые имеют большое отношение площади поверхности к объему, имеют тенденцию к агрегации, чтобы уменьшить их поверхностную энергию. Модификация поверхности МНЧ является решением для предотвращения этого явления [29–32]. Как правило, модификация поверхности может быть достигнута путем физической и/или химической адсорбции нужных молекул (пропиленгликоль [33], глицин [34], лимонная кислота [35, 36], цетримониум бромид [37] и другие) для покрытия поверхности, в зависимости от конкретных применений.

Цель настоящей работы – синтез магнитных наночастиц оксида железа для удаления метиленового синего как катионного красителя из водных растворов адсорбционным методом после модификации поверхности синтезированных МНЧ додецилсульфатом натрия (ДДСNa), а также детальное изучение кинетики сорбции и определение оптимальных параметров для увеличения эффективности этого процесса

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование

Все используемые реактивы были квалификации ХЧ или выше (Нева-реактив, Вектон). Для синтеза МНЧ оксидов железа были использованы хлорид железа(III) 6-водный $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Веконт, Россия), хлорид железа(II) 4-водный $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (РусХим, Россия) и гидроксид натрия NaOH (Sigma-Aldrich, Германия).

Все спектрофотометрические измерения красителя проводили при его λ_{max} (664 нм) на спектрофотометре Specord 210 Plus UV-Vis (AnalytikJena, Германия). Магнитную сепарацию осуществляли с помощью постоянного магнита с максимальной напряженностью магнитного поля на поверхности 1.4 Тл ($10 \times 5 \times 4$ см). Для перемешивания растворов красителей применяли перемешивающее устройство LS 220 (LOIP, Россия). Кислотность среды измеряли при помощи рН метра рН-150МИ (Измерительная техника, Россия).

Синтез наночастиц

Для синтеза МНЧ к 200 мл дистиллированной воды предварительно разогретой до 80°C добавляли 20 мл раствора солей железа Fe^{2+} и Fe^{3+} , взятых в мольном соотношении катионов $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ и концентрацией 5 моль/л. После чего, при интенсивном перемешивании добавляли также предварительно разогретый водный раствор NaOH (20 моль/л) до достижения щелочного уровня рН 11. После 2 ч интенсивного перемешивания при 80°C , раствор охлаждали до комнатной температуры и черный осадок отделяли с помощью постоянного магнита. Осадок промывали несколько раз с помощью воды и этилового спирта с отделением осадка с помощью магнита, затем полученные частицы высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°C .

Структурные и магнитные свойства наночастиц

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили с использованием порошкового дифрактометра AXRD Benchtop (Proto Mfg., США) с монокроматическим излучением $\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$. Микрофотографии были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения (JEOL 2100F, Япония). Магнитные свойства были измерены с помощью СКВИД-магнитометра (MPMS3, Quantum Design, США).

Изучение сорбции

К 10 мг МНЧ добавляли 10 мл ПАВ с концентрацией 100 мг/л. Перемешивали и ставили на ультразвуковую ванну на 5 мин. Затем к полученной смеси вносили 5 мл красителя — метиленового синего МС с концентрацией 100 мг/л. Доводили нужный pH при помощи соляной кислоты и гидроксида натрия. Затем доводили объем до 50 мл и снова измеряли кислотность среды. Эти растворы ставили на перемешивающее устройство и оставляли на 1 ч. После магнитной сепарации снимали оптические плотности (при длине волны 664 нм) полученных растворов и находили концентрацию МС по калибровочному графику. Статическую емкость сорбента (СЕС) находили по формуле:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 — исходная концентрация красителя, C_p — равновесная концентрация красителя, V — объем колбы, m — масса сорбента.

Влияние концентрации МНЧ на степень извлечения

Влияние массы навески изучали аналогичным способом что и при изучении pH, но уже используя оптимальные значения кислотности pH 3–4. Масса навесок варьировалась от 10 до 100 мг. Степень извлечения рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{(C_0 - C_p)}{C_p} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Время сорбции

Для изучения времени сорбции в колбу объемом 100 мл вносили по 80 мг МНЧ, 20 мл ПАВ (100 мг/л) и 10 мл МС с исходной концентрацией 100 мг/л и доводили объем до метки. Полученный раствор переносили в емкость большего объема и устанавливали на перемешивающее устройство. Оптическую плотность растворов измеряли через 5, 10, 20, 40 и 60 мин отбирая по 3.5 мл пробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация наночастиц

Рентгенограмма полученных МНЧ представлена на рис. 1а. Полученная рентгенограмма характеризуется сильным уширением рефлексов, что характерно для наночастиц. Значение размера области когерентного рассеяния рентгеновского излучения (средний размер кристаллитов) было рассчитано по формуле Шеррера для хао-

тично расположенных высокодисперсных сферических кристаллитов [38]:

$$d_{PCA} = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3)$$

где β — полная ширина на половине максимума.

Усредненное значение для рефлексов (220), (400), (511) и (440) составило $d_{PCA} = 7 \pm 1$ нм. Экспериментальная рентгенограмма была уточнена подгонкой к теоретическому профилю с помощью программного обеспечения Maud. Индексы Миллера (h , k , l) рефлексов, соответствующих фазе кубической шпинели указаны на рис. 1а. Параметр решетки кубической структуры был рассчитан по уравнению:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (4)$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние плоскости с индексами Миллера h , k и l .

Рассчитанное значение $a \approx 0.834 \pm 0.001$ нм, скорее соответствует маггемиту $a(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0.8346$ нм, чем магнетиту $a(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0.8396$ нм [39]. Электронная дифракционная картина (рис. 1б) подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа и имеет характерный для наноматериалов точечно-кольцевой вид, с положением колец, соответствующих шпинельной кристаллической фазе.

Изображение наночастиц, полученное с помощью ПЭМ, представлено на рис. 1в. Частицы характеризуются значительным разбросом по формам, но достаточно узким распределением по размерам (рис. 1г). Согласно подгонке логнормальной функцией [38] результатов подсчета 245 частиц, измеренных с помощью программного обеспечения JEOL Simple Wierver по ПЭМ изображениям, полученных на различных участках образца, средний диаметр частиц составляет $d_{ПЭМ} = 9.6 \pm 1.6$ нм. Отметим, что данный размер несколько выше, чем средний размер кристаллитов, полученный из результатов рентгеноструктурного анализа, что объясняется наличием структурно-неупорядоченной оболочки наночастиц [39, 40].

На рис. 2а показаны температурные зависимости намагниченности M – T МНЧ, полученные в поле напряженностью 2.5 мТл при нагревании для образца, предварительно охлажденного в нулевом магнитном поле (ZFC) и в магнитном поле той же величины, что и измерительное поле (FC). Поведение кривых M – T аналогично поведению систем МНЧ оксидов железа в этом размерном диапазоне [27, 28, 41]. Кривая, ZFC достигает максимума в температурах около $T_{max} \approx 300$ К, а кривая FC монотонно убывает с ростом температуры. Температура блокировки $T_B \approx 106 \pm 8$ К, определяемая, как температура, при которой по-

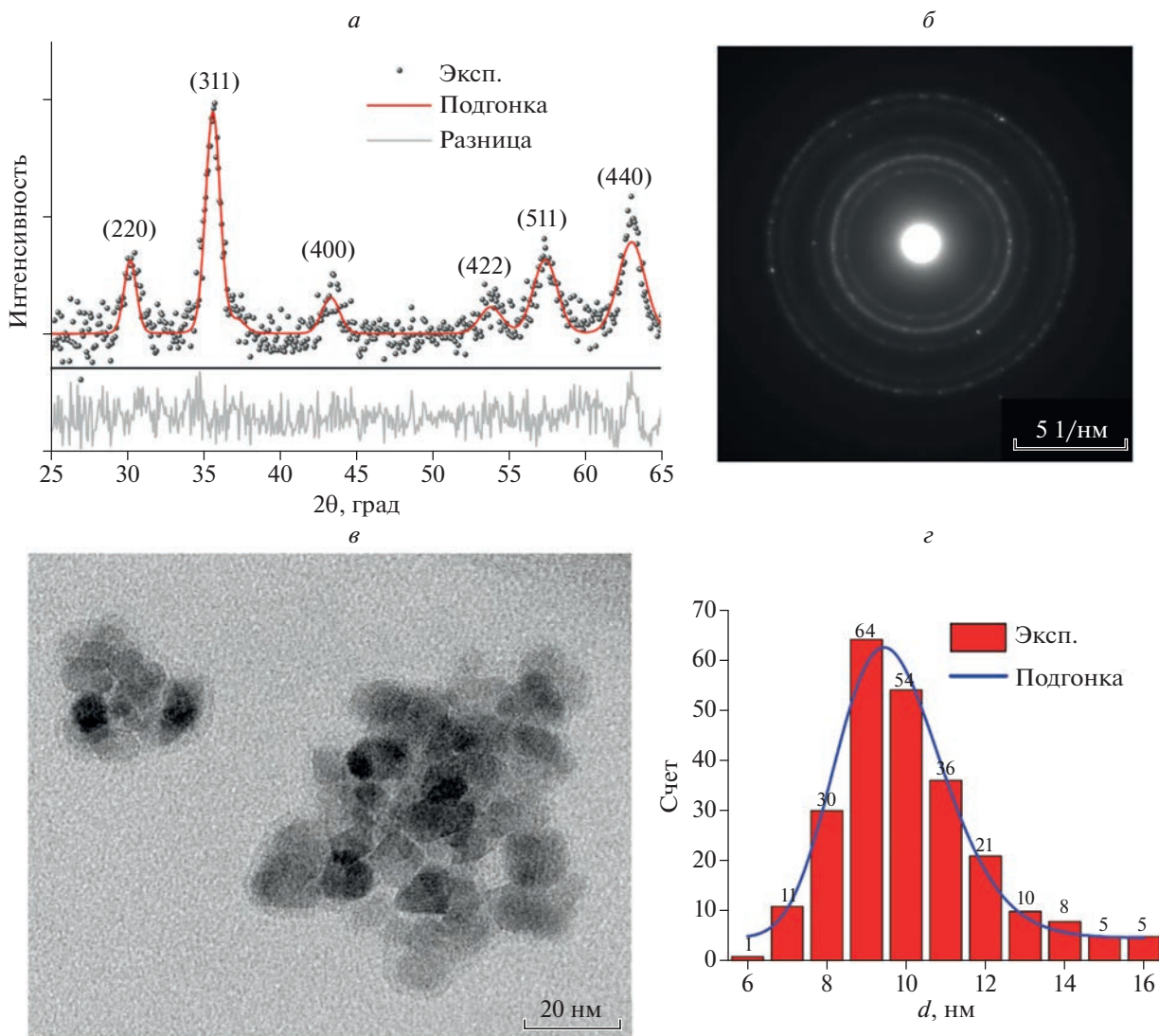


Рис. 1. Рентгенограмма полученных МНЧ оксидов железа: точками показаны экспериментальные данные, красной линией — теоретический паттерн и серой линией их различие (а); электронная дифракция (б); изображения просвечивающей электронной микроскопии (в) и гистограмма распределения частиц по размерам (г): столбиками показано количество частиц в заданном диапазоне размеров и синей линией — результат подгонки логнормальной функцией.

ловина наночастиц в системе находятся в суперпарамагнитном состоянии, а половина в заблокированном, была получена из анализа разницы кривых ZFC и FC, как это было описано в статьях [28, 42]. Таким образом, при комнатной температуре большинство частиц находится в суперпарамагнитном состоянии, что подтверждается практически нулевыми значениями остаточной намагниченности и коэрцитивности (рис. 2б). При этом в низких температурах (5 К) полевая зависимость намагниченности имеет гистерезисный характер с коэрцитивной силой 30 мТл и остаточной намагниченностью 22%. Намагниченности насыщения (M_s) были получены после экстрапо-

ляции $M-H$ кривых в высокополевого диапазоне ($>1 \text{ Тл}$) правилом достижения насыщения:

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right), \quad (5)$$

где A и B — это свободные параметры подгонки [43, 44].

Результирующие значения M_s , полученные после анализа $M-H$ кривых, измеренных при 300 и 5 К составили 64 ± 3 и $73 \pm 3 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, соответственно. Значение намагниченности насыщения ниже, чем для объемного маггемита в низких температурах ($M_s(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 83 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$), что, веро-

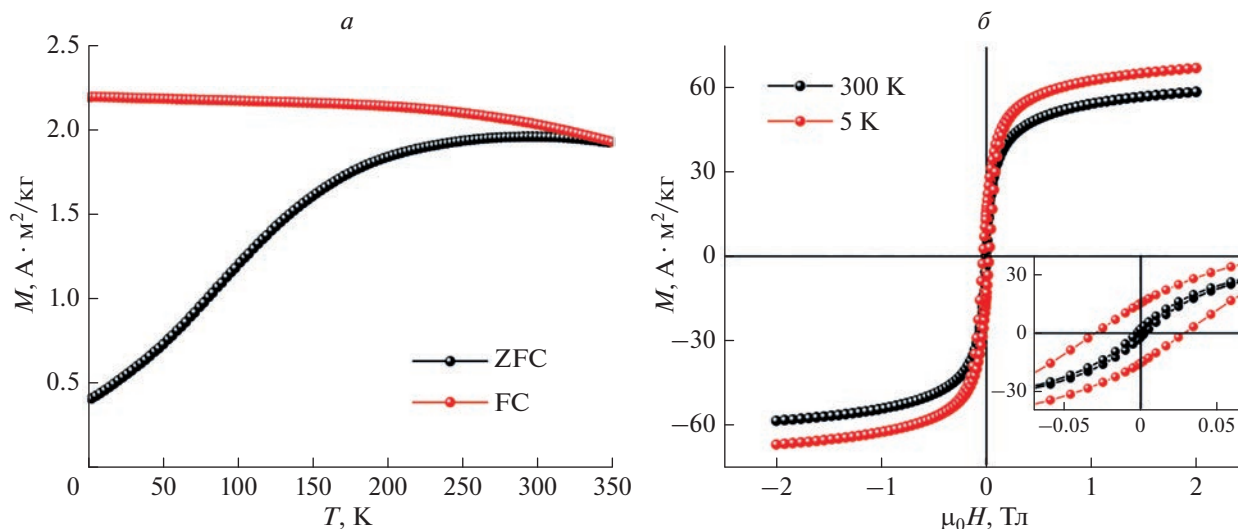


Рис. 2. Температурные зависимости гистерезиса ZFC–FC для полученных МНЧ, полученных во внешнем поле 2.5 мТл (черным — зависимость ZFC, красным — FC) (а). Полевые зависимости намагниченности, измеренные при разных температурах (черным — 300 К, красным — 5 К) (б).

ятно, связано с наличием неупорядоченных поверхностных атомов [40, 45].

Влияние кислотности среды

Кислотность среды оказывает сильное влияние на сорбцию красителя, предположительно из-за его влияния на поверхностные свойства сорбента и ионизацию/диссоциацию красителя. Влияние pH на адсорбцию МС на МНЧ оксида железа, покрытом ДДСNa, исследовали в диапазоне pH 2.0–6.0 и обнаружили, что адсорбция снижается с увеличением pH; как это видно из рис. 3. Изменение эффективности удаления МС в зависимости от pH можно объяснить, учитывая поверхностный заряд адсорбента. Согласно дзета-потенциалу МНЧ оксида железа, эти частицы имеют изоэлектрическую точку при pH 5.0–7.0 [46, 47]. Поэтому делается вывод, что поверхность этих частиц имеет положительный заряд при кислых pH [47]. Положительно заряженная поверхность МНЧ оксида железа в кислых растворах способствует адсорбции анионных ПАВ. По мере увеличения pH плотность положительного заряда уменьшается [47]. В связи с этим электростатическое притяжение между отрицательно заряженным анионом $-\text{SO}_4^-$ и положительно заряженным красителем уменьшилось. Причина падения адсорбционной способности при низком pH связана с сильным электростатическим взаимодействием между головными группами анионных ПАВ и молекулами катионных красителей, а также устойчивостью МНЧ в сильноокислых растворах. При более высоких значениях pH 3–4 умень-

шается влияние pH на химическую устойчивость МНЧ, но, плотность групп $-\text{SO}_4^-$ на внешней поверхности сорбента и, как следствие, сорбционная емкость должна снижаться, но этого не происходит в этом диапазоне pH. Максимальная адсорбционная способность по МС имеет место примерно при кислых значениях pH 3–4, поэтому для всех дальнейших экспериментов по адсорбции было выбрано значение pH 3–4. При $\text{pH} > 4$ плотность SO_4^- -групп на внешней поверхности сорбента и, как следствие, сорбционная емкость снижается.

По данным, представленным в рис. 3, максимальная емкость сорбента 35.5 мг/г достигается в диапазоне pH 3–4.

Влияние концентрации МНЧ

Влияние дозы адсорбента заметно на адсорбционную способность МНЧ. Концентрация адсорбента варьируется от 200 до 2000 мг/л (рис. 3в). Оптимальная адсорбционная способность наблюдалась при концентрации адсорбента 200–800 мг/л. Увеличение концентрации адсорбента с 200 до 800 мг/л приводит к увеличению адсорбционной емкости. Это связано с доступностью большей площади поверхности и мест адсорбции на МНЧ. При дальнейшем увеличении дозы адсорбента до величины более 800 мг/л происходит агрегация частиц, что, в свою очередь, влияет на площадь поверхности, в результате активные центры адсорбента насыщаются, что приводит к

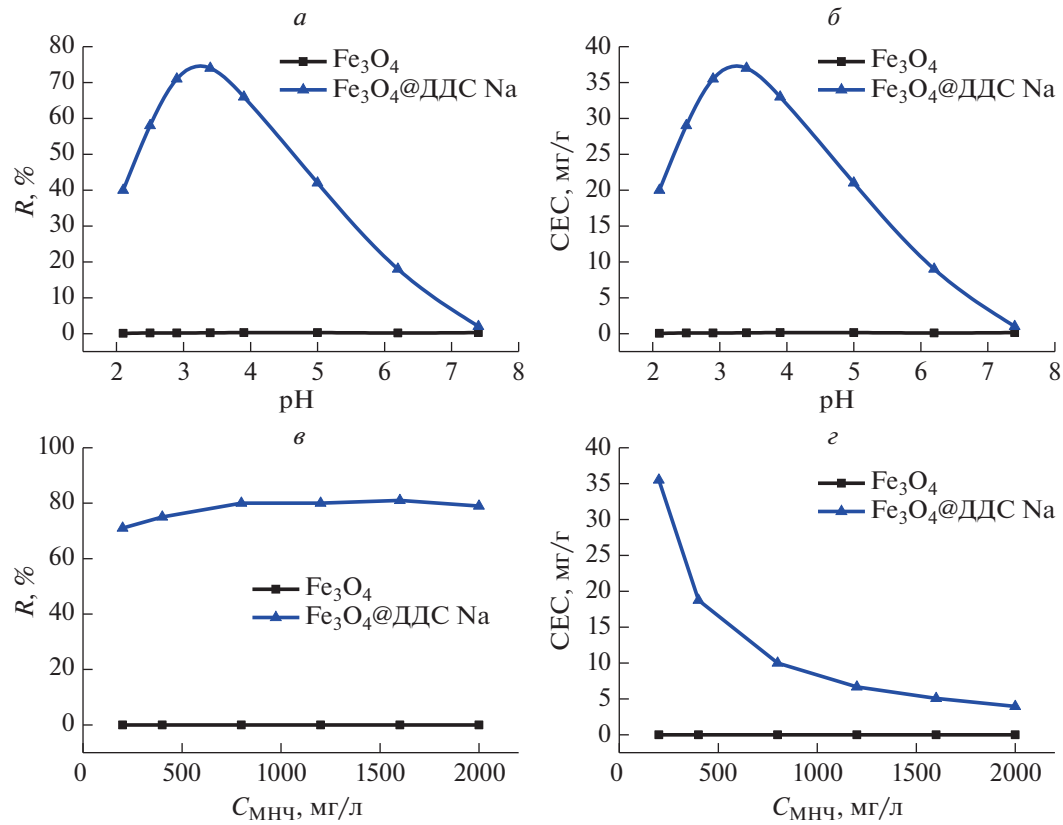


Рис. 3. Зависимость степени извлечения метиленового синего (а) и статической емкости сорбента (б) от кислотности среды; зависимость степени извлечения метиленового синего (в) и статической емкости сорбента (г) от концентрации магнитных наночастиц.

низкой степени извлечения красителя и высокому расходу МНЧ адсорбента.

С увеличением концентрации МНЧ и увеличением степени сорбции емкость сорбента в данных условиях убывает. Если сравнивать эту емкость с концентрацией и максимальной емкостью сорбента в виде теоретической емкости, то данные довольно хорошо согласуются (рис. 3г).

Исследование кинетики сорбции

Кинетику адсорбции МС (рис. 4а и 4б) на образцах МНЧ, модифицированных ДДСNa, анализировали с использованием моделей псевдопервого порядка [48] и псевдовторого порядка

[49]. Эти кинетические модели могут быть выражены в линейной форме следующим образом:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(k_1 q_e) - k_1 t, \tag{6}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t, \tag{7}$$

где q_e и q_t – емкость сорбента в момент времени и равновесная емкость, k_1 – (1/мин) константа скорости модели псевдопервого порядка, k_2 – (г/(мг · мин)) константа скорости модели псевдовторого порядка.

Линейные графики зависимости $\ln(q_e - q_t)$ от t или t/q_t от t (мин) показаны на рис. 4в и 4г, соответственно, а соответствующие кинетические параметры приведены в табл. 1. Линейная зависи-

Таблица 1. Константы псевдопервого и псевдовторого порядка и значения R^2 для МНЧ оксида железа модифицированных ДДС Na

Кинетическая модель	q (эксп.)	q (расч.)	k_n	R^2
Псевдопервого порядка	35.5	15.95	0.04744	0.67643
Псевдовторого порядка	35.5	37.3	0.0100	0.99776

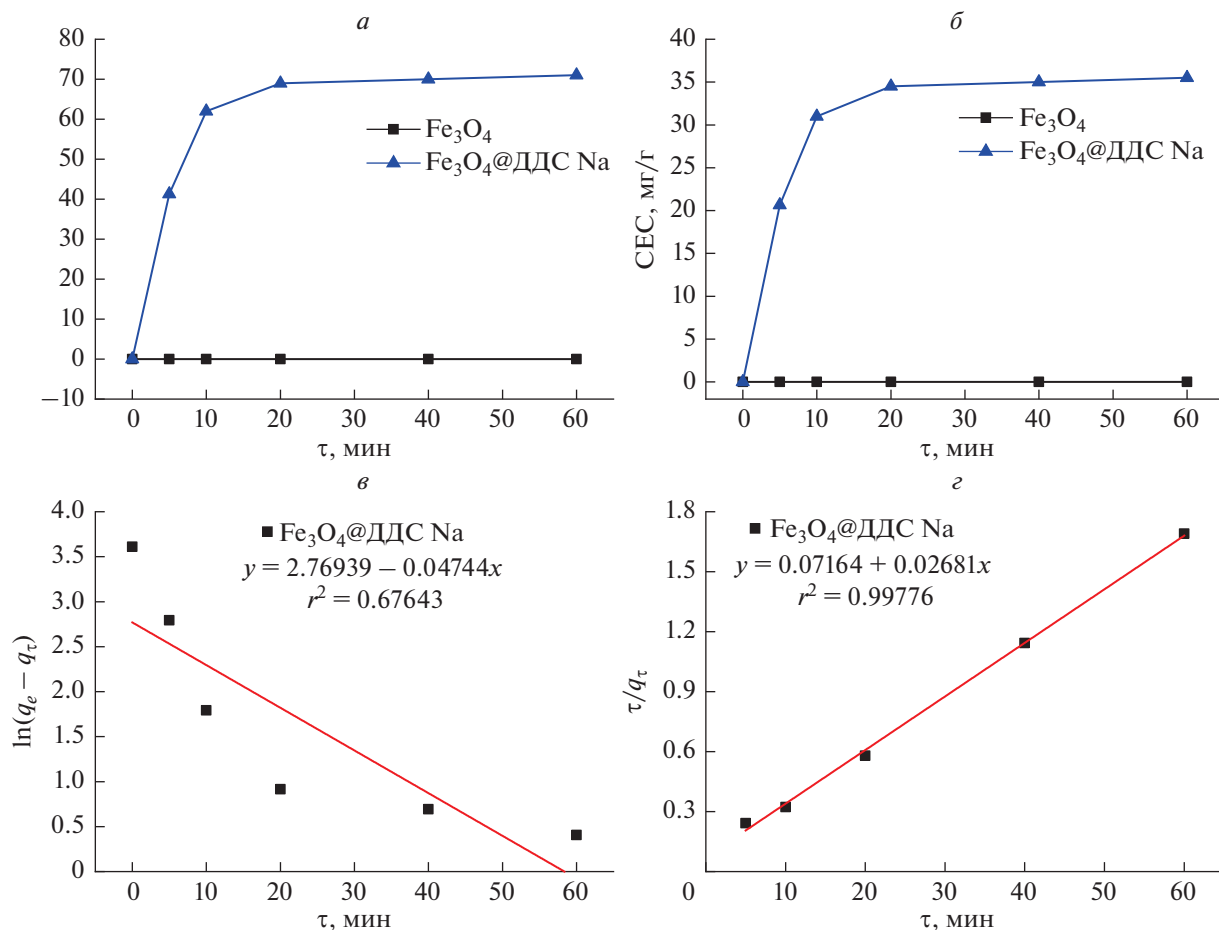


Рис. 4. Зависимость степени извлечения метиленового синего (а) и статической емкости сорбента (б) от времени; описание кинетики реакции при помощи линейных форм уравнений псевдопервого (в) и псевдвторого (г) порядка.

мость при высоком R^2 значение (0.998) между t/q_t и t указывает на то, что процесс адсорбции следует модели псевдвторого порядка.

Описание кинетических данных к модели псевдвторого порядка показана на рис. 4б. Константы скорости псевдвторого порядка, k_2 , были получены как 0.0100 г/(мг · мин), а равновесная адсорбционная емкость 37.3 мг/г. Лучшим оказалось значение коэффициента линейной корреляции (табл. 1). Наилучшее соответствие кинетической модели псевдвторого порядка в настоящей системе показывает адсорбцию красителя с последующим механизмом хемосорбции посредством электростатического притяжения. Хемосорбция метиленового синего частицами покрытыми двойным слоем ДДСNa может происходить через взаимодействие SO_4^- -групп на внешней поверхности сорбента с положительно заряженной молекулой метиленового синего через атом i) серы или ii) азота (рис. 5). Процесс по механизму i) более предпочтителен, т.к. положительный заряд

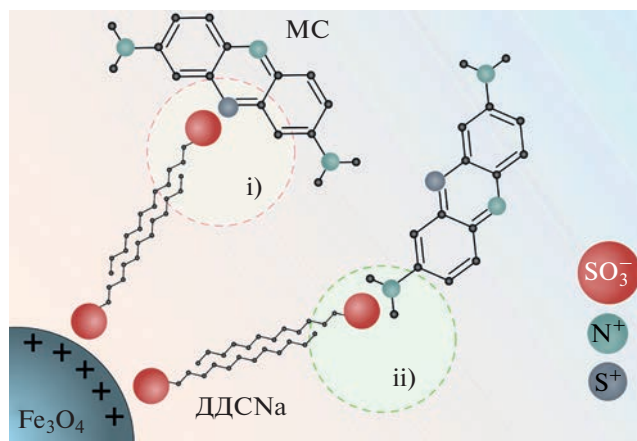


Рис. 5. Схематичная диаграмма, показывающая механизм сорбции: положительно заряженная поверхность наночастиц оксида железа взаимодействует с отрицательно заряженной SO_4^- -группой на внутренней поверхности двойного слоя ДДСNa, внешняя поверхность слоя ДДСNa взаимодействует с положительно заряженной молекулой метиленового синего (МС) через атом i) серы или ii) азота.

локализован на атоме сере, в то время как механизм, ii) тоже возможен, но менее вероятен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сорбция различных веществ из водных растворов играет существенную роль в борьбе с загрязнением воды. Для этого в работе были успешно использованы МНЧ оксида железа, покрытые ДДСNa, в качестве эффективного адсорбента для извлечения катионного красителя метиленового синего. Сорбция следовала кинетической модели псевдовторого порядка, предполагающей хемосорбцию. Высокая адсорбционная способность МНЧ оксида железа с ДДСNa-покрытием достигается за счет очень большой площади поверхности сорбента и двойного слоя ДДСNa с отрицательным зарядом на поверхности за счет $-\text{SO}_4^-$ групп ДДСNa. Приведенные здесь данные могут быть полезны для разработки и изготовления экономичного процесса очистки от катионных красителей различных вод. Благодаря магнитным свойствам сорбент на основе МНЧ может извлекаться из растворов с помощью магнитного поля, что вместе с высокой сорбционной емкостью разработанного материала делает процесс очистки более эффективным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-20124, № 08-С/2022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Islam M.A., Ali I., Karim S.M.A. et al. // J. Water Process Eng. 2019. V. 32. Art. No. 100911.
2. Nidheesh P.V., Zhou M., Oturan M.A. // Chemosphere. 2018. V. 197. P. 210.
3. Dutta S., Gupt, B., Srivastava S.K., Gupt A.K. // Mater. Advances. 2021. V. 2. No. 14. P. 4497.
4. Piaskowski K., Świdarska-Dąbrowska R., Zarzyck P.K. // J. AOAC Int. 2018. V. 101. No. 5. P. 1371.
5. Ren L., Zhao G., Pan L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. No. 16. P. 19176.
6. Bal G., Thakur A. // Materials Today. 2022. V. 50. Part 5. P. 1575.
7. Bilal M., Ihsanullah I., Hassan Shah M.U. et al. // J. Environ. Manage. 2022. V. 321. Art. No. 115981.
8. Orudzhev F., Ramazanov S., Sobola D. et al. // Nano Energy. 2021. V. 90. Art. No. 106586.
9. Orudzhev F., Ramazanov S., Sobola D. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 11. Art. No. 2183.
10. Juang R.S., Wu F.C., Tseng R.L. // Colloids Surf. A. 2002. V. 201. No. 1–3. P. 191.
11. Hussain Z., Chang N., Sun J. et al. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 422. Art. No. 126778.
12. Alam M.Z., Bari M.N., Kawsari S. // Environ. Sustain. Ind. 2022. V. 14. Art. No. 100176.
13. Verma R., Asthana A., Singh A.K. et al. // Microchemical J. 2017. V. 130. P. 168.
14. Campos A.F.C., Reis P.F., Neiva J.V.C.M. et al. // Mater. Res. 2021. V. 25. No. 4. Art. No. e20210217.
15. de Oliveira H.A.L., Campos A.F.C., Gomide G. et al. // Colloids Surf. A. 2020. V. 600. Art. No. 125002.
16. Campos A.F.C., Michels-Brito P.H., da Silva F.G. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. No. 2. Art. No. 103031.
17. Talbot D., Queiros Campos J., Checa-Fernandez B.L. et al. // ACS Omega. 2021. V. 6. No. 29. P. 19086.
18. Li L.H., Xiao J., Liu P., Yang G.W. // Sci. Reports. 2015. V. 5. Art. No. 9028.
19. Lu H., Zhang L., Wang B. et al. // Cellulose. 2019. V. 26. No. 8. P. 4909.
20. Ali I. // Chem. Rev. 2012. V. 112. No. 10. P. 5073.
21. Simonsen G., Strand M., Øye G. // J. Petrol. Sci. Eng. 2018. V. 165. P. 488.
22. Yin F., Yu J., Gupta S. et al. // Fuel Proc. Technol. 2014. V. 117. P. 17.
23. Salvador M., Moyano A., Martínez-García J.C. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2019. V. 19. No. 12. P. 4839.
24. Socoliuc V., Peddis D., Petrenko V.I. et al. // Magnetochemistry. 2020. V. 6. No. 1. Art. No. 2.
25. Silva F.G. da, Depeyrot J., Campos A.F.C. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2019. V. 19. No. 8. P. 4888.
26. Massart R. // IEEE Trans. Magn. 1981. V. 17. No. 2. P. 1247.
27. Omelyanchik A., da Silva F.G., Gomide G. et al. // J. Alloys Compounds. 2021. V. 883. Art. No. 160779.
28. Omelyanchik A., Kamzin A.S., Valiullin A.A. et al. // Colloids Surf. A. 2022. V. 647. Art. No. 129090.
29. Lu A.H., Salabas E.L., Schüth F. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. No. 8. P. 1222.
30. Illés E., Szekeres M., Kupcsik E. et al. // Colloids Surf. A. 2014. V. 460. P. 429.
31. Tombácz E., Bica D., Hajdú A. et al. // J. Phys. Cond. Matt. 2008. V. 20. Art. No. 204103.
32. Abdolrahimi M., Vasilakaki M., Slimani S. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. No. 7. Art. No. 1787.
33. Illés E., Szekeres M., Kupcsik E. et al. // Colloids Surf. A. 2014. V. 460. P. 429.
34. Feitoza N.C., Gonçalves T.D., Mesquita J.J. et al. // J. Hazard. Mater. 2014. V. 264. No. 1. P. 153.
35. Răcuciu M., Creangă D.E., Airinei A. // Eur. Phys. J. E. 2006. V. 21. No. 2. P. 117.
36. Li L., Mak K.Y., Leung C.W. et al. // Microelectron. Eng. 2013. V. 110. No. 10. P. 329.
37. Campos A.F.C., Michels-Brito P.H., da Silva F.G. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. No. 2. Art. No. 103031.
38. Sandler S.E., Fellows B.D., Mefford O.T. // Analyt. Chem. 2019. V. 91. No. 22. P. 14159.
39. Sharifi Dehsari H., Ksenofontov V., Möller A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. No. 49. P. 28292.
40. Pacakova B., Kubickova S., Reznickova A. et al. Spinel ferrite nanoparticles: correlation of structure and magnetism. In: Magnetic spinels. Synthesis, properties and applications. InTech, 2017.

41. Frison R., Cernuto G., Cervellino A. et al. // Chem. Mater. 2013. V. 25. No. 23. P. 4820.
42. Bruvera I.J., Mendoza Zélis P., Pilar Calatayud M. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. No. 18. Art. No. 184304.
43. Muscas G., Jovanovi S., Vukomanovi M. et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 796. No. 5. P. 203.
44. Morrish A.H. The physical principles of magnetism. Piscataway: IEEE Press, 1965. 700 p.
45. Batlle X., Pérez N., Guardia P. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. No. 7. P. 1.
46. Petrinic I., Stergar J., Bukšek H. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. Art. No. 2965.
47. Zhao X., Shi Y., Wang T. et al. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1188. No. 2. P. 140.
48. Reddy D.H.K., Yun Y.S. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 315. P. 90.
49. Ho Y.S., McKay G. // Process Biochem. 1999. V. 34. P. 451.

Magnetic nanoparticles Fe₃O₄ modified with sodium dodecyl sulphate for removing methylene blue from water

K. E. Magomedov^{a, b, *}, A. S. Omelyanchik^a, S. A. Vorontsov^a, E. Čižmár^c,
V. V. Rodionova^a, E. V. Levada^a

^aImmanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia

^bDagestan State University, Makhachkala, 367008 Russia

^cInstitute of Physics, Faculty of Science, P.J. Šafárik University, Košice, 041 80 Slovakia

*e-mail: m_kurban@mail.ru

We show that surface-modified magnetic iron oxide nanoparticles with an average size of about 10 nm have a high adsorption capacity for sorption of pollutants from wastewater. A significant advantage of using magnetic materials is the ability to extract the sorbent using an external magnetic field, which makes the purification process more efficient. We found that the anionic substance sodium dodecyl sulfate increases the electrostatic attraction to the cationic compound methylene blue, and also prevents the aggregation of nanoparticles, thus increasing the active surface. The sorption capacity of magnetic nanoparticles after surface functionalization increased by a factor of 250 compared to unmodified iron oxide nanoparticles. The mechanism and kinetic parameters of the sorption process were determined, as well as the optimal conditions for increasing the efficiency of the sorption process.