

УДК: 543.05: 547.56:691.175.746

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФЕНОЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД С ПРИМЕНЕНИЕМ МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

А.С. Губин<sup>1</sup>, П.Т. Суханов<sup>2\*</sup>, А.А. Кушнир<sup>1</sup>

*(Воронежский государственный университет инженерных технологий, <sup>1</sup>кафедра технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, <sup>2</sup>кафедра физической и аналитической химии; e-mail: \*pavel.suhanov@mail.ru)*

Изучена сорбция фенола, 4-нитрофенола, пентахлорфенола и нонилфенола с применением магнитного сорбента на основе частиц  $Fe_3O_4$ , модифицированных гуминовыми кислотами, выделенными из различных природных источников (бурый уголь, торф, чернозем и сапропель). Изучены свойства полученных сорбентов: удельная площадь поверхности, намагниченность насыщения, содержание гидроксильных, карбоксильных групп и азота. Наилучшие условия извлечения всех фенолов достигались при pH 3–6, кроме пентахлорфенола, для которого наибольшая степень извлечения достигается при pH 3–4. Максимальные значения степени извлечения составили для фенола, 4-нитрофенола, пентахлорфенола и нонилфенола соответственно 61, 68, 89 и 94%.

**Ключевые слова:** гуминовые кислоты, магнитный сорбент, растворы фенолов, сорбция.

Гуминовые кислоты (ГК) – природные органические высокомолекулярные соединения, образующиеся в результате разложения растений [1]. Их свойства обусловлены наличием функциональных групп, большую часть из которых составляют фенольные и карбоксильные группы [2], определяющие кислотные свойства, а также азотсодержащие группы, характеризующиеся основными свойствами. Наличие большого числа разнохарактерных функциональных групп позволяет применять ГК в качестве эффективных сорбентов [3]. В настоящее время ГК рассматриваются в основном как сорбенты для извлечения и концентрирования тяжелых металлов, при этом доля исследований, посвященных сорбции органических веществ, относительно невелика.

Для повышения эффективности сорбции за счет уменьшения размеров частиц сорбента, а также более полного и быстрого извлечения из водной фазы сорбтивов применяют метод, предусматривающий использование сорбентов с магнитным ядром [4]. В таких сорбентах материал, обладающий суперпарамагнитными свойствами, покрывали модификатором, на поверхности которого сорбируются вещества.

Для получения магнитных сорбентов, модифицированных ГК, применяли метод соосаждения

[5–8], в котором натриевые соли ГК прибавляли в реакционную смесь сразу после синтеза частиц  $Fe_3O_4$ . Смесь выдерживали 30 мин при 90 °С, полученный черный осадок фильтровали и промывали до нейтральной реакции. Магнитный сорбент применяли для сорбции тяжелых металлов [5] или родамина В [6].

Изучена сорбция ГК на поверхности  $Fe_3O_4$  в присутствии ПАВ [9]. Добавление ПАВ приводит к формированию полумицелл с частицами  $Fe_3O_4$  за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий, что существенно влияет на сорбцию ГК, которая увеличивается более чем в 2,9 и 1,2 раза при применении гексадецилтриметиламмония бромида и додецилсульфоната натрия соответственно.

Особое внимание при получении наночастиц  $Fe_3O_4$ , модифицированных ГК, уделяют влиянию pH [10–12]. Магнетит характеризуется амфотерными свойствами: в кислой и щелочной среде за счет протонирования или депротонирования поверхностных групп Fe–ОН его частицы становятся заряженными. Установлено [10], что область стабильности частиц  $Fe_3O_4$  находится при значении pH от 3,0 до 9,0, в то время как модифицированные ГК частицы магнетита стабильны до pH 11. Полученный магнитный сорбент применяют для изучения сорбции фенола.

Для сорбции фенолов широко применяются также и цеолитные материалы, на которых иммобилизованы ГК [13, 14]. Для их получения 1,0 моль/дм<sup>3</sup> раствор NaOH добавляли к суспензии ГК в воде при pH 7,0, далее гуматы осаждали CaCl<sub>2</sub>. Полученный осадок центрифугировали с цеолитным материалом, высушивали и нагревали 1,5 ч при 330 °С. Изучена сорбция разветвленного изомера нонилфенола (4-(1-этил-1,3-диметилпентил)-фенола) гуминовыми кислотами, выделенными из шести образцов донных отложений р. Янцзы (Китай) [15].

Задача исследования заключалась в том, чтобы оценить возможность применения модифицированных ГК магнитных сорбентов, выделенных из бурого угля (БУ), сапропеля (СП), торфа (ТФ) и чернозема (ЧЗ), для извлечения фенола (ФЛ) и его хлор-, нитро- и алкилпроизводных – пентахлорфенола (ПХФ), 4-нитрофенола (4-НФ) и нонилфенола (НЛФ).

### Экспериментальная часть

**Реагенты и оборудование.** Для выделения ГК применяли верховой сфагновый торф низкой степени разложения (ООО «Питер Пит», пос. Болонь, Рязанская обл.), бурый уголь марки 2 ВБР (Абанское угольное месторождение, Красноярский край), сапропель (оз. Чистое, Воронежский биосферный заповедник), чернозем типичный (Лискинский р-н, Воронежская обл.). Извлечение ГК осуществляли раствором щелочи после декальцинирования природного материала с применением растворов сильных кислот [15].

Хлорид железа (III) FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ПХФ, 4-НФ, ФЛ и НЛ («Sigma-Aldrich») содержали 99% основного вещества. Сульфат железа (II) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O («Компонент-Реактив», РФ), раствор аммиака (25 мас.%), HCl, HF, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaOH («Вектон», Россия) квалификации «ч.д.а.».

Для синтеза и исследования свойств сорбентов (ИК-спектры, удельная площадь поверхности, намагниченность насыщения) применялось оборудование, аналогичное использованному в работе [16].

**Выделение гуминовых кислот из бурого угля.** Частицы БУ растирали в порошок и просеивали через сито с размером отверстий 0,3 мм. Взвешивали 50,0 г порошка БУ, добавляли к нему 300 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора HCl, перемешивали (1000 об/мин) 15 мин и выдерживали в течение 16 ч для удаления ионов Ca<sup>2+</sup>. После декальцинирования БУ промывали 3–5 раз дистиллированной водой до нейтральной реакции и экстрагировали гуминовые вещества щелочью.

Для этого 100 г декальцинированного БУ заливали 500 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора NaOH. Полученную смесь помещали в колбу и встряхивали на шейкере в течение 30 мин, а затем отстаивали выделенную суспензию в течение суток. Полученную массу промывали бидистиллированной водой, отделяли густой раствор, окрашенный в темный цвет, и центрифугировали его при 4000 об/мин. Центрифугат подкисляли до pH 1, при этом выпадал осадок ГК, который несколько раз промывали бидистиллированной водой и этиловым спиртом, а затем высушивали 36 ч на открытом воздухе.

**Выделение гуминовых кислот из сапропеля и торфа** проводили по аналогии с выделением ГК из БУ. После центрифугирования и экстракции щелочью добавляли смесь HCl и HF (10:1) до pH 1. Выпавший осадок гуминовых кислот промывали 5–6 раз бидистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

**Выделение гуминовых кислот из чернозема.** К высушенной до воздушно-сухого состояния навеске почвы (0,5 кг) добавляли раствор HCl до установления pH 1. Далее выделение гуминовых кислот проводили как из БУ.

**Определение количества карбоксильных групп ГК.** Анализ проводили по методу Бозма [17]: 0,25 г выделенного препарата ГК помещали в коническую колбу, приливали 25 см<sup>3</sup> 0,01 М раствора NaHCO<sub>3</sub>. Смесь перемешивали на вибровстряхивателе в течение 30 мин и фильтровали. Фильтрат (5 см<sup>3</sup>) титровали 0,01 М раствором HCl.

**Определение суммы карбоксильных и лактонных групп ГК.** Выделенный препарат ГК (0,25 г) помещали в коническую колбу, приливали 25 см<sup>3</sup> 0,01 М раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Далее анализ выполняли так же, как при определении карбоксильных групп.

**Определение суммы гидроксильных, карбоксильных и лактонных групп ГК.** Выделенный препарат ГК (0,25 г) помещали в коническую колбу, приливали 25 см<sup>3</sup> 0,01 М раствора NaOH. Далее анализ выполняли так же, как при определении карбоксильных групп. Число карбоксильных и гидроксильных групп определяли на основании разницы результатов определений. Полученные результаты пересчитывали в ммоль/г.

**Определение азота в препаратах ГК** проводили по методу Кьельдаля [18].

**Синтез частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, модифицированных ГК (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ГК).** В трехгорлую колбу помещали 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, 10,0 г FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 7,0 г FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, добавляли 25%-й раствор гидроксида аммония до установления pH 10,5 и 1,0 г препара-

та ГК. Смесь нагревали до 90 °С и перемешивали 3 ч при частоте вращения мешалки 3000 об/мин. Синтезированный сорбент  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ГК$  извлекали магнитом и промывали бидистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

В зависимости от природы ГК получали сорбенты:

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , модифицированный ГК из БУ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@БУ$ );

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , модифицированный ГК из торфа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ТФ$ );

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , модифицированный ГК из чернозема ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЧЗ$ );

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , модифицированный ГК из сапропеля ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@СП$ ).

**Сорбция в статических условиях.** 10 мл раствора фенола в разной концентрации помещали в химические стаканы, добавляли 0,05 г сорбента и перемешивали 50 мин на магнитной мешалке. После сорбции магнитом извлекали сорбент и определяли концентрацию фенола в растворе по методике [16]. Строили зависимость величины адсорбции ( $a$ , ммоль/г) от равновесной

концентрации фенолов в растворе после сорбции ( $c_p$ , мг/см<sup>3</sup>). Одновременно рассчитывали характеристики сорбции: степень извлечения ( $R$ , %) и коэффициент распределения ( $D$ , см<sup>3</sup>/г). Десорбцию фенолов проводили с помощью 1 см<sup>3</sup> раствора NaOH (рН 10).

### Результаты и их обсуждение

Интерпретацию ИК-спектров ГК, выделенных из природных объектов, затрудняет отсутствие стандартных образцов. Для объективного отнесения пиков к полосам поглощения соответствующих групп проведено сравнение полученных результатов (рис. 1) с литературными данными [19–21]. Хотя природа исходных источников ГК различна, профили спектров сорбентов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ГК$  имеют много общего: пики в области 574–578 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям связей Fe–O магнитного ядра, максимумы около 1030 см<sup>-1</sup> отвечают колебаниям O–H-связей полисахаров, полосы около 1210–1214 и 1704–1708 см<sup>-1</sup> характерны для карбоксильных групп, а максимумам при 2839–2843 и 2916–2922 см<sup>-1</sup> соответ-

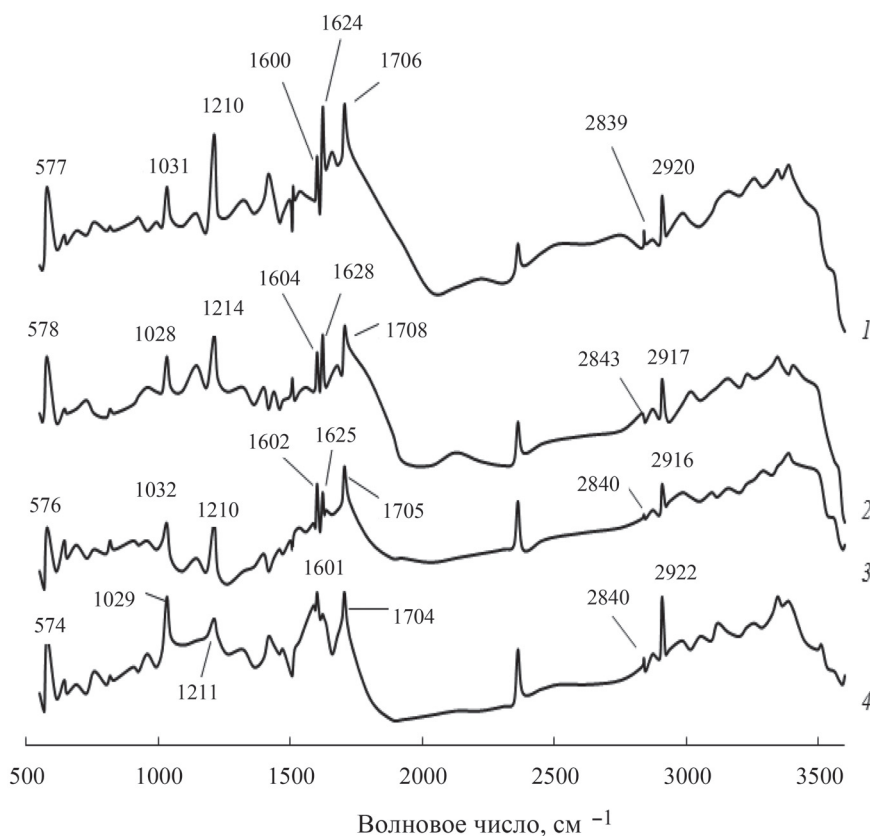


Рис. 1. ИК-спектры сорбентов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@СП$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЧЗ$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ТФ$  (3),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@БУ$  (4)

Т а б л и ц а 1

**Характеристики полученных гуминовых кислот (ГК), применяемых для модифицирования  $Fe_3O_4$ , и удельная площадь поверхности ( $S_{уд}$ ,  $m^2/g$ ) магнитных сорбентов на их основе**

Источник ГК	Количество групп в ГК, ммоль/г		Содержание азота в ГК, %	$S_{уд}$ , $m^2/g$
	карбоксильные группы	гидроксильные группы		
Бурый уголь	1,84	1,61	0,6	61
Торф	2,65	2,18	1,5	64
Чернозем	3,58	3,51	3,4	77
Сапрпель	2,82	8,17	4,3	76

ствуют колебаниям метиленовых и метильных групп.

Основное различие в спектрах полученных нами сорбентов установлено в области  $1600-1630\text{ см}^{-1}$ . При  $1600-1604\text{ см}^{-1}$  проявляется поглощение ароматических  $C=C$ -связей, а в интервале  $1624-1628\text{ см}^{-1}$  наблюдаются колебания азотсодержащих групп. Последний пик практически не выражен в спектре  $Fe_3O_4@БУ$ , но при этом весьма интенсивен в спектрах  $Fe_3O_4@ТФ$ ,  $Fe_3O_4@ЧЗ$  и  $Fe_3O_4@СП$ . Такие результаты хорошо коррелируют с установленным содержанием азота в соответствующих ГК (табл. 1).

Удельная площадь поверхности сорбентов ( $S$ ) находится в пределах  $61-77\text{ м}^2/g$  (табл. 1). Намаг-

ниченность насыщения полученного  $Fe_3O_4$  составляет  $65\text{ emu/g}$  (рис. 2), для сорбента  $Fe_3O_4@ГК$  этот показатель равен  $53\text{ emu/g}$ . Кривая намагниченности проходит через ноль, наночастицы характеризуются суперпарамагнитными свойствами. Размер частиц  $Fe_3O_4@ГК$  составляет около  $105\text{ нм}$  и мало зависит от природы модификатора (рис. 3).

Зависимость степени извлечения ( $R$ , %) от pH представлена на рис. 4. Изучение влияния проводили в интервале значений pH от 3 до 11, который соответствует устойчивости частиц  $Fe_3O_4@ГК$  [10]. Для всех фенолов, за исключением НЛФ, степень извлечения в интервале pH 3–6 максимальна и остается постоянной с незначительными изменениями.

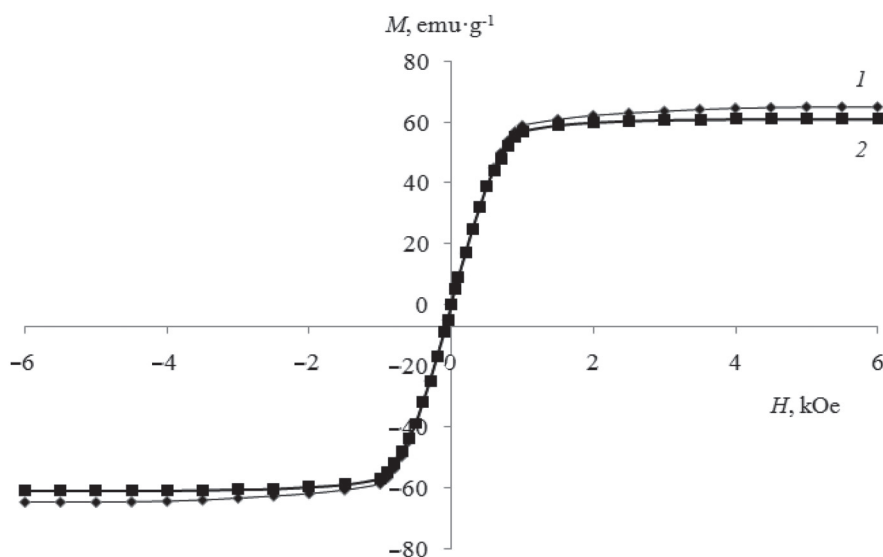


Рис. 2. Кривые намагниченности  $Fe_3O_4$  (1) и  $Fe_3O_4@СП$  (2)

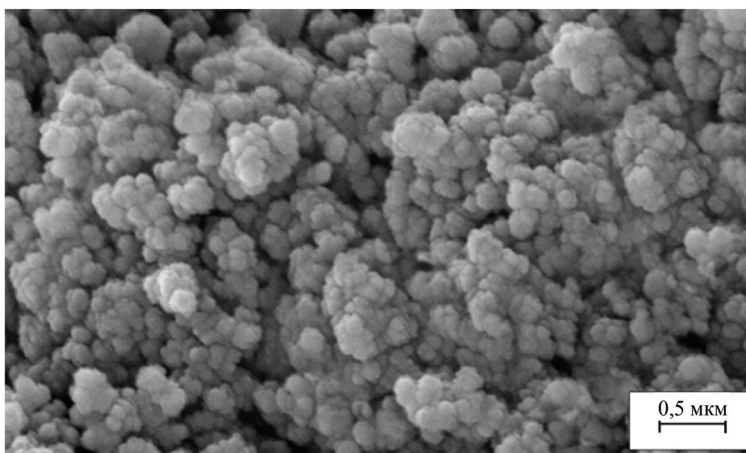


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия сорбента  $\text{Fe}_3\text{O}_4@СП$  ( $\times 19000$ , режим среднего вакуума, ускоряющее напряжение 30 кВ)

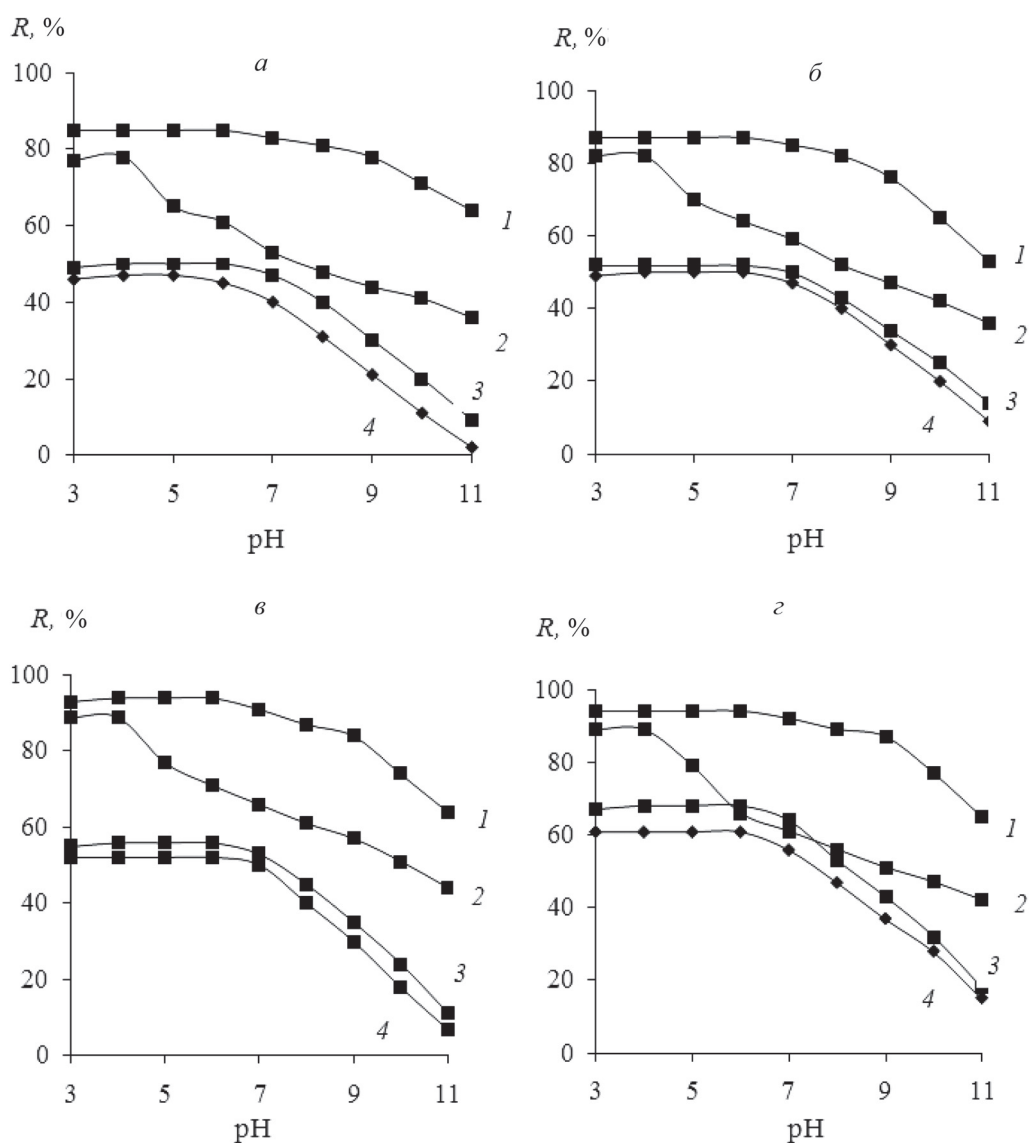


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ( $R$ ) НЛФ (1), ПХФ (2), 4-НФ (3), ФЛ (4) при сорбции сорбентами  $\text{Fe}_3\text{O}_4@БУ$  (а),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ГФ$  (б),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЧЗ$  (в),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@СП$  (г) от pH раствора ( $m = 0,05$  г,  $V = 10$  см<sup>3</sup>)



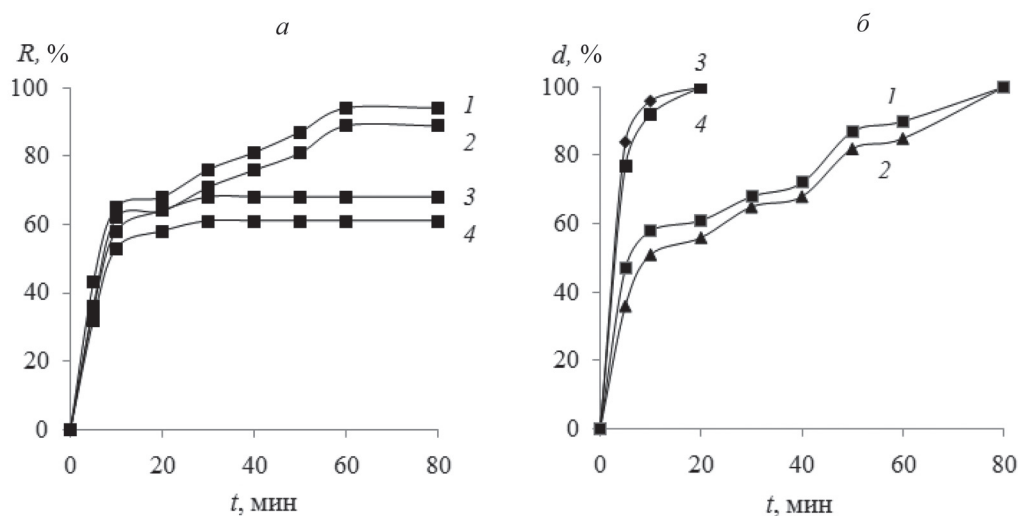


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции (а) и десорбции (б) ПХФ (1), НЛФ (2), 4-НФ (3) и ФЛ (4) сорбентом  $Fe_3O_4@СП$  ( $m = 0,05$  г,  $V = 10$  см<sup>3</sup>)

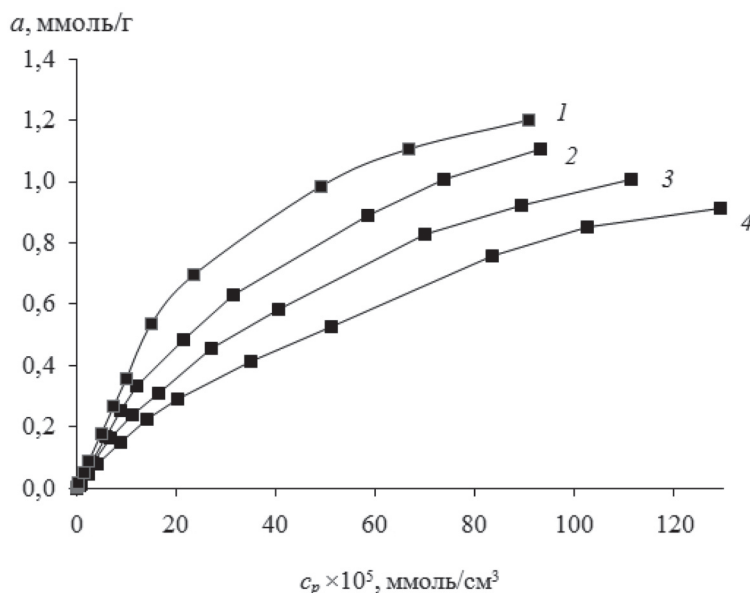


Рис. 6. Изотермы сорбции ПХФ сорбентами  $Fe_3O_4@СП$  (1),  $Fe_3O_4@ЧЗ$  (2),  $Fe_3O_4@ТФ$  (3),  $Fe_3O_4@БУ$  (4) ( $m = 0,05$  г,  $V = 10$  см<sup>3</sup>)

Дальнейшее увеличение рН до 7 приводит к ионизации ОН-групп фенолов. Более сильные кислоты (ФЛ и 4-НФ) частично ионизированы уже в слабощелочной среде. Снижение степени извлечения НЛФ происходит медленнее, чем при извлечении ФЛ и 4-НФ. Это связано с тем, что он находится в растворе (95–100%, по данным программы Marvin Sketch [22]) преимущественно в молекулярной (наиболее предпочтительной для сорбции) форме в диапазоне рН 3–9.

Установлено, что в интервале рН от 3 до 4 величина рН не влияет на степень извлечения

ПХФ, которая затем резко снижается. На кривой зависимости (рис. 4) установлен скачок, который наиболее выражен в системах с  $Fe_3O_4@СП$  и  $Fe_3O_4@ЧЗ$ , содержащих максимальное количество азота и слабо выражен в случае  $Fe_3O_4@БУ$ . По мере увеличения рН (с 4 до 6) доля ионной формы ПХФ увеличивается с 10 (рН 4), до 51 (рН 5) и 91% (рН 6), что приводит к значительному снижению степени извлечения.

Кинетические кривые зависимости  $R$  от продолжительности сорбции ( $t$ )  $Fe_3O_4@СП$  представлены на рис. 5, а. В случае применения других сорбентов установлены аналогичные за-

Т а б л и ц а 2

Эффективность ( $D$ , см<sup>3</sup>/г,  $R$ , %) и величина предельной сорбции ( $a_{пр.}$ , ммоль/г) фенолов магнитными сорбентами на основе гуминовых кислот, полученных из разных источников ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Сорбент	ФЛ			4-НФ			НЛФ			ПХФ		
	$D$	$R$	$a_{пр.}$	$D$	$R$	$a_{пр.}$	$D$	$R$	$a_{пр.}$	$D$	$R$	$a_{пр.}$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @БУ	177±20	47±2	0,27	200±25	50±2	0,67	1130±78	85±1	1,69	706±58	78±1	1,44
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ТФ	193±22	49±2	0,46	217±23	52±2	0,76	1343±94	87±1	1,81	910±77	82±1	1,54
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ЧЗ	217±25	52±2	0,58	254±25	56±1	1,40	1622±128	89±1	1,96	1100±89	84±1	1,85
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @СП	312±28	61±1	0,61	425±36	68±1	1,71	3125±225	94±1	2,12	1615±149	89±1	1,96

висимости. При сорбции ФЛ и 4-НФ равновесие устанавливается через 30 мин. Сорбция НЛФ и ПХФ на 60–70% протекает за первые 10 мин, далее процесс замедляется и происходит равномерное увеличение  $R$  в последующие 50 мин. Кривая выходит на плато при продолжительности сорбции около 60 мин. По аналогии с мембранной экстракцией [23] можно предположить, что агрегаты наночастиц образуют гидрофобную оболочку, которая замедляет массоперенос к внутренним активным центрам.

Десорбцию фенолов ( $d$ , %) проводили при рН 10 (рис 5, б). ФЛ и 4-НФ полностью десорбируются в течение 15–20 мин. В случае ПХФ и НЛФ этот процесс протекает значительно сложнее: за первые 10 мин десорбируется около 50% вещества, оставшаяся часть – в течение 70 мин. Длительность десорбции ПХФ и НЛФ обусловлена, вероятно, гидрофобными взаимодействиями.

На всех полученных сорбентах установлена одинаковая закономерность изменения эффективности сорбции, которая убывает в ряду:

$$\text{НЛФ} > \text{ПХФ} > \text{4-НФ} > \text{ФЛ},$$

при этом степень извлечения ПХФ и НЛ более чем в 1,5 раза превышает этот показатель для 4-НФ и ФЛ. Такое распределение обусловлено, прежде всего, гидрофобностью (параметр гидрофобности для НЛФ, ПХФ, 4-НФ и ФЛ составляет соответственно 5,74; 4,69; 1,61 и 1,67).

Эффективность сорбции любого фенола убывает в ряду сорбентов (табл. 2):

$$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@СП} > \text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ЧЗ} > \text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ТФ} > \text{Fe}_3\text{O}_4\text{@БУ}$$

и зависит от числа активных функциональных групп ГК (табл. 1). Наименее эффективный сорбент Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@БУ содержит наименьшее число карбоксильных и фенольных групп и незначительное количество азотсодержащих групп. Самый эффективный сорбент – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@СП, он содержит

максимальное число гидроксильных и азотсодержащих групп, которых в нем больше, чем в остальных сорбентах соответственно в 2,5–5 и 1,3–5 раз.

Изотермы сорбции изученных сорбатов на всех сорбентах (рис. 6) относятся к классу изотерм Ленгмюра (локализованная обратимая адсорбция на активных энергетически однородных центрах). Величины предельной сорбции ( $a_{пр.}$ ) фенолов существенно различаются на разных сорбентах (табл. 2): максимальные значения достигаются на сорбенте Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@СП, минимальные – на Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@БУ. При извлечении ФЛ предельная сорбция изменяется в пределах 0,27–0,61 ммоль/г. При использовании цеолитных материалов, модифицированных ГК, получены более низкие значения предельной сорбции – 11 [13] и 36 [14] мг/г. Предельная сорбция 4-НФ составляет 0,67–1,71 ммоль/г, что выше (в случае использования Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@СП), чем у полимерного сорбента [24].

Намного эффективнее протекает сорбция фенолов, содержащих гидрофобные заместители. Предельная сорбция ПХФ и НЛФ варьирует в пределах 1,44–1,96 и 1,69–2,12 ммоль/г соответственно. Ее максимальные значения для ПХФ более чем в 1,5 раза превышают таковые для органолин, модифицированных ПАВ [25], а для НЛФ этот показатель приблизительно в 1,2 раза выше, чем для молекулярно импринтированного полимера с магнитным ядром [26].

### Выводы

Магнитные сорбенты на основе наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, модифицированных гуминовыми кислотами, полученными из природных источников разного происхождения, могут успешно применяться для извлечения фенолов. Получены частицы сорбента со средним размером 105 нм и  $S_{уд.} = 61–77 \text{ м}^2/\text{г}$ , намагнитченность насыщения

53  $\mu\text{m/g}$ . Минимальное число функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных и азотсодержащих) установлено для сорбента  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{БУ}$ , наибольшее – для  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{СП}$ .

Максимальную сорбционную эффективность синтезированные сорбенты  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ГК}$  проявляют в отношении гидрофобных фенолов. Среди природных материалов, применяемых для сорбции, наиболее высокие коэффициенты распределения и степени извлечения достигались в системах с  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{СП}$ . Максимальные значения степени извлечения (%) составили 61 (ФЛ), 68 (4-НФ), 89 (ПХФ) 94 (НЛФ) при соотношении объема рас-

творы и массы сорбента, равном 200:1. Величины предельной сорбции составили (мг/г): 57,4 (ФЛ), 237,69 (4-НФ), 521 (ПХФ) и 466 (НЛФ). Оптимальные условия для сорбции достигаются при pH 3–6 для всех изученных фенолов, кроме ПХФ.

К ограничениям применения полученных сорбентов следует отнести продолжительную десорбцию гидрофобных фенолов (ПХФ и НЛФ) и относительно невысокую эффективность по отношению к гидрофильным фенолам.

Работа выполнена в соответствии с планами работ кафедр ВГУИТ.

Конфликта интересов нет.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Константинов А.И., Перминова И.В. // Почвоведение. 2015. № 10. С. 1222.
2. De Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. // Mater. Sci. Eng. C. 2016. Vol. 62. P. 967.
3. Delle Site A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2001. Vol. 30. N. 1. P. 187.
4. Толмачева В.В., Аяри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г. // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 70. № 4. С. 339. (Tolmacheva V.V., Ayari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G. // J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N. 4. P. 321. DOI: 10.1134/S1061934816040079).
5. Peng L., Qin P., Lei M., Zeng Q., Song H., Yang J., Shao J., Song H., Gu J. // J. Hazard. Mater. 2012. Vol. 209–210. P. 193.
6. Koesnarpadi S. // ARPN J. of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol. 11. N 16. P. 9958.
7. Koesnarpadi S., Santosa S.J., Siswanta D., Rusdiarso B. // Procedia Environmental Sciences. 2015. Vol. 30. P. 103.
8. Liu J., Zhao Z., Jiang G. // Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42. N 18. P. 6949.
9. Tang Z., Zhao X., Zhao T., Wang H., Wang P., Wu F., Giesy J.P. // Environ. Sci. Technol. 2016. Vol. 50. N 16. P. 8640.
10. Koesnarpadi S., Santosa S.J., Siswanta D., Rusdiarso B. // Indones. J. Chem. 2017. Vol. 17. N 2. P. 274.
11. Yuanbo Z., Peng L., Youlian Z., Guanghui L., Bin X., Tao J. // J. Cent. South Univ. 2012. Vol. 19. P. 1967.
12. Illés E., Tombácz E. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2003. Vol. 230. N 1–3. P. 99.
13. Leone V., Capasso S., Chianese S., Iovino P., Musmarra D. // Environ. Sci. Technol. 2018. Vol. 25. N 27. P. 26831.
14. Iovino P., Leone V., Salvestrini S., Capasso S. Desalination and Water Treatment. 2014. Vol. 56. N 1. P. 55.
15. Li C., Berns A.E., Schäffer A., Séquaris J.M., Verwee H., Ji R., Klumpp E. Chemosphere. 2011. Vol. 84. N 4. P. 409.
16. Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Проскурякова Е.Д. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 10. С. 1431. (Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A. Proskuryakova E. D. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. Vol. 91. N 10. P. 1626. DOI: 10.1134/S1070427218100099).
17. Ланин С.Н., Рычкова С.А., Виноградов А.Е., Вирясов М.Б., Власенко Е.В., Ланина К.С., Нестеренко П.Н., Хохлова Т.Д. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 1. С. 63.
18. Bremner J. // The Journal of Agricultural Science. 1960. Vol. 55. N 1. P. 11.
19. Ribeiro da Silva R., Nunes Lucena G., Franciely Machado Â., Araújo de Freitas G., Teixeira Matos A., W. Antônio Pereira Abrahão // Comunicata Scientiae. 2018. Vol. 9. N 2. P. 264.
20. Amia S., Hafidi M., Merlina G., Hamdi H., Revel J-C. // Agronomie. 2004. Vol. 24. P. 13.
21. Pospíšilová L., Fasurová N. // Soil. Water Res. 2009. Vol. 4. N 4. P. 168.
22. <https://chemaxon.com/products/marvin>.
23. Kujawski W., Warszawski A., Ratajczak W., Porębski T., Capala W., Ostrowska, I. // Desalination. 2004. Vol. 163. N 1–3. P. 287.
24. Суханов П.Т., Кушнир А.А. // Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. Химия. 2019. Т. 60. № 2. С. 117 (Sukhanov P.T., Kushnir A.A. // Moscow University Chemistry Bulletin. 2019. Vol. 74. N. 2. P. 88. DOI: 10.3103/S0027131419020081).
25. Bouras O., Bollinger J.C., Baudu M. // Applied Clay Science. 2010. Vol. 50. N 1. P. 58.
26. Pan J., Li L., Hang H., Ou H., Zhang L., Yan Y., Shi W. // Chemical Engineering Journal. 2013. Vol. 223. P. 824.

Поступила в редакцию 01.03.2019

Получена после доработки 12.03.2019

Принята к публикации 24.03.2019



## EXTRACTION OF PHENOLS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY MAGNETIC SORBENTS MODIFIED WITH HUMIC ACIDS

A.S. Gubin<sup>1</sup>, P.T. Sukhanov<sup>2\*</sup>, A.A. Kushnir<sup>1</sup>

*(Voronezh State University of Engineering Technology,<sup>1</sup> Department of Technology of organic compounds, polymer processing and technosphere safety, <sup>2</sup>Department of physical and analytical chemistry; \*e-mail: pavel.suhanov@mail.ru)*

**Sorption of phenol, 4-nitrophenol, pentachlorophenol and nonylphenol was studied using a magnetic sorbent based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles modified with humic acids isolated from various natural sources (brown coal, peat, chernozem and sapropel). The properties of the resulting sorbent (specific surface area, saturation magnetization, content of hydroxyl, carboxyl groups and nitrogen) were studied. The maximum recoveries of phenol, 4-nitrophenol, pentachlorophenol and nonylphenol are 61, 68, 89 and 94 % respectively.**

**Key words:** humic acids, magnetic sorbent, phenol, sorption.

**Сведения об авторах:** Губин Александр Сергеевич – доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности Воронежского государственного университета инженерных технологии, канд. хим. наук (*goubinne@mail.ru*); Суханов Павел Тихонович – профессор кафедры физической и аналитической химии факультета экологии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологии, докт. хим. наук (*pavel.suhanov@mail.ru*); Кушнир Алексей Алексеевич – доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности Воронежского государственного университета инженерных технологии, канд. хим. наук (*kushnir\_aleksei@mail.ru*).