

УДК 541.18.042.2:678.745

## МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И ИХ ФЛОКУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА

© 2025 г. В. Е. Проскурина<sup>1,\*</sup>, Д. О. Сагдеев<sup>1</sup>, С. С. Туганов<sup>1</sup>,  
Л. Р. Дюкина<sup>1</sup>, Э. Б. Цатурян<sup>1</sup>, Ю. Г. Галяметдинов<sup>1</sup>

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

\*e-mail: [v\\_proskurina@mail.ru](mailto:v_proskurina@mail.ru)

Поступила в редакцию 03.07.2025 г.

После доработки 23.10.2025 г.

Принята к публикации 23.10.2025 г.

Синтезированы магнитные флокулянты на основе наночастиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и природных полисахаридов (хитозан, яблочный и цитрусовый пектин). Функционализацию магнетита проводили при оптимальном соотношении биополимеров и магнетита в смеси 5 : 1. Характеризацию индивидуальных частиц магнетита, полисахаридов, магнитных флокулянтов на их основе осуществляли методом динамического светорассеяния, ИК-спектроскопии и CHN-анализа. Методом ЯМР-релаксометрии показано, что распределение данных систем в биологических средах возможно исследовать при помощи метода магнитно-резонансной томографии. При варьировании концентрации магнитных флокулянтов на основе магнетита и природных полимеров и величины pH среды, рассмотрено их влияние на флокулирующие параметры системы. Среди исследуемых магнитных флокулянтов наибольшим флокулирующим эффектом обладает образец МФК при концентрации  $2 \cdot 10^{-2}$  г/л. Отмечено усиление эффективности флокулообразования в суспензии голубой глины с участием МФК в сильнощелочной области pH. При седиментации глины с участием магнитного флокулянта на основе цитрусового и яблочного пектина отмечен мостичный механизм флокуляции, преимущественно нейтрализационный механизм флокуляции реализуется с участием магнитного флокулянта на основе хитозана. Показано, что высокоэффективный многофункциональный флокулянт является селективным для разделения многокомпонентных дисперсных систем.

*Ключевые слова:* магнетит, биополимер, магнитная флокуляция, голубая глина, ЯМР-релаксация

# MAGNETIC NANOCOMPOSITES BASED ON BIOPOLYMERS AND THEIR FLOCCULATING PROPERTIES

V. E. Proskurina, D. O. Sagdeev, S. S. Tuganov, L. R. Dyukina, E. B. Tsaturyan,  
Yu. G. Galyametdinov

Magnetic flocculants based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetite nanoparticles and natural polysaccharides (chitosan, apple and citrus pectin) have been synthesized. Functionalization of magnetite was carried out at the optimal ratio of biopolymers and magnetite of 5 : 1. The characterization of individual particles of magnetite, polysaccharides, and magnetic flocculants based on them was carried out by dynamic light scattering, IR spectroscopy and CHN-analysis. Using NMR-relaxometry method, it was shown that the distribution of these systems in biological environments can be studied using magnetic resonance imaging. When varying the concentration of magnetic flocculants based on magnetite and natural polymers and the pH value of the medium, their effect on the flocculating parameters of the system is considered. Among the studied magnetic flocculants, the IFC sample has the greatest flocculating effect at a concentration of  $2 \cdot 10^{-2}$  g/l. An increase in the efficiency of flocculation in a suspension of blue clay with the participation of IFC in the highly alkaline pH region was noted. During sedimentation of clay with the participation of a magnetic flocculant based on citrus and apple pectin, a bridging flocculation mechanism has been established, mainly the neutralization mechanism of flocculation is realized with the participation of a magnetic flocculant based on chitosan. It is shown that a highly effective multifunctional flocculant is selective for the separation of multicomponent dispersed systems.

*Keywords:* magnetit, bioflocculant, magnetic flocculation, blue clay, NMR- relaxation

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день актуальными являются исследования, направленные на разработку и изучение свойств магнитных наночастиц (МНЧ) для их применения при очистке и концентрировании биожидкостей (клеток, ДНК, РНК, нуклеиновых кислот, пептидов) [1], адресной доставке лекарств [2], очистке воды [3, 4], в качестве сорбентов металлов и неметаллов, органических соединений и в различных областях химического анализа [5]. Учитывая склонность наночастиц магнетита к неконтролируемой агрегации в физиологических средах, для снижения их полидисперсности реализуют функционализацию его поверхности с помощью положительно и отрицательно заряженных биополимеров (хитозан, цитрусовый и яблочный пектин). В качестве перспективных наноматериалов исследователи рассматривают магнитные флокулянты [6–8], которые могут обеспечивать высокоселективное разделение в многокомпонентных дисперсных системах. Магнитный флокулянт состоит из наноразмерного магнетита, выступающего в качестве ядра, покрытого защитным органическим слоем – природным полимером, несущим специфические функциональные группы [9]. Ключевой новизной магнитных нанокомпозитов является то, что наночастицы и флокулянт, входящие в их состав являются многоразовыми. В литературе [10, 11] имеются сведения об использовании магнитных флокулянтов на основе магнитных наночастиц и синтетических сополимеров акриламида для разделения фаз в дисперсных системах. В продолжение систематических исследований в области флокуляции наряду с синтетическими магнитными нанокомпозитами представляло интерес оценить флокулирующее поведение магнитных флокулянтов на основе природных полисахаридов. Биосовместимость, термостабильность, подавление роста и развития микроорганизмов, усиление иммунного ответа – это преимущества инновационных магнитоуправляемых нанокомпозитов, основу которых составляют природные полимеры. В современной

научной литературе увеличивается количество публикаций по применению магнитных флокулянтов на основе природных полимеров в диагностических методах, таких как магниторезонансная томография и биосенсорика, для удаления тяжелых металлов из водных растворов, для повышения эффективности удаления мутности сточных вод, что является отражением растущего интереса к данному типу магнитных флокулянтов. Магнитный флокулянт карбоксиметилхитозана, привитый со-полиакриламидом 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты эффективен для флокуляционного удаления Cr (III), Co (II) и Pb (II) [12]. В работе [13] были синтезированы флокулянты, содержащие целлюлозу и магнитные наночастицы оксида железа, методом одностадийного соосаждения. Натуральные модифицированные полимерные флокулянты экологичны, экономичны и эффективны, а их флокулирующие свойства можно улучшить за счёт прививочной модификации [14]. В области кондиционирования и обезвоживания осадка синтез натуральных модифицированных полимерных флокулянтов необходим и целесообразен. Применение магнитных флокулянтов для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов от мутности рассмотрено в работе [15]. Благодаря своей хорошей биосовместимости, низкой токсичности, антибактериальным и противогрибковым свойствам хитозан занимает уникальное положение в биоматериалах и является единственным положительно заряженным природным полисахаридом [16]. Пектин обладает рядом ценных свойств, включая способность прилипать к слизистым оболочкам, биосовместимость и отсутствие токсичности [17]. Магнитные сорбенты сочетают в себе высокую сорбционную способность благодаря развитой удельной поверхности и магнитные свойства, характерные для оксидов железа, преимущественно для магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), который демонстрирует при комнатной температуре ферримагнетизм с намагниченностью, достигающей  $92 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  [18–20]. Изменяя параметры магнитного поля, можно регулировать плотность упаковки частиц и таким

образом управлять их магнитными свойствами и агрегативной устойчивостью. Магнитная флокуляция применяется в процессах функционализации поверхности наночастиц, поскольку агрегированные структуры могут быть покрыты различными стабилизаторами, такими как полимеры или биоактивные молекулы. Это улучшает их диспергируемость в биологических средах и расширяет возможности их применения в биомедицине. В процессе взаимного притяжения частиц магнетита и биофлокулянта под воздействием внешнего магнитного поля образуются агрегаты, которые характеризуются более высокой прочностью [21].

На сегодняшний день имеется большой ассортимент различных по своей природе флокулянтов, однако отсутствует универсальный реагент для выделения широкого спектра загрязняющих веществ не только в крупнотоннажных производствах, но и в молекулярной инженерии [22–25]. В качестве одного из таких реагентов рассматривается магнитоуправляемый нанокомпозит на основе наночастиц магнетита и полисахарида, характеризующийся биосовместимостью, дополнительной термостабильностью, antimикробными и иммуногенными свойствами. Магнитные флокулянты позволяют реализовать принципиально новый подход для разделения и концентрирования биологических дисперсных систем, основанный на явлении супермагнетизма [26]. Кроме того, ферримагнитные свойства наночастиц магнетита позволяют проводить анализ их распределения в биологических системах при помощи магнитно-резонансных методов, так как их введение приводит к снижению времён спин-решёточной и спин-спиновой релаксации протонов воды.

Цель настоящей работы заключалась в получении и сравнении флокулирующих параметров магнитных нанокомпозитов на основе МНЧ и биополимеров в процессах седиментации суспензии голубой глины в режиме свободного (нестесенного) оседания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Объекты исследования

В качестве флокулирующих агентов были выбраны природные полисахариды, основные характеристики которых представлены в Таблице 1. Растворение хитозана проводили в 0.05 М растворе HCl (х.ч., ООО «Компонент-реактив»).

Таблица 1. Основные параметры флокулирующих агентов\*

Название флокулянта	Химическая формула повторяющихся звеньев	Условные обозначения флокулянтов	$\beta$ , % мол.	$M$ , кДа
Цитрусовый пектин		A1	26	33
Яблочный пектин		A2	10	40
Хитозан		K	90	108

\*  $\beta$  – концентрация ионогенных звеньев, мол. %;  $M$  – молекулярная масса биополимеров, кДа

Для синтеза магнетита в работе использовали следующие реагенты: хлорид железа (III) 6-водный (Химкрафт), сульфат железа (II) 7-водный (Химкрафт), аммиак водный (осч 25-3, Сигма-Тек), цитрат натрия (ТатХимПродукт).

Модифицированные варианты метода Рене Массарта [27–29] указывают на то, что наиболее важными параметрами, влияющими на форму, размер и состав частиц, являются молярное соотношение Fe(II)/Fe(III), природа осадителя, температура и продолжительность нагревания. Частицы магнетита  $Fe_3O_4$  требуемого состава были получены методом соосаждения солей двух- и трехвалентного железа в присутствии

гидрата аммиака при мольном соотношении  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2 : 1$  по методике, описанной в статьях [20, 30], в качестве стабилизатора использовали цитрат натрия. Для этого в 100 мл десионизированной воды растворяли 1.032 г цитрата натрия. Взаимодействие цитрата иона ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ) с поверхностью магнетита происходит по двум направлениям: хемосорбция и электростатическая стабилизация (образование двойного электрического слоя). В результате хемосорбции на поверхности частицы магнетита прочно закрепляются отрицательно заряженные цитрат-ионы, создающие сильный отрицательный заряд. Помимо этого, цитрат является отличным хелатирующим агентом для ионов железа, что обеспечивает прочную адсорбцию и долговременную стабильность. Таким образом, стабилизация цитратом натрия – это эффективный метод придания частицам магнетита высокого отрицательного дзета-потенциала  $-45.4$  мВ, указанное значение гарантирует получение стабильного, коллоидного раствора магнитных наночастиц. Цитрат-ион обычно используется в синтезе наночастиц для биомедицинских применений, а, именно в качестве контрастных агентов для МРТ [31]. После нагревания реакционной смеси в колбе с перемешиванием магнитной мешалкой до  $80^\circ\text{C}$  и заполнения колбы аргоном в неё добавляли 278 мг  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 540 мг  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . После растворения солей в течение 30 минут прикалывали 10 мл аммиака водного в атмосфере аргона. Очистку наночастиц проводили троекратной промывкой дистиллированной водой с осаждением наночастиц при помощи постоянного магнита. Методом динамического светорассеяния определены размеры синтезированных наночастиц магнетита  $d = 75.9$  нм. Затем получали магнитные биофлокулянты. К  $0.1$  г/дм<sup>3</sup> водным растворам хитозана, цитрусового и яблочного пектина добавляли дисперсию магнетита с концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup>. Смесь обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне в течение 40 мин с последующим механическим перемешиванием при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Полученные наночастицы магнетита, покрытые биополимером, несколько раз промывали методом магнитной

декантации. Синтезированные магнитные флокулянты (МФ): МФК – магнитный флокулянт на основе магнетита и хитозана, МФА1 – магнитный флокулянт на основе магнетита и цитрусового пектина, МФА2 – магнитный флокулянт на основе магнетита и яблочного пектина сушили в вакуумной печи при 105°C в течение 24 ч. Методом электрофоретического рассеяния света определены дзета-потенциалы водных растворов МФ : МФА1 ( $\zeta = -17.9$  мВ), МФА2 ( $\zeta = -30.8$  мВ), МФК ( $\zeta = +3.48$  мВ). МФ в виде 0.1% водных растворов вводили непосредственно перед стадией перемешивания суспензии голубой глины, которое осуществляли дисковой мешалкой с 12 отверстиями путем 10-кратного медленного ее перемещения в вертикальном направлении. Концентрация МФ варьировалась от  $0.5 \cdot 10^{-2}$  г/л до  $2.0 \cdot 10^{-2}$  г/л.

Оценку флокулирующего поведения изучаемых реагентов проводили в режиме свободного (нестесенного) оседания на дисперсной системе (ДС) – суспензии голубой глины со средним размером частиц  $R_{cp} = 8.9 \cdot 10^{-5}$  м, электрохимическим потенциалом  $\zeta = -1.0$  мВ и плотностью  $\rho = 1.34$  г/см<sup>3</sup>. Голубая глина (ГГ) – это природный алюмосиликатный материал с включениями минералов и микроэлементов, содержащий монтмориллонит, каолинит, иллит и в качестве микроэлементов Cu, Zn, Mn, Co, Se, сульфиды и карбонаты. Голубоватый оттенок глины связан с наличием железа ( $Fe^{2+}, Fe^{3+}$ ), примесей меди или титана. Глина Кизлярского месторождения, Дагестан (Северный Кавказ) ГОСТ 21286-82. Химический состав использованной в экспериментах голубой глины (масс. %) следующий: 55.3 SiO<sub>2</sub>; 19.9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7.0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3.0 MgO; 2.68 K<sub>2</sub>O; 3.48 CaO; 1.6 Na<sub>2</sub>O; 7.04 H<sub>2</sub>O. Концентрация частиц глины в суспензии 0.8 % [32].

### *Методы исследования*

На седиментометре СВ-1 проводилась оценка гранулометрических показателей исследуемой суспензии методом седиментационного анализа. Обработка кривой

седиментации позволила получить интегральную кривую распределения по размерам частиц голубой глины (Рис. 1), отмечена сравнительно небольшая полидисперсность по размерам у суспензии голубой глины ( $R_{\min} = 6.5 \cdot 10^{-5}$  м и  $R_{\max} = 20 \cdot 10^{-5}$  м). Для создания магнитного поля использовали неодимовый магнит N38 (12.5 кГс) диаметром 60 мм, толщиной 30 мм. Неодимовый магнит был установлен в нижней части измерительного цилиндра. С помощью датчика Холла измерена величина магнитного поля: 10.8 мТл.

**Рис. 1.** Интегральная кривая распределения по размерам частиц голубой глины при  $C_{\text{ДФ}} = 0.8\%$ .  $X_i$  – интегральная массовая доля всех фракций с размерами частиц  $R \leq R_i$ ;  $R$  – радиус частиц голубой глины, м

Для количественной оценки флокулирующих показателей были рассчитаны интегральные флокулирующие эффекты  $D$  по формуле [33]:

$$D = \frac{\bar{u}_i}{\bar{u}_0} - 1, \quad (1)$$

где  $\bar{u}_i, \bar{u}_0$  – средние скорости седиментации суспензии голубой глины, соответственно в присутствии полимеров и магнитных флокулянтов (концентрации  $C$ ) и в их отсутствие, м/с.

Методом статического рассеяния света определили молекулярную массу природных полисахаридов. Измеряется среднее значение интенсивности рассеянного света для разных концентраций исследуемого образца и сравнивается с интенсивностью рассеянного света стандартного образца. Средний размер частиц магнетита определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе размера частиц и дзета-потенциала серии Zetasizer Nano-ZS, оснащенном гелий-неоновым лазером (633 нм, 4 мВт). Графическую интерпретацию результатов измерения получали с помощью

программного обеспечения «DTS Application Software» (Malvern Instruments).

Определение  $\zeta$ -потенциала в водных дисперсных системах осуществляли методом электрофоретического рассеяния света с применением технологии M3-PALS (использование быстро и медленно переменного электрического поля наряду с фазовым и частотным анализом рассеянного света). Ошибки измерений размера и  $\zeta$ -потенциала частиц составили  $\pm 2\%$  и  $\pm 0.12$  ( $\text{мкм}\cdot\text{см}/(\text{В}\cdot\text{с}^{-1})$ ) соответственно.

ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре ALPHA-T S/N 102706 («Bruker») в спектральном диапазоне  $375\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ , разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ , в таблетках с KBr.

CHN-элементный анализ был проведён на анализаторе Vario EL Cube Elementar, Германия.

Число частиц  $\Delta\Phi N_q$  (частицы голубой глины) были рассчитаны по формуле:

$$N_q = \frac{\sum m_i}{m_i}, \text{ где } \sum m_i = 0.8 \text{ г} - \text{масса всех частиц } \Delta\Phi, m_i - \text{масса частицы, г.}$$

$$m_i = 4/3\pi R^3 \rho, \text{ где } R - \text{радиус частицы голубой глины, м; } \rho - \text{плотность частиц, г/см}^3.$$

Расчет числа макромолекул биополимера:

$$N_m = X m_n, \text{ где } m_n - \text{масса полимера, г/100мл.}$$

$X$  – число макромолекул определяется из расчета молекулярная масса биополимера (хитозана)  $M = 108000 \text{ г/}N_A$ .

$$\frac{N_M}{N_q} - \text{соотношение количества макромолекул МФ и частиц голубой глины.}$$

Определение времён релаксации проводили на установке «Спин Трэк» производства компании «Резонансные системы» при помещении раствора в постоянное магнитное поле мощностью 0.5 Тл.

Время спин-решёточной релаксации  $T_1$  измеряли методом  $90^\circ - \tau - 90^\circ$ , т.е. двукратным воздействием поперечным радиочастотным импульсом с последующим

построением кривой восстановления продольной намагниченности. Время спин-спиновой релаксации  $T_2$  измеряли при помощи последовательности  $90^\circ$  и  $180^\circ$  импульсов Карр-Парселя-Мейбума-Гилла (CPMG или «спин-эхо»).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Анализ ИК-спектров магнитных флокулянтов*

Формирование магнитных нанокомпозитов подтверждало методом ИК Фурье-спектроскопии. С этой целью были получены ИК-спектры магнетита, хитозана, цитрусового и яблочного пектина и МФ на их основе. Пик для магнетита составляет около  $564\text{ cm}^{-1}$  (вибрация Fe–O), что объясняется присутствием Fe–O в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Цитрат-ион, используемый в качестве стабилизатора, означает протонированную форму лимонной кислоты. Пик  $3363\text{ cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям O–H группы, пик  $1391\text{ cm}^{-1}$  – валентным колебаниям C–O связи и деформационным колебаниям O–H группы. Для хитозана [34] отмечается острый пик (амид I)  $1665\text{ cm}^{-1}$  и пик (амид II)  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Присутствие полос поглощения  $1521$  и  $1322\text{ cm}^{-1}$  подтверждает высокую степень деацетилирования исходного образца хитозана и его катионную форму, обусловленную присутствием групп  $\text{NH}_3^+$ . ИК-спектр МФК демонстрирует характерные полосы поглощения хитозана и магнетита, что подтверждает успешную функционализацию. Хитозан образует водородные связи с поверхностными гидроксильными группами магнетита =Fe–OH, что приводит к изменению формы полосы ( $3000$ – $3500\text{ cm}^{-1}$ ). В спектре МФК полоса Fe–O около  $580\text{ cm}^{-1}$  сдвинута по сравнению с чистым магнетитом. В ИК-спектре зафиксирован сдвиг полосы N–H  $1590\text{ cm}^{-1}$  до  $1560\text{ cm}^{-1}$ . В ИК-спектре образца (A1) цитрусового пектина присутствуют характеристические полосы поглощения: полоса с максимумом при  $3423\text{ cm}^{-1}$  – валентные колебания O–H-группы; полоса с максимумом

при  $2936\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания C–H-связей;  $1746\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания карбонильной группы  $>\text{C=O}$ , связанной с метоксильными группами;  $1620\text{ см}^{-1}$  и  $1442\text{ см}^{-1}$  – асимметричные и симметричные валентные колебания ионизированной карбоксильной группы  $\text{COO}^-$ ; полоса с максимумами при  $1102\text{ см}^{-1}$  эфирная группа  $-\text{C–O–C–}$ ,  $1050\text{ см}^{-1}$  и  $1016\text{ см}^{-1}$  валентным колебаниям (C–C, C–O) пиранозных колец.

Согласно результатам ИК-спектроскопии, подтверждается состав композита, однако новых связей между полисахаридами и магнетитом не обнаружено, следовательно, химического взаимодействия макромолекул адсорбата с отрицательно заряженной поверхностью магнетита не наблюдается. Поэтому можно говорить лишь о физической адсорбции полисахаридов на поверхности магнетита.

Для оценки доли органической фазы в полученных флокулянтах на примере образца МФК нами был проведен CHN-элементный анализ. Согласно данным CHN-анализа найдено, %: C 20.37; H 3.15; N 3.88. Исходя из CHN-анализа, в пробе присутствует 45% хитозана, состав которого близок по составу мономерного звена деацетилированного хитозана  $((\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4)_n$ , %: C 44.72; H 6.88; N 8.69) с учетом степени деацетилирования.

В статье [35] методом вибрационной магнитометрии представлена величина удельного магнитного момента насыщения для наночастиц магнетита.

Магнитные свойства полученных наночастиц магнетита подтверждены методом магнитной релаксометрии. Релаксивности были рассчитаны по методике, описанной в статье [36]. Релаксивность  $r_2$  МНЧ относительно времени спин-спиновой релаксации дистиллированной воды составляет  $61\text{ mM}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ , в отношении спин-решёточной релаксации  $r_1 = 12.8\text{ mM}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ , что сопоставимо с литературными данными для аналогичных систем [37–39].

**Рис. 2.** Зависимость времени релаксации протонов от концентрации комплекса «хитозан + наночастицы магнетита».

Также показано, что и флокулянт обладает выраженными магнитными свойствами.

Время спин-решёточной релаксации  $T_1$  водного раствора хитозана составляет 1792.8 мс, спин-спиновой релаксации  $T_2$  – 746.3 мс против 71.25 мс и 9.3 мс, соответственно, у образца аналогичной концентрации, содержащего наночастицы магнетита (Рис. 2). Релаксивность  $r_2$  магнитных наночастиц относительно чистого хитозана составила 98.78  $\text{мM}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ,  $r_1$  – 12.54  $\text{мM}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ .

Таким образом, показано, что в присутствии хитозана увеличивается релаксивность МНЧ, что позволяет идентифицировать магнитный флокулянт в средах в том числе при помощи релаксометрических методов.

#### *Флокулирующие свойства магнитных флокулянтов на основе наночастиц магнетита и биополимеров*

На следующем этапе исследования были установлены закономерности флокулирующего действия различных по природе магнитных флокулянтов на суспензии голубой глины в режиме свободного (нестесненного) оседания под действием внешнего магнитного поля. Сила, с которой магнитное поле действует на магнитную частицу определяется магнитофоретической силой [40], её величина зависит от интенсивности намагничивания и формы магнитной частицы. В магнитном поле на магнитные частицы наряду с магнитофоретической силой действуют сила тяжести, гидродинамическое сопротивление и силы взаимодействия между частицами [35]. Исходя из анализа литературных данных [41] выяснили, что необходим оптимальный диапазон размера магнитных наночастиц от 50 до 100 нм для того, чтобы сохранялась нужная намагничиваемость, и при этом была достаточно высокая агрегативная и

седиментационная устойчивость данных частиц с сохранением высокой площади поверхности для последующего взаимодействия с полимерными составляющими магнитного флокулянта. Была проведена серия опытов по флокуляции суспензии голубой глины при трех соотношениях биополимеров и магнетита  $5 \div 1$ ,  $10 \div 1$ ,  $20 \div 1$ . Оценочным параметром служили значения флокулирующего эффекта  $D$ . Результаты по флокулирующему эффекту представлены в Таблице 2, по данным которой отчетливо прослеживаются более низкие значения параметра  $D$  при соотношениях биополимеров и магнетита  $10 \div 1$ ;  $20 \div 1$ . При  $D > 0$ , МФ ускоряет процесс седиментации и работает как флокулянт. Поэтому, для анализируемых МФ во всех последующих экспериментах функционализацию магнетита проводили при оптимальном соотношении биополимеров и магнетита в смеси  $5 : 1$ .

Таблица 2. Флокулирующий эффект  $D$  при трех соотношениях биополимер и магнетит в процессе седиментации суспензии голубой глины при  $C_{\text{ДФ}} = 0.8 \%$ .

МФ	Соотношения биополимер и магнетит	$D$
K $\div$ МНЧ	$5 \div 1$	6.0
	$10 \div 1$	2.0
	$20 \div 1$	0.3
A1 $\div$ МНЧ	$5 \div 1$	1.8
	$10 \div 1$	0.7
	$20 \div 1$	-0.28
A2 $\div$ МНЧ	$5 \div 1$	0.5
	$10 \div 1$	0.1
	$20 \div 1$	-0.86

Предположительно, магнитофоретическая сила превышает гидродинамическое сопротивление, поэтому магнитный нанокомпозит МФК быстро перемещается вдоль линии магнитного поля, что способствует эффективному флокулообразованию в

сусpenзии глины (Рис. 3). Для объяснения различия в значениях параметра  $D$  у анализируемых МФ необходимо учитывать специфические особенности поверхности раздела фаз, а также знак и величину электрохимического потенциала, протяженность двойного электрического слоя.

**Рис. 3.** Концентрационная зависимость флокулирующего эффекта индивидуальных полимеров и МФ на их основе при  $pH = 8$ .

Также можно предположить образование химических связей между положительно заряженной протонированной аминогруппой  $-NH_3^+$  хитозана и анионными фрагментами на поверхности частиц голубой глины. Для цитрусового и яблочного пектина и МФ на их основе реализуется мостичный механизм флокуляции. Мостичный механизм флокуляции, предложенный Ла Мером, в качестве движущей силы процесса флокуляции рассматривает образование полимерных мостиков между дисперсными частицами и макромолекулами адсорбированного полимера и объясняет основные закономерности флокуляции сусpenзий заряженными полимерами: образование с участием полимеров объемных и рыхлых осадков, рост флокулирующих показателей полимеров с ростом молекулярной массы адсорбата, зависимость эффективности флокуляции от технологических факторов (скорость перемешивания сусpenзии, порядок ввода активных добавок, рабочий объем и форма реактора флокуляции). На основании установленных в настоящей работе результатов по флокулирующему эффекту для МФ на основе цитрусового и яблочного пектина в соответствии с литературными данными [42, 43] имеет место мостичный механизм флокуляции. Подтверждением увеличения скорости седиментации частиц глины с ростом концентрации вводимой добавки магнитных нанокомпозитов служат результаты Таблицы 3, а именно возрастание числа

макромолекул магнитных флокулянтов, приходящихся на число частиц голубой глины в объеме суспензии. Расчеты проведены для концентрации частиц ДФ  $C_{\text{ДФ}} = 0.8 \%$ .

Таблица 3. Соотношение количества макромолекул магнитных флокулянтов и частиц голубой глины при различных концентрациях МФК, МФА1 и МФА2 при  $\text{рН} = 7.4$

Параметр	$C \cdot 10^2, \text{ г/л}$	МФК	МФА1	МФА2
Число макромолекул $N_m \cdot 10^{-15}$	0.5	2.78	9.13	7.5
	1.0	5.57	18.3	15.0
	1.5	8.35	27.4	22.5
	2.0	11.1	36.5	30
$(N_m/N_q) \cdot 10^{-3}$	5	14.1	46.1	37.8
	10	28.1	92.4	75.8
	15	42.2	138	113
	20	56.1	184	151
$N_q \cdot 10^{-10}$		19.8		

Отметим, что среди параметров дисперсионной среды достаточно эффективным является значение  $\text{рН}$  среды, влияющего на агрегативную и на седиментационную устойчивость частиц ДФ. Эти процессы сказываются на изменении соотношения и концентрации сильно полярных гидратированных ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{HO}^-$  в пределах протяженности двойного электрического слоя. Повышенная способность к флокуляции при варьировании  $\text{рН}$  может быть обусловлена увеличением концентрации ионов  $\text{OH}^-$  и концентрации ионов  $\text{H}^+$ . Изменение флокулирующего эффекта при варьировании  $\text{рН}$  среды в диапазоне от 2 до 11 при концентрации магнитных флокулянтов  $C = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$  показано на Рис. 4.

**Рис. 4.** Зависимость флокулирующего эффекта  $D$  МФК (1), МФА1 (2), МФА2 (3) от  $\text{рН}$  среды при концентрации МФ  $C = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$ .

В области  $\text{pH} > 8$  для анализируемых МФ при концентрации  $C = 2.0 \cdot 10^{-2}$  г/л зафиксирован наибольший рост значений флокулирующего эффекта, обусловленный наличием не только локализованной адсорбцией полимера на частицах голубой глины, но и нелокализованной адсорбции биополимеров, входящих в состав МФ. В сильнощелочной области  $\text{pH}$  ( $\text{pH} = 11$ ) значение флокулирующего эффекта  $D$  с участием образца МФК в 3 раза выше по сравнению с образцом МФА1 и в 12 раз выше, чем у МФА2. Появление различий в значениях параметра  $D$  при варьировании  $\text{pH}$  среды (Рис. 4) обусловлено не только изменением строения двойного электрического слоя вокруг частиц голубой глины, но и изменением характера адсорбции макромолекул магнитных флокулянтов на частицах дисперсной фазы – макромолекулы адсорбируются либо на одной частице дисперсной фазы, либо на уже образовавшихся флокулах [44]. Голубая глина заряжена отрицательно при тестируемых значениях  $\text{pH}$  в диапазоне от 2 до 11. Для системы «осадок + МФК» в сильно и слабокислых средах МФК заряжен положительно и придает поверхности частиц ГГ небольшой положительный заряд. В сильнощелочной среде аминогруппы хитозана в составе МФК не протонируются, остаются нейтральными, поэтому отрицательный заряд поверхности частиц ГГ обусловлен зарядом магнетита ( $\zeta = -45.4$  мВ).

Методом динамического светорассеяния был установлен характер изменения электрокинетического потенциала частиц голубой глины и магнитных флокулянтов МФК, МФА1, МФА2 при варьировании  $\text{pH}$  среды (Рис. 5). Голубая глина представляет собой природный алюмосиликатный материал, богатый микроэлементами. Ее цвет обусловлен наличием металлов в составе, таких как железо, медь и др. [45]. На основных гранях минерала локализован постоянный отрицательный заряд, на боковых гранях минерала при  $\text{pH} < 6.5$  может возникнуть переменный положительный заряд в результате реакции

протонирования групп Si–OH и Al–OH. Для магнитного флокулянта МФК изоэлектрическая точка установлена при pH = 9.3.

**Рис. 5.** Зависимость дзета-потенциала голубой глины и магнитных флокулянтов (МФК, МФА1, МФА2) от pH среды.

Механизм флокуляции во многом определяется величиной заряда частиц супензии и заряженных макромолекул МФ. Эффективная флокуляция образцом МФК наблюдается в области pH, близких к изоэлектрической точке. Дестабилизация супензии голубой глины в этом случае происходит по нейтрализационному механизму, т.е. за счет компенсации заряда при адсорбции на частицах ДФ противоположно заряженных макроионов. Во всех остальных случаях флокуляция происходит за счет адсорбции с образованием макромолекулярных мостиков [43, 45].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы магнитные флокулянты на основе наночастиц магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и природных полисахаридов (хитозан, цитрусовый и яблочный пектин). Определена концентрационная область, в которой добавки магнитных нанокомпозитов различной природы работают с функцией флокулянта. По результатам комплексных исследований установлено, что, варьируя концентрацию магнитных флокулянтов и величину pH среды можно изменять флокулирующие параметры системы. Среди исследуемых магнитных флокулянтов наибольшим флокулирующим эффектом обладает образец МФК при концентрации 2·10<sup>-2</sup> г/л. Отмечено усиление эффективности флокулообразования в супензии голубой глины с участием МФК в сильнощелочной области pH. Выявленные закономерности и эффекты процесса флокуляции в режиме свободного (нестесенного)

оседания могут быть применены для направленного регулирования устойчивости супензий с участием магнитных нанокомпозитов.

#### **ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ**

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от FZSG-2023-0008.

#### **СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ**

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

#### **КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ**

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Montiel Schneider M.G., Martin M.J., Otarola J et al.* Biomedical applications of iron oxide nanoparticles: current insights progress and perspectives // *Pharmaceutics*. 2022. V. 14. № 1. P. 204.  
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14010204>
2. *Kurczewska J., Dobosz B.* Recent progress and challenges regarding magnetite-based nanoparticles for targeted // *Drug Delivery Appl. Sci.* 2024. V. 14. № 3. 1132.  
<https://doi.org/10.3390/app14031132>
3. *Zhou Q., Yu Z., Ma Y.* Review on the application of magnetic flocculation technology in water treatment // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing. 2019. V. 295. № 4. P. 042107.  
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/295/4/042107>
4. *Mishra B., Kallem P., Yadavalli R. et al.* Industrial wastewater treatment using extracellular polymer substances/biofloculants: A review // *Applied Water Science*. 2025. V.15. P. 46–50.  
<https://doi.org/10.1007/s13201-025-02401-9>
5. *Курмангажи Г., Тажибаева С. М., Мусабеков К. Б., Левин И. С., Кузин М. С., Ермакова Л. Э., Ю В. К.* Получение дисперсных композиций магнетит-бентонит и адсорбция на них казкаина // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. №.3. С. 320–329.  
<https://doi.org/10.31857/S0023291221030095> [*Kurmangazhi G., Tazhibayeva S.M., Musabekov K.B., Levin I.S., Kuzin M.S., Ermakova L.E., Yu V.K.* Preparation of dispersed magnetite–bentonite composites and kazcaine adsorption on them // Colloid Journal. 2021. V. 83. № 3. P. 343–351.  
[https://doi.org/10.1134/S1061933X21030091\]](https://doi.org/10.1134/S1061933X21030091)
6. *Leshuk T., Holmes A.B, Ranatunga D. et al.* Magnetic flocculation for nanoparticle separation and catalyst recycling // *Environmental Science: Nano*. 2018. V. 5. № 2. P. 509–519.

<https://doi.org/10.1039/C7EN00827A>

7. Rahim S., Iftikhar F. J., Malik M. I. Biomedical applications of magnetic nanoparticles // Metal Nanoparticles for Drug Delivery and Diagnostic Applications. Elsevier, 2020. P. 301–328.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816960-5.00016-1>

8. Tang C., He Z., Liu H. et al. Application of magnetic nanoparticles in nucleic acid detection // Journal of nanobiotechnology. 2020. V. 18. P. 62.

<https://doi.org/10.1186/s12951-020-00613-6>

9. Slimani Y., Hannachi E., Tombuloglu H. et al. Magnetic nanoparticles based nanocontainers for biomedical application // Smart Nanocontainers. Elsevier. 2020. C. 229–250.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816770-0.00014-9>

10. Zhao Y., Liang W., Liu L. et al. Harvesting *Chlorella vulgaris* by magnetic flocculation using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coating with polyaluminium chloride and polyacrylamide // Biores. Technol. 2015. V. 198. P. 789–796.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.087>

11. Sun Y., Yu Y., Zhou S. et al. Functionalized chitosan-magnetic flocculants for heavy metal and dye removal modeled by an artificial neural network // Separ. and Purif. Technol. 2022. V. 282. P. 120002.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120002>

12. Xiao X., Yu Y., Sun Y. et al. Heavy metal removal from aqueous solutions by chitosan-based magnetic composite flocculants // Journal of Environmental Sciences. 2021. V. 108. P. 22–32.

<https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.02.014>

13. Yu. X.L., Tong S.R., Ge M.F. et al. One-step synthesis of magnetic composites of cellulose iron oxide nanoparticles for arsenic removal // J. Mater. Chem. 2013. V. 1. № 3. P. 959–965.

<https://doi.org/10.1039/C2TA00315E>

14. Wu P., Yi J., Feng L. et al. Microwave assisted preparation and characterization of a chitosan-based flocculant for the application and evaluation of sludge flocculation and dewatering // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. V. 155. № 7. P. 708–720.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.011>

15. Muzher M.I., Hadeel A.I. Treatment of Al doura oil refinery wastewater turbidity using magnetic flocculation // Tikrit Journal of Engineering Sciences. 2019. V. 26. № 1. P. 1–8.

<https://doi.org/10.25130/tjes.26.1.01r>

16. García-García G., Caro C., Fernández-Álvarez F. et al. Multi-stimuli-responsive chitosan-functionalized magnetite/poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanoparticles as theranostic platforms for combined tumor magnetic resonance imaging and chemotherapy // Nanomedicine. 2023. V.52. P. 102695.

<https://doi.org/10.1016/j.nano.2023.102695>

17. S A Lemos T., F de Souza J., R Fajardo A. Magnetic microspheres based on pectin coated by chitosan towards smart drug release // Carbohydr Polym. 2021. V.265. P. 118013.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118013>

18. Gu N., Wang C., Zhang J. et al. Synthesis and characterization of magnetic poly (acrylamide-co-maleic anhydride) grafted gelatin as a novel heavy metal ions wastewater treatment agent // Desalination and Water Treatment. 2018. V. 116. P. 170–178.

<https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22525>

19. Ghibaudo F., Gerbino E., Copello G. J. et al. Pectin-decorated magnetite nanoparticles as both iron delivery systems and protective matrices for probiotic bacteria // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2019. V. 180. P. 193–201.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.04.049>

20. Джардималиева Г. И., Иржак В. И., Братская С. Ю., Майоров В. Ю., Привар Ю. О.,  
Касымова Э. Д., Кыдраллиева К. А. Стабилизация наночастиц магнетита в среде гуминовых  
кислот и исследование их сорбционных свойств // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 1.  
С. 11–17. <https://doi.org/10.31857/s0023291220010036> [Dzhardimalieva G.I., Irzhak V.I.,  
Bratskaya S.Y., Maiorov V.Y., Privar Y.O., Kasymova E.D., Kulyabko L.S., Kydralieva K.A.,  
Zhorobekova S.Z. Stabilization of magnetite nanoparticles in humic acid medium and study of  
their sorption properties // Colloid Journal. 2020. V. 82. № 1. P. 1–7.  
[https://doi.org/10.1134/S1061933X20010032\]](https://doi.org/10.1134/S1061933X20010032)
21. Ma J., Fu X., Jiang L. et al. Magnetic flocculants synthesized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coated with cationic  
polyacrylamide for high turbid water flocculation // Environmental Science and Pollution  
Research. 2018. V. 25. № 26. P. 25955–25966.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2610-1>
22. Li S.N., Li B., Yu Z. R. et al. Chitosan *in-situ* grafted magnetite nanoparticles toward  
mechanically robust and electrically conductive ionic-covalent nanocomposite hydrogels with  
sensitive strain-responsive resistance // Composites Science and Technology. 2020. V. 195. P.  
108173.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108173>
23. Zhihao H., Kun W., Zihan W. et al. Research progress of magnetic flocculation in water  
treatment // Journal of magnetochemistry. 2024. V. 10. № 8. P. 56.  
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry10080056>
24. Wang T., Yang W. L., Hong Y. et al. Magnetic nanoparticles grafted with amino-riched  
dendrimer as magnetic flocculant for efficient harvesting of oleaginous microalgae // Chemical  
Engineering Journal. 2016. V. 297. P. 304–314.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.038>

25. *Yu W., Wang C., Wang G. et al.* Flocculation Performance and Kinetics of Magnetic Polyacrylamide Microsphere under Different Magnetic Field Strengths //Journal of Chemistry. 2020. Article ID 1579424.

<https://doi.org/10.1155/2020/1579424>

26. *Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.* Синтез и флокулирующие свойства магнитоуправляемых нанокомпозитов // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2024. Т. 66. № 1. С. 125–133.

<https://doi.org/10.31857/S2308114724010113>

27. *Wang S., Zhang C., Chang Q.* Synthesis of magnetic crosslinked starch-graft-poly(acrylamide)-co-sodium xanthate and its application in removing heavy metal ions // Journal of Experimental Nanoscience. 2017. V. 12. № 1. P. 270–284.

<https://doi.org/10.1080/17458080.2017.1321793>

28. *El-kharrag R., Abdel Halim S. S., Amin A. et al.* Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles using a modified wet method for drug delivery applications // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 2019. V. 68. №. 1–3. P. 73–82.

<https://doi.org/10.1080/00914037.2018.1525725>

29. *Nasser A., Qdemat A. Unterweger H. et al.* Impact of coating type on structure and magnetic properties of biocompatible iron oxide nanoparticles: insights into cluster organization and oxidation stability // Physical Chemistry Chemical Physics. 2024. V. 26. № 38. P. 24912–24923.

<https://doi.org/10.1039/D4CP01735H>

30. *Гервальд А. Ю., Прокопов Н. И., Ширякина Ю. М.* Синтез суперпарамагнитных наночастиц магнетита // Вестник МИТХТ им. МВ Ломоносова. 2010. Т. 5. № 3. С. 45–49.

31. *Freis B., De Los Angeles Ramirez M., Kiefer C. et al.* Effect of the size and shape of dendronized iron oxide nanoparticles bearing a targeting ligand on MRI, magnetic hyperthermia

and photothermia properties – from suspension to *in vitro* studies // Pharmaceutics. 2023. V. 15.

№ 4. P. 1104–1133.

<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15041104>

32. Белоусов П.Е., Крупская В.В. Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 3. С. 79–90.

<https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.79-90>

33. Прокурина В.Е., Кашина Е.С., Рахматуллина А.П. Седиментация суспензии диоксида титана магнитными флокулянтами // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 1. С. 77–84.

<https://doi.org/10.31857/S0023291222600420> [Proskurina V.E., Kashina E.S., Rakhmatullina A.P. Sedimentation of titanium dioxide suspension under the action of magnetic flocculants // Colloid Journal. 2023. V. 85. №. 1. P. 72–78.]

[https://doi.org/10.1134/S1061933X22600452\]](https://doi.org/10.1134/S1061933X22600452)

34. Kumirska J., Czerwcka M., Kaczyński Z., Bychowska A. et al. Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan // Mar. Drug. 2010. V. 8 № 5. P. 1567–1636

<https://doi.org/10.3390/md8051567>

35. Никифоров А.И., Лазарева Е.О., Едемская Е.В., Семенов В.Г., Гареев К.Г., Королев Д.В. Микрофлюидный синтез наночастиц магнетита и его сравнение с синтезом в объемном реакторе // Коллоидный журнал. 2024. Т. 86. №. 4. С. 469–481.

<https://doi.org/10.31857/S0023291224040062> [Nikiforov A.I., Lazareva E.O., Edemskaya E.V. et al. Microfluidic synthesis of magnetite nanoparticles and its comparison with synthesis in a batch reactor // Colloid J. 2024. V. 86. № 4. P. 547–558.]

[https://doi.org/10.1134/S1061933X24600374\]](https://doi.org/10.1134/S1061933X24600374)

36. Simon G. H., Bauer J., Saborovski O. et al. T1 and T2 relaxivity of intracellular and extracellular USPIO at 1.5 T and 3T clinical MR scanning // European radiology. 2006. V. 16. № 3. P. 738–745.

<https://doi.org/10.1007/s00330-005-0031-2>

37. Wu L., Yang C., Lv Z. et al. Facile one-pot synthesis of different surfactant-functionalized water-soluble Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as magnetic resonance imaging contrast agents for melanoma tumors // RSC Advances. 2015. V. 5. № 62. P. 50557–50564.

<https://doi.org/10.1039/C4RA05786D>

38. Saraswathy A., Nazeer S.S., Jeevan M. et al. Citrate coated iron oxide nanoparticles with enhanced relaxivity for in vivo magnetic resonance imaging of liver fibrosis // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2014. V. 117. P. 216–224.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.02.034>

39. Srivastava S., Awasthi R., Gajbhiye N. S. et al. Innovative synthesis of citrate-coated superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and its preliminary application // Journal of colloid and interface science. 2011. V. 359. № 1. P. 104–111.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.03.059>

40. Leong S.S., Ahmad Z., Low S.C. et al. Unified View of Magnetic Nanoparticle Separation under Magnetophoresis // Langmuir. 2020. V. 36. № 28. P. 8033–8055.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00839>

41. Pusta A., Tertis M., Crăciunescu I. et al. Recent advances in the development of drug delivery applications of magnetic nanomaterials // Pharmaceutics. 2023. V. 15. № 7. P. 1872.

<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15071872>

42. Мягченков В.А., Проскурина В.Е. Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов: монография. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2011. 290 с.

43. Hogg R. Bridging flocculation by polymers // KONA Powder and Particle Journal. 2013. V. 30. P. 3–14.

<https://doi.org/10.14356/kona.2013005>

44. Niculescu A. G., Chircov C., Grumezescu A. M. Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review // Methods. 2021. V. 199. P. 16–27.

<https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.018>

45. Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П. Использование голубой глины для выделения примесных веществ из льняного масла // Известия Вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. №. 12. С. 72–75.

## ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

**Рис. 1.** Интегральная кривая распределения по размерам частиц голубой глины при  $C_{\text{ДФ}} = 0.8\%$ .  $X_i$  – интегральная массовая доля всех фракций с размерами частиц  $R \leq R_i$ ;  $R$  – радиус частиц голубой глины, м

**Рис. 2.** Зависимость времени релаксации протонов от концентрации комплекса «хитозан + наночастицы магнетита».

**Рис. 3.** Концентрационная зависимость флокулирующего эффекта индивидуальных полимеров и МФ на их основе при  $\text{pH} = 8$ .

**Рис. 4.** Зависимость флокулирующего эффекта  $D$  МФК (1), МФА1 (2), МФА2 (3) от  $\text{pH}$  среды при концентрации МФ  $C = 2.0 \cdot 10^{-2}$  г/л.

**Рис. 5.** Зависимость дзета-потенциала голубой глины и магнитных флокулянтов (МФК, МФА1, МФА2) от  $\text{pH}$  среды.

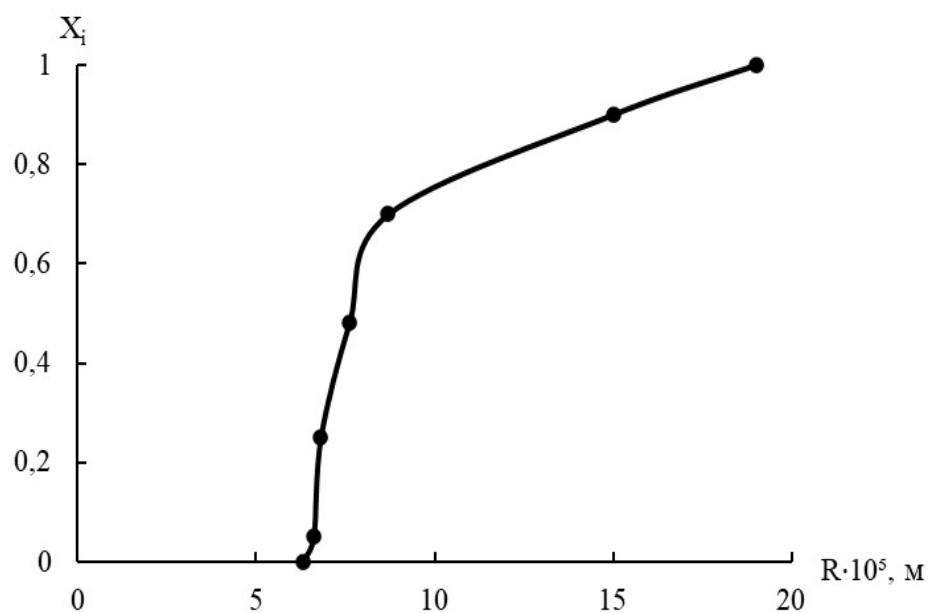


Рисунок 1. Прокурина

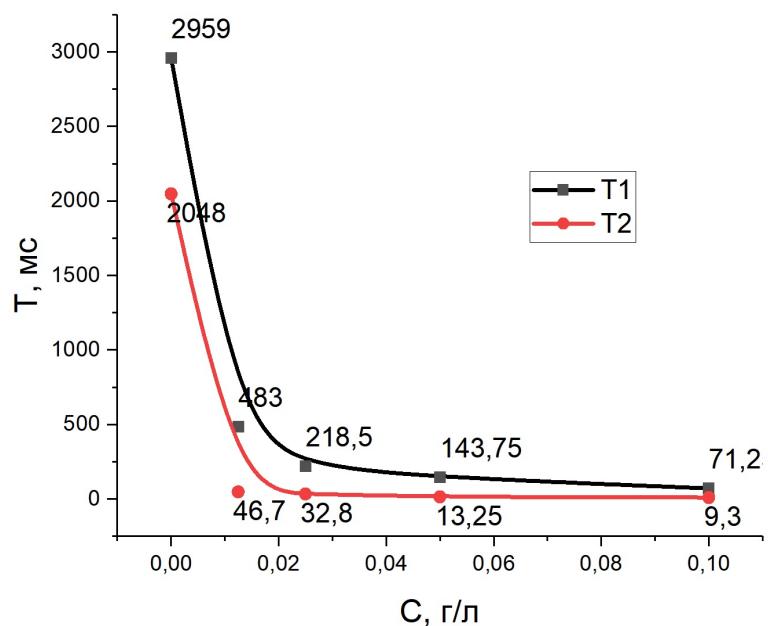


Рисунок 2. Проскурина

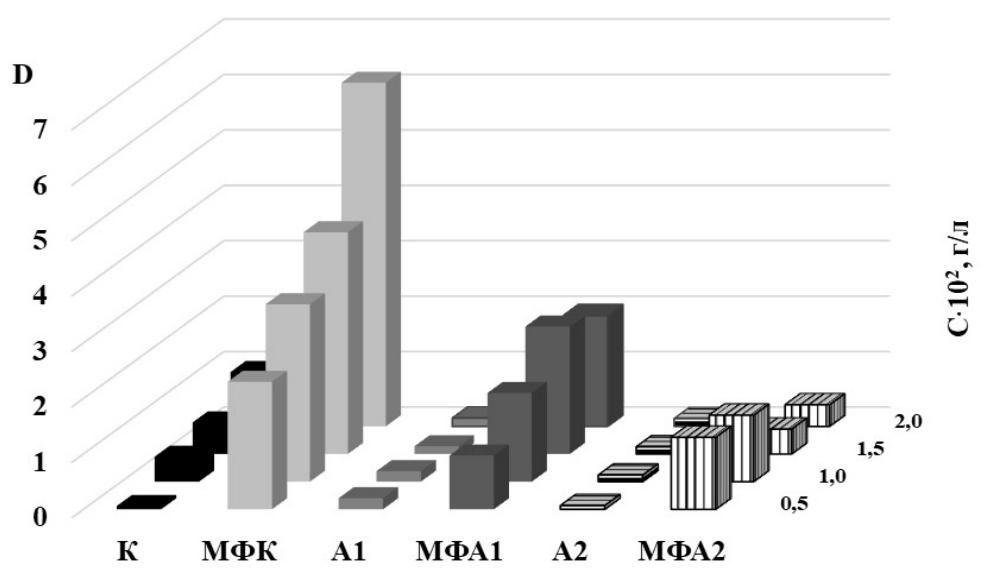


Рисунок 3. Прокурина

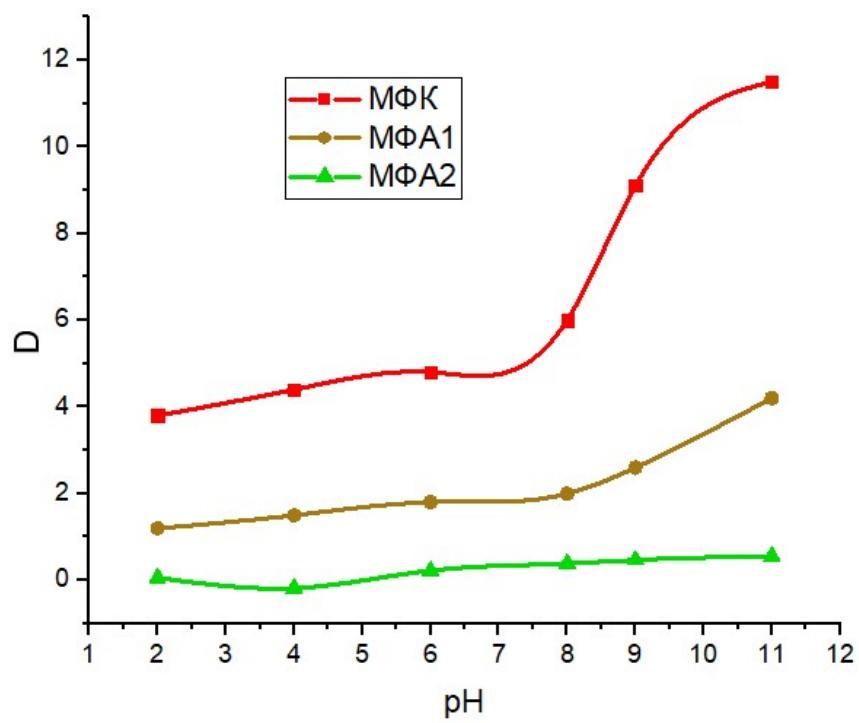


Рисунок 4. Проскурина

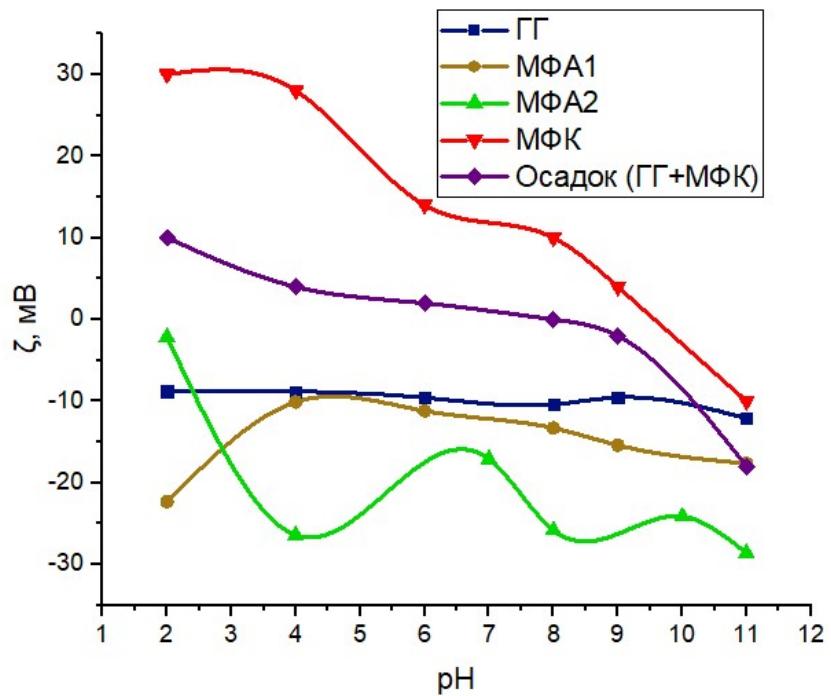
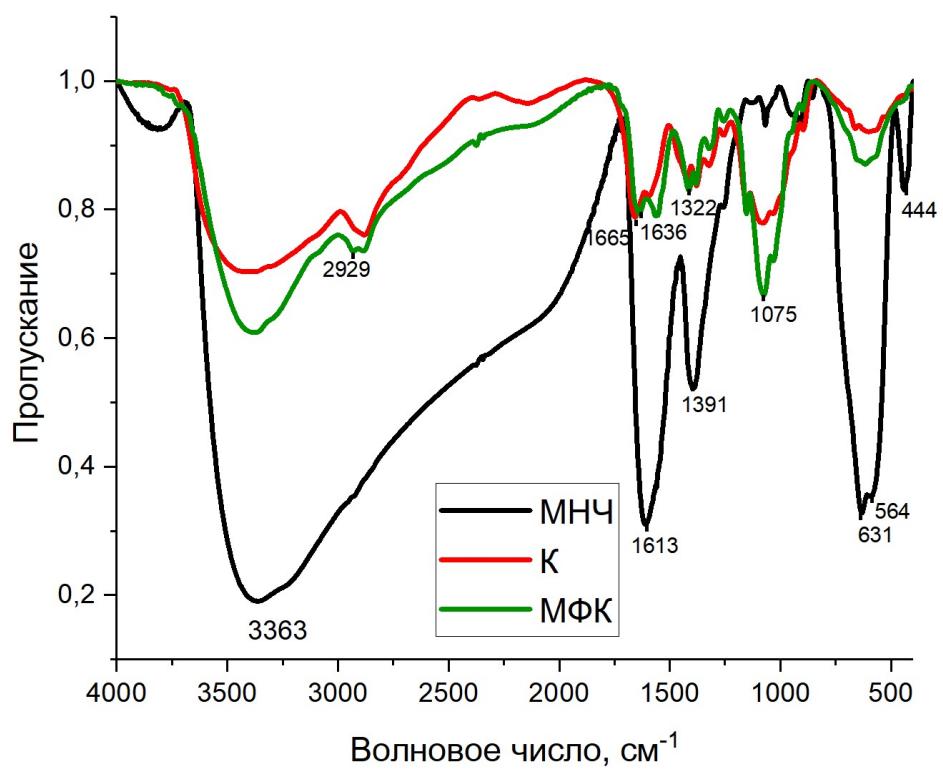
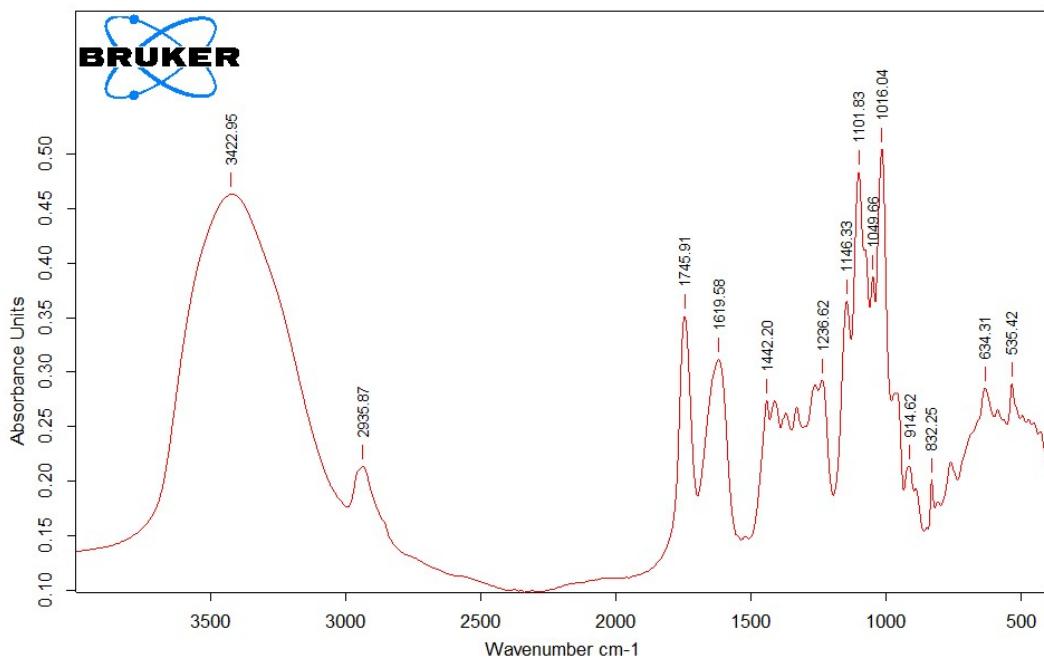


Рисунок 5. Проскурина

## ПРИЛОЖЕНИЕ



ИК-спектр магнетита (МНЧ), хитозана (К) и магнитного флокулянта на основе магнетита и хитозана (МФК)



ИК-спектр цитрусового пектина (А1)