



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543; 543.38; 543.054; 537.622

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11319

### **Применение магнитных углей, полученных из растительного сырья на основе шелухи риса, для извлечения хлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов**

**Ксения Сергеевна Сыпко<sup>1,2</sup>, Александр Сергеевич Губин<sup>1</sup>,  
Алексей Алексеевич Кушнир<sup>1</sup>, Павел Тихонович Суханов<sup>1</sup>✉**

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, pavel.suhanov@mail.ru✉

<sup>2</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

**Аннотация.** Углеродные сорбенты (УС) – одни из наиболее изученных и применяемых в различных областях промышленности (нефтегазовой, химической и др.), также они эффективны для извлечения и концентрирования практически всех групп органических и неорганических соединений. Основой для получения УС служит различное органическое сырье – недорогие сорбционные материалы, полученные из натуральных материалов. Преимущества их состоят в изобилии, доступности, низкой стоимости, высокой сорбционной способности. Одним из современных направлений техники концентрирования является применение магнитных сорбентов по типу «ядро-оболочка».

Цель исследования – изучить возможность получения магнитного сорбента на основе натурального природного материала – шелухи риса (РШ) и дальнейшего применения для извлечения хлорфеноксиуксусных кислот [2,4-дихлорфеноксиуксусная (2,4-D), 2,4-дихлорфеноксимасляная (2,4-DM), 2,4-дихлорфеноксипропионовая (2,4-DP)] и их метаболитов [2,4-дихлорфенола (2,4-DCP) или 4-хлорфенола (4-CP)]. Предложен способ синтеза магнитного угля ( $Fe_3O_4/C$ ) из отхода растительного происхождения – РШ. Синтез включает сжигание при 600°C, измельчение на планетарной мельнице и перемешивание полученного угля в растворе с  $FeCl_3$  и  $FeSO_4$  в щелочной среде при температуре 70°C. Размеры магнитного ядра  $Fe_3O_4/C$  составили 8 – 22 нм, размеры частиц – 0.5 до 3 мкм. Удельная площадь поверхности сорбента – 892 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0.2945 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор – 2.24 нм.

Синтезированный  $Fe_3O_4/C$  показал высокую эффективность по отношению к хлорфеноксиуксусным кислотам и хлорфенолам. Установлены оптимальные условия сорбции: доза сорбента – 2 г/дм<sup>3</sup>, pH 3 (степень извлечения зависит от заряда поверхности сорбента и сорбата), время достижения сорбционного равновесия – 3-5 мин. Степени извлечения составили 87.5 – 99.9%. В таких условиях получены изотермы сорбции и проведена оценка сорбционной способности изучаемого сорбента по отношению к сорбатам. Изотермы сорбции обрабатывали с помощью уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Наибольшие коэффициенты корреляции ( $r^2 = 0.987-0.993$ ) установлены при их представлении в координатах Ленгмюра, при этом предельная сорбция 2,4-D, 2,4-DP, 2,4-DM, 2,4-DCP, 4-CP составляет соответственно 318.1, 352.2, 382.5, 512.2, 482.5 мг/г.

**Ключевые слова:** сорбция, хлорфеноксиуксусные кислоты, хлорфенолы, магнитный сорбент, шелуха риса, углеродные сорбенты.

**Благодарности:** работа выполнена в рамках гранта «УМНИК-2021». Договор (соглашение) № 17218ГУ/2021 о предоставлении гранта на выполнение научно-исследовательских работ и оценку перспектив коммерческого использования результатов в рамках реализации инновационного проекта от 22 декабря 2021 г.

**Для цитирования:** Сыпко К.С., Губин А.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т. Применение магнитных углей, полученных из растительного сырья на основе шелухи риса, для извлечения хлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 3. С. 395-404. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11319>

Original article

## The use of magnetic carbons obtained from vegetable raw materials based on rice husks for the extraction of chlorophenoxyacetic acids and their metabolites

Ksenia S. Sypko<sup>1,2</sup>, Aleksander S. Gubin<sup>1</sup>, Aleksei A. Kushnir<sup>1</sup>, Pavel T. Sukhanov<sup>1</sup>✉

<sup>1</sup>Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation,  
pavel.suhanov@mail.ru✉

<sup>2</sup>North Caucasian Federal University, Stavropol, Russian Federation

**Abstract.** Carbon sorbents (CS) are one of the most studied and used in various industries (oil and gas, chemical, etc.), they are also effective for extracting and concentrating almost all groups of organic and inorganic compounds. Various organic raw material are the basis for obtaining CS, inexpensive sorption materials obtained from natural materials. Their advantages include abundance, availability, low cost, high sorption capacity. One of the modern areas of concentration technology is the use of "core-shell" magnetic sorbents.

The purpose of the study was the possibility of obtaining a magnetic adsorbent based on natural material - rice husk (RH) and further application for the extraction of chlorophenoxyacetic acids [2,4-dichlorophenoxyacetic (2,4-D), 2,4-dichlorophenoxybutyric (2,4-DM), 2,4-dichlorophenoxypropionic (2,4-DP)] and their metabolites [2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) or 4-chlorophenol (4-CP)].

A method for the synthesis of magnetic coal ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ ) from RH, waste of plant origin was suggested. The synthesis includes burning at 600°C, grinding in a planetary mill and mixing the resulting coal in solution with  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{FeSO}_4$  in an alkaline medium at a temperature of 70°C. Dimensions of the magnetic core  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  were 8 – 22 nm, particle sizes were from 0.5 to 3  $\mu\text{m}$ . The specific surface area of the adsorbent was 892  $\text{m}^2/\text{g}$ , pore volume was 0.2945  $\text{cm}^3/\text{g}$ , the average pore size was 2.24 nm.

Synthesized  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  showed high efficiency in relation to chlorophenoxyacetic acids and chlorophenols. Optimal sorption conditions were established: adsorbent dose - 2  $\text{g}/\text{dm}^3$ , pH 3 (the degree of extraction depends on the surface charge of the adsorbent and sorbate), adsorption time was 3–5 min. The recovery rates were 87.5 – 99.9%. Under such conditions, sorption isotherms were obtained and the sorption capacity of the studied adsorbent with respect to sorbates was evaluated. Sorption isotherms were processed using the Langmuir and Freundlich equations. The highest correlation coefficients ( $r^2 = 0.987-0.993$ ) were established when they were presented in Langmuir coordinates, the maximum adsorption capacity of 2,4-D, 2,4-DP, 2,4-DM, 2,4-DCP, 4-CP was 318.1, 352.2, respectively, 382.5, 512.2, 482.5  $\text{mg}/\text{g}$ .

**Keywords:** sorption, chlorophenoxyacetic acids, chlorophenols, magnetic adsorbent, rice husk, carbon sorbents.

**Acknowledgments:** the work was carried out within the framework of the UMNIK-2021 grant. Agreement No. 17218GU/2021 on the provision of a grant for the implementation of research work and an assessment of the prospects for the commercial use of the results as part of the implementation of an innovative project dated December 22, 2021.

**For citation:** Sypko K.S., Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. The use of magnetic carbons obtained from vegetable raw materials based on rice husks for the extraction of chlorophenoxyacetic acids and their metabolites. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(3): 395-404. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11319>

### Введение

Углеродные сорбенты (УС) – одни из наиболее изученных и применяемых в различных областях промышленности (нефтегазовой, химической и др.), например, для очистки сточных вод от загрязнителей [1, 2], очистки и поглощения газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) [3, 4]. Также они эффективны для извлечения и концентрирования

практически всех групп органических и неорганических соединений [5, 6]. Основой для получения УС служит различное органическое сырье – недорогие сорбционные материалы, полученные из натуральных материалов, – отходов переработки кукурузы (кукурузный початок), фасоли, гороха, кожура цитрусовых, отрубей пшеницы, скорлупы косточек абрикосов, грецкого ореха, шелухи риса и



т.д. [7-9]. Преимущества их состоят в изобилии, доступности, низкой стоимости, высокой сорбционной способности.

В зависимости от технологии сжигания сырья – физической активации (пироллиз в атмосфере кислорода, инертных газов,  $\text{CO}_2$  и без доступа воздуха) возможно получать угли с заданными свойствами, увеличивать или уменьшать размеры пор, удельную площадь поверхности. Для улучшения сорбционных характеристик углей применяют их химическую активацию и модификацию неорганическими кислотами, солями, щелочами, органическими реагентами (поверхностно-активные вещества, функциональные агенты и мономеры). Применение данных реагентов позволяет увеличить на поверхности угля количество функциональных групп, которые способны взаимодействовать с сорбатом, и как следствие, увеличить предельную сорбцию и степень извлечения поллютантов по сравнению с необработанной формой [8, 10].

Одним из направлений техники концентрирования является применение магнитных сорбентов по типу «ядро-оболочка», в которых имеется ядро из железа,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [11]. Наличие такого магнитного ядра обеспечивает быстрое извлечение сорбента из матриц. Применение магнитных сорбентов возможно в статических условиях и в режиме динамической *on-line* сорбции [12]. Оба подхода затруднительны при применении углей (УГ), поскольку сложно получить наноразмерные частицы. Обычно при сжигании органического материала и измельчении образуются частицы размером несколько микрометров. Наличие такой толстой оболочки из углерода вокруг магнитного ядра значительно снижает намагниченность насыщения (обычно она не превышает 10  $\text{emu/g}$ ) [13]. Однако, несмотря на это, наноконкомпозиты магнетит/углерод показали хорошую эффективность при сорбции органических поллютантов [13-16].

Хлорфеноксиуксусные кислоты (ХФК) – наиболее применяемая группа гербицидов как в РФ, так и в мире [17]. Данная группа веществ включает 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту (2,4-D), ее соли и сложные эфиры, 2,4-дихлорфеноксимасляную (2,4-DM) и 2,4-дихлорфеноксипропионовую кислоту (2,4-DP). Среди этих препаратов наибольшее применение находит 2,4-D – хлорированный гербицид (рис. 1), который обычно используется для борьбы с сорняками в садах и на приусадебных участках [18]. В природной среде 2,4-D разлагается с образованием стабильных, более токсичных метаболитов – хлорфенолов (ХФ): 2,4-дихлорфенола (2,4-DCP) или 4-хлорфенола (4-CP) [19].

Цель исследования – изучить возможность получения магнитного сорбента на основе натурального природного материала – шелухи риса (РШ) и дальнейшего применения для извлечения хлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов.

### Экспериментальная часть

Приборы, реактивы, материалы. Для исследования свойств полимерных сорбентов (ИК-спектроскопия, удельная площадь поверхности, размер частиц сорбента, элементный и рентгеноструктурный анализ) применялись приборы, реактивы, материалы аналогичные работе [20]. Изучение сорбции проводили с применением растворов, которые готовили из стандартных образцов 2,4-D (ГСО 9105-2008, Эколан РФ), 2,4-DP, 2,4-DM, 2,4-DCP и 4-CP (не менее 98% чистого вещества, Merck, США) (рис. 1).

Получение активированного угля из шелухи риса (РШ). Исходные образцы РШ (Краснодарский край) сжигали в муфельной печи (ПМ-10, Россия) при температуре 600°C с доступом кислорода воздуха. Измельчение полученного УГ производили в два этапа на лабораторной планетарной мельнице с 2 держателями (Pulverisette 5 classic line) при помощи шаров из оксида циркония, легированных

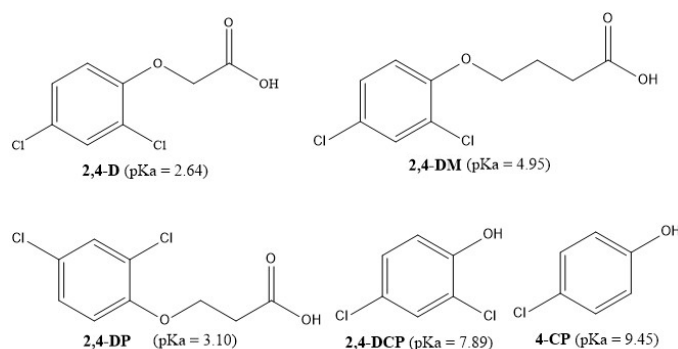


Рис. 1. Значения констант кислотной диссоциации ( $pK_a$ ) (приведены по данным <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>) и структурные формулы дихлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов.

Fig. 1. Dissociation constant ( $pK_a$ ) values (according to <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>) and structural formulas of dichlorophenoxyacetic acids and their metabolites.

оксидом иттрия различного диаметра. Сначала смешивали 10 г УГ, 1 г поливинилпирролидона с 300 г циркониевых шаров ( $d=2$  мм) и измельчали 40 мин на планетарной мельнице при 250 об/мин. После гранулометрического анализа, осуществляемого с помощью лазерного анализатора размера частиц (Analysetta 22 MicroTec plus) (оксигидраты с УЗ – 60 сек, количество сканов – 5 раз) отделяли циркониевые шары через сито.

Синтез магнитного углеродного сорбента ( $Fe_3O_4/C$ ). Измельченные частицы УГ (3.3 г), полученные на втором этапе, добавляли в бидистиллированную воду ( $300\text{ см}^3$ ) и озвучивали 10-15 мин ультразвуком (22 кГц) при  $70^\circ\text{C}$ , затем перенесли в колбу и перемешивали (500 об/мин), сохраняя постоянную температуру около  $70^\circ\text{C}$ .

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (2.7 г) и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (1.4 г) растворяли каждый по отдельности в  $50\text{ см}^3$  бидистиллированной воды, нагретой до  $70^\circ\text{C}$ . Затем постепенно по  $5-7\text{ см}^3$  добавляли в колбу, в которой уже перешивалась суспензия УГ. После добавления последней порции перемешивали еще 10 мин (1000 об/мин). Затем добавляли  $11\text{ см}^3$  25%-ного раствора аммиака и перемешивали 2 ч. Полученный  $Fe_3O_4/C$  промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и консервировали в бидистиллированной воде.

Определение оптимальной дозы сорбента. В пробирки помещали  $10\text{ см}^3$  растворов сорбатов с концентрацией  $1\text{ мкг/см}^3$  и  $Fe_3O_4/C$  массой 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 г и перемешивали 30 мин с применением верхнеприводной мешалки. Для отделения сорбента от раствора применяли неодимовый магнит, который прижимали к стенке сосуда. Раствор сливали, равновесные концентрации сорбатов в нем устанавливали с помощью ГХ-МС по методике [19].

Определение оптимального времени сорбции. В пробирки помещали  $10\text{ см}^3$  растворов сорбатов и  $0.02\text{ г } Fe_3O_4/C$ . Сорбцию проводили в течение 1, 2, 3, 4, 5, 10 и 20 мин.

Определение оптимального значения pH. В пробирки помещали  $10\text{ см}^3$  растворов с pH от 1 до 10 (значения pH устанавливали добавлением соответственно растворов HCl или NaOH), и  $Fe_3O_4/C$  массой 0.02 г и перемешивали 30 мин с применением верхнеприводной мешалки.

Изучение сорбции  $Fe_3O_4/C$  в статических условиях.  $0.02\text{ г}$  сорбента помещали в сосуд, добавляли  $10\text{ см}^3$  растворов, исследуемых сорбатов с исходной концентрацией ( $c_0$ )  $1-800\text{ мг/дм}^3$  при pH 3. Раствор перемешивали 5 мин. По полученным экспериментальным данным рассчитывали количественные характеристики сорбции: степени извлечения ( $R, \%$ ) и сорбцию ( $Q, \text{ мг/г}$ ) [21].

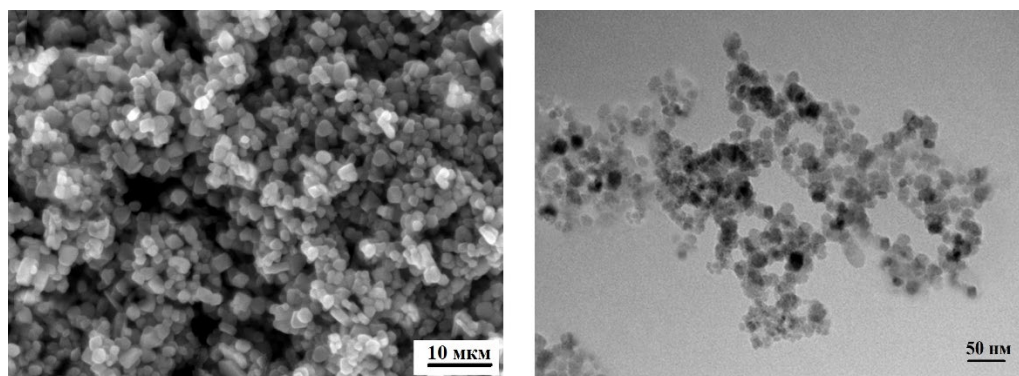


Рис. 2. Микрофотография частиц по данным сканирующей микроскопии сорбента  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  (слева) и наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (справа).

Fig. 2. Micrograph of particles according to scanning microscopy data of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  adsorbent (left) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles (on the right).

### Обсуждение результатов

По данным просвечивающей микроскопии размеры магнитного ядра составили 8-22 нм (рис. 2). Размеры частиц полученного  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  составили от 0.5 до 3 мкм. Более мелкие частицы имеют шарообразную форму, более крупные частицы – форму многоугольников. Крупные частицы формируют отдельные агрегаты. Известно, что зола РШ содержит значительные примеси  $\text{SiO}_2$  [9]. Дифрактограмма нанопорошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  содержит пики магнетита ( $2\theta = 30.38^\circ, 35.58^\circ, 44.14^\circ, 53.48^\circ, 57.08^\circ$  и  $62.66^\circ$ ), соответствующие значениям интенсивностей (2 1 1), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) и (4 4 0). Дифрактограмма  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  дополнительно содержит широкие пики при  $2\theta = 20 - 29^\circ$ , которые появляются при наличии аморфного кремния [19]. На ИК-спектрах установлены характеристические пики при  $572 \text{ см}^{-1}$  (колебания связей Fe-O);  $807, 959, 1075 \text{ см}^{-1}$  (колебания связей Si-O);  $1060$  и  $1725 \text{ см}^{-1}$  (-COO-группы);  $1617$  и  $1635 \text{ см}^{-1}$  (колебания –C=C-связей);  $3395 \text{ см}^{-1}$  (ОН-группы) [19]. Удельная площадь поверхности сорбента составила  $892 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор –  $0.2945 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний диаметр пор –  $2.24 \text{ нм}$ .

**Влияние массы сорбента.** Оптимальная доза сорбента составила 0.02 г при объеме раствора сорбата  $10 \text{ см}^3$  pH 2 и продолжительности сорбции 5 мин. Дальнейшее увеличение дозы сорбента

незначительно влияет на степени извлечения и соответственно площади хроматографических пиков (рис. 3а).

**Влияние времени контакта фаз.** Оптимальная продолжительность сорбции изученных сорбатов составляет 5 мин. Вероятно, присутствие  $\text{SiO}_2$  в золе значительно ускоряет достижение сорбционного равновесия. Еще быстрее (3 мин) достигается равновесие при сорбции ХФК (рис. 3б), что может быть связано с высоким сродством между ними и карбоксилатными группами мезопористого углерода [18].

**Влияние pH раствора.** Выбранные для исследования ХФК и их метаболиты различаются значениями констант кислотной диссоциации ( $pK_a$ ) и наличием различных заместителей в ароматическом ядре (рис. 1). Максимальные  $R$  при сорбции 2,4-D, 2,4-DP, 2,4-DM, 2,4-DCP и 4-CP достигаются при pH 2-3 (рис. 3в). 2,4-D – слабая ( $pK_a=2.65$ ) кислота (рис. 1), которая присутствует в водном растворе в виде депротонированной формы (аниона), поэтому некоторые молекулы находятся в ионизированной форме, когда значение pH раствора выше 2.65, а ее степень диссоциации постепенно увеличивается с повышением pH. Ранее установлено, что заряд поверхности ( $pH_{PZC}$ )  $\text{SiO}_2$  практически нейтрален в диапазоне pH 1-5 [22]. Заряд поверхности наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  положителен в кислой и нейтральной среде [23]. Таким образом,

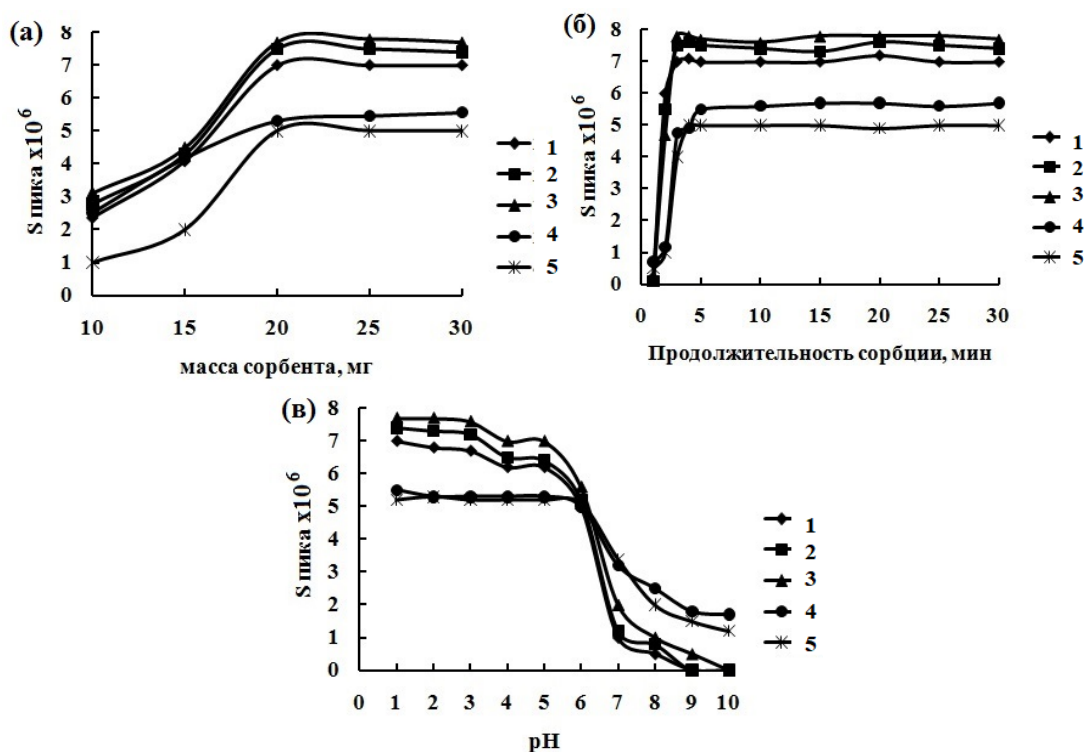


Рис. 3. Зависимость степеней извлечения (выражены через площади хроматографических пиков) 2,4-D (1), 2,4-DP (2), 2,4-DM (3), 2,4-DCP (4), 4-CP (5) от массы сорбента (а), продолжительности сорбции (б) и pH раствора (в).

Fig. 3. Dependence of recovery levels (expressed in terms of chromatographic peak areas) 2,4-D (1), 2,4-DP (2), 2,4-DM (3), 2,4-DCP (4), 4-CP (5) on the mass of the adsorbent (a), the duration of sorption (b), and the pH of the solution (c).

поверхность Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C заряжена положительно примерно в диапазоне значений pH 1-5 и отрицательно при pH выше 5. Это подтверждается резким снижением площадей хроматографических пиков, которые пропорциональны R, при pH около 6 (рис. 3в). Такая закономерность хорошо выражена для ХФК и в меньшей степени для ХФ. При pH 4-5 извлекается около 82 – 90% 2,4-D, 2,4-DP, 2,4-DM. В интервале значений pH 6-7 происходит скачкообразное снижение эффективности извлечения кислот. При pH 8-9 ХФК практически не сорбируются Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C, степень извлечения не превышает 11-17%. ХФ характеризуются менее выраженной зависимостью снижения R в нейтральной и слабощелочной среде, поскольку при pH > 7 часть молекул 2,4-DCP и 4-CP находятся в неионизированном состоянии.

Следовательно, R 2,4-D относительно высока в кислых средах за счет электростатического притяжения сорбента с кислородсодержащими функциональными группами сорбента. Аналогичные закономерности прослеживаются при сорбции 2,4-DP и 2,4-DM. 2,4-DCP и 4-CP в кислых средах при pH 2-6 существуют в недиссоциированных (молекулярных) формах, и так как поверхность адсорбента заряжена положительно, то между адсорбатом и адсорбентом отсутствует электростатическое отталкивание, что способствует адсорбции [24]. Кроме этого, данная сорбата обладает большим сродством к гидрофобному слою сорбента (SiO<sub>2</sub>) [25].

Изучение сорбции в статических условиях. В оптимальных условиях сорбции (t=3-5 мин, pH=3, доза сорбента = 2 г/дм<sup>3</sup>) получены изотермы сорбции и проведена

Таблица 1. Предельная сорбция ( $Q_{\max}$ ), степень извлечения ( $R$ ) и параметры изотерм сорбции дихлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов сорбентом  $Fe_3O_4/C$ .

Table 1. Maximum adsorption ( $Q_{\max}$ ), degree of extraction ( $R$ ) and parameters of sorption isotherms of dichlorophenoxyacetic acids and their metabolites by  $Fe_3O_4/C$  adsorbent.

Сорбат	$Q_{\max}$ , мг/г	$R$ , %	Параметры, рассчитанные по уравнениям				
			Ленгмюра		Фрейндлиха		
			$K_L$	$r^2$	$n$	$K_F$	$r^2$
2,4-D	318.1	87.5	0.0298	0.993	0.6153	21.509	0.983
2,4-DP	352.2	89.9	0.0346	0.989	0.6162	11.216	0.925
2,4-DM	382.5	90.5	0.0443	0.989	0.6351	36.415	0.933
2,4-DCP	512.2	99.9	0.0247	0.987	0.5721	32.525	0.957
4-CP	482.5	98.3	0.0247	0.987	0.5729	33.602	0.952

Таблица 2. Сравнение сорбции хлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов сорбентом  $Fe_3O_4/C$  с мировыми аналогами.

Table 2. Comparison of sorption of chlorophenoxyacetic acids and their metabolites by  $Fe_3O_4/C$  adsorbent with world analogues.

Сорбат	Сорбент	Условия сорбции			$Q_{\max}$ , мг/г	Ли- тера- тура
		$t$ , мин	pH	ДЗ, г/дм <sup>3</sup>		
2,4-D 2,4-DCP 4-CP	$Fe_3O_4/C$	3-5	3	2	318.1 512.2 482.5	Дан- ная ра- бота
2,4-D	УС, полученный из водорослей, мо- дифицированный $Fe_2O_3$	60	3	2	60.6	[14]
2,4-DCP	$Fe_3O_4@AC$	60	6	1	188.7	[15]
4-CP	УС, полученный из шелухи граната, модифицированный солями железа	60	6	1	446.9	[16]
2,4-D	Упорядоченный мезопористый угле- род, функционализированный $Fe_3O_4$	5	3	1	300.4	[18]
4-CP	Высокоэффективный композит ( $SiO_2 - ClPrNTf_2$ )	60	1	1	625.3	[25]
2,4-D	Технический углерод, модифициро- ванный аминопропилтриэтоксисила- ном	120	3	2	75.1	[28]
2,4-D	УС, полученный из лигноцеллюлоз- ных материалов	120	3	0.5	592.3	[29]
2,4-D	Коммерческий гранулированный УС (Nuchar WV-H, Westvaco, США)	7500	2	1	518.0	[30]

оценка сорбционной способности изучаемых сорбатов с применением моделей Ленгмюра (описывают многослойную адсорбцию на поверхности) и Фрейндлиха (описывает сорбцию на гетерогенных поверхностях) [26, 27]. Расчетные параметры для каждой из моделей и соответствующие им коэффициенты аппроксимации представлены в табл. 1. Наибольшие коэффициенты корреляции

( $r^2=0.987-0.993$ ) установлены при представлении изотерм сорбции в координатах уравнения Ленгмюра, они применимы для расчета предельной сорбции ( $Q_{\max}$ ). Предельная сорбция изученных сорбатов варьируется в интервале от 318.1-512.2 мг/г и превосходит  $Q_{\max}$  при применении большинства углеродных сорбентов и композитных сорбентов (табл. 2). Несмотря на большее значение

$Q_{\max}$  при сорбции сорбентами [25, 29, 30], время достижения равновесия на них более чем в 10 раз выше по сравнению с предложенным в данной работе сорбентом.

### Заключение

Предложен способ синтеза магнитного угля ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ ) из отхода растительного происхождения – РШ. Синтез включает сжигание при  $600^\circ\text{C}$ , измельчение на планетарной мельнице и перемешивание полученного угля в растворе с  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeSO}_4$  в щелочной среде при температуре  $70^\circ\text{C}$ . Полученный  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  показал высокую

эффективность по отношению к хлорфеноксиуксусным кислотам и хлорфенолам. Степени извлечения составили 87.5-99.9%, величины предельной сорбции 318.1-512.2 мг/г. Наилучшие условия для извлечения создаются при pH 3, массе сорбента 20 мг и продолжительности сорбции 5 мин.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы/References

1. Medeiros D.C.C. da S. Chelme-Ayala P., Benally C., Al-Anzi B.S., Gamal El-Din M. Review on carbon-based adsorbents from organic feedstocks for removal of organic contaminants from oil and gas industry process water: Production, adsorption performance and research gaps. *J. Environ. Manage.* 2022; 320: 115739. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115739>
2. Park H.I., Kang J., Park J.-H., Park J. C., Park J., Lee K.B., Lee C.H. One-pot synthesis of novel porous carbon adsorbents derived from poly vinyl chloride for high methane adsorption uptake. *Chem. Eng. J.* 2022; 440: 135867. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135867>
3. Li Y., Zhang T., Wang Y., Wang B. Transformation of waste cornstalk into versatile porous carbon adsorbent for selective  $\text{CO}_2$  capture and efficient methanol adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021; 9(5): 106149. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106149>
4. Greish A.A., Sokolovskiy P.V., Finashina E.D., Kustov L.M., Vezentsev A.I., Chien Nguyen D., Chau Nguyen H. Efficient carbon adsorbent for hydrogen sulfide produced from sugar cane bagasse. *Mendeleev Commun.* 2022; 32(6): 828-830. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.11.040>
5. Moon S., Ryu J., Hwang J., Lee C.-G. Efficient removal of dyes from aqueous solutions using short-length bimodal mesoporous carbon adsorbents. *Chemosphere.* 2023; 313: Article 137448. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137448>

6. Neolaka Y.A.B., Riwu A.A.P., Aigbe U.O., Ukhurebor K.E., Onyancha R.B., Darmokoeseoemo H., Kusuma, H.S. Potential of activated carbon from various sources as a low-cost adsorbent to remove heavy metals and synthetic dyes. *Results in Chemistry.* 2023; 5: 100711. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100711>
7. Prabhat K.R. Novel adsorbents in remediation of hazardous environmental pollutants: Progress, selectivity, and sustainability prospects. *Cleaner Materials.* 2022; 3: 100054. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100054>
8. Ahmed M.J., Hameed B.H. Insight into the co-pyrolysis of different blended feedstocks to biochar for the adsorption of organic and inorganic pollutants: A review. *J. Clean. Prod.* 2020; 265: 121762. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121762>
9. Kushnir A.A., Sypko K.S., Gubin A.S., Sizo K.O., Sukhanov P.T. Application of rice pad (*Oryza sativa*) as a sorption material to remove pollutants from aquatic environment. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya.* 2022; 3: 5-26. <https://doi.org/10.14258/jcprpm.20220310943> (in Russ.)
10. Menya E., Olupot P.W., Storz H., Lubwama M., Kiros Y. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: a review. *Chem. Eng. Res. Des.* 2018; 129: 271-296. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.008>
11. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Proskuryakova E.D. Recovery and preconcentration of phenols from aqueous solutions with a magnetic sorbent based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and hyper-cross-linked polystyrene.





- Russ. J. Appl. Chem. 2018; 91(10): 1626-1634. <https://doi.org/10.1134/S1070427218100099>
12. Dmitrienko S.G., Tikhomirova T.I., Apyari V.V., Tolmacheva V.V., Kochuk E.V., Zolotov Yu.A. Application of hypercrosslinked polystyrenes to the preconcentration and separation of organic compounds and ions of elements. *J. Anal. Chem.* 2018; 73(11): 1053-1063. <https://doi.org/10.1134/S1061934818110047>
13. Moosavi S., Lai C.W., Gan S., Zamiri G., Akbarzadeh Pivezhzani O., Johan M.R. Application of efficient magnetic particles and activated carbon for dye removal from wastewater. *ACS Omega.* 2020; 5(33): 20684-20697. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01905>
14. Vinayagam R., Ganga S., Murugesan G., Rangasamy G., Bhole R., Goveas L.C., Varadavenkatesan T., Dave N., Samanth A., Radhika Devi V., Selvaraj R. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) adsorptive removal by algal magnetic activated carbon nanocomposite. *Chemosphere.* 2023; 310: 136883. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136883>
15. Badu Latip N.M., Gopal K., Suwaibatu M., Hashim N.M., Rahim N.Y., Raoov M., Yahaya N., Mohamad Zain N.N. Removal of 2,4-dichlorophenol from wastewater by an efficient adsorbent of magnetic activated carbon. *Sep. Sci. Technol.* 2020; 56(2): 252-265. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1719156>
16. Hadi S., Taheri E., Amin M.M., Fatehizadeh A., Aminabhavi T.M. Adsorption of 4-chlorophenol by magnetized activated carbon from pomegranate husk using dual stage chemical activation. *Chemosphere.* 2021; 270: 128623. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128623>
17. Costa L.G., Aschner M., 2014. Toxicology of Pesticides. Reference Module in Biomedical Sciences. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801238-3.00208-7>
18. Tang L., Zhang S., Zeng G.-M., Zhang Y., Yang G.-D., Chen J., Wang J.-J., Wang J.-J., Zhou Y.-Y., Deng Y.-C. Rapid adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 2015; 445: 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.074>
19. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Shikhaliev K.S., Potapov M.A., Kovaleva E.N. Ionic-liquid-modified magnetite nanoparticles for MSPE-GC-MS determination of 2,4-D butyl ester and its metabolites in water, soil, and bottom sediments. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2022; 17: 100652. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100652>
20. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Sannikova N.Y., Konopleva V.O., Nikulina A.V. Determination of phenols in natural and waste waters by capillary electrophoresis after preconcentration on magnetic nanoparticles coated with aminated hypercrosslinked polystyrene. *J. Sep. Sci.* 2021; 44(9): 1978-1988. <https://doi.org/10.1002/jssc.202001177>
21. Sukhanov P.T., Kushnir A.A. Adsorption of nitrophenols from aqueous media by n-vinylpyrrolidone-based polymeric adsorbents. *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2019; 74(2): 88-92. <https://doi.org/10.3103/s0027131419020081>
22. Xu P., Wang H., Tong R., Du Q., Zhong W. Preparation and morphology of SiO<sub>2</sub>/PMMA nanohybrids by microemulsion polymerization. *Colloid Polym. Sci.* 2006; 284(7): 755-762. <https://doi.org/10.1007/s00396-005-1428-9>
23. Wee S.-B., Oh H.-C., Kim T.-G., An G.-S., Choi S.-C. Role of N-methyl-2-pyrrolidone for preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> controlled the shell thickness. *J. Nanopart. Res.* 2017; 19(4): 143. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3813-y>
24. Ma J.-W., Wang H., Wang F.-Y., Huang Z.-H. Adsorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by a new low-cost adsorbent – activated bamboo charcoal. *Sep. Sci. Technol.* 2010; 45(16): 2329-2336. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.504482>
25. Marwani H.M., Bakhsh E.M. Selective adsorption of 4-chlorophenol based on silica-ionic liquid composite developed by sol-gel process. *Chem. Eng. J.* 2017; 326: 794-802. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.030>
26. Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. Sorption concentration of phenols from aqueous media by magnetic molecularly imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone (part 2). *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2022; 22(3): 274-283. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9334> (In Russ.)
27. Sviridova E.S., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Selemenev V.F., Mukhin V.M. Comparison of the sorption of 4-hydroxybenzaldehyde by activated carbon of different grades under static conditions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie*



*protsessy. 2022; 22(1): 50-57. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9020> (In Russ.)*

28. Legocka I.; Kuśmierk K.; Swiatkowski A.; Wierzbicka E. Adsorption of 2,4-D and MCPA herbicides on carbon black modified with hydrogen peroxide and aminopropyltriethoxysilane. *Materials*. 2022; 15: Article 8433. <https://doi.org/10.3390/ma15238433>.

29. Doczekalska B., Kuśmierk K., Świątkowski A., Bartkowiak M. Adsorption of

2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid onto activated carbons derived from various lignocellulosic materials. *J. Environ. Sci. Health B*. 2018; 53(5): 290-297. <https://doi.org/10.1080/03601234.2017.1421840>

30. Aksu Z., Kabasakal E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Sep. Purif. Technol.* 2004; 35(3): 223-240. [https://doi.org/10.1016/s1383-5866\(03\)00144-8](https://doi.org/10.1016/s1383-5866(03)00144-8)

### Информация об авторах / Information about the authors

**К.С. Сыпко** – старший преподаватель кафедры химической технологии, машин и аппаратов химических производств, Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия; аспирант факультета экологии и химической технологии ВГУИТ, Воронеж, Россия

**А.С. Губин** – к.х.н., доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, ВГУИТ, Воронеж, Россия

**А.А. Кушнир** – к.х.н., доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, ВГУИТ, Воронеж, Россия

**П.Т. Суханов** – д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ВГУИТ, Воронеж, Россия

**K.S. Sytko** – Senior Lecturer of the Department of Chemical Technologies, Machines and Apparatus for Chemical Production, Federal State Autonomous Educational Institution for Higher Education "North-Caucasus Federal University"; PhD student, Department of Ecology and Chemical Technologies, VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [kssypko@mail.ru](mailto:kssypko@mail.ru)

**A.S. Gubin** – Ph.D., Associate Professor, Department of Compound Technology, Polymer Converters and Technosphere Safety, VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [goubinne@mail.ru](mailto:goubinne@mail.ru)

**A.A. Kushnir** – Ph.D., Associate Professor, Department of Compound Technology, Polymer Converters and Technosphere Safety, VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [kushnir\\_aleksei@mail.ru](mailto:kushnir_aleksei@mail.ru)

**P.T. Sukhanov** – professor, doctor of science (chemistry), Department of Physical and Analytical Chemistry, VSUIT, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [pavel.suhanov@mail.ru](mailto:pavel.suhanov@mail.ru)

*Статья поступила в редакцию 21.02.2023; одобрена после рецензирования 27.03.2023; принята к публикации 5.04.2023.*

*The article was submitted 21.02.2023; approved after reviewing 27.03.2023; accepted for publication 5.04.2023.*