

УДК 579.841.11.04

## Сорбционная активность наноразмерных порошков $\text{SnO}_2$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Л. К. АЛТУНИНА<sup>1</sup>, Л. И. СВАРОВСКАЯ<sup>1</sup>, О. Г. ТЕРЕХОВА<sup>2</sup>, А. А. МАГАЕВА<sup>2</sup>, В. И. ИТИН<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

E-mail: sli@ipc.tsc.ru

<sup>2</sup>Томский научный центр Сибирского отделения РАН, Отдел структурной макрокинетики,  
проспект Академический, 10/3, Томск 634021 (Россия)

(Поступила 05.05.10; после доработки 28.06.10)

### Аннотация

Методом механохимического синтеза из солевых систем соответствующих реагентов получены наноразмерные порошки оксидов  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с удельной поверхностью 130 и 160  $\text{м}^2/\text{г}$  соответственно. Изучены их физико-химические характеристики и поглощающая способность по отношению к микроорганизмам и органическим загрязнителям. Установлено, что при фильтрации микробной нефтезагрязненной взвеси через колонки, заполненные изучаемыми наносорбентами, величина сорбции бактериальных клеток *Micrococcus albus* и *Pseudomonas putida* составляет 99.999–100 %. Благодаря развитой удельной поверхности полученные наносорбенты можно использовать для высококачественной очистки питьевой воды от микроорганизмов и органических загрязнителей, что имеет большое значение для снижения инфекционной заболеваемости населения.

**Ключевые слова:** наносорбенты, удельная поверхность, микроорганизмы, сорбционная активность

### ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные частицы различных оксидов применяются в различных процессах адсорбционной очистки, при разделении газов и жидкостей. Повышенный интерес к ним определяется набором физико-химических характеристик и их необычными магнитными свойствами. К таким характеристикам относится размерный фактор наночастиц, обеспечивающий их высокоразвитую поверхность (130–160  $\text{м}^2/\text{г}$ ) [1, 2]. Наличие функциональных групп на поверхности наночастиц усиливает адсорбционные свойства и позволяет рассматривать их в качестве высокоэффективных сорбентов по отношению к микроорганизмам, ферментам, белкам и другим биологическим объектам [3, 4].

Представляется интересным и важным исследовать поглощающую способность наночастиц  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  по отношению к микроорганизмам. Известно, что количество бактерий, сорбирующихся на поверхности опре-

деленной массы сорбента, зависит от заряда поверхности наночастиц, степени его дисперсности и удельной поверхности: чем меньше размер частиц, тем больше суммарная величина их поверхности [5]. Следует отметить, что явление адсорбции микроорганизмов носит специфический характер и имеет глубокий биологический смысл, например, в случае адсорбции фагов на клетках “хозяев” или сорбции бактерий на твердом субстрате, а также при использовании сорбентов при кишечных заболеваниях с целью выведения патогенной микрофлоры из организма [6].

Цель данной работы – исследование сорбционной активности наноразмерных порошков  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , полученных методом механохимического синтеза, по отношению к микроорганизмам и нефтезагрязнителям.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследований служили наносорбенты  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , полученные методом

механохимического синтеза из солевых систем соответствующих реагентов. Синтез проводили в планетарной мельнице МПВ в течение 30 мин при соотношении массы шаров к массе порошка реагентов, равном 20 : 1 [2]. Смесь реагентов квалификации “х. ч.”, предварительно просушенных при 120 °С, разбавляли хлоридом натрия и герметизировали в стальных барабанах с шарами диаметром 5 мм из стали марки ШХ 15. Полученный продукт промывали дистиллированной водой до полного удаления солей, центрифугировали на центрифуге фирмы MPW Med. Instruments (Польша) и высушивали при комнатной температуре.

Фазовый состав, дисперсность и структуру полученных наноразмерных порошков определяли методами рентгеноструктурного анализа на установке Schimadzu-ХRD-6000 (Япония) и просвечивающей электронной микроскопии на установке ЭМ-125 (завод “Электрон”, Украина). Исследование магнитных свойств синтезированных наносорбентов проводили по методу анализа температурной зависимости начальной магнитной проницаемости при частоте 1 кГц, а также кривых намагничивания и их производных, полученных в импульсных магнитных полях напряженностью до 3 Тл. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов определяли методом тепловой десорбции азота на приборе “Сорби N 4.1” (Россия). Инфракрасные спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (Франция). Диапазон измерения волновых чисел составлял 400–4000 см<sup>-1</sup> с приставкой диффузного отражения.

Сорбционную активность полученных наносорбентов исследовали в статическом и динамическом режимах по отношению к коллекционным штаммам аэробных микроорганизмов: *Micrococcus albus* и *Pseudomonas putida*, – полученным из отдела коллекции микроорганизмов ГНЦ “Вектор” (пос. Кольцово, Новосибирская обл.). Бактерии выращивали при 30 °С в жидкой минеральной среде Раймонда, которая имела следующий состав, г/л: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.1, NaSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 0.02, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.7, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.5, MgSO<sub>4</sub> 0.2, CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0.01, NH<sub>4</sub>Cl 2.0, NaCl 2.0. В среду добавляли 1 мл раствора микроэлементов, приготовленных по Пфеннигу [7]. В качестве органической добавки в среду вносили 0.5 % гексадекана.

Сорбцию микроорганизмов в динамическом режиме исследовали при фильтрации чистой

и нефтезагрязненной бактериальной взвеси через стеклянную колонку, заполненную наносорбентом. Концентрация загрязнения нефтью составляла 2 %. Диаметр колонки 1.0 см, высота 30 см. Для приготовления микробной взвеси использовали суточную культуру микроорганизмов, выросших на мясопептонном агаре (МПА). При исследовании процессов сорбции в динамическом режиме учитывали массу и высоту слоя сорбента в колонке, скорость фильтрации, объем и численность микроорганизмов исходной бактериальной взвеси и после фильтрации. Методом расчета определяли число сорбированных микробных клеток на 1 г наносорбента и процент сорбции ( $A$ ) микробных клеток по формуле

$$A = 100N_{ф}/N_{исх}$$

где  $N_{ф}$ ,  $N_{исх}$  – число клеток после фильтрации и в исходной взвеси соответственно.

Для оценки сорбционной активности по отношению к органическим загрязнителям в жидкую фазу, отобранную после фильтрации нефтезагрязненной микробной взвеси, вносили хлороформ, тщательно встряхивали, с помощью делительной воронки отделяли хлороформный экстракт от водной фазы. Хлороформ удаляли на роторном испарителе, остаток исследовали методом ИК-спектрометрии.

В статическом режиме сорбционную активность наносорбентов по отношению к микроорганизмам исследовали по методу Е. В. Диановой и А. А. Ворошилова. Для этого в большую пробирку вносили 1 г сорбента, 1 мл клеточной взвеси исследуемых микроорганизмов и добавляли 9 мл стерильного физиологического раствора. После встряхивания в течение 10 мин и отстаивания (20 мин) из верхнего слоя жидкости проводили посев на агаровую питательную среду для учета численности микроорганизмов после сорбции. Для более полного осаждения сорбированных клеток пробирку с культурой устанавливали на магниты размером 3 × 2 см. Исходную численность определяли таким же методом, но без добавления сорбента.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Получение и свойства наноразмерных оксидов

Для получения порошков наносорбентов SnO<sub>2</sub> и CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> смесь реагентов с инертным

разбавителем (NaCl) при соотношении масс, равном 1 : 2, герметизировали в стальных барабанах с закаленными шарами. В этом случае химические реакции протекают на межфазных поверхностях, которые непрерывно обновляются в процессе механической активации и измельчения исходных реагентов, например хлоридов и карбонатов, в присутствии инертного разбавителя (NaCl). Выделяющееся в процессе реакции тепло рассеивается в среде разбавителя, в результате механохимический синтез протекает в спокойном состоянии без нагрева, а конечным продуктом реакции являются наночастицы, диспергированные в растворимой солевой матрице. При синтезе наносорбентов использовали следующие реактивы: SnCl<sub>2</sub> (квалификация “ч.”), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (“ч. д. а.”), NaCl (“х. ч.”), FeCl<sub>3</sub> (“х. ч.”), CoCl<sub>2</sub> (“х. ч.”). Хлориды кобальта, железа и олова представляют собой кристаллогидраты.

Синтез диоксида олова и кобальтового феррита проводили согласно реакциям

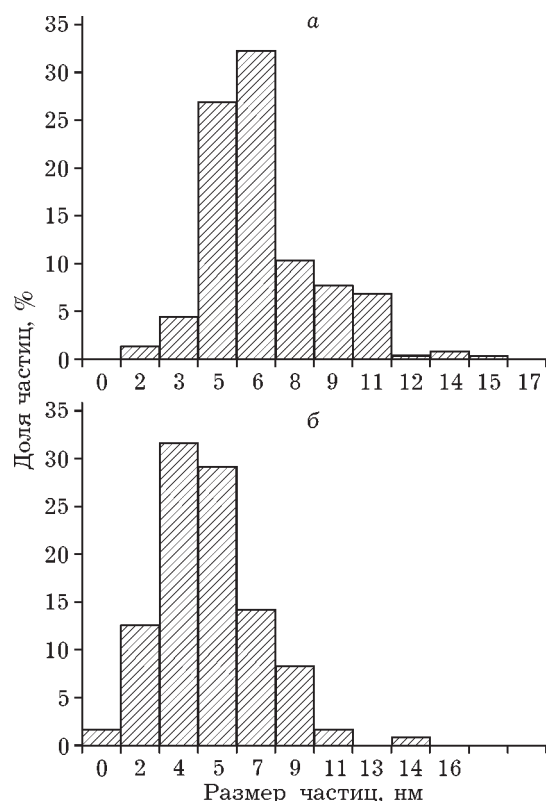
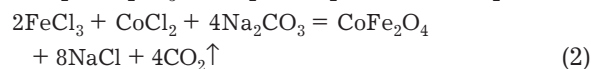


Рис. 1. Гистограммы синтезированных нанопорошков CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (а) и SnO<sub>2</sub> (б).

По данным электронно-микроскопических исследований, синтезированный порошок CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> представляет собой агломераты размером (265±15) нм, состоящие из слабо связанных друг с другом наноразмерных частиц диаметром от 3 до 15 нм. При этом доля частиц с размерами 4–8 нм составляет около 65 % (рис. 1, а).

По данным ИК-спектроскопии, на поверхности кобальтового феррита присутствуют карбонатные (полосы поглощения в области 1620, 1465, 1447, 1341, 876 см<sup>-1</sup>) и гидроксильные функциональные группы (полосы поглощения в области 876, 586 см<sup>-1</sup>) (рис. 2).

По данным рентгенофазового анализа (РФА), обработанным с использованием программы полнопрофильного анализа ROWDER CELL 2.5, порошок наносорбента CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> содержит 90.8 об. % феррита кобальта, 3.3 об. % магнетита и 6 об. % неидентифицированной аморфной фазы. По данным рентгеноструктурного анализа, параметр решетки кобальтовой феррошпинели (а) составляет 8.372 Å. Размер областей когерентного рассеяния L равен 9.2 нм, удельная поверхность наноразмерного кобальтового феррита – 160 м<sup>2</sup>/г. Более подробно физические свойства наноразмерных порошков CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> описаны в работе [1].

Согласно данным электронно-микроскопического анализа, наноразмерные частицы диоксида олова SnO<sub>2</sub> можно разделить на два размерных уровня. К первому относятся сферические частицы с размером от 3 до 11 нм,

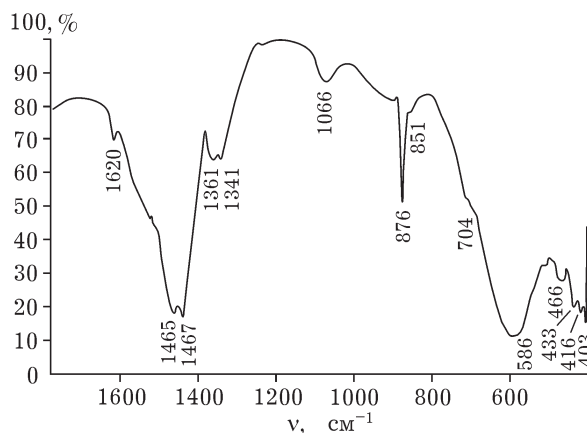


Рис. 2. ИК-спектр наноразмерных частиц кобальтового феррита (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

так называемая легкая фракция, содержание которой в пробе составляет около 40 % (см. рис. 1, б). Ко второму уровню относятся слабо агрегированные частицы сферической формы с размерами 40–80 нм. Кроме того, в состав сорбента входят отдельные частицы с размерами 100–120 нм и агрегаты размером до 200 нм.

Рентгеноструктурный анализ показал, что основной фазой оксида олова, образующейся при механохимическом синтезе, является  $\text{SnO}_2$  с тетрагональной решеткой. Обнаружена также фаза  $\text{SnO}_2$  с орторомбической решеткой – фаза высокого давления, которая, как впервые было отмечено авторами, характерна для частиц размером в несколько нанометров [7, 8]. Полученный наноразмерный порошок оксида олова содержит примерно 2 об. % магнетита, что обуславливает его слабые магнитные свойства. Удельная поверхность наноразмерного оксида олова составляет  $130 \text{ м}^2/\text{г}$ . По данным ИК-спектроскопии, в диоксиде олова присутствует адсорбированная и кристаллизационная вода.

#### Сорбционная активность наносорбентов $\text{SnO}_2$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ по отношению к микроорганизмам в статических и динамических условиях

**Статические условия.** Сорбцию сферических неподвижных клеток штамма *Micrococcus albus* и палочкообразных подвижных *Pseudomonas putida* проводили с разной концентрацией микробных клеток при реакции среды, равной рН 4.5, 7.2 и 9.0. Масса вноси-

мого наносорбента во всех вариантах опыта составляет 1 г (табл. 1).

Действие сорбента на микроорганизмы зависит от конкретных условий проведения опыта, в том числе от рН среды и численности микроорганизмов в исходной взвеси. Удельная сорбция микрококков при исходной численности 64 млн кл. в зависимости от величины рН с использованием  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  составила 62.07–63.90 млн кл./г, величина сорбции – 99.98–99.84 %. В случае применения сорбента  $\text{SnO}_2$  величина сорбции *Micrococcus* не превышает 99.6 % (см. табл. 1). Как следует из данных табл. 1, максимальная сорбция штамма *Micrococcus* в обоих вариантах использования сорбента отмечается при рН 7.2.

Процессы сорбции микроорганизмов рода *Pseudomonas* исследовали в двух вариантах опыта с разной концентрацией бактериальных клеток в исходной микробной взвеси (см. табл. 1). Видно, что сорбционная емкость исследуемых наночастиц и сорбция подвижных клеток *Pseudomonas* возрастают прямо пропорционально с повышением численности клеток в исходной взвеси, при этом максимум отмечен также при рН 7.2. Сорбция микробных клеток с применением наночастиц  $\text{SnO}_2$  с удельной поверхностью  $130 \text{ м}^2/\text{г}$  составила 99.75 %, для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с удельной поверхностью  $160 \text{ м}^2/\text{г}$  – 99.99 %.

Следовательно, в статических условиях при рН 7.2 отмечена максимальная сорбция, величина которой изменяется пропорционально числу клеток в исходной взвеси и удель-

ТАБЛИЦА 1

Влияние рН среды на сорбционную емкость наносорбентов  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  по отношению к микроорганизмам в статических условиях

Бактерии, род	рН среды	Исходное число клеток, млн	Сорбционная емкость, млн кл./г		Сорбция, %	
			$\text{SnO}_2$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$\text{SnO}_2$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
<i>Micrococcus</i>	4.5	64	61.57	62.07	96.2	96.98
	7.2		63.74	63.90	99.6	99.84
	9.0		61.95	62.24	96.8	97.65
<i>Pseudomonas</i>	4.5	96	92.44	93.27	96.3	97.15
	7.2		95.23	95.42	99.2	99.48
	9.0		93.12	93.72	97.0	97.63
	4.5	124	120.77	121.82	97.4	98.34
	7.2		123.69	123.98	99.75	99.99
	9.0		121.52	122.01	98.0	98.40

ТАБЛИЦА 2

Сорбция микробных клеток и загрязняющей нефти в динамических условиях

Бактерии, род	Исходная микробная взвесь		После фильтрации через колонку, заполненную наносорбентом*	
	Число клеток, млн	Концентрация нефти, %	Сорбция, %	Концентрация нефти, %
<i>Pseudomonas</i>	102	2.0	99.999/100	0/0
<i>Micrococcus</i>	85	2.0	100/100	0/0

\* Первое значение – для SnO<sub>2</sub>, второе – для CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

ной поверхности наносорбента. При кислой (рН 4.5) и щелочной (рН 9.0) реакции среды сорбционная активность во всех вариантах опыта снижается (см. табл. 1). Благодаря наличию на поверхности наночастиц функциональных центров (гидроксильных, карбоксильных, карбонильных) и содержанию магнетита, наноразмерные порошки CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и SnO<sub>2</sub> представляют собой материал с превосходными сорбционными свойствами.

При извлечении эмульгированной нефти сорбентом в статических условиях равновесие в системе наступает в течение 45 мин, а степень извлечения нефти (при ее начальной концентрации 20 г/дм<sup>3</sup> и массе сорбента 10 г/дм<sup>3</sup>) достигает 96 %.

**Динамические условия.** Сорбцию в динамических условиях исследовали при фильтрации чистой микробной взвеси и взвеси, загрязненной нефтью в концентрации 2 %. В экспериментах использовали нефть Советского месторождения Западной Сибири с вязкостью 14.09 мПа·с и плотностью 0.861 г/см<sup>3</sup> при 20 °С. Нефтезагрязненные и чистые взвеси *Micrococcus* и *Pseudomonas* с исходным числом клеток 85 и 102 млн соответственно фильтровали через колонки, заполненные CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и SnO<sub>2</sub> (табл. 2). В обоих вариантах опыта высота слоя сорбента составляла 4 см, диаметр колонки 1.2 см, объем исходной взвеси 8 см<sup>3</sup>, скорость фильтрации 1.4–1.5 см<sup>3</sup>/ч. При фильтрации чистой взвеси микробы полностью извлекаются наносорбентами. Величина сорбции в этом случае для *Micrococcus* и *Pseudomonas* равна 100 %. Данные, полученные при фильтрации нефтезагрязненной микробной взвеси, приведены в табл. 2.

На выходе из колонки получили водную фазу, полностью очищенную от компонентов нефти. Контроль углеводородов в жидкой фазе на выходе из колонки осуществляли

с помощью методов ИК-спектromетрии. При фильтрации нефтезагрязненной микробной взвеси, содержащей подвижные клетки *Pseudomonas*, через колонку, заполненную SnO<sub>2</sub>, сорбция клеток составила 99.999 %, а в случае применения наносорбента CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 100 %. Сферические неподвижные клетки *Micrococcus* на 100 % поглощались наносорбентами из нефтезагрязненной среды (см. табл. 2).

Введение наносорбентов в нефтезагрязненную культуральную среду обеспечивает одновременную сорбцию углеводородов и бактериальных клеток нефтеусваивающих микроорганизмов. Такое совмещение в одном объеме углеводородного субстрата и агентов его утилизации способствует накоплению биомассы и стимуляции оксигеназной активности микроорганизмов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительный анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в статическом и динамическом режимах сорбционная способность наноразмерных частиц CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> по отношению к микроорганизмам оказалась несколько выше по сравнению с SnO<sub>2</sub>. Это различие (сотые и тысячные доли процента), по видимому, определяется их удельной поверхностью, магнитными свойствами и активными центрами на поверхности сорбента.

Высокая сорбционная активность наноразмерных порошков CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и SnO<sub>2</sub> по отношению к органическим соединениям и микроорганизмам с разными морфологическими признаками (*Micrococcus albus* и *Pseudomonas putida*) предполагает разработку специальных картриджей для одновременной глубокой очистки воды от органических загрязнителей и микроорганизмов.



Помимо высоких адсорбционных свойств наносорбенты  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  обладают высокой химической устойчивостью и механической прочностью.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН № 92 “Синтез наноразмерных магнитных частиц и их применение для биомедицинских целей”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Найден Е. П., Журавлев В. А., Итин В. И., Терехова О. Г., Магаева А. А., Иванов Ю. Ф., Загребин Л. В., Шестов С. С. // *Химия уст. разв.* 2007. Т. 15, № 2. С. 143–147.
- 2 Найден Е. П., Журавлев В. А., Итин В. И., Терехова О. Г., Магаева А. А., Иванов Ю. Ф. // *Физика тв. тела.* 2008. Т. 50, Вып. 5. С. 857–863.
- 3 Пат. 2319153 РФ, 2008.
- 4 Иванов В. Г., Сафронов М. Н., Гаврилюк О. В. // *Химия уст. разв.* 2000. Т. 8, № 5. С. 705–710.
- 5 Сваровская Л. И., Овсянникова В. С. Сорбция микроорганизмов из водных растворов на поверхности ультрадисперсного порошка оксигидроксида алюминия // *Материалы Всерос. науч.-техн. конф. Красноярск: Изд-во КГТУ, 2003. С. 41–43.*
- 6 Звягинцев Д. Г. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. М.: Изд-во МГУ, 1973. 175 с.
- 7 Романенко В. И., Кузнецов С. И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Лабораторное руководство. Л.: Наука, 1974. С. 12–33.
- 8 Cukrov L. M., Tsuzuri T., Macormik P. G. // *Scripta Mater.* 2001. Vol. 44. P. 1787–1790.