



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 66.081: 544.723

CHARACTERISTICS OF THE COMPOSITE POLYMERIC MATERIAL DIATOMITE-ALGINATE-Fe₃O₄

Liliya A. Frolova*, Oleksandr O. Pasenko, Konstantin M. Sukhyy

Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Gagarina Ave., 49005 Dnipro, Ukraine

Received 11 April 2022; accepted 8 July 2022, Available online 25 July 2022

Abstract

The use of composite polymeric adsorbents containing components of natural origin, environmentally friendly and cheap, is one of the promising technological solutions. The article compares the characteristics of diatomite, diatomite-alginate granules and diatomite-alginate-Fe₃O₄ granules. Diatomite-alginate-Fe₃O₄ composites were synthesized by depositing magnetic iron oxide on alginate-diatomite granules. The process of synthesis and granulation of the composite adsorbent alginate-diatomite-magnetite was studied in this work. The process of applying the active magnetic phase of the adsorbent has been studied. All obtained samples were examined using electron microscopy, IR spectroscopy, X-ray phase analysis and derivatography. The dependence of the static strength of granules on the content of the solid phase (17–25 kPa) has been established. The thermal stability of the samples was studied. The adsorption of methylene blue anions from aqueous solutions has been studied. For the adsorbent alginate-diatomite and alginate-diatomite - Fe₃O₄, the degree of purification was 95–99 %.

Keywords: adsorption; diatomite; magnetite; magnetic nanoparticle

ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЗИТНОГО ПОЛІМЕРНОГО МАТЕРІАЛУ ДІАТОМІТ-АЛЬГІНАТ-Fe₃O₄

Лілія А. Фролова, Олександр О. Пасенко, Костянтин М. Сухий

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна 8, м. Дніпро, 49005 Україна

Анотація

Використання композитних полімерних адсорбентів, що вміщують складові природного походження, екологічно чисті та дешеві є одним із перспективних технологічних рішень. В статті проведено порівняльну характеристику діатоміту, композитних гранул діатоміт-альгінат та діатоміт-альгінат-Fe₃O₄. Композити діатоміт-альгінат-Fe₃O₄ були синтезовані шляхом нанесення магнітного ферум оксиду на альгінат-діатомітові гранули. В роботі проведено дослідження процесу синтезу та грануляції композиційного адсорбенту альгінат-діатоміт-магнетит. Досліджений процес нанесення активної магнітної фази адсорбенту. Всі отримані зразки були досліджені за допомогою електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії, рентгенофазового аналізу, дериватографії. Встановлена залежність статичної міцності гранул від вмісту твердої фази (17–25 кПа). Досліджена термічна стабільність зразків. Досліджена адсорбція аніонів метиленового синього з водних розчинів. Для адсорбенту альгінат-діатоміт і альгінат-діатоміт - Fe₃O₄ – ступінь очищення складала 95–99 %.

Ключові слова: адсорбція; діатоміт; магнетит; магнітна наночастинка

*Corresponding author: e-mail address: 19kozak83@gmail.com

© 2022 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v30i2.243768

Вступ

Сорбенти різної природи широко застосовуються у різних галузях промисловості. Традиційно найбільш розповсюдженими адсорбентами є активоване вугілля (АВ) та його похідні, що мають високу адсорбційну ємність до різних забруднювачів, але потребують енерговитрат і складно регенеруються [1; 2]. Наприклад, синтез АВ відбувається за температури 800–1000 °С, а для відновлення сорбційної ємності АВ використовують обробку водяною парою з наступною регенерацією за температури близько 500 °С та реактивація за 800 °С. Виконана велика кількість робіт, що присвячені розробці і використанню недорогих і ефективних адсорбентів, наприклад, доменного шлаку [3], біовугілля [4], бентонітової глини [5], композитів на основі біовугілля, активного мулу [6], діатоміту [7]. Серед різноманітних адсорбентів глини є речовинами, які завдяки своїм численним перевагам, таким як висока хімічна стабільність у кислому середовищі та адсорбційна ємність, висока пористість та ефективність, привертають увагу дослідників впродовж багатьох років [8–10]. Розробка технологій одержання кремнеземних матеріалів зі складною пористою структурою з діатоміту є дуже важливими завдяки їх доступності та низькій вартості.

Діатоміт не тільки має високу питому поверхню і пористість, але також є природним та нетоксичним [11–14]. Але діатоміт не може забезпечувати високу легкість його відокремлення від розчину та можливість повторного використання. Для вирішення цієї проблеми перспективним є використання магнітних композитних матеріалів [15–18]. Для цього можна використовувати нанодисперсні ферити. Нанодисперсні ферити (магнетит, ферит нікелю, ферит кобальту) мають не тільки розвинену поверхню, але і високі магнітні властивості [19–22]. Важливо також, що досить легко відокремлювати адсорбент від розчину, який очищують. Але, незважаючи на всі ці переваги, широке використання магнетиту неможливе через низьку стабільність в кислих умовах. Тому для усунення цих недоліків можливе використання полімерного композитного адсорбенту за рахунок гранулювання їх полімером кальцій альгілату. Цей полімер використовується як перспективний клас

біоматеріалів, що мають високу селективність і велику площу поверхні [23; 24]. Він широко використовувався в різних галузях, таких як харчова, косметична та фармацевтична промисловості, доставка ліків.

У цій роботі розроблено та охарактеризовано композитні полімерні адсорбенти діатоміт-альгінат, діатоміт-магнетит-альгінат.

Методика проведення експерименту. Вихідний діатоміт був отриманий з родовища Харківської області (Україна). У процесі виконання поставлених задач в експериментальних дослідженнях використовували наступні вихідні матеріали і методики експериментальних досліджень.

У роботі використовували наступні реактиви: альгінат натрію (ГОСТ 9284-20), діатоміт (ГОСТ 2164-10), ферум(III) сульфат (ГОСТ 9485-74), ферум(II) сульфат (ГОСТ 6981-94), метиленовий синій, гідроксид амонію (ГОСТ 24147-80).

Нанесення нанорозмірного Fe_3O_4 на діатоміт проводили наступним чином: до розчину солей феруму додавали наважку діатоміту і, інтенсивно перемішуючи, додавали розчин гідроксиду амонію. Отриману суспензію перемішували протягом 30 хв. Осад відокремлювали від рідини декантацією, до відсутності сульфатів у фільтраті. Для приготування суспензії до 2 % розчину альгілату натрію додавали суспензію діатоміту з нанесеним Fe_3O_4 до отримання 1 % розчину альгілату і відповідного вмісту твердої фази.

Гранули композитного адсорбенту одержували на лабораторній установці, представленій на рис. 1. Установка складається з перистальтичного насоса, штативу, трубки, змінного сопла. Установка була закріплена на штативі. Утворена однорідна суспензія подається наносом через трубку та змінне сопло, і утворена гранула падає у склянку, наповнену розчином хлориду кальцію.

Концентрацію хлориду кальцію, необхідну для утворення міцних гранул, визначали за формулою [18]:

$$C[Ca^{2+}] = C[Alg] / 0,002367 \quad (1)$$

де $C[Alg]$ – концентрація альгілату натрію, г/л;

$C[Ca^{2+}]$ – концентрація іонів кальцію, моль/л.

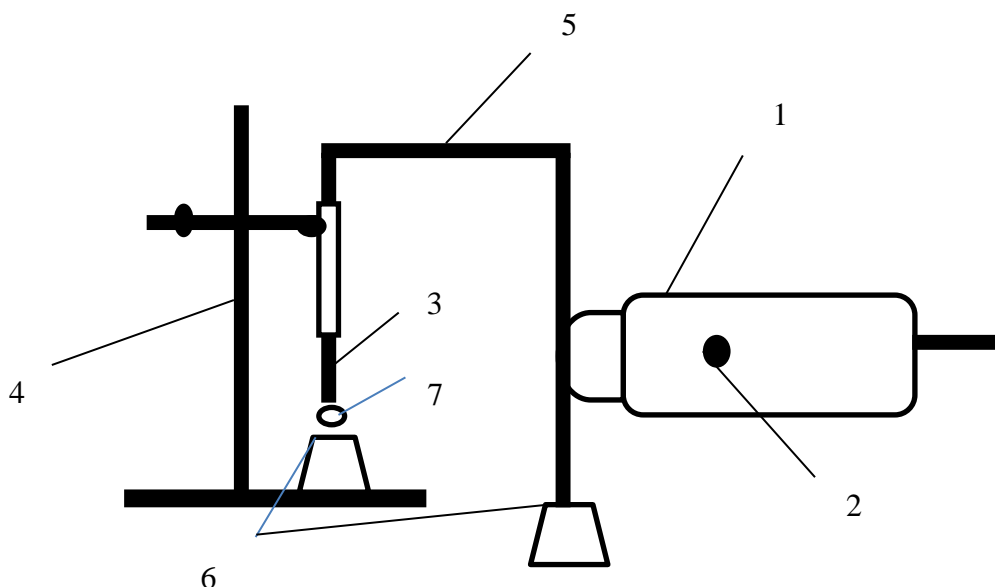


Рис. 1. Схема експериментальної установки: 1 - насос; 2 - регулятор витрати; 3 - змінне сопло; 4 - штатив; 5 - трубка; 6 - склянки; 7 - гранула

Fig. 1. Scheme of the experimental installation: 1 - pump; 2 - flow regulator; 3 - replaceable nozzle; 4 - tripod; 5 - tube; 6 - glasses; 7 - granule

Розчин кальцій хлориду отримували шляхом розчинення необхідної кількості CaCl_2 у дистильованій воді.

Для характеристики діатоміту (Д), композиту діатоміт-альгінат (Д-Ал), композиту діатоміт-альгінат-магнетит (кД-Ал- Fe_3O_4) використовували такі методи, як рентгенофазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія, комплексонометрія.

Для дослідження адсорбції до 50 мл розчину метиленового синього (МС) з концентрацією 5 мг/л додавали 0.125–0.5 г адсорбенту та перемішували протягом 72 годин з відбором проби через 1, 4, 6, 8, 12, 24, 72 годин.

Результати та їх обговорення

Мікроскопічні, термогравіметричні та ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків.

Проведений мікроскопічний аналіз діатоміту та діатоміту з альгінатом (рис. 2а, б) показав однорідну та пористу структуру в порівнянні з композитом альгінат кальцію-діатоміт- Fe_3O_4 . (рис. 2в). Діатоміт має великі об'ємні порожнечі та порувату структуру, що зумовлює його вибір як потенційного сорбенту для забруднюючих речовин.

Кількісний аналіз наведений в таблиці 1 і дає вагові співвідношення основних елементів в діатоміті: О (50.78 %), Mg (0.18 %), Al (1.24 %), Si (41.28 %), К (0.13 %), Fe (1.18 %) та Na (0.99 %). Отримані результати енергодисперсійного аналізу свідчать про збільшення вмісту Карбону у композиті кальцій альгінат-діатоміту та збільшення вмісту Феруму у структурі адсорбенту діатоміт-альгінат- Fe_3O_4 .

Таблиця 1

Елементний склад зразків

Table 1

Elemental composition of samples

Елемент	% мас	Помилка, %	Елемент	% мас	Помилка, %	Елемент	% мас	Помилка, %
Діатоміт			Діатоміт-альгінат			Діатоміт-альгінат- Fe_3O_4		
Na _к	0.99	0.11	С _к	22.11	0.40	С _к	16.93	1.41
Mg _к	0.18	0.07	О _к	49.73	0.30	О _к	48.41	1.01
Al _к	1.24	0.10	Na _к	0.66	0.03	Na _к	0.95	0.13
Si _к	41.28	0.34	Mg _к	0.05	0.02	Mg _к	0.06	0.08
Cl _к	0.14	0.08	Al _к	0.40	0.02	Al _к	0.47	0.09
К _к	0.13	0.09	Si _к	25.13	0.17	Si _к	24.76	0.57
Ca _к	3.37	0.17	S _к	0.04	0.02	К _к	0.09	0.10
Fe _к	1.88	0.28	К _к	0.03	0.02	Ca _к	1.16	0.15
О	50.78	0.36	Ca _к	1.37	0.04	Fe _к	7.18	0.48
			Fe _к	0.48	0.06			
Всього	100.00		Всього	100.00		Всього	100.00	

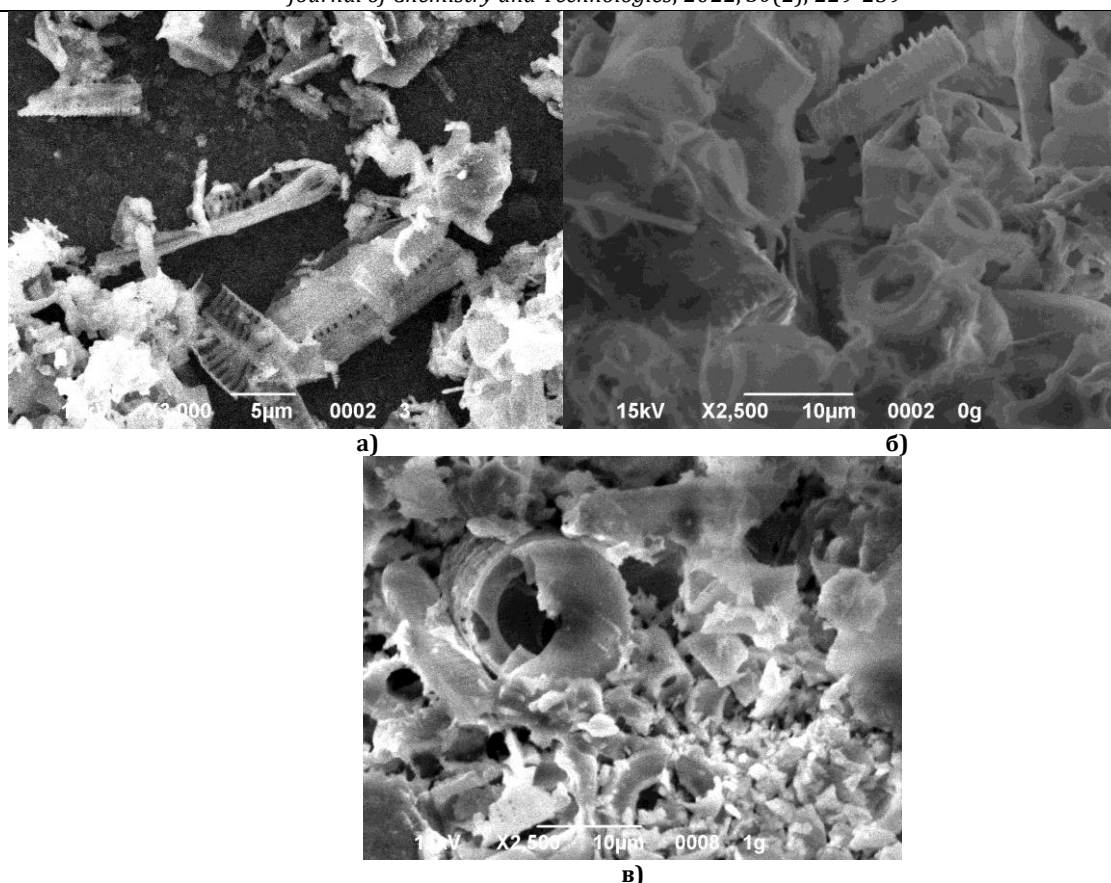


Рис. 2 Мікрофотографії зразків а – діатоміт, б – діатоміт-альгінат, в – діатоміт-альгінат-Fe₃O₄
 Fig. 2 Photomicrographs of samples a – diatomite, b – diatomite-alginate, c – diatomite-alginate-Fe₃O₄

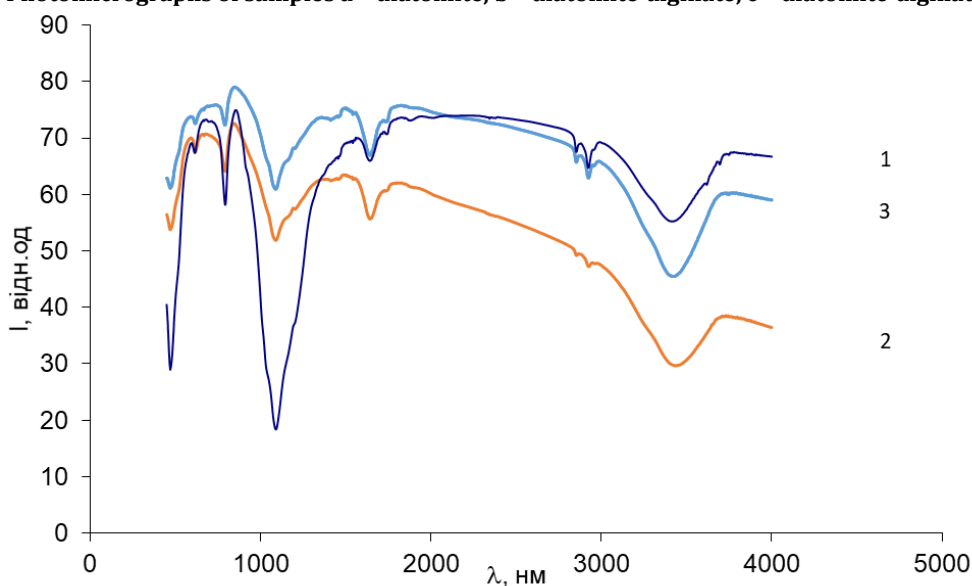


Рис. 3. ІЧ- спектри зразків: 1 – діатоміт, 2 – діатоміт-альгінат, 3 – діатоміт-альгінат-Fe₃O₄
 Fig. 3. IR spectra of samples: 1 – diatomite, 2 – diatomite-alginate, 3 – diatomite-alginate-Fe₃O₄

ІЧ-спектроскопію використовували для виявлення активних функціональних груп. Наявність зв'язку Si-OH призводить до утворення смуги за 3700 см⁻¹ і 796 см⁻¹.

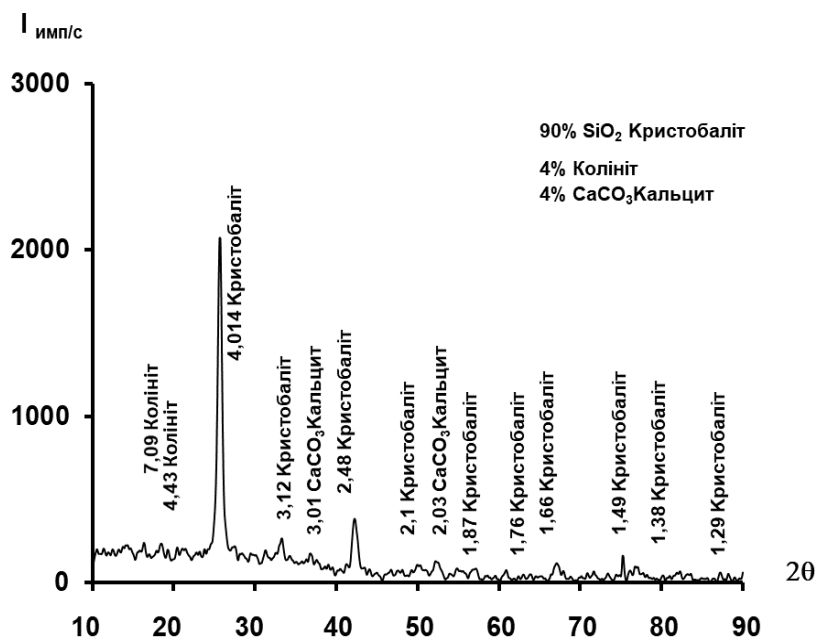
Як видно з рисунку 3 (криві 1-3) основні смуги, інтенсивність яких значно змінюється для зразків Д, Д-Ал, Д-Ал-Fe₃O₄ відповідні для адсорбційних центрів діатоміту і припадають

на хвильове число 3433, 1047, 1086, 922, 794 та 614 см⁻¹. Широка смуга за 3434 см⁻¹ у спектрі є ділянкою відповідною до міжшарових молекул та каркасних гідроксильних груп. Хвильове число 1090 см⁻¹ відповідає зв'язку Si-O-Si.

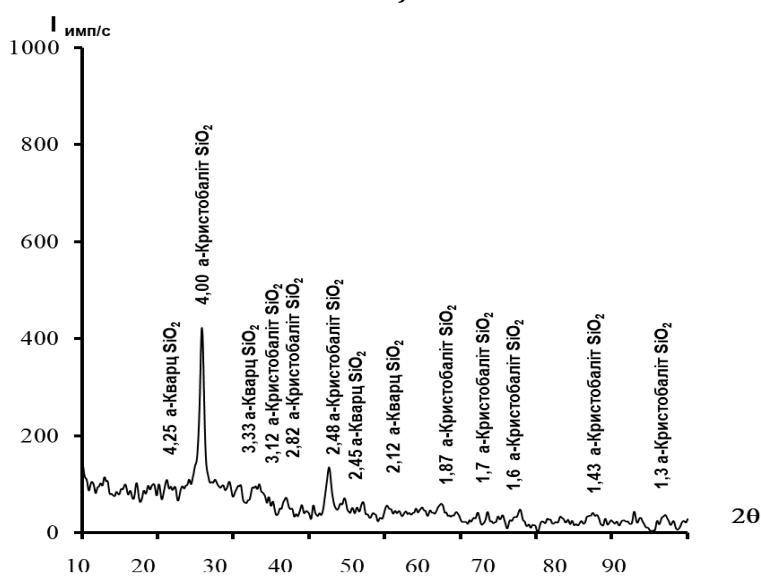
Порівняння ІЧ-спектрів діатоміту та альгінатних композитів показує, що

інтенсивність смуг Si-O-Si і Si-O-Al зменшується зі зменшенням вмісту діатоміту в композитах. Спостерігається менш інтенсивний широкий пік за 1090 см^{-1} , що пов'язано з перекриттям C-C зв'язків альгінатної матриці та деформації зв'язку Si-O-Si. Для зразків Д-Ал та Д-Ал-Fe₃O₄ пік, розташований за 3434 см^{-1} , відноситься до -ОН групи, а широкий пік з центром 1646 см^{-1} відповідає вібрації карбоксильної групи COO-. Інтенсивність піку 3434 см^{-1} збільшується відповідно для композитів Д-Ал, Д-Ал-Fe₃O₄.

Дані рентгенофазового аналізу (рис. 4) показують наявність трьох основних фаз: кристобаліт, каолініт та кальцит. На рентгенограмах наявна інтенсивна вузька лінія відповідна кристалічному кристобаліту (JCPDS № 39-1425), що є основною складовою частиною діатоміту. У зразку Д-Ал інтенсивність піків зменшується, а в зразку Д-Ал-Fe₃O₄ з'являються піки, відповідні магнетиту.



а)



б)

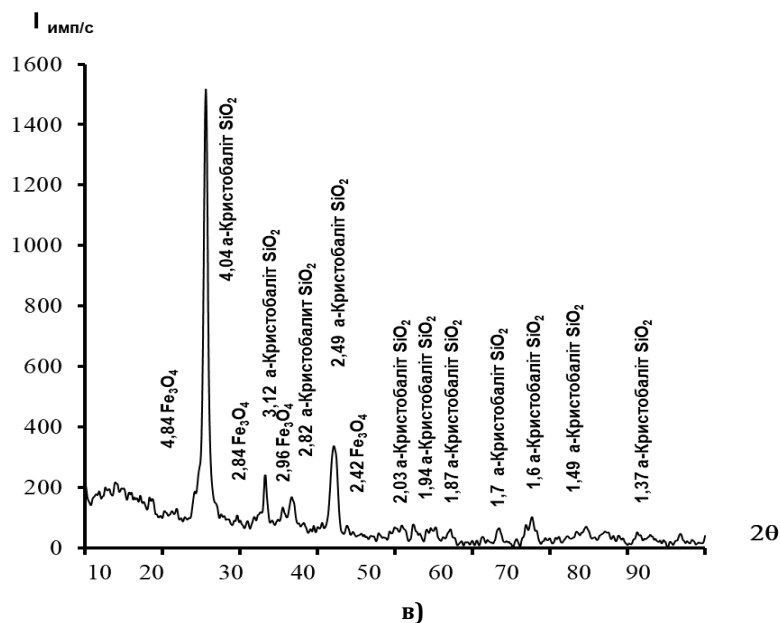


Рис. 4 Рентгенівські дифрактограми зразків а – діатоміт, б – діатоміт-альгінат, в – діатоміт-альгінат- Fe_3O_4

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of samples a – diatomite, b – diatomite-alginate, c – diatomite-alginate- Fe_3O_4

За даними термогравіметричного аналізу зразків (рис. 5) для зразків 1 та 2 спостерігається термічна стабільність до 80°C . Втрата ваги полімерного композиту діатоміт-альгінат- Fe_3O_4 відбувається за 190°C , різко гальмується за температури 250°C , і стрімко змінюється в діапазоні $350\text{--}800^\circ\text{C}$. Це явище може бути пояснено присутністю альгінату в структурі діатоміту. За температури $200\text{--}350^\circ\text{C}$ утворені структури композиту розкладаються зі значною

втратою ваги. Ця втрата ваги відповідає дигідроксилуванню (тобто розриву зв'язків гідроксильних груп ($-\text{OH}-$), які є досить міцними в структурі діатоміту. Оскільки діатоміт є термічно стабільним матеріалом у цьому температурному діапазоні ($1\text{a--}1\text{b}$), можна передбачити збільшення температури, за якої альгінат кальцію почне термічно розкладатися з розривом вуглецевих ланцюгів.

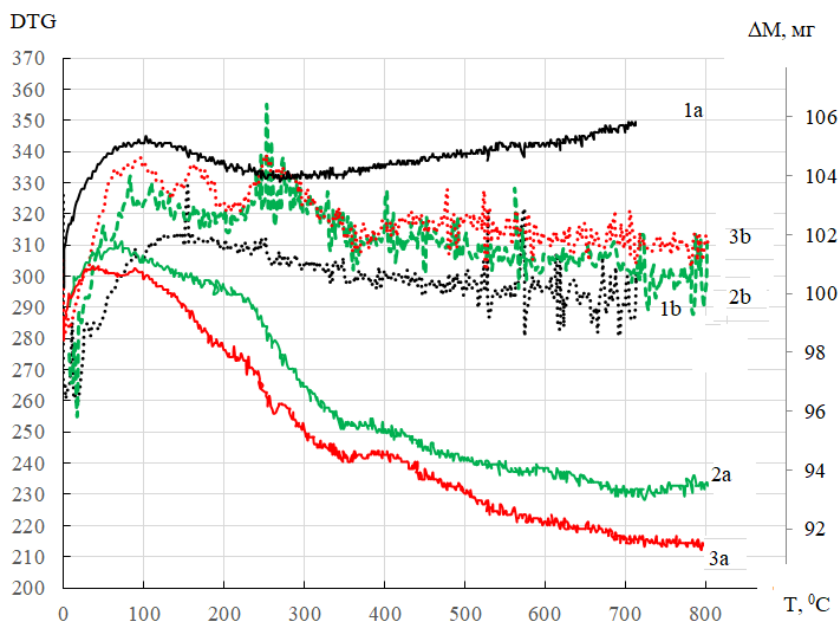


Рис. 5. TG, DTG криві зразків зразків 1 – діатоміт, 2 – діатоміт-альгінат, 3 – діатоміт-альгінат- Fe_3O_4 (1a-3a – криві TG, 1b-3b – криві DTG)

Fig. 5. TG, DTG curves of samples of samples 1 – diatomite, 2 – diatomite-alginate, 3 – diatomite-alginate- Fe_3O_4 (1a-3a – TG curves, 1b-3b – DTG curves)

Для композиту альгінат-діатоміт втрата маси спостерігається за температури 224 °C і швидкість поступово збільшується в міру того, як температури підвищується до 241 °C і вповільнюється за температури 350 °C (рис. 5(2)). Розчинна форма альгінату натрію і гомогенізації продукту з утворенням гідратованих альгінатних ланцюгів у просторі між силікатними шарами покращує термостабільність нанокompозитів. Таким чином, групи -COO- альгінату взаємодіють з OH-групами діатоміту, утворюючи водневі зв'язки, які потребують більш високих температур розкладання, і, відповідно, надають полімерним композитам термічної стабільності. Саме інтеркаляція альгінатних ланцюгів у шари глини ефективно запобігає деструкцію альгінату кальцію під дією високих температур і сприяє зниженню швидкості термічної деградації композитів.

Наявність магнетиту трохи знижує термічну стабільність композитів, що пов'язано з можливістю за високих температур окиснення ферум(II) до ферум(III) з утворенням $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Втрата маси під час термічної деградації залежить від складу композитів. Наприклад, втрата маси альгінату кальцію після термічної деструкції становила приблизно 40 % [25]. Втрата маси нанокompозиту, що містить 5 % діатоміту, складає близько 30 % (рис. 5).

Механічні властивості зразків. В якості наповнювача було обрано природний діатоміт, що має розвинену поверхню та може впливати як на адсорбційні характеристики адсорбенту так і на його механічні характеристики. Спостерігається прямо пропорційна залежність діаметру висушених на повітрі альгінат-діатомітових кульок від діаметру сопла та вмісту діатоміту.

Таблиця 2

Гранулометричний склад отриманих «мокрих» і «сухих» альгінат-діатомітових гранул

Table 2

Granulometric composition of the obtained "wet" and "dry" alginate-diatomite granules			
% твердої фази	Діаметр сопла, мм	Діаметр "мокрих" гранул, мм	Діаметр "сухих" гранул, мм
1.5	1.5	1.5	1.0
	3.0	2.0	1.5
	3.5	2.5	2.0
3	1.5	1.5	1.5
	3.0	3.0	2.5
	3.5	3.0	2.5
5	1.5	2.5	2.0
	3.0	3.0	2.5
	3.5	3.0	2.5
7.5	1.5	3.0	2.5
	3.0	3.5	3.0
	3.5	3.5	3.0
10	1.5	3.0	2.5
	3.0	4.0	3.5
	3.5	4.0	3.5
20	1.5	3.5	3.0
	3.0	5.0	4.5
	3.5	5.0	4.5

Збільшення вмісту діатоміту призводить до закономірного збільшення розміру гранул. Вміст діатоміту більше 20 % не дозволяв провести якісну грануляцію на дослідній установці (рис. 1).

Оптимальним розміром гранул адсорбенту є 1.0–3.0 мм, оскільки за збільшення розміру утруднюється внутрішня дифузія.

Результати дослідження міцності гранул з нанесеним адсорбентом Fe_3O_4 на діатоміт наведені на рис. 6.

Важливою характеристикою гранул є їх міцність. Проведені дослідження міцності гранул в залежності від вмісту діатоміту

(рис. 6а, б) показали, що збільшення вмісту твердої фази призводить до закономірного збільшення міцності гранул. Збільшення концентрації CaCl_2 в 2 рази по відношенню до розрахованого візуально поділяє залежність на дві зони: до 5 % твердої фази та більше 5 %. На першому етапі спостерігається різке збільшення міцності гранул, а на другому – більш плавне. Отриманий факт можна пояснити швидким утворенням щільного шару альгінату кальцію, що затрудняє доступ іонів Ca^{2+} в середину гранул.

Зі збільшенням вмісту твердої фази в полімерному композиційному матеріалі Д-Ал-

Fe₃O₄ міцність гранул зменшується. Міцність гранул меншого діаметру значно зменшуються, середнього діаметру дещо збільшуються. А міцність гранул більшого













діаметру зі збільшенням вмісту твердої фази зменшується. Це можна пояснити тим, що за великої кількості твердої фази утруднюється дифузія іонів Ca²⁺.

Таблиця 3

Table 3

Фото отриманих альгінат-діатомітових гранул

Photo of the obtained alginate-diatomite granules

Вміст твердої фази, %	Діаметр сопла, мм		
	1,5	3,0	3,5
0			
10			
14			
18			

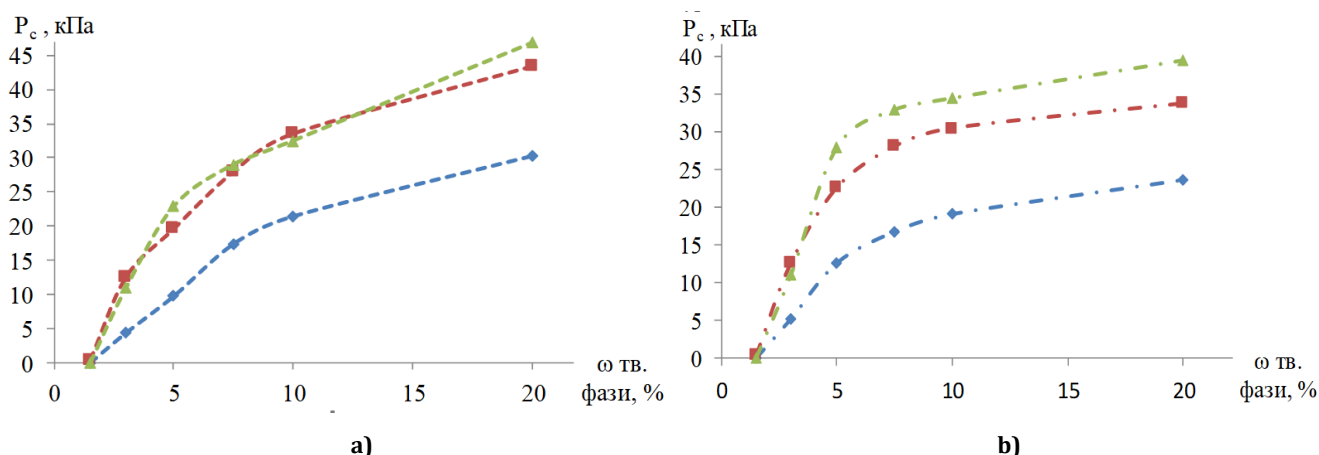


Рис. 6 Залежність міцності альгінат-діатомітових гранул від вмісту діатоміту а - C[CaCl₂] = 0.024 моль/л, б - C[CaCl₂] = 0.048 моль/л. Діаметр сопла, мм: ◆ - 1,5, ■ - 3,0, ▲ - 3,5.

Fig. 6 Dependence of the strength of alginate-diatomite granules on the diatomite content a - C[CaCl₂] = 0.024 mol/l, b - C[CaCl₂] = 0.048 mol/l. Nozzle diameter, mm: ◆ - 1.5, ■ - 3.0, ▲ - 3.5.

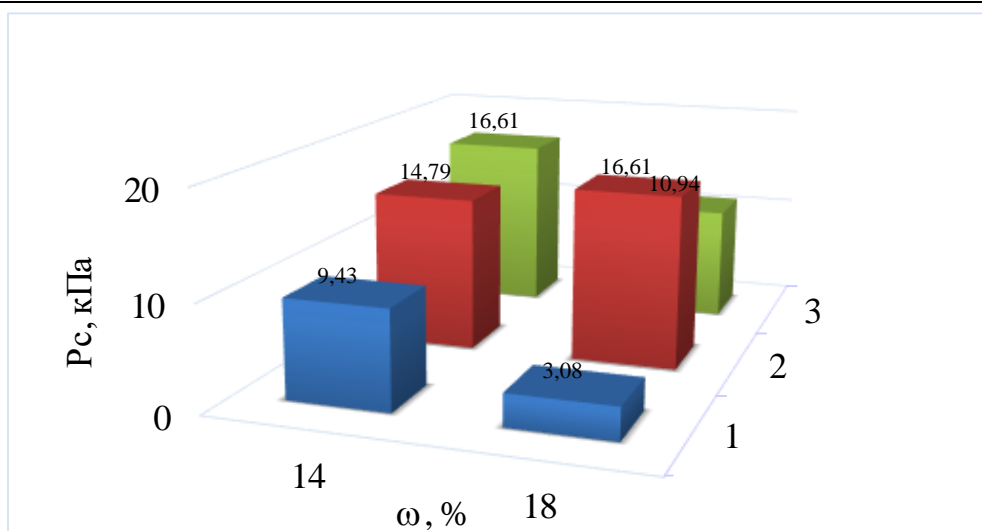


Рис. 7. Залежність міцності гранул від вмісту діатоміту з нанесеним Fe_3O_4 .

Діаметр сопла, мм: ■ - 1.5, ■ - 3.0 ■ - 3.5.

Fig. 7. Dependence of granule strength on the content of diatomite with added Fe_3O_4 .

Nozzle diameter, mm: ■ - 1.5, ■ - 3.0 ■ - 3.5.

Адсорбція метиленового синього. На рис. 8 показано вплив концентрації діатоміту, композитних кульок та діатоміт-альгінат та діатоміт-альгінат- Fe_3O_4 на адсорбцію МС. Ефективність адсорбції МС різко зростає в

діапазоні від 1 г/л до 20 г/л і досягає понад 95%. Подальше збільшення концентрації адсорбентів не впливає на ступінь очищення. Оптимальна концентрація складала 7.2 г/л.

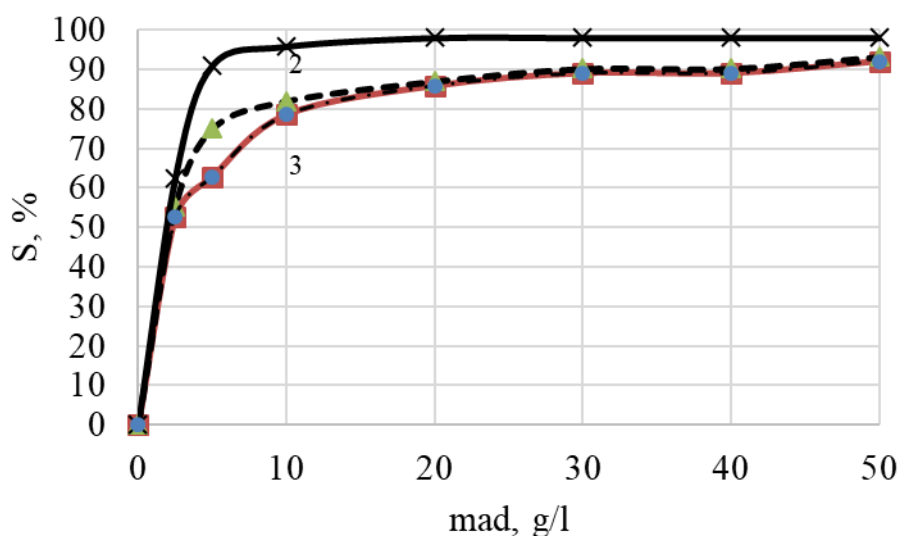


Рис. 8. Залежність ступеню очищення від МС розчинів 1 - діатоміт, 2 - діатоміт-альгінат, 3 - діатоміт-альгінат- Fe_3O_4

Fig. 8. Dependence of the degree of purification on MB solutions 1 - diatomite, 2 - diatomite-alginate, 3 - diatomite-alginate- Fe_3O_4

Висновки

У роботі розглянуто синтез полімерних гранульованих адсорбентів з діатоміту і альгінату кальцію, синтез сферичних гранул альгінату натрію, що покриті наночастинками Fe_3O_4 . Властивості адсорбенту були досліджені за допомогою методів рентгенофазового аналізу, дериватографії, мікроскопії, ІЧ-спектроскопії. За допомогою

електронної мікроскопії встановлено особливості поруватої структури діатоміту та наявність частинок магнетиту на поверхні композиту Д-Ал. Як показала ІЧ-спектроскопія, для композиту Д-Ал- Fe_3O_4 характерно збільшення інтенсивності широкої смуги за 3434 cm^{-1} у спектрі, що є ділянкою відповідною до міжшарових молекул та каркасних гідроксильних груп, та

зменшення піку 1090 cm^{-1} , що відповідає зв'язку Si-O-Si.

Встановлено умови формування сферичних гранул діатоміту в присутності альгінату натрію $C[\text{CaCl}_2] = 0.024\text{ моль/л}$, $\omega(\text{діатоміт}) = 5\text{--}20\%$. Встановлено, що зі збільшенням вмісту твердої фази в полімерному композиційному матеріалі Д-Ал- Fe_3O_4 від 14% до 18% міцність гранул змінюється. Міцність гранул меншого діаметру значно зменшується, середнього діаметру дещо

збільшується. А міцність гранул більшого діаметру зі збільшенням вмісту твердої фази зменшується, що пов'язано з ускладненням дифузії іонів Ca^{2+} .

Встановлено, що статична міцність отриманих гранул адсорбенту вкладає $17\text{--}25\text{ кПа}$. Досліджено адсорбцію метиленового синього із водних розчинів. Встановлено, що оптимальна концентрація адсорбенту Д-Ал- Fe_3O_4 складала $7.2\text{--}8\text{ г/л}$.

Reference

- [1] Rahimian, R., Zarinabadi, S. (2020). A review of studies on the removal of methylene blue dye from industrial wastewater using activated carbon adsorbents made from almond bark. *Progress in Chemical and Biochemical Research*, 3(3), 251–268. doi:10.33945/sami/pcbr.2020.3.8
- [2] Shahadat, M., Isamil, S. (2018). Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: A review. *RSC advances*, 8(43), 24571–24587. doi: 10.1039/c8ra04290j
- [3] Frolova, L., Pivovarov A. (2016). Obtaining of brown pigments from concentrated waste water containing nickel. *Chemistry & Chemical Technology*, 10(2), 209–212
- [4] Frolova, L., Kharytonov, M. (2019). Synthesis of magnetic biochar for efficient removal of Cr (III) cations from the aqueous medium. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1 <https://doi.org/10.1155/2019/2187132>
- [5] Toor, M., Jin, B., Dai, S., & Vimonses, V. (2015). Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 653–661. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.033>
- [6] Wang, J., Cao, R., He, D., Saleem, A. (2021). Facile preparation of polyethyleneimine modified activated sludge-based adsorbent for hexavalent chromium removal from aqueous solution. *Separation Science and Technology*, 56(3), 498–506. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1728324>
- [7] Baba, F., Benaliouche, F., Meknaci, R., & Boucheffa, Y. (2020). Water adsorption and antibacterial activity studies for characterization of Ca-LTA zeolite/diatomite adsorbents. *Colloid and Interface Science Communications*, 35, 100233. doi: 10.1016/j.colcom.2020.100233
- [8] Zhang, T., Wang, W., Zhao, Y., Bai, H., Wen, T., Kang, S., Komarneni, S. (2021). Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites. *Chemical Engineering Journal*, 420, 127574. doi: 10.1016/j.cej.2020.127574
- [9] del Mar Orta, M., Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., Medina-Carrasco, S., & Alonso, E. (2020). Biopolymer-clay nanocomposites as novel and ecofriendly adsorbents for environmental remediation. *Applied Clay Science*, 198, 105838. doi: 10.1016/j.clay.2020.105838
- [10] Diagbonya, P. N., Olu-Owolabi, B. I., Mtunzi, F. M., & Adebowale, K. O. (2020). Clay-carbonaceous material composites: Towards a new class of functional adsorbents for water treatment. *Surfaces and Interfaces*, 19, 100506. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100506>
- [11] Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Bhatti, H. N., & Nouren, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395–407. doi: 10.1016/j.molliq.2018.02.034
- [12] Xia, K., Liu, X., Chen, Z., Fang, L., Du, H., & Zhang, X. (2020). Efficient and sustainable treatment of anionic dye wastewaters using porous cationic diatomite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 113, 8–15. doi: 10.1016/j.jtice.2020.07.020
- [13] Shen, T. M., Xu, H., Miao, Y., Ma, L. L., Chen, N. C., & Xie, Q. L. (2021). Study on the adsorption process of Cd (II) by Mn-diatomite modified adsorbent. *Materials Letters*, 300, 130087. doi: 10.1016/j.matlet.2021.130087
- [14] Shi, S., Ocampo-Pérez, R., Lv, J., Liu, Q., Nan, F., Liu, X., ... & Feng, J. (2021). Diatomite cross-linked β -Cyclodextrin polymers: A novel vision of diatomite adsorbent for the removal of bisphenol A. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101602. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101602>
- [15] Gu, S., Kang, X., Wang, L., Lichtfouse, E., Wang, C. (2019). Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 629–654. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0813-9>
- [16] Zhang, H., He, Q., Zhao, W., Guo, F., Han, L., Wang, W. (2021). Superior dyes removal by a recyclable magnetic silicate@Fe₃O₄ adsorbent synthesized from abundant natural mixed clay. *Chemical Engineering Research and Design*, 175, 272–282. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.017>
- [17] Chen, L., Zhou, C. H., Fiore, S., Tong, D. S., Zhang, H., Li, C. S., Yu, W. H. (2016). Functional magnetic nanoparticle/clay mineral nanocomposites: preparation, magnetism and versatile applications. *Applied Clay Science*, 127, 143–163. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.009>
- [18] Fayazi, M. (2019). Facile hydrothermal synthesis of magnetic sepiolite clay for removal of Pb (II) from aqueous solutions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 6(1), 125–136.
- [19] Frolova, L.A. (2014). Production conditions of iron oxide black from pickle liquors. *Metallurgical & Mining Industry*, 4, 65–69.
- [20] Esvandi, Z., Foroutan, R., Peighambaroust, S. J., Akbari, A., & Ramavandi, B. (2020). Uptake of anionic and cationic dyes from water using natural clay and clay/starch/MnFe₂O₄ magnetic nanocomposite. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100754.
- [21] Frolova L.; Derimova A.; Butyrina T. (2018). Structural and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanopowders Synthesis Using Contact Non-

- Equilibrium Plasma. *Acta Physica Polonica A*, 133(4), 1021–1023.
doi: 10.12693/APhysPolA.133.1003
- [22] Frolova, L., Pivovarov, A., Tsepich, E. (2016). Nonequilibrium plasma-assisted hydrophase ferritization in Fe^{2+} - Ni^{2+} - SO_4^{2-} - OH^- System. Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics, 183, 213–220.
- [23] Hariyadi, DM, & Hendradi, E. (2020). Optimization Performance and Physical Stability of Ciprofloxacin HCL-Ca Alginate Microspheres: Effect of Different Concentration of Alginate and CaCl. *Technology*, 10(1), 89–94.
- [24] Duez, J. M., Mestdagh, M., Demeure, R., Goudemant, J. F., Hills, B. P., & Godward, J. (2000). NMR studies of calcium-induced alginate gelation. Part I—MRI tests of gelation models. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 38(5), 324–330. doi: 10.1002/1097-458X(200005)38:5<324::AID-MRC646>3.0.CO;2-1
- [25] Adzmi, F., Meon, S., Musa, M. H., & Yusuf, N. A. (2012). Preparation, characterisation and viability of encapsulated *Trichoderma harzianum* UPM40 in alginate-montmorillonite clay. *Journal of microencapsulation*, 29(3), 205–210.