



УДК 54-71:544.72:544.77

DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.10.2024.6>

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ІОННИХ ФОРМ КУПРУМУ(II) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МАГНІТОЧУТЛИВИМ НАНОКОМПОЗИТОМ З ГІДРОКСИПАТИТНОЮ ПОВЕРХНЕЮ

О. М. Камінський¹, Р. О. Денисюк², М. В. Чайка³, С. В. Писаренко⁴,
Д. Ю. Панасюк⁵, С. В. Авдєєв⁶, О. С. Євдоченко⁷

У роботі синтезовано нанорозмірний магнетит методом Елмора та досліджено його структуру набором фізико-хімічних методів. Визначено, що середній розмір кристалітів становить 3–23 нм, частинки сферичної форми, що здатні до агрегації.

Виконано модифікування поверхні магнетиту нанорозмірним гідроксиapatитом золь-гель методом та проведено порівняльний аналіз сорбційної активності утвореного наноконкомпозиту. Встановлено, що при рН = 7,5 ступінь вилучення іонних форм Купруму(II) для Fe₃O₄ становить 64,7%, а для Fe₃O₄/ГА 87,5% відповідно. Найкраще сорбція іонних форм Купруму(II) відбувається у діапазоні рН 6,5–8,5. Визначено, що за перші 30 хвилин від початку контакту вилучається

¹ кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: alexkamin@ukr.net
ORCID: 0000-0003-1971-8437

² кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: denisuknet@ukr.net
ORCID: 0000-0003-3077-3795

³ кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: laridae92@gmail.com
ORCID: 0000-0001-5356-9856

⁴ доктор філософії з галузі знань Хімічна та біоінженерія,
асистент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: snezhunka1107@gmail.com
ORCID: 0000-0002-5978-487X

⁵ заступник завідувача відділу досліджень матеріалів, речовин і виробів,
завідувач сектору фізико-хімічних досліджень
(Житомирський НДЕКЦ МВС України, м. Житомир);
асистент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: dima.panasuk261195@gmail.com
ORCID: 0009-0005-9490-1823

понад 50% іонних форм Купруму(II) з розчину обома поверхнями, а максимального значення досягає після 60 хвилин від початку контакту. Сорбційна рівновага настає через 75 хвилин контакту сорбат-сорбент. Встановлено, що кінетичні залежності адекватно описуються моделлю псевдо-другого порядку. Показано, що характер кривих ізотерм нагадує криві ізотерми Ленгмюра (L2 – тип) відповідно до класифікації Гільса з виходом на насичення. Сорбційна ємність становить 21,6 та 29,2 мг/г для Fe_3O_4 та $Fe_3O_4/ГА$ відповідно. Визначено, що для обох поверхонь ізотерма сорбції іонних форм Купруму(II) описується моделлю Ленгмюра. Це означає, що сорбція іонних форм відбувається на гомогенних (однорідних) центрах поверхні, де всі активні центри є енергетично однорідними і на поверхні може утворюватись лише мономолекулярний шар сорбату. На основі термодинамічних розрахунків енергій Гіббса процесу сорбції за стандартних умов визначено, що сорбція іонних форм Купруму(II) з водних розчинів обома поверхнями має спонтанний характер, а величина теплоти сорбції вказує на чисто фізичну сорбцію іонних форм з розчинів поверхнями Fe_3O_4 та $Fe_3O_4/ГА$. Показано перспективність наноконструктури $Fe_3O_4/ГА$ у якості сорбента іонних форм Купруму(II).

Ключові слова: магнетит, гідроксиапатит, іонні форми Купруму(II), сорбція іонів, кінетика сорбції, ізотерми сорбції, хімія поверхні, колоїдна хімія.

SORPTIVE EXTRACTION OF IONIC FORMS OF COPPER(II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY A MAGNETICALLY SENSITIVE NANOCOMPOSITE WITH A HYDROXYAPATITE SURFACE

O. M. Kaminskiy, R. O. Denysiuk, M. V. Chayka, S. V. Pysarenko, D. U. Panasiuk, S. V. Avdieiev, O. S. Yevdochenko

In the work, nanosized magnetite was synthesized by the Elmore method and its structure was investigated by a set of physicochemical methods. It was determined that the average size of the crystallites is 3–23 nm, the particles are spherical and capable of aggregation. Modification of the magnetite surface with nanosized hydroxyapatite using the sol-gel method was carried out, and a comparative analysis of the sorption activity of the resulting nanocomposite was carried out. It was found that at pH = 7.5, the degree of extraction of ionic forms of Copper(II) for Fe_3O_4 is 64.7%, and for Fe_3O_4/HA 87.5%, respectively. The best sorption of ionic forms of Copper(II) occurs in the pH range of 6.5–8.5. It was determined that in the first 30 minutes from the beginning of contact, more than 50% of the ionic forms of Copper(II) are removed from the solution by both surfaces, and the maximum value is reached after 60 minutes from the beginning of contact. Sorption equilibrium occurs after 75 minutes of sorbate-sorbent contact. It was established that the kinetic dependences are adequately described by the pseudo-second-order model. It is shown that the nature of the isotherm curves resembles the Langmuir isotherm curves (L2 – type) according to the Giles classification with saturation. The sorption capacity is 21.6 and 29.2 mg/g for Fe_3O_4 and Fe_3O_4/HA , respectively. It was determined that for both surfaces the sorption isotherm of the ionic forms of Copper(II) is described by the Langmuir model. This means that the sorption of ionic forms occurs on homogeneous (homogeneous) centers of the surface, where all active centers are energetically homogeneous and only a monomolecular layer of sorbate can form on the surface. Based on thermodynamic calculations of the Gibbs energies of the sorption process under standard conditions, it was determined that the sorption of ionic forms of Copper(II) from aqueous solutions by both surfaces is spontaneous, and the value of the heat of sorption indicates a purely physical sorption of ionic forms from solutions by Fe_3O_4 and Fe_3O_4/HA surfaces. The perspective of the Fe_3O_4/HA nanocomposite as a sorbent of ionic forms of Copper(II) is shown.

Key words: magnetite, hydroxyapatite, ionic forms of copper(II), ion sorption, sorption kinetics, sorption isotherms, surface chemistry, colloidal chemistry.

⁶ старший викладач кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: Avdieiev-S@zu.edu.ua
ORCID: 0009-0001-0340-3150

⁷ доктор філософії з галузі знань 01 Освіта/Педагогіка,
доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: evdochenko_lena@ukr.net
ORCID: 0000-0001-6338-5372

Вступ

Військові дії на території України, а також глобальна екологічна криза в цілому суттєво погіршують стан навколишніх ґрунтів та водойм, шляхом потрапляння до об'єктів навколишнього середовища забруднювачів військового походження. Тому глобальна проблема якості питної води залишається досить актуальною, оскільки техногенні, антропогенні та військові забруднювачі першочергово впливають на природні водойми. До цього часу в Україні діє стандарт якості питної води (ДСТУ 7525:2014 Вода питна., 2014), в якому визначено основні нормативні показники забруднювачів води різного походження, в тому числі, іонів важких металів. Також варто відмітити, що відповідно до Угоди про асоціацію з ЄС та затвердженій Директиві ЄС (Directive ..., 2020 (EU) 2020/2184, 2020) воду визнано головним харчовим продуктом, тому пошук ефективних методів очистки води до якості питної залишається актуальною задачею.

Одними із досить поширених забруднювачів природних водойм є іони Купруму(II), які належать до стійких та токсичних неорганічних природних іонів. Сама мідь знаходить широке застосування ще з давніх часів. На сьогодні цей метал широко використовується для виготовлення різноманітних провідників, сплавів (латуні, бронзи, монетні сплави), барвників, побутового посуду, матеріалів для сільськогосподарської хімії тощо. Окрім всього іншого, цей метал входить до складу бойових патронів, капсулів-детонаторів та іншого.

Живі організми можуть отримувати іони Купруму(II) через дихання, питну воду та їжу. У низьких концентраціях іони Cu^{2+} є важливим мікроелементом для людей, тварин і рослин. У людей вони відіграють важливу роль у формуванні еритроцитів і підтримці нервової системи та імунних функцій, впливають на розвиток мозку. Однак надлишкові кількості іонів $\text{Cu}(\text{II})$ можуть викликати гіпоглікемію, пошкодження нирок, центральної нервової системи, прискорене серцебиття, нудоту, сильні головні болі, поширене пошкодження капілярів і випадання волосся (Al-Saydeh et al., 2017; Kumar et al., 2023). Також природними джерелами іонів Купруму(II) для організмів можуть виступати моллюски, печінка, гриби, горіхи та шоколад. За даними ВООЗ, вміст іонів $\text{Cu}(\text{II})$ у природній воді не повинен перевищувати 5 мг/л. Тому актуальним залишається питанням

ефективного способу вилучення цього іона зі стічних вод (Bazargan-Lari et al., 2014).

Серед найбільш ефективних методів вилучення іонів Купруму (II) з водних розчинів є сорбція поверхніми пористих матеріалів, що мають різну хімічну природу. Досить ефективними є сорбенти, що окрім добре розвиненої поверхні володіють також магнітними властивостями, що технологічно покращує як процеси сорбції, так і ефективне вилучення матеріалу після закінчення процесу. Серед матеріалів, які використовуються для вилучення іонів важких металів, фармацевтичних та онкологічних препаратів з розчинів, є магнетит та композити на їх основі. Модифікування поверхні також сприяє покращенню ефективності сорбції (Камінський та ін., 2013; Petranovska et al., 2015; Абрамов та ін., 2017).

Так, у роботі авторами (Chaabane et al., 2020) проведено синтез листів оксиду графену (GO), які модифіковано наночастинками магнетиту (Fe_3O_4). Одержаний нанокompозит використано для вилучення іонів $\text{Cu}(\text{II})$ із водних розчинів. Адсорбційну активність магнітних матеріалів на основі GO щодо іонів $\text{Cu}(\text{II})$ із водних розчинів вивчено в залежності від pH середовища та часу контакту адсорбат-адсорбент. Виявлено, що магнітний адсорбент на основі GO можна швидко відокремити від водного розчину за допомогою зовнішнього магнітного поля. Рівноважне значення адсорбційної ємності становило $3,808 \pm 0,125$ ммоль/г в нейтральному середовищі. Окрім того, відновлений матеріал на основі $\text{Cu}(\text{II})$ використано у якості катализатора для гомосполучення серії алкінів.

У дослідженні (Kumar et al., 2023) авторами синтезовано біовугілля шляхом поляризації біомаси *Ascophyllum nodosum* (морських водоростей), що модифіковано наночастинками Fe_3O_4 . Методами SEM, EDX, XRD, BET та FT-IR спектроскопії охарактеризовано одержаний нанокompозит на основі біовугілля. Виявлено, що на відміну від звичайного, магнетитове біовугілля показало значно краще вилучення $\text{Cu}(\text{II})$ із водного розчину при pH 5. Ступінь вилучення іонів з розчину становить 75,2% (36,99 мг/г) і 90,27% (45,13 мг/г) немагнітного та магнітного біовугілля відповідно. Визначено, що процес адсорбції описується моделлю Ленгмюра, а максимальна адсорбційна ємність для магнітного біовугілля становить 53,19 мг/г. За допомогою кінетичних розрахунків показано, що хемосорбція

магнітного біовугілля домінує над фізичною адсорбцією. Показана перспективність використання магнітного біовугілля у якості альтернативного біоресурсу для видалення іонів важких металів зі стічних вод, а повторне використання дозволить зменшити загальну вартість процесу вилучення іонів.

Авторами (Shahrashoub & Bakhtiari, 2021) одержано магнітні нанокompозити на основі порошкоподібного активованого вугілля (PAC) і гранульованого активованого вугілля (GAC). У якості магнітних наночастинок «зеленим» синтезом одержано магнетит (Fe_3O_4) із заліза, яке вилучено з шламу прямого відновлення заліза (DRI). Адсорбенти ідентифіковано за допомогою XRD, FESEM, EDX, FTIR, VSM та BET – методів. Вилучення іонів Купруму(II) з водного середовища проведено у діапазоні концентрацій 0–400 мг/л. Десорбцію виконано для концентрацій 100 і 300 мг/л протягом 10-денного циклу. Показано, що моделі Ленгмюра та Фрейндліха добре описують процеси адсорбції іонів Купруму(II). Встановлено, що максимальна адсорбційна ємність становить 23,61 і 13,37 мг/г для порошкоподібного композиту наночастинок активованого вугілля та магнетиту (MNP-PAC) і гранульованого композиту наночастинок активованого вугілля та магнетиту (MNP-GAC) відповідно. На основі результатів десорбції показано, що вилучення іонів Купруму(II) з поверхні адсорбентів було дуже низьким і з часом воно зменшувалося.

Також серед ефективних модифікаторів, які використовуються для покращення тих чи інших властивостей магніточутливого носія, використовують гідроксиапатит. Як вже зазначалось у попередніх публікаціях, гідроксиапатит – це біла кристалічна речовина складу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, у якій мольне співвідношення між Ca / P знаходиться в межах 1,7 : 1,5 або не перевищує 1,67 (Petranovska et al., 2015; Szcze & Chibowski, 2017; Камінський та ін., 2023). Однією з важливих властивостей гідроксиапатиту є те, що він здатний утворювати різноманітні ізоморфні структури у процесі сорбції катіонних та аніонних форм іонів з розчинів (Pai et al., 2020), ось тому даний матеріал набув широкого використання.

Вилучення іонів Cu(II) та Zn(II) з водних розчинів за допомогою композиту хітозан/гідроксиапатит/наномагнетит показано у (Pooladi & Bazargan-Lari, 2020). Хітозан і гідроксиапатит одержано з панцира креветок і кісткового попелу відповідно.

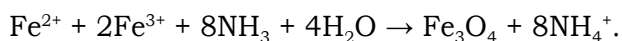
Новосинтезований адсорбент охарактеризовано набором фізико-хімічних методів (SEM, EDAX, BET та TEM). Концентрацію іонів до та після адсорбції визначали методом полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії (FAAS). Ізотерми адсорбції охарактеризовано за допомогою моделей Фрейндліха, Тьомкіна та Ленгмюра. Показано, що процеси адсорбції іонів Zn^{2+} описуються моделлю Ленгмюра ($R^2 = 0,987$), а іонів Cu^{2+} ізотермою Тьомкіна ($R^2 = 0,987$). Визначено, що адсорбційна рівновага для обох іонів адекватно описується моделлю псевдо-другого порядку. Оптимальний час для ефективного вилучення іонів становив 65 хвилин.

У роботі авторами (Butrin et al., 2024) синтезовано композит гідроксиапатит/активоване вугілля (HAP/AC) з метою адсорбційного вилучення іонів Cu^{2+} з водних розчинів. Встановлено, що площа поверхні, середній розмір пор і об'єм пор HAP/AC становили 296,41 м²/г, 3,5929 нм і 0,1509 см³/г відповідно. Визначено, що композит HAP/AC ефективно вилучає іони Cu^{2+} (99,68%) з розчину за початкової концентрації іонів 300 мг/л, температури процесу 50°C та pH середовища (pH = 5). За цих умов адсорбційна ємність становить 299,05 мг/г. Механізмом вилучення іонів запропоновано одночасне комплексоутворення, катіонний обмін і електростатична взаємодія. Процес адсорбції описано моделлю ізотерми Фрейндліха, що вказує на нерівномірний розподіл центрів адсорбції, що призвело до багат шарової адсорбції з різними енергіями зв'язку. Кінетика адсорбції відповідає моделі псевдо-другого порядку. Показано, що процес адсорбції є спонтанним та ендотермічним зі збільшенням частки ймовірності на межі поділу тверда речовина-рідина. Крім того, за допомогою тесту на біоактивність HAP/AC показано, що ріст новоутвореного апатиту збільшується з часом замочування, що є перспективним в ортопедичній імплантології.

Однак, процеси сорбції іонів та іонних форм Cu^{2+} з водних розчинів поверхнями Fe_3O_4 магніточутливого нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}$ ще не достатньо вивчені, що і стало метою даної роботи.

Матеріал і методи

Для дослідження процесів сорбції іонних форм Купруму(II) проведено синтез нанорозмірного магнетиту золь-гель методом співосадження (Елмора) за схемою реакції (Petranovska et al., 2015; Камінський та ін., 2023):



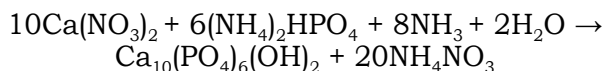
В якості вихідних матеріалів для синтезу використано $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.», $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.» та 25% водний розчин NH_3 марки «ч.д.а.».

Отриманий золь осаджували в магнітному полі, промивали дистильованою водою та висушували на повітрі протягом декількох діб. Концентрація активних $-\text{OH}$ груп поверхні становила 2,2 ммоль/г за питомої площі поверхні зразку $S_{\text{шт}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$.

Методами електронної мікроскопії та рентгенівської дифракції визначено, що частинки магнетиту кулястої форми, схильні до утворення агрегатів та характеризуються розмірами 3–23 нм, що також підтверджено розрахунками за методом Шеррера. З метою ідентифікації вихідного магнетиту проведено ІЧ-Фур'є спектроскопічні дослідження (рис. 1, «Perkin Elmer», модель 1720X).

Визначено, що при 1600–1400 см^{-1} відбувається валентне коливання $\text{Fe} - \text{OH}$ зв'язків поверхні магнетиту. Наявність цієї смуги поглинання вказує на активність поверхневих $-\text{OH}$ груп мікрочастинок магнетиту, оскільки зв'язки такого роду сприяють проходженню сорбції (Frolova & Hrydnieva, 2020). СП при 1050 та 1121 см^{-1} належать деформаційним коливанням $\text{Fe} - \text{OH}$ груп поверхні магнетиту. При 920–890 см^{-1} виявлено коливання іону $[\text{FeO}_4]^{2-}$, що характерно для структур типу шпінелі (Chukanov & Chervonnyi, 2016), а при 500–450 см^{-1} ідентифіковано валентні коливання $\text{Fe} - \text{O}$ зв'язків кубічної структури магнетиту.

Для модифікування поверхні магнетиту гідроксиапатитом необхідну кількість вихідних компонентів розраховували таким чином, щоб молярне співвідношення $\text{Ca} : \text{P}$ знаходилося в межах 1,7 : 1,5 (Petranovska et al., 2015; Камінський та ін., 2023). Хімізм процесу одержання гідроксиапатиту на поверхні магнетиту можна описати відповідно до рівняння реакції:



Водні розчини 0,1 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ доводили до $\text{pH} = 11$ водним розчином амоніаку (25%) (pH середовища визначали іонміром I-160M). Наважку Fe_3O_4 поміщали в розчин $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, до якого поступово при інтенсивному перемішуванні додавали розчин $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Реакційну суміш перемішували протягом 1 години при нагріванні на електричній плитці до 100 °С, потім залишали на 24 години.

Утворений наноккомпозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ промивали дистильованою водою до нейтрального pH і відокремлювали за допомогою постійного магніту. Одержаний наноккомпозит містив активні $-\text{OH}$ групи на поверхні, концентрація яких становила 2,2 ммоль/г за питомої площі поверхні $S_{\text{шт}} = 110 \text{ м}^2/\text{г}$. За допомогою ТЕМ-мікроскопії показано, що середній розмір частинок 25–30 нм, а морфологія частинок при цьому не відрізнялась від вихідного магнетиту.

Для дослідження процесів сорбції іонних форм Купруму(II) з водних розчинів на поверхні магніточутливих наноккомпозитів

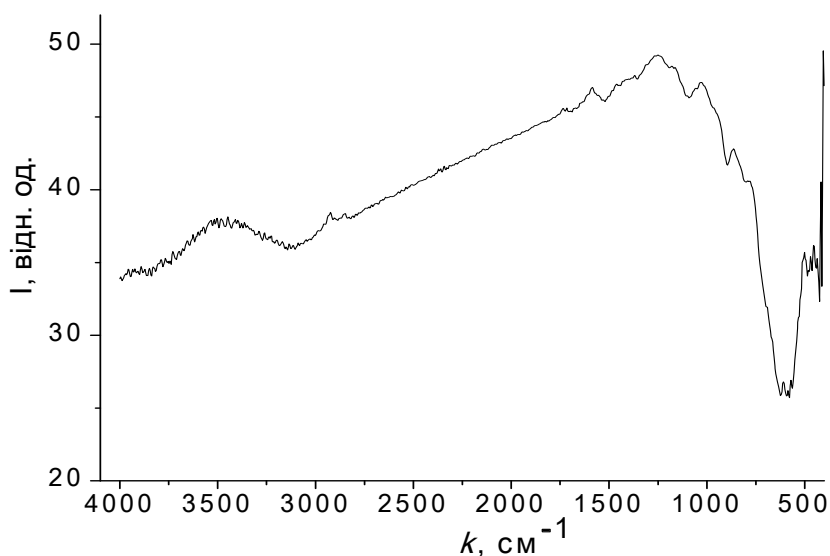


Рис. 1. ІЧ-Фур'є спектр Fe_3O_4 (Petranovska et al., 2015)

розчини іонів Cu^{2+} з концентраціями від 10–200 мг/л готували зі стандартних водних розчинів нітратних солей, використовуючи ацетатно-аміачний буфер (рН = 6,5–8,5).

Сорбцію іонних форм Цинку(II) з водних розчинів здійснювали у статичному режимі при рН = 7,0–7,5 за кімнатної температури. До 0,03 г сорбенту додавали 5 мл розчину солі відповідної концентрації і струшували протягом 3 год. на шейкері, потім розчин відділяли від сорбенту за допомогою постійного магніту. Концентрацію іонів Cu^{2+} до та після адсорбції визначали атомно-абсорбційним методом за допомогою полум'яного спектрофотометра С-115-ПК у полум'яній суміші ацетилен-повітря за довжини спектральної лінії 324,7 нм.

Ємність сорбенту A (мг/г) розраховували за формулою:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} \quad (1)$$

де C_0 і C_p – концентрація вихідного розчину та розчину після сорбції (мг/л), V – об'єм розчину (л), m – наважка сорбенту (г).

Ступінь вилучення R , % іонних форм Купруму(II) з водних розчинів обраховували за формулою:

$$R = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

Коефіцієнт розподілу E (мл/г) обраховували за формулою:

$$E = \frac{A}{C_p} \quad (3)$$

Для визначення механізмів сорбції іонів одержані кінетичні криві проаналізовано відповідно до моделей псевдо-першого порядку Лагергрена (лімітуючою стадією є дифузія молекул сорбата в поверхневій шарі сорбента) та псевдо-другого порядку Хо-Маккея (лімітуючою стадією є хімічна взаємодія компонентів на межі поділу фаз).

Для обробки одержаних ізотерм сорбції іонних форм Купруму(II) з водних розчинів використано математичні моделі сорбції Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна та Дубініна-Радушкевича, формули яких зазначено в (Камінський та ін., 2023).

Результати

З метою встановлення можливих іонних форм Купруму(II) у середовищі ацетатно-аміачного буфера досліджено процеси сорбції Cu^{2+} поверхнями магнетиту та нанокompозиту залежно від рН середовища. На рис. 2 показано залежність ступеня вилучення іонних форм Cu^{2+} від рН середовища.

Для визначення механізмів сорбції іонів одержані кінетичні криві проаналізовано відповідно до моделей псевдо-першого порядку Лагергрена (лімітуючою стадією є дифузія молекул сорбата в поверхневій шарі сорбента) та псевдо-другого порядку Хо-Маккея (лімітуючою стадією є хімічна взаємодія компонентів на межі поділу фаз).

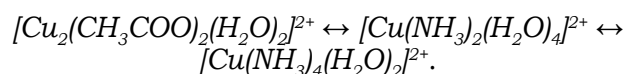
Для обробки одержаних ізотерм сорбції іонних форм Купруму(II) з водних розчинів використано математичні моделі сорбції Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна та Дубініна-Радушкевича, формули яких зазначено в (Камінський та ін., 2023).

Результати

З метою встановлення можливих іонних форм Купруму(II) у середовищі ацетатно-аміачного буфера досліджено процеси сорбції Cu^{2+} поверхнями магнетиту та нанокompозиту залежно від рН середовища. На рис. 2 показано залежність ступеня вилучення іонних форм Cu^{2+} від рН середовища.

Встановлено, що при рН = 7,5 ступінь вилучення іонних форм Купруму(II) для Fe_3O_4 становить 64,7%, а для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ – 87,5% відповідно. Найкраще сорбція іонних форм Купруму(II) відбувається у діапазоні рН 6,5–8,5.

У середовищі ацетатно – аміачного буферу при рН = 6,5–8,5 іони Cu^{2+} здатні утворювати декілька різних іонних форм Купруму(II) (Baes & Mesmer, 1976):



Для іонних форм Cu^{2+} найбільш характерне утворення аква- та амінокомплексів при чому як з координаційним числом 4, так і 6. При рН 7,5–8,5 найбільш ймовірна одночасна сорбція акваамінокомплексів складу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ та $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ поверхнями Fe_3O_4 та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$.

На рис. 3 показано залежність ступеня вилучення іонних форм Купруму(II) від часу контакту розчину з поверхнями сорбентів.

Визначено, що за перші 30 хвилин від початку контакту вилучається понад 50% іонних форм Купруму(II) з розчину обома поверхнями, а максимального значення досягає після 60 хвилин від початку контакту. Сорбційна рівновага настає після 75 хвилин контакту сорбат-сорбент. Максимальний ступінь вилучення іонних форм Купруму(II) для Fe_3O_4 становить 64,7%, а для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ – 87,5% відповідно.

Встановлено, що кінетичні залежності адекватно описуються в координатах рівняння псевдо-другого порядку ($R^2 = 0,989$).

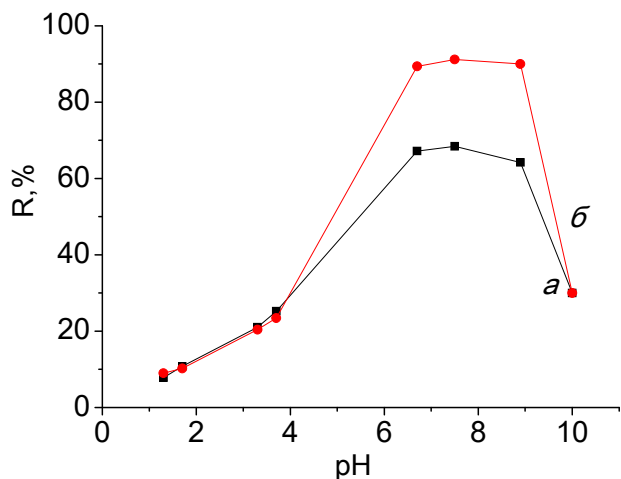


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення іонних форм Купруму(II) від рН середовища поверхнями Fe_3O_4 (а) та $Fe_3O_4/ГА$ (б)

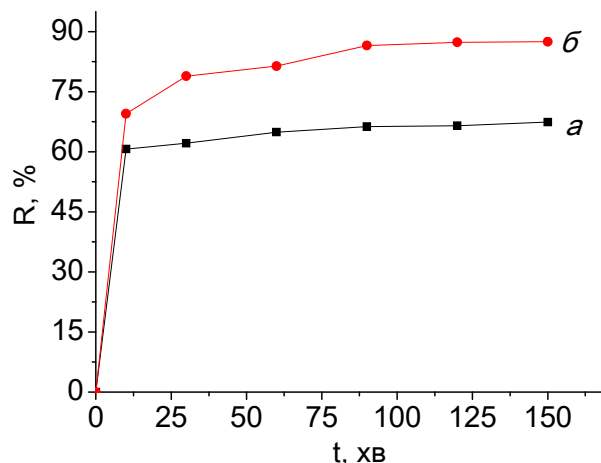


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення іонних форм Купруму(II) від часу контакту поверхнями Fe_3O_4 (а) та $Fe_3O_4/ГА$ (б)

Такий механізм сорбції дозволяє враховувати як взаємодії на межі поділу сорбат-сорбент, так і міжмолекулярні взаємодії сорбованих іонних форм Купруму(II) на обох магніточутливих поверхнях.

Ізотерми адсорбції іонних форм Купруму(II) з розчинів поверхнями Fe_3O_4 та $Fe_3O_4/ГА$ показано на рис. 4.

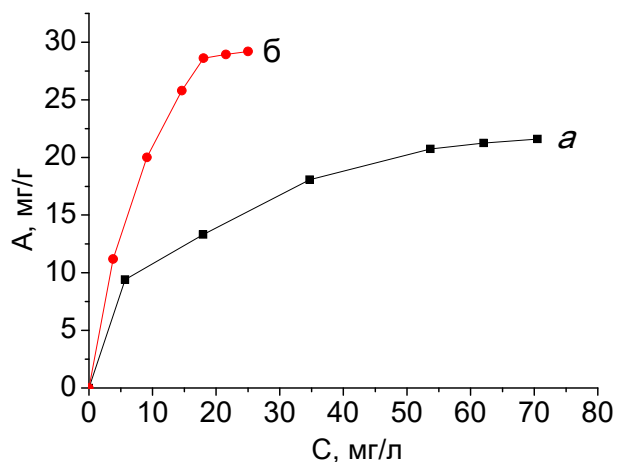


Рис. 4. Ізотерми адсорбції іонних форм Купруму(II) з розчинів поверхнями Fe_3O_4 (а) та $Fe_3O_4/ГА$ (б)

Як видно з рисунку, характер кривих ізотерм нагадує криві ізотерми Ленгмюра (L2 – тип) відповідно до класифікації Гільса з виходом на насичення. Такий тип ізотерм вказує на те, що міжмолекулярна взаємодія сорбат-сорбент на межі поділу переважає над взаємодією сорбат-сорбат в об'ємі розчину. В таблиці 1 наведено експериментальні дані сорбції іонних форм Купруму(II) поверхнями обох сорбентів.

Як видно з таблиці 1, зростання коефіцієнту розподілу (E , мл/г) для нанокompозиту $Fe_3O_4/ГА$, в порівнянні з немодифікованою поверхнею Fe_3O_4 , у понад три рази вказує на більшу спорідненість гідроксиапатиту до іонних форм Купруму(II) на межі поділу «сорбат-сорбент».

Ізотерми сорбції проаналізовано відповідно до моделей сорбції Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна та Дубініна-Радушкевича. Визначено, що для обох поверхонь ізотерма сорбції іонних форм Купруму(II) описується моделлю Ленгмюра, в порівнянні з іншими моделями, про що свідчать коефіцієнти кореляції ($R^2 = 0,991$ для Fe_3O_4 ; $R^2 = 0,984$ для $Fe_3O_4/ГА$). Це означає, що сорбція іонних форм відбувається на гомогенних (однорідних) центрах поверхні, де всі активні центри є енергетично одно-

Таблиця 1
Експериментальні дані сорбції іонних форм Купруму(II) поверхнями Fe_3O_4 та $Fe_3O_4/ГА$ в статичному режимі протягом 90 хвилин за 293 К

Fe_3O_4			$Fe_3O_4/ГА$		
A, мг/г	R, %	E, мл/г	A, мг/г	R, %	E, мл/г
21,6	64,7	310	29,2	87,5	1170

рідними і на поверхні може утворюватись лише мономолекулярний шар сорбату.

На основі термодинамічних розрахунків енергій Гіббса процесу сорбції за стандартних умов визначено, що сорбція іонних форм Купруму(II) з водних розчинів обома поверхнями має спонтанний характер, а величина теплоти сорбції вказує на чисто фізичну сорбцію іонних форм з розчинів поверхнями Fe_3O_4 та $Fe_3O_4/ГА$.

Висновки

У роботі синтезовано нанорозмірний магнетит методом Елмора. Показано, що одержаний магнетит характеризується хорошими магнітними характеристиками та може бути використаний у якості магніточутливого носія для дослідження процесів сорбції іонних форм важких металів з водних розчинів. Методами електронної мікроскопії та рентгенівської дифракції визначено, що частинки магнетиту кулястої форми, схильні до утворення агрегатів та характеризуються розмірами 3–23 нм, що також підтверджено розрахунками за методом Шеррера. Структуру вихідного магнетиту підтверджено ІЧ-Фур'є спектроскопічними дослідженнями. Встановлено наявність на поверхні активних –ОН груп.

Здійснено модифікування поверхні магнетиту нанорозмірним гідроксиапатитом золь-гель методом та проведено порівняльний аналіз сорбційної активності утвореного наноконструктиву.

Встановлено, що при рН = 7,5 ступінь вилучення іонних форм Купруму(II) для Fe_3O_4

становить 64,7%, а для $Fe_3O_4/ГА$ – 87,5%. Найкраще сорбція іонних форм Купруму(II) відбувається у діапазоні рН: 6,5–8,5.

Визначено, що за перші 30 хвилин від початку контакту вилучається понад 50% іонних форм Купруму(II) з розчину обома поверхнями, а максимального значення вилучення досягає після 60 хвилин від початку контакту. Сорбційна рівновага настає після 75 хвилин контакту сорбат-сорбент. Встановлено, що кінетичні залежності адекватно описуються моделлю псевдо-другого порядку.

Показано, що характер кривих ізотерм нагадує криві ізотерми Ленгмюра ($L_2 - min$) відповідно до класифікації Гільса з виходом на насичення. Сорбційна ємність становить 21,6 та 29,2 мг/г для Fe_3O_4 та $Fe_3O_4/ГА$ відповідно. Визначено, що для обох поверхонь ізотерма сорбції іонних форм Купруму(II) описується моделлю Ленгмюра. Це означає, що сорбція іонних форм відбувається на гомогенних (однорідних) центрах поверхні, де всі активні центри є енергетично однорідними і на поверхні може утворюватись лише мономолекулярний шар сорбату.

На основі термодинамічних розрахунків енергій Гіббса процесу сорбції за стандартних умов визначено, що сорбція іонних форм Купруму(II) з водних розчинів обома поверхнями має спонтанний характер, а величина теплоти сорбції вказує на чисто фізичну сорбцію іонних форм з розчинів поверхнями Fe_3O_4 та $Fe_3O_4/ГА$.

Список використаної літератури

Абрамов М.В., Кусяк А.П., Камінський О.М., Туранська С.П., Петрановська А.А., Кусяк Н.В., Туров В.В., Горбик П.П. Синтез та властивості магніточутливих поліфункціональних наноконструктивів для застосування в онкології. *Поверхня*. 2017. № 9 (24). С. 165–198. [Електронний ресурс]. URL: <http://eprints.zu.edu.ua/id/eprint/27170> (дата звернення 20.09.2024).

Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості ДСТУ 7525:2014 Видання офіційне. [Електронний ресурс]. URL: https://zakon.isu.net.ua/sites/default/files/normdocs/1-10672-dstu_voda_pytna.pdf (дата звернення 10.10.2024).

Камінський О.М., Денисюк Р.О., Чайка М.В., Писаренко С.В., Панасюк Д.Ю. Сорбція йонних форм Цинку(II) з водних розчинів поверхнями магніточутливих наноконструктивів, модифікованих гідроксиапатитом. *Український журнал природничих наук*. 2023. № 5. С. 70–79. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.5.2023.8>.

Камінський О.М., Кусяк Н.В., Петрановська А.А., Абрамов М.В., Туранська С.П., Горбик П.П., Чехун В.Ф. Адсорбція комплексів цис-дихлордіамінплатини наноструктурами на основі магнетиту. *Металофізика та новітні технології*. 2013. Т. 35. № 3. С. 389–406. [Електронний ресурс]. URL: <http://eprints.zu.edu.ua/id/eprint/17677> (дата звернення 15.09.2024).

Al-Saydeh S.A., El-Naas M.H., Zaidi S.J. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. Vol. 56. P. 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.026>.

Baes Ch.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. *Wiley: New York*. 1976. 512 p.

Bazargan-Lari R., Zafarani H.R., Bahrololoom M.E., Nemati A. Removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by low-cost natural hydroxyapatite/chitosan composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. Vol. 45. № 4. P. 1642–1648. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.11.009>.

Butrin N., Rueangchai N., Noisong P., Sansuk S. Synthesis of hydroxyapatite/activated carbon composite with bioactivity property and copper ion removal efficiency. *Materials Today Communications*. 2024. Vol. 40. 109615 p. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109615>.

Chaabane L., Beyou E., Luneau D., Baouab M.H.V. Functionalization of graphene oxide sheets with magnetite nanoparticles for the adsorption of copper ions and investigation of its potential catalytic activity toward the homocoupling of alkynes under green conditions. *Journal of Catalysis*. 2020. Vol. 388. P. 91–103. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.04.019>.

Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. IR Spectra of Minerals and Related Compounds, and Reference Samples' Data. In: *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*. Springer Mineralogy. Springer, Cham. 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-25349-7_2.

Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption. [Електронний ресурс]. URL: <https://www.legislation.gov.uk/eudr/2020/2184> (дата звернення 20.09.2024).

Frolova L.A., Hrydnieva T.V. Synthesis, structural, magnetic and photocatalytic properties of MFe_2O_4 ($M=Co, Mn, Zn$) ferrite nanoparticles obtained by plasmachemical method. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. Vol. 28 (2). P. 202–210. <https://dx.doi.org/10.15421/082022>.

Kumar P., Kumar Patel A., Singhanian R.R., Chen Ch.-W., Saratale R.G., Dong Ch.-D. Enhanced copper (II) bioremediation from wastewater using nano magnetite (Fe_3O_4) modified biochar of *Ascomyces nodosum*. *Bioresour. Technology*. 2023. Vol. 388. 129654 p. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129654>.

Pai Sh., Kini S., Selvaraj R., Pugazhendhi A. A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*. 2020. Vol. 38. 101574 p. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101574>.

Petranovska A.L., Abramov N.V., Turanska S.P., Gorbyk P.P., Kaminskiy A.N., Kusiak N.V. Adsorption of *cis*-dichlorodiammineplatinum by nanostructures based on single-domain magnetite. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2015. Vol. 5. № 3. P. 275–285. <https://doi.org/10.1007/s40097-015-0159-9>.

Pooladi A., Bazargan-Lari R. Simultaneous removal of copper and zinc ions by Chitosan/Hydroxyapatite/nano-Magnetite composite. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9. № 6. P. 14841–14852. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.057>.

Shahrashoub M., Bakhtiari S. The efficiency of activated carbon/magnetite nanoparticles composites in copper removal: Industrial waste recovery, green synthesis, characterization, and adsorption-desorption studies. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021. Vol. 311. 110692 p. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110692>.

Szcze A., Ho L., Chibowski E. Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 249. P. 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.007>.

References

Abramov, M.V., Kusiak, A.P., Kamins'kyi, O.M., Turans'ka, S.P., Petranovs'ka, A.L., Kusiak, N.V., Turov, V.V., & Horbyk, P.P. (2017). Syntez ta vlastyvoli mahnitochutlyvykh polifunktsional'nykh nanokompozytiv dlya zastosuvannya v onkologiyi [Synthesis and properties of magnetosensitive multifunctional nanocomposites for use in oncology]. *Poverkhnya [Surface]*, 9 (24), 165–198. [Electronic resource]. URL: <http://eprints.zu.edu.ua/id/eprint/27170> (access date 20.09.2024) [in Ukrainian].

Voda pytna. Vymohy ta metody kontrolyuvannya yakosti DSTU 7525:2014 Vydannya ofitsiyne. [Drinking water. Requirements and methods of quality control DSTU 7525:2014 Official edition] [Electronic resource]. URL: https://zakon.isu.net.ua/sites/default/files/normdocs/1-10672-dstu_voda_pytna.pdf (access date 10.10.2024) [in Ukrainian].

Kamins'kyi, O.M., Denysyuk, R.O., Chayka, M.V., Pysarenko, S.V., & Panasyuk, D.YU. (2023). Sorbtsiya yonnykh form Tsynku(II) z vodnykh rozchyniv poverkhnyamy mahnitochutlyvykh nanokompozytiv, modyfikovanykh hidroksoypatyatom [Sorption of ionic forms of Zinc(II) from aqueous solutions by the surfaces of magnetically sensitive nanocomposites modified with hydroxyapa-

tite]. *Ukrayins'kyi zhurnal pryrodnychykh nauk [Ukrainian Journal of Natural Sciences]*, 5, 70–79. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.5.2023.8> [in Ukrainian].

Kamins'kyi, O.M., Kussyak, N.V., Petranovs'ka, A.L., Abramov, M.V., Turans'ka, S.P., Horbyk, P.P., & Chekhun, V.F. (2013). Adsorbtsiya kompleksiv tsys-dykhlorodiaminplatyny nanostrukturamy na osnovi mahnetytu [Adsorption of cis-dichlorodiamineplatinum complexes by magnetite-based nanostructures]. *Metalofizyka ta novitni tekhnolohii [Metalphysics and the latest technologies]*, 35 (3), 389–406. [Electronic resource]. URL: <http://eprints.zu.edu.ua/id/eprint/17677> (access date 15.09.2024) [in Ukrainian].

Al-Saydeh, S.A., El-Naas, M.H., & Zaidi, S.J. (2017). Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.026> [in English].

Baes, Ch.F., & Mesmer, R.E. (1976). The hydrolysis of cations. *Wiley: NJ* [in English].

Bazargan-Lari, R., Zafarani, H.R., Bahrololoom, M.E., & Nemati, A. (2014). Removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by low-cost natural hydroxyapatite/chitosan composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (4), 1642–1648. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.11.009> [in English].

Butrin, N., Rueangchai, N., Noisong, P., & Sansuk, S. (2024). Synthesis of hydroxyapatite/activated carbon composite with bioactivity property and copper ion removal efficiency. *Materials Today Communications*, 40, 109615. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109615> [in English].

Chaabane, L., Beyou, E., Luneau, D., & Baouab, M.H.V. (2020). Functionalization of graphene oxide sheets with magnetite nanoparticles for the adsorption of copper ions and investigation of its potential catalytic activity toward the homocoupling of alkynes under green conditions. *Journal of Catalysis*, 388, 91–103. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.04.019> [in English].

Chukanov, N.V., & Chervonnyi, A.D. (2016). IR Spectra of Minerals and Related Compounds, and Reference Samples' Data. In: *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Springer Mineralogy. Springer, Cham*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-25349-7_2 [in English].

Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption. [Electronic resource] URL: <https://www.legislation.gov.uk/eudr/2020/2184> (access date 20.09.2024). [in English].

Frolova, L.A., & Hrydnieva, T.V. (2020). Synthesis, structural, magnetic and photocatalytic properties of MFe_2O_4 ($M=Co, Mn, Zn$) ferrite nanoparticles obtained by plasmachemical method. *Journal of Chemistry and Technologies*, 28 (2), 202–210. <https://dx.doi.org/10.15421/082022> [in English].

Kumar, P., Kumar Patel, A., Singhania, R.R., Chen, Ch.-W., Saratale, R.G., & Dong, Ch.D. (2023). Enhanced copper (II) bioremediation from wastewater using nano magnetite (Fe_3O_4) modified biochar of *Ascophyllum nodosum*. *Bioresource Technology*, 388, 129654. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129654> [in English].

Pai, Sh., Kini, S., Selvaraj, R., & Pugazhendhi, A. (2020). A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101574. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101574> [in English].

Petranovska, A.L., Abramov, N.V., Turanska, S.P., Gorbyk, P.P., Kaminskiy, A.N., & Kussyak, N.V. (2015). Adsorption of cis-dichlorodiammineplatinum by nanostructures based on single-domain magnetite *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 5 (3), 275–285. <https://doi.org/10.1007/s40097-015-0159-9> [in English].

Pooladi, A., & Bazargan-Lari, R. (2020). Simultaneous removal of copper and zinc ions by Chitosan/Hydroxyapatite/nano-Magnetite composite. *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (6), 14841–14852. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.057> [in English].

Shahrashoub, M., & Bakhtiari, S. (2021). The efficiency of activated carbon/magnetite nanoparticles composites in copper removal: Industrial waste recovery, green synthesis, characterization, and adsorption-desorption studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 311, 110692. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110692> [in English].

Szycze, A., Ho, L., & Chibowski, E. (2017). Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 249, 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.007> [in English].

Отримано: 04.11.2024

Прийнято: 18.11.2024