



Ukrainian Journal of Natural Sciences
№ 5
Український журнал природничих наук
№ 5

ISSN: 2786-6335 print
ISSN: 2786-6343 online

ХІМІЯ

УДК 544.723:546.95:551.524.2
DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.5.2023.8>

СОРБЦІЯ ЙОННИХ ФОРМ ЦИНКУ (II) ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЯМИ МАГНІТОЧУТЛИВИХ НАНОКОМПОЗИТИВ, МОДИФІКОВАНИХ ГІДРОКСИПАТИТОМ

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

Проблема якості питної води останніми десятиліттями дуже гостра. Масовий викид шкідливих речовин у навколишнє середовище, особливо йонів важких металів, які, серед іншого, можуть потрапляти під час бойових дій на території України, становить серйозну загрозу для живих

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 асистент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: snezhunka1107@gmail.com
ORCID: 0000-0002-5978-487X

⁵ судовий експерт
(Житомирський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр Міністерства внутрішніх справ 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

організмів і може негативно вплинути на стабільність екосистеми. Отже, очищення забрудненої води до якості питної залишається досить актуальною проблемою. Однією з ефективних технологій очищення природних вод від йонів важких металів є сорбційне очищення, яке передбачає використання високоефективних сорбентів, що володіють необхідним набором фізико-хімічних властивостей. До таких матеріалів можна віднести магніточутливі наноматеріали на основі магнетиту, зокрема магнетит, поверхня якого модифікована гідроксиапатитом ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$). У роботі проведено синтез нанорозмірного магнетиту, методами електронної мікроскопії встановлено, що частинки магнетиту кулястої форми схильні до утворення агрегатів, що характеризуються розмірами 3–23 нм. Концентрація активних –ОН груп поверхні становить 2,2 ммоль/г за питомої площі поверхні $S_{\text{ннт}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$. Здійснено модифікування магнетиту гідроксиапатитом золь-гель методом, визначено, що наноккомпозит містить активні –ОН групи поверхні, концентрація яких становить 2,2 ммоль/г за питомої площі поверхні $S_{\text{ннт}} = 110 \text{ м}^2/\text{г}$. Визначено, що форма частинок наноккомпозиту не відрізняється від вихідного магнетиту, а середній розмір частинок становить 25–30 нм. Розрахунок середніх розмірів кристалітів як вихідного магнетиту, так і $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ методом Шеррера показав, що одержані розрахункові дані добре узгоджуються з мікроскопічними дослідженнями.

Досліджено сорбційну активність щодо йонних форм Цинку (II) поверхнями магніточутливого нанорозмірного магнетиту (Fe_3O_4) та створеного на його основі наноккомпозиту магнетит/гідроксиапатит ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$). Установлено, що за умов статичної сорбції йонних форм Zn^{2+} за 293 К та рН = 8,5 максимальний ступінь вилучення становить 65,2% для поверхні Fe_3O_4 та 98,5% для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$, а ємність сорбенту за вказаних умов сорбції становить 21,7 мг/г для Fe_3O_4 та 32,8 мг/г для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ відповідно. Визначено, що процес сорбції описується моделлю псевдодругого порядку, а величина коефіцієнта розподілу на межі «сорбат – сорбент» вказує на те, що модифікування поверхні магнетиту покращує сорбційну здатність наноккомпозиту. Визначено, що процес сорбції відбувається на потенційно неоднорідних поверхнях, а величина енергії сорбції вказує на фізичну сорбцію йонних форм Цинку (II) обома поверхнями. Показано перспективність використання магніточутливого наноккомпозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ як сорбенту йонних форм Цинку (II) з водних розчинів.

Ключові слова: сорбція іонів важких металів, йонні форми Цинку у(II), магніточутливі наноматеріали, гідроксиапатит, магнетит, ізотерма адсорбції, хімія поверхні, колоїдна хімія.

SORPTION OF IONIC FORMS OF ZINC (II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY SURFACES OF MAGNETO-SENSITIVE NANOCOMPOSITES MODIFIED WITH HYDROXYAPATITE

O. M. Kaminskiy, R. O. Denysiuk, M. V. Chayka, S. V. Pysarenko, D. Yu. Panasiuk

The problem of the quality of drinking water has been quite acute in recent decades. The mass release of harmful substances into the environment, especially heavy metal ions, which may enter during hostilities on the territory of Ukraine, pose a serious threat to living organisms and may negatively affect the stability of the ecosystem. Thus, the purification of polluted water to drinking quality remains a very urgent problem. One of the effective technologies for purifying natural waters from heavy metal ions is sorption purification, which involves the use of highly effective sorbents with the required set of physicochemical properties. Such materials include magnetite-based magnetite-sensitive nanomaterials, in particular, magnetite, the surface of which is modified with hydroxyapatite ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$). In the work, the synthesis of nanosized magnetite was carried out, using electron microscopy methods it was established that spherical magnetite particles are prone to the formation of aggregates characterized by the size of 3–23 nm. The concentration of active –OH groups on the surface is 2,2 mmol/g for the specific surface area $S = 90 \text{ м}^2/\text{г}$. Modification of magnetite with hydroxyapatite by the sol-gel method was carried out, and it was determined that the nanocomposite contains active –OH surface groups, the concentration of which is 2,2 mmol/g for the specific surface area $S = 110 \text{ м}^2/\text{г}$. It was determined that the shape of the particles of the nanocomposite does not differ from the original magnetite, and the average size of the particles is 25–30 nm. Calculation of the average crystallite sizes of both the original magnetite and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ using Scherrer's method showed that the calculated data are in good agreement with microscopic studies.

The sorption activity of zinc (II) ionic forms by the surfaces of magnetically sensitive nanosized magnetite (Fe_3O_4) and the magnetite/hydroxyapatite ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$) nanocomposite created on its basis was investigated. It was established that under the conditions of static sorption of ionic forms of Zn^{2+} at 293 K and рН = 8,5, the maximum degree of extraction is 65,2% for the Fe_3O_4 surface and 98,5%

for Fe_3O_4/HA , and the capacity of the sorbent under the specified sorption conditions is 21,7 mg/g for Fe_3O_4 and 32,8 mg/g for Fe_3O_4/HA , respectively. It was determined that the sorption process is described by a pseudo-second-order model, and the value of the distribution coefficient at the "sorbate – sorbent" interface indicates that the modification of the magnetite surface improves the sorption capacity of the nanocomposite. It was determined that the sorption process occurs on potentially heterogeneous surfaces, and the value of the sorption energy indicates the physical sorption of Zinc (II) ionic forms by both surfaces. The perspective of using the magnetically sensitive Fe_3O_4/HA nanocomposite as a sorbent of ionic forms of Zinc (II) from aqueous solutions is shown.

Key words: sorption of heavy metal ions, ionic forms of Zinc (II), magnetosensitive nanomaterials, hydroxyapatite, magnetite, adsorption isotherm, surface chemistry, colloidal chemistry.

Вступ

Проблема якості питної води, зокрема і в умовах військових дій на території України, залишається актуальною, оскільки забруднювачі військового походження передусім впливають на природні водойми. Натепер в Україні діє стандарт якості питної води (ДСТУ 7525:2014 Вода питна, 2014), де визначено основні нормативні показники забруднювачів води різного походження, іони важких металів також.

Відповідно до Угоди про асоціацію з ЄС та затверджену Директиву ЄС (Directive (EU) 2020/2184, 2020) воду визнано головним харчовим продуктом, тому пошук ефективних методів очистки води до якості питної залишається актуальним.

Іони важких металів, зокрема й іони Цинку (II), спричиняють шкідливий вплив на навколишнє середовище, оскільки вони здатні накопичуватися в живих тканинах, що надалі може спричинити загибель організму (Abdullah et al., 2019).

Наприклад, надлишок іонів Цинку (II), які потрапляють у водойми через видобуток корисних копалин, виробництво акумуляторів, деяких спеціальних сталей, отримання гальванічних покриттів, може призвести до проблем зі здоров'ям, ознаками яких є: нудота, блювота та спазми у шлунку. Уживання води з підвищеним рівнем іонів Zn^{2+} протягом тривалого часу може спричинити анемію, блювоту, пошкодження підшлункової залози, втрату апетиту та зниження рівня холестерину тощо (Azeez et al., 2023). Отже, вилучення іонів та іонних форм Цинку (II) є актуальним завданням.

Очищення природних і стічних вод від іонів важких металів є складним багатостадійним завданням, яке передбачає застосування фізико-хімічних процесів (флотації, адсорбції, мембранного розділення, фотокаталізу тощо), використання матеріалів різного функціонального призначення (сорбентів) і технологій, що включають в себе концентрування, розділення, вилучення

забруднювачів такого типу з розчинів, їх подальшу утилізацію чи перероблення.

Однією з ефективних технологій очищення природних вод від іонів важких металів, яка впроваджується у практику, є сорбційне очищення, що передбачає використання вискоелективних сорбентів. Серед розмаїття таких сорбентів гідне місце належить наноматеріалам і нанокompatитам, що володіють унікальним набором фізико-хімічних властивостей, серед яких: висока сорбційна здатність, біосумісність, безпечність для навколишнього середовища, належна стійкість у широкому діапазоні рН середовища тощо. Також такі матеріали повинні легко вилучатися з реакційного середовища, наприклад, за допомогою зовнішнього магнітного поля, тобто мають володіти високою магніточутливістю.

До таких нанокompatитів, що володіють необхідним набором фізико-хімічних властивостей, належать магніточутливі наноматеріали на основі магнетиту, зокрема магнетит, поверхня якого модифікована гідроксиапатитом ($Fe_3O_4/ГА$).

Гідроксиапатит – біла кристалічна речовина складу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, у якій мольне співвідношення між Ca / P перебуває в межах 1,7 : 1,5 або не перевищує 1,67 (Petranovska et al., 2015; Szcze et al., 2017). Він є унікальною природною формою кальцію фосфату, що міститься в кістках тварин і людини. Однією з важливих властивостей гідроксиапатиту є те, що він здатний утворювати різноміщені ізоморфні структури за сорбції катіонних та аніонних форм іонів із розчинів, властивості яких залежать від утвореної структури, розподілу іонів у структурі, розміру частинок тощо (Pai et al., 2020). Тому гідроксиапатит використовується як ефективний модифікатор сорбентів, магнетиту також.

Наприклад, авторами в роботі (Erdemoglu et al., 2006) наведено дзета-потенціал природного магнетиту та показано, що адсорбція йонів важких металів, зокрема Zn^{2+} , і їх

осадження у формі гідроксидів і оксалатів на мінеральній поверхні є панівними процесами під час створення заряду поверхні в сильнолужних суспензіях. Також досліджено механізми сорбції іонів за різних значень рН водних розчинів.

Авторами (Guo et al., 2017) синтезовано новий магнітний біoadсорбент, модифікований L-аргініном ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CS-L}$), який використано для вилучення іонів Zn (II), Cd (II) і Pb (II) з водних розчинів адсорбційним методом. Набором фізико-хімічних методів (FT-IR, SEM, XRD, TGA та VSM) визначено структуру синтезованого біoadсорбенту. Досліджено кінетику й ізотерми адсорбції. Показано, що адсорбційна рівновага описується моделлю псевдодругого порядку, а ізотерми адсорбції іонів описуються моделлю Ленгмюра. Максимальна адсорбційна ємність для іонів Zn (II), Cd (II) і Pb (II) становила 256,41, 156,99 і 128,63 мг/г відповідно.

В оглядовій роботі (Abdullah et al., 2019) охарактеризовано можливості синтезу магніточутливих наносорбентів на основі ферум оксидів, упродовженних у твердотільні матриці цеолітів, кремнеземів, глин, вугілля, активованого вугілля, графену й оксидів графену, гідроксиапатитів тощо, які використано для адсорбції барвників та іонів важких металів. Показано, що морфологічна структура, розміри частинок, магнітні характеристики одержаних наноконструкцій значно впливають на процеси сорбції іонів важких металів (зокрема, іонів Zn^{2+}). Також впливають обрані умови сорбції (час, рН середовища).

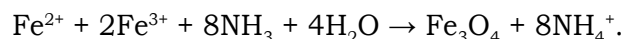
Як уже зазначалось (Pai et al., 2020), структура гідроксиапатиту сильно впливає на адсорбційні характеристики. Так, авто-

рами (Skwarek et al., 2014) синтезовано гідроксиапатит трьома різними методами. Фізичні властивості отриманого порошку було схарактеризовано за допомогою ДТА/ТГ, XRD, AFM і SEM мікроскопії. За допомогою радіоізотопного методу (^{14}C) досліджено питому адсорбцію іонів лимонної кислоти на межі розділу гідроксиапатиту як функцію концентрації іонів лимонної кислоти, концентрації NaCl та рН. Групою експериментаторів (Zheltova et al., 2020) запропоновано нову магнітну рідину на основі наноконструкції магнетит/гідроксиапатит ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HAp}$) як контрастну рідину для МРТ.

Проте дослідження процесів сорбції іонів та іонних форм Zn^{2+} з водних розчинів поверхнею магніточутливого наноконструкції $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ ще не досить вивчені, що було метою даної роботи.

Матеріал і методи

З метою вивчення процесів сорбції іонних форм Цинку (II) проведено синтез нанорозмірного магнетиту золь-гель методом Елмора відповідно до стехіометрії реакції (Petranovska et al., 2015; Камінський та ін., 2013):



Як вихідні матеріали 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. Методами електронної мікроскопії (Трансмісійний електронний мікроскоп (JEOL – 1230), Японія) встановлено, що частинки магнетиту кулястої форми схильні до утворення агрегатів, що характеризуються розмірами 3–23 нм (рис. 1 (а)). Середній роз-

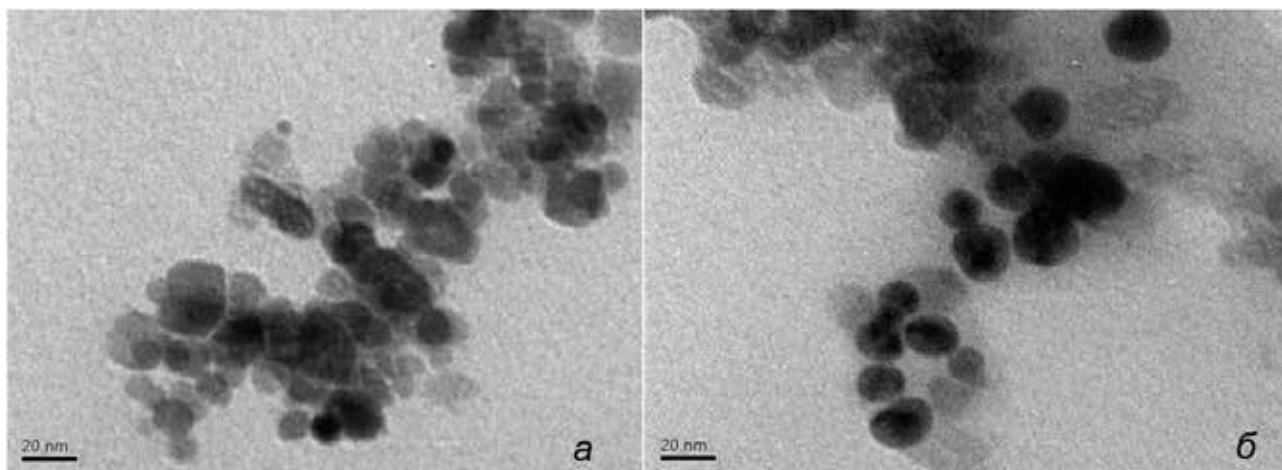
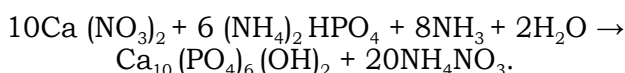


Рис. 1. ТЕМ зображення вихідного Fe_3O_4 (а) та наноконструкції $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ (б)

мір часток залежить від умов синтезу, розподілом за розмірами можна керувати технологічно. Концентрація активних –ОН груп поверхні становить 2,2 ммоль/г за питомої площі поверхні $S_{\text{шт}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$.

За модифікування поверхні магнетиту гідроксиапатитом необхідну кількість вихідних компонентів розраховували таким чином, щоб молярне співвідношення Ca:P було в межах 1,7:1,5 (Petranovska et al., 2015; Камінський та ін., 2013). Покриття гідроксиапатиту на поверхні високодисперсного магнетиту отримували золь-гель методом згідно з реакцією:



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 рН = 11 водним розчином амоніаку (25%) (рН середовища визначали іономіром I-160M). Наважку Fe_3O_4 поміщали в розчин $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, до якого поступово за інтенсивного перемішування додавали розчин $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Реакційну суміш перемішували протягом 1 години під час нагрівання 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 рН і відокремлювали за допомогою постійного магніту. Одержаний наноккомпозит містить активні –ОН групи поверхні, концентрація яких становить 2,2 ммоль/г за питомої площі поверхні $S_{\text{шт}} = 110 \text{ м}^2/\text{г}$. ТЕМ дослідження одержаного наноккомпозиту показали, що середній розмір частинок 25–30 нм, форма частинок не відрізняється від вихідного магнетиту (див. рис. 1 (б)).

Вихідний магнетит і наноккомпозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ досліджено методами рентгенівської дифрактометрії за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1 з використанням фокусування рентгенівських променів за Бреггом – Brentano, К α випромінювання анода ($\lambda = 0,179021 \text{ нм}$) та Fe-фільтра у відбитих променях та інфрачервоної Фур'є спектроскопії з використанням Фур'є-спектрометра "Perkin Elmer" (модель 1720X).

Для дослідження процесів сорбції іонних форм Цинку (II) з водних розчинів на поверхні магніточутливих наноккомпозитів розчини іонів Zn^{2+} з концентраціями від 10–200 мг/л готували зс стандартних водних розчинів нітратних солей зс доведенням відповідних точних об'ємів розчину до мітки в мірній колбі за допомогою ацетатно-аміачного буфера до рН = 7,0–7,5.

Сорбцію іонних форм Цинку (II) з водних розчинів здійснювали у статичному режимі за рН = 7,0–7,5 за кімнатної температури. До 0,03 г сорбенту додавали 5 мл розчину солі відповідної концентрації та струшували протягом 3 годин на шейкері, потім розчин відділяли від сорбенту за допомогою постійного магніту. Концентрацію іонів Zn^{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 213,9 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 Цинку (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 оброблення одержаних ізотерм сорбції іонних форм Цинку (II) з водних розчинів використано математичні моделі адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна та Дубініна – Радушкевича.

Рівняння Ленгмюра описує процеси сорбції іонів на гомогенних (однорідних) центрах поверхні за умови, що всі активні центри є енергетично однорідними і на поверхні може утворюватись лише мономолекулярний шар адсорбату.

У лінійній формі дане рівняння можна записати так (Onyango et al., 2004; Tripathy et al., 2008):

$$\frac{C_p}{A} = \frac{C_p}{A} + \frac{1}{K_L \cdot A_\infty}, \quad (4)$$

де A – ємність сорбенту (мг/г); C_p – рівноважна концентрація іонів після сорбції (мг/л); A_∞ – максимальна сорбційна ємність моношару, мг/г; K_L – константа Ленгмюра, що описує термодинамічні умови сорбції, л/мг.

Рівняння Фрейндліха також описує мономолекулярну сорбцію, проте характеризує гетерогенні (нерівноцінні) центри поверхні,

на яких відбувається нерівномірний розподіл за енергіями, у лінійній (логарифмічній) формі має вигляд (Onyango et al., 2004; Tripathy et al., 2008):

$$\ln A = \ln K_{\phi} + \frac{1}{n} \ln C_p, \quad (5)$$

де K_{ϕ} та n – константи Фрейндліха, що характеризують сорбційну ємність та інтенсивність сорбції відповідно.

Рівняння Тьомкіна описує потенційно неоднорідні поверхні, на яких відбувається рівномірний розподіл сорбційних центрів за енергією, має вигляд (Onyango et al., 2004; Tripathy et al., 2008):

$$A = b_t \ln K_T + b_l \ln C_p, \quad (6)$$

де b_t – константа, що характеризує теплоту сорбції; K_T – константа Тьомкіна, яка відповідає максимальній енергії взаємодії «сорбат – сорбент» на межі поділу фаз.

Рівняння Дубініна – Радушкевича, яке дозволяє розрізнити фізичну та хімічну сорбцію іонів у лінійній формі, має вигляд (Onyango et al., 2004; Tripathy et al., 2008):

$$\ln A = \ln A_{\infty} - k\varepsilon^2, \quad (7)$$

де k – константа, що пов'язана з енергією сорбції, моль²/кДж²; ε – потенціал Поляні, який характеризує роботу перенесення сорбату з об'єму розчину до поверхні сорбенту, кДж/моль.

Потенціал Поляні можна розрахувати за формулою:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_p} \right), \quad (8)$$

де R – універсальна газова стала, 8,31 Дж/моль·К; T – абсолютна температура, К.

Модель Дубініна – Радушкевича вказує на природу сорбції сорбату на межі поділу фаз і може бути використана для розрахунку середньої вільної енергії сорбції (Onyango et al., 2004; Tripathy et al., 2008):

$$E = -(2k)^{-0.5}, \quad (9)$$

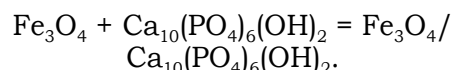
Величина k у рівнянні (9) є важливою характеристикою, оскільки за її значенням можна робити висновки про природу сил взаємодії між іонами розчину з активними центрами поверхні сорбенту та розрізнити фізичну та хімічну сорбцію.

Як зазначають автори (Onyango et al., 2004; Tripathy et al., 2008), якщо значення енергії сорбції (E) менше 8 кДж/моль, то процес сорбції має суто фізичний характер

(переважають міжмолекулярні сили взаємодії); якщо її значення перебуває в межах 8–16 кДж/моль, то сорбційний процес протікає за іонообмінним механізмом, а якщо енергія сорбції становить понад 16 кДж/моль, то це вказує на хемосорбцію на поверхні.

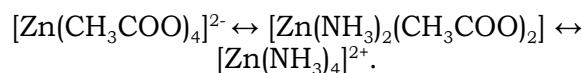
Результати та обговорення

Гідроксиапатит приєднується до поверхні магнетиту відповідно до схеми процесу модифікування за рН = 11:



Утворений наноккомпозит зберігає стійкість і сорбційні властивості в досить широкому діапазоні рН (3–12), що дозволяє вилучати іони важких металів фактично за будь якого рН-середовища. Розрахунок середніх розмірів кристалітів як вихідного магнетиту, так і $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ методом Шеррера показав, що одержані розрахункові дані добре узгоджуються з мікроскопічними дослідженнями. рН-метричні дослідження показали, що найкраще сорбція іонних форм Цинку (II) на поверхнях обох сорбентів відбувається за рН = 6,5–7,5.

Як відомо (Ваes, 1976), у середовищі ацетатно-аміачного буфера за рН = 6,5–8,5 іони Zn^{2+} здатні утворювати дві різні іонні форми Цинку (II):



За нейтрального середовища може також існувати аквакомплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, який у разі зростання рН менш стійкий, а також проміжний нейтральний комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, що також менш стійкий за рН = 8, тому найбільш імовірна сорбція ацетатного й амінокомплексу цинку на поверхні як магнетиту, так і наноккомпозиту.

На рис. 2 показано залежність ступеня вилучення іонних форм Цинку (II) з розчину від часу контакту з поверхнями сорбентів.

Установлено, що за перші 30 хвилин від початку сорбції вилучається понад 60% іонних форм Цинку (II). Сорбційна рівновага досягається протягом 60 хвилин від початку контакту на межі поділу «сорбат – сорбент», а максимальне значення ступеня вилучення (R , %) становить 65,2% для поверхні Fe_3O_4 та 98,5% для поверхні $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ відповідно. Розрахунок параметрів відповідно до кінетичних моделей сорбції показав, що сорбція іонних форм Цинку (II) з розчину для обох поверхонь описується моделлю псевдодру-

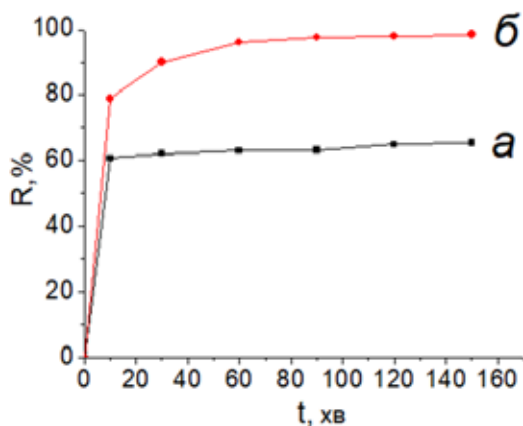


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення іонних форм Цинку (II) з розчину від часу контакту з поверхнею Fe_3O_4 (а) та $Fe_3O_4/ГА$ (б) ($T = 293\text{ K}$; $m = 0,03\text{ г}$; $C_0 = 200\text{ мг/л}$; $pH = 8,5$)

гого порядку, що вказує на міжчастинкову взаємодію між іонними формами сорбату. Лімітуючою стадією в даному разі є хімічна реакція обміну між частинками на межі поділу «сорбат – сорбент».

На рис. 3 показано ізотерми сорбції іонних форм Цинку (II) з розчину поверхнями сорбентів.

Встановлено, що протягом 120 хвилин від початку контакту розчину з поверхнею сорбенту ємність сорбенту для максимальної концентрації іонів ($C_0 = 200\text{ мг/л}$) становить $21,7\text{ мг/г}$ для Fe_3O_4 та $32,8\text{ мг/г}$ для $Fe_3O_4/ГА$ відповідно. Збільшення питомої площі поверхні нанокompозиту $Fe_3O_4/ГА$, у порівнянні з немодифікованою поверхнею Fe_3O_4 , може пояснити збільшення сорбційної ємності нанокompозиту. Характер форм ізотерм

нагадує L-тип (Ленгмюра), тобто полого лінію з виходом на насичення.

У таблиці 1 наведено експериментальні дані сорбції іонних форм Цинку (II) поверхнями обох сорбентів.

Як видно з таблиці 1, зростання коефіцієнта розподілу (E , $мл/г$) для нанокompозиту $Fe_3O_4/ГА$, порівняно з немодифікованою поверхнею Fe_3O_4 , у понад три рази вказує на більшу спорідненість гідроксиапатиту з іонними формами Цинку (II) на межі поділу «сорбат – сорбент».

У таблиці 2 наведено розрахункові дані відповідно до математичних моделей ізотерм сорбції (формули 4–8) іонних форм Цинку (II) з розчину поверхнями магніточутливих сорбентів.

Одержані розрахункові дані дозволяють стверджувати, що сорбція іонних форм Цинку (II) з розчину обома поверхнями добре описується моделлю ізотерм Тьомкіна, на що вказують коефіцієнти кореляції, які становлять понад $0,97$. Це означає, що іонні форми Zn^{2+} із розчинів сорбуються на потенційно неоднорідних поверхнях, на яких відбувається рівномірний розподіл сорбційних центрів за енергією. Даний факт також підтверджує термогравіметричне визначення концентрації активних поверхневих $-OH$ груп обох сорбентів, значення яких за різної площі поверхні однакове ($2,2\text{ ммоль/г}$).

Розрахунок енергії сорбції за формулою 9 в обох випадках вказує на фізичну сорбцію іонних форм Цинку (II) з розчину обома поверхнями сорбентів, що дозволяє проводити десорбцію іонів із поверхні та повторне використання цих матеріалів для подальшого очищення води.

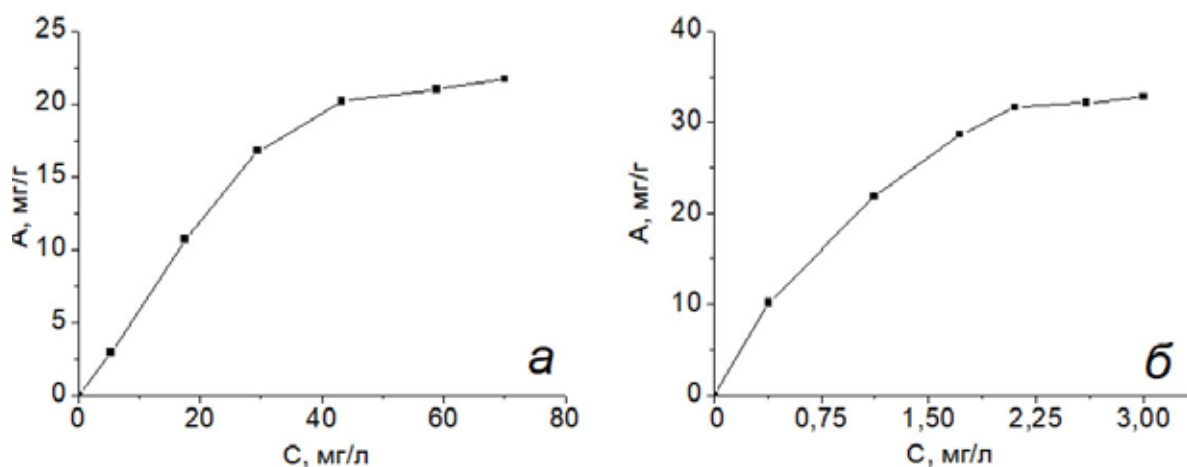


Рис. 3. Ізотерми сорбції іонних форм Цинку (II) поверхнею Fe_3O_4 (а) та $Fe_3O_4/ГА$ (б) ($T = 293\text{ K}$; $m = 0,03\text{ г}$; $t = 120\text{ хв}$)

Таблиця 1

Експериментальні дані сорбції іонних форм Цинку (II) поверхнями Fe₃O₄ та Fe₃O₄/ГА у статичному режимі протягом 120 хвилин за 293 К

Fe ₃ O ₄			Fe ₃ O ₄ /ГА		
A, мг/г	R, %	E, мА/г	A, мг/г	R, %	E, мА/г
21,7	65,2	310	32,8	98,5	10 930

Таблиця 2

Розрахункові дані відповідно до математичних моделей ізотерм сорбції

Fe ₃ O ₄						
Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха			
A _{max} , мг/г	K _L , л/мг	R ²	n	K _F	R ²	
42,017 ± 11,746	0,018 ± 0,008	0,799	1,264 ± 0,179	0,0968 ± 0,133	0,927	
Модель Тьомкіна			Модель Дубініна – Радушкевича			
b _T	K _T	R ²	A _{max} , ммоль/г	k, моль ² /кДж ²	E, кДж/моль	R ²
7,698 ± 0,510	0,268 ± 0,055	0,978	3,104 ± 0,410	0,177 ± 0,013	1,681 ± 0,065	0,974
Fe ₃ O ₄ /ГА						
Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха			
A _{max} , мг/г	K _L , л/мг	R ²	n	K _F	R ²	
49,628 ± 3,620	0,721 ± 0,079	0,977	1,693 ± 0,170	3,600 ± 0,067	0,959	
Модель Тьомкіна			Модель Дубініна – Радушкевича			
b _T	K _T	R ²	A _{max} , ммоль/г	k, моль ² /кДж ²	E, кДж/моль	R ²
11,554 ± 0,731	6,373 ± 0,317	0,980	2,355 ± 0,321	0,222 ± 0,022	1,500 ± 0,080	0,954

Висновки

Проведено синтез нанорозмірного магнетиту та модифікування його поверхні гідроксиапатитом золь-гель методом. Досліджено процеси сорбції іонних форм Цинку (II) з водних розчинів поверхнями Fe₃O₄ та Fe₃O₄/ГА. Установлено, що більша частина іонних форм Zn²⁺ сорбується за перші 30 хвилин від початку контакту реагентів. Сорбційна рівновага настає протягом 60 хвилин на межі поділу «сорбат – сорбент», а процес сорбції описується моделлю псевдодругого порядку. Установлено, що максимальний ступінь вилучення становить 65,2% для поверхні магнетиту та 98,5% для синтезованого нанокompозиту. Ємність сорбенту за умов сорбції становить 21,7 мг/г

для Fe₃O₄ та 32,8 мг/г для Fe₃O₄/ГА відповідно. Величина коефіцієнта розподілу на межі «сорбат – сорбент» вказує на те, що модифікування поверхні магнетиту покращує сорбційну здатність нанокompозиту. Розрахунок за моделями ізотерм сорбції вказує на проходження сорбції відповідно до моделі Тьомкіна, тобто іонні форми Zn²⁺ із розчинів сорбуються на потенційно неоднорідних поверхнях, на яких відбувається рівномірний розподіл сорбційних центрів за енергією. Розрахунок енергії сорбції вказує на фізичну сорбцію іонних форм Цинку (II) обома поверхнями. Показано перспективність використання магніточутливого нанокompозиту Fe₃O₄/ГА як сорбенту іонних форм Цинку (II) з водних розчинів.

Список використаної літератури

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 10.10.2023).

Камінський О.М., Кусяк Н.В., Петрановська А.А., Туранська С.П., Горбик П.П. Вплив природи поверхні наноструктур на основі однодомного магнетиту на адсорбцію комплексів цис-дихлордіамінплатини (II). *Хімія, Фізика та Технологія Поверхні*. 2013. Т. 4 (3). С. 283–292.

Камінський О.М., Кусяк Н.В., Петрановська А.Л., 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.

Abdullah N.H., Shameli K., Abdullah E.Ch., Abdullah L.Ch. Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: Synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes *Composites Part B: Engineering* 2019. V. 162. P. 538–568. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.075>.

Azeez N.R., Salih S.S., Kadhom M., Mohammed H.N., Ghosh T.K. Enhanced termination of zinc and cadmium ions from wastewater employing plain and chitosan-modified mxenes: Synthesis, characterization, and adsorption performance *Green Chemical Engineering*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.08.003>.

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

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 10.10.2023).

Erdemoğlu M., Sarıkaya M. Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 300 (2). P. 795–804. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.004>.

Guo Sh., Jiao P., Dan Zh., Duan N., Zhang J., Chen G, Gao W. Synthesis of magnetic bioadsorbent for adsorption of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solution *Chemical Engineering Research and Design*. 2017. V. 126. P. 217–231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.08.025>.

Onyango M., Kojima Y., Aoyi O., Bernardo E., Matsuda H. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. V. 279(2). P. 341–350. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.06.038>.

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. V. 38, 101574. <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 *J. Nanostruct. Chem.* 2015. V. 5(3). P. 275–285. <https://doi.org/10.1007/s40097-015-0159-9>.

Skwarek E., Janusz W., Sternik D. Adsorption of citrate ions on hydroxyapatite synthesized by various methods *J Radioanal Nucl Chem*. 2014. V. 299(3). P. 2027–2036. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2825-z>.

Szyc A., Ho L., Chibowski E. Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 249. P. 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.007>.

Tripathy S., Raichur A. Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 153(3). P. 1043–1051. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.100>.

Zheltova V., Vlasova A., Bobrysheva N., Abdullin I., Semenov V, Osmolowsky M., Voznesenskiy M., Osmolovskaya O. Fe₃O₄@HAp core-shell nanoparticles as MRI contrast agent: synthesis, characterization and theoretical and experimental study of shell impact on magnetic properties. *Applied Surface Science*. 2020. V. 531. 147352. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147352>.

References (translated & transliterated)

VODA PYTNA Vymohy ta metody kontrolyuvannya yakosti DSTU 7525:2014 Vydannya ofitsiyne [DRINKING WATER Requirements and quality control methods DSTU 7525:2014 The publication is official]. [Electronic resource] URL: https://zakon.isu.net.ua/sites/default/files/normdocs/1-10672-dstu_voda_pytna.pdf (access date 10.10.2023) [in Ukrainian].

Kaminskiy, O.M., Kusiak, N.V., Petranovska, A.L., Turanska, S.P., & Horbyk, P.P. (2013). Vplyv pryrody poverkhni nanostruktur na osnovi odnodomennoho mahnetytu na adsorbtsiyu kompleksiv tsys-dykhlordyaminplatyny (II). [Influence of the nature of the surface of nanostructures based on single-domain magnetite on the adsorption of *cis*-dichlorodiammineplatinum (II) complexes]. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni [Chemistry, Physics and Surface Technology]*, 4(3), 283–292 [in Ukrainian].

Kaminskiy, O.M., Kusiak, N.V., Petranovska, A.L., Abramov, M.V., Turanska, S.P., Horbyk, P.P., & Chahun, V.F. (2013). Adsorbtsiya kompleksiv tsys-dykhlordyaminplatyny nanostrukturamy na osnovi mahnetytu. [Adsorption of *cis*-dichlorodiammineplatinum complexes by magnetite-based

nanostructures]. *Metalofizyka ta novitni tekhnologii. [Metallophysics and the latest technologies]*, 35(3), 389–406 [in Ukrainian].

Abdullah, N.H., Shameli, K., Abdullah, E.Ch., & Abdullah, L.Ch. (2019). Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: Synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes *Composites Part B: Engineering*, 162, 538–568. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.075> [in English].

Azeez, N.R., Salih, S.S., Kadhom, M., Mohammed, H.N., & Ghosh, T.K. (2023). Enhanced termination of zinc and cadmium ions from wastewater employing plain and chitosan-modified mxenes: Synthesis, characterization, and adsorption performance *Green Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.08.003> [in English].

Baes, Ch.F., & Mesmer, R.E. (1976). The hydrolysis of cations. *Wiley: NJ* [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 10.10.2023) [in English].

Erdemoğlu, M., & Sarıkaya, M. (2006). Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite. *J. Colloid Interface Sci*, 300(2), 795–804. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.004> [in English].

Guo, Sh., Jiao, P., Dan, Zh., Duan, N., Zhang, J., Chen, G., & Gao W. (2017). Synthesis of magnetic bioadsorbent for adsorption of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solution *Chemical Engineering Research and Design*, 126, 217–231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.08.025> [in English].

Onyango, M., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E., & Matsuda, H. (2004). Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279(2), 341–350. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.06.038> [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., & Kusyak, N.V. (2015). Adsorption of *cis*-dichlorodiammineplatinum by nanostructures based on single-domain magnetite *J. Nanostruct. Chem*, 5(3), 275–285. <https://doi.org/10.1007/s40097-015-0159-9> [in English].

Skwarek, E., Janusz, W., & Sternik, D. (2014). Adsorption of citrate ions on hydroxyapatite synthesized by various methods *J Radioanal Nucl Chem*, 299(3), 2027–2036. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2825-z> [in English].

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

Tripathy, S., & Raichur, A. (2008). Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1043–1051. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.100> [in English].

Zheltova, V., Vlasova, A., Bobrysheva, N., Abdullin, I., Semenov, V., Osmolovsky, M., Voznesenskiy, M., & Osmolovskaya, O. Fe₃O₄@HAp core-shell nanoparticles as MRI contrast agent: synthesis, characterization and theoretical and experimental study of shell impact on magnetic proper ties. *Applied Surface Science*, 531, 147352. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147352> [in English].

Отримано: 11.10.2023

Прийнято: 21.10.2023