

УДК: 544.723

DOI: 10.20535/iwccmm2025326298

ПІДВИЩЕННЯ СОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ УКРАЇНСЬКОЇ САПОНІТОВОЇ ГЛИНИ ЩОДО ІОНІВ Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) ШЛЯХОМ АКТИВАЦІЇ УЛЬТРАЗВУКОМ ТА ПОДАЛЬШОЇ ХІМІЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРАМИ

Ольга ОЛЕКСИШИНА,

студент

Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка,

oleksisinao@gmail.com

Еліна ЯНОВСЬКА,

кандидат хімічних наук, доцент

Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка,

e.yanovska@knu.ua

Ірина САВЧЕНКО,

доктор хімічних наук, професор

Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка,

irassavchenko@knu.ua

Анотація: Досліджені сорбційні властивості сапонітової глини Ташківського родовища Хмельницької області щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) після обробки ультразвуком протягом 10-30 хвилин і подальшої хімічної модифікації поверхні мінералу шляхом *in situ* іммобілізації полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну та адсорбції заздалегідь синтезованого кополімеру полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїксіда)-ко-(метилметакрилат)-1:3. За результатами методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту показані зміни параметрів поверхні мінералу після обробки ультразвуком та іммобілізації полімерів. Шляхом термогравіметричного аналізу визначені масові частки полімерів у складі синтезованих композитів і зафіксоване підвищення ефективності методу *in situ* іммобілізації полімеру після обробки мінералу ультразвуком. Знайдено, що у результаті ультразвукової обробки адсорбційна ємність сапоніту зростає щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) у рази, а після подальшої іммобілізації полімерів додатково збільшується на 10-20%.

Ключові слова: сапоніт, сорбція іонів токсичних металів, обробка ультразвуком, *in situ* іммобілізація полімеру, адсорбція кополімеру, полімер-неорганічний композит.

Полімеровмісні адсорбенти широко застосовуються у процесах очищення та регенерації стічних вод, у забезпеченні виробничих замкнутих циклів водопостачання. Розрізняють адсорбенти з іммобілізованими полімерами на неорганічних носіях та ті, у яких неорганічні речовини нанесені на полімерні матриці. У якості неорганічних матриць полімеровмісних композитів усе

частіше використовують екологічно чисті матеріали: поруваті природні мінерали різної хімічної природи, зокрема глини, целюлозні відходи виробництв та побічні продукти сільського господарства, наприклад, клітковину пустих плодів олійної пальми, рисове лущиння, кукурудзяні качани та шкаралупу плодів багатьох рослин тощо [1-3].

Імобілізація на поверхні поруватих неорганічних матриць поліфункціональних полімерів, які можуть одночасно виявляти як іонообмінні властивості, так і здатність до участі у комплексотвірних процесах, підвищує ефективність застосування останніх у якості сорбентів для йонів перехідних токсичних металів. До таких поліфункціональних полімерів можна віднести поліелектроліти з четвертинним атомом нітрогену у боковому (полікатиони) або у головному ланцюзі (полііонени), зокрема такі, як полігексаметиленгуанідін, його похідні, поліанілін, поліакрилова кислота тощо. Але у цих полімерів іонообмінні властивості значно переважають над комплексотвірними, тому сорбенти на їх основі можуть вилучати зі стічних вод переважно аніонні форми багатовалентних металів (молібдати, вольфрамати, хромати та дихромати тощо) або кислотні залишки мінеральних кислот (зокрема нітрати, фосфати, арсенати) характеризуються низькою сорбційною здатністю щодо катіонів перехідних металів. Тому актуальним залишається пошук композитних матеріалів, до складу яких входять полімери з суто комплексотвірними властивостями, які здатні вилучати катіонні форми токсичних металів шляхом їх участі у процесах комплексоутворення з активними (аміно-, азо-, оксохіноліновими, піридиновими, меркапто-, сульфо- тощо) групами у складі іммобілізованих на твердій поверхні полімерів.

Широко відомі ефекти впливу ультразвукової обробки на поруваті природні та синтетичні матеріали, які полягають у додатковому «розритті, активації» пор твердої поверхні у наслідок видалення з них адсорбованої води, газів та залишків розчинників (у випадку синтетичних матеріалів)

Дана робота присвячена дослідженню адсорбційних властивостей сапонітової глини Ташківського родовища на території України щодо іонів

Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) після її обробки ультразвуком і подальшої хімічної модифікації її поверхні шляхом *in situ* іммобілізації полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну та адсорбції заздалегідь синтезованого кополімеру полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфо кислота)-ко-(метилметакрилат)-1:3. Мета роботи – з'ясувати як попередня обробка ультразвуком і подальша хімічна модифікація обраними полімерами вплине на адсорбційні властивості даного природного мінералу щодо обраних іонів токсичних металів.

Обробку зразків сапоніту ультразвуком проводили на установці «ULTRASONIC CLEANER» моделі PS-20A при напрузі електричного струму 220 V та частоті електричного струму 50/60Hz, потужності ультразвуку 120W та частоті 40KHz, без нагрівання. Зразки мінералу масою по 10 г кожний перед обробкою ультразвуком запаковували у герметичні пакети з застібкою Zip-Lock з попереднім випусканням зайвого повітря.

Хімічну модифікацію поверхні сапоніту, обробленого ультразвуком протягом 20 хвилин (надалі – Sap-US), здійснювали двома способами.

У першому випадку шляхом радикальної полімеризації 5-(4-нітро)фенілазо-8-оксихіноліну на поверхні сапоніту, попередньо обробленого ультразвуком, за методикою, аналогічною [4], був *in situ* іммобілізований полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихінолін. У результаті був отриманий композитний матеріал №1 (надалі – Sap-US]-AzoQN (*in situ*)). У другому, – шляхом адсорбції на поверхні сапоніту кополімеру 5-((4-нітрофеніл)діазеніл)хінолін-8-олу з метилметакрилатом за методикою, аналогічною [5], отриманий композитний матеріал №2 (надалі – Sap-US]-AzoQN-MMA (*adsorb*)).

Факт закріплення полімерів на поверхні сапоніту, попередньо обробленого ультразвуком, встановлено методами ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного аналізу, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, скануючої електронної мікроскопії.

Адсорбційні властивості сапоніту після обробки ультразвуком та синтезованих композитів щодо іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III)

досліджували у статичному режимі. Вибір іонів металів був зумовлений високим рівнем забруднення ними промислових стічних та поверхневих природних вод України, рівнем токсичності цих металів. При цьому 0,1 г сапоніту чи композиту на його основі протягом доби контактував з 25 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів різних концентрацій при постійному механічному струшуванні. У результаті проведених досліджень для кожного з цих іонів були побудовані ізотерми адсорбції, з яких визначили значення адсорбційної ємності, що наведені в таблицях 1 та 2.

Таблиця 1 – Порівняння адсорбційної здатності сапоніту до та після обробки ультразвуком протягом 10-30 хвилин щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) з водних розчинів нітратів

Іон	Адсорбційна ємність (ммоль/г) та її приріст після обробки сапоніту ультразвуком протягом 10 (A_{US10}), 20 (A_{US20}) та 30(A_{US30}) хвилин						
	A_0	A_{US10}	A_{US10}/A_0	A_{US20}	A_{US20}/A_0	A_{US30}	A_{US30}/A_0
Fe(III)	0.014	-	-	0.138	9.86	0.123	8.79
Cu(II)	0.017	0.027	1.59	0.040	2.35	0.039	2.29
Pb(II)	0.016	0.017	1.06	0.019	1.19	0.019	1.19
Cd(II)	0.002	0.021	10.5	0.018	9.00	0.022	11.00

Як слідує з даних цієї таблиці, адсорбційна ємність сапоніту щодо іонів Fe(III) після обробки ультразвуком зростає до 10 разів, щодо іонів Cu(II) – у 2,3 рази, щодо іонів Pb(II) – на 20% і щодо іонів Cd(II) збільшується найбільше – у 9-11 разів. Максимальна сорбційна ємність щодо 3-х досліджених іонів (Fe(III), Cu(II), Pb(II)) приматанна зразку сапоніту, обробленому ультразвуком протягом 20 хвилин.

Отримані шляхом обробки ізотерм сорбції іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) на поверхні синтезованих композитів значення сорбційної ємності зібрані у таблиці 2 і порівняні з такими для вихідного мінералу, обробленого ультразвуком та композитами на основі вихідного сапоніту з *in situ* іммобілізованим полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном та адсорбованим кополімером 5-((4-нітрофеніл)діазеніл)хінолін-8-олу та метилметакрилату, наведеними у [4-6].

Таблиця 2 – Порівняння сорбційної ємності (А) щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II) та Cd(II) вихідного, оброблено ультразвуком сапоніту та композитів на його основі

Іон	Адсорбційна ємність А, ммоль/г					
	Вихідний сапоніт [6]	Сапоніт, оброблений ультразвуком протягом 20 хв	Sap]-AzoQN (<i>in situ</i>) [4]	Sap-US]-AzoQN (<i>in situ</i>)	Sap]-AzoQN-MMA (adsorb) [5]	Sap-US]-AzoQN-MMA (adsorb))
Fe(III)	0.014	0.138	-	0.103	0.085	0.117
Cu(II)	0.017	0.040	0.035	0.044	0.059	0.036
Pb(II)	0.016	0.019	0.033	0.018	0.025	0.021
Cd(II)	0.002	0.018	-	0.013	0.020	0.020

З даних, наведених у таблиці 2, можна зробити загальний висновок про те, що ультразвуковий вплив та хімічна модифікація поверхні сапоніту обраними полімерами в цілому покращують адсорбційну здатність вихідного мінералу щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II) та Cd(II). Зокрема:

– щодо іонів Fe(III) найбільше зростання адсорбційної ємності зафіксоване у результаті ультразвукового впливу на сапоніт. При цьому адсорбційна ємність у порівнянні з вихідним сапоніном зросла майже у 10 (9,86) разів. Серед досліджених композитів на основі сапоніту найвищу сорбційну ємність має сапоніт, оброблений ультразвуком, з *in situ* іммобілізованим полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном (Sap-US]-AzoQN (*in situ*)). Його сорбційна ємність зросла у порівнянні з вихідним мінералом у понад 7 (7,35) разів, проте становить лише 75% від такої для попередньо обробленого ультразвуком сапоніту;

– щодо іонів Cu(II) максимальне значення сорбційної ємності притаманне вихідному сапоніту з адсорбованим кополімером 5-((4-нітрофеніл)діазеніл)хінолін-8-олу та метилметакрилату Sap]-AzoQN-MMA. Його адсорбційна ємність вища за таку для вихідного сапоніту у майже 3,5 (3,47) разів. Ультразвукова обробка сапоніту приводить до зростання його адсорбційної ємності щодо іонів Cu(II) у понад 2 (2,35) рази, а подальша хімічна модифікація *in situ* іммобілізованим полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном, ще додатково збільшує її на 10%;

- щодо іонів Pb(II) найбільше зростання адсорбційної ємності зафіксоване для вихідного сапоніту, *in situ* модифікованого полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном (Sap]-AzoQN (*in situ*)). Його адсорбційна ємність у порівнянні з вихідним сапоніном зросла у 2 (2,06) рази. А ультразвукова обробка сапоніту протягом 20 хвилин приводить до зростання адсорбційної ємності щодо іонів Pb(II) лише на 20%;
- ультразвуковий вплив на сапоніт протягом 20 хвилин приводить до зростання адсорбційної ємності щодо іонів Cd(II) майже у 9 разів. А подальше закріплення на поверхні обробленого ультразвуком кополімеру 5-((4-нітрофеніл)діазеніл)хінолін-8-олу та метилметакрилату збільшує адсорбційну ємність мінералу щодо іонів Cd(II) ще на 10%.

Таким чином, хімічна модифікація обраними полімерами поверхні сапоніту після його обробки ультразвуком приводить до подальшого покращення адсорбційної здатності щодо іонів Pb(II) – на 20%, щодо іонів Cu(II) та Cd(II) – на 10% і її зменшення щодо Fe(III) на 25%.

Отримані результати можна пояснити наступним чином:

- за результатами дослідження поверхні сапоніту після обробки ультразвуком та подальшої хімічної модифікації методами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та скануючої електронної мікроскопії слідує, що ультразвукова обробка розкриває, вивільняє пори на поверхні мінералу, що і спричиняє зростання кількості адсорбованих іонів металів. Подальша хімічна модифікація поверхні різними методами призводить до покриття цих пор полімерами.
- адсорбція досліджених металів синтезованими композитами відбувається за двома механізмами – по-перше, шляхом адсорбції у пори мінералу (фізична адсорбція), по-друге, шляхом утворення різнолігандних комплексів з активними центрами структурних ланок модифікованих полімерів, а саме: за рахунок заміни аквалігандів у вихідних аквакомплексах металів на нітро-, хіноліновмісні чи азогрупи у складі закріплених на поверхні полімерів (хімічна адсорбція). Оскільки подальша хімічна модифікація поверхні різними методами призводить також до покриття пор на поверхні мінералу полімерами, то

вилучення іонів металів за першим механізмом зменшується, і сумарні кількісні показники адсорбції металоіонів за двома механізмами зростають незначним чином.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що ультразвукова обробка сапонітової глини протягом 10-30 хвилин приводить до зростання адсорбційної здатності щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II) та Cd(II). Зокрема зафіксоване найбільше значення сорбційної ємності щодо іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II) сапоніту, обробленого ультразвуком протягом 20 хв, а щодо іонів Cd(II) – після обробки протягом 30 хвилин.

Здійснена хімічна модифікація поверхні сапоніту, попередньо обробленого протягом 20 хвилин ультразвуком, шляхом *in situ* іммобілізації полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном та адсорбції кополімеру 5-((4-нітрофеніл)діазеніл)хінолін-8-олу з метилметакрилатом У результаті цього отримані два нові композитні матеріали.

За результатами термогравіметричного аналізу синтезованих композитів та сапоніту, попередньо обробленого ультразвуком, знайдено, що масова частка закріплених полімерів у складі обох композитів становить близько $23 \pm 0,5$ мас. %, що свідчить про підвищення ефективності *in situ* іммобілізації полімеру після обробки мінералу ультразвуком приблизно у 10 разів.

За результатами обробки ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на поверхні синтезованих композитів встановлено, що іммобілізація полімерів на поверхні сапоніту, попередньо обробленого ультразвуком, призвела до зменшення поруватості поверхні мінералу, а саме: до зменшення питомої площі поверхні у 7-9 разів та зменшенням середнього об'єму пор у 2,5-3,5 рази з одночасним зростанням діаметру пор приблизно у 2 рази.

Встановлено, що хімічна модифікація обраними полімерами поверхні сапоніту після його обробки ультразвуком приводить до подальшого покращення адсорбційної здатності щодо іонів Pb(II) – на 20%, щодо іонів Cu(II) та Cd(II) – на 10% і її зменшення щодо Fe(III) на 25%.

Список літератури:

1. Kanmani, P.; Aravind, J.; Kamaraj, M.; Sureshbabu, P.; Karthikeyan, S. (2017). Environmental Applications of Chitosan and Cellulosic Biopolymers: A Comprehensive Outlook. *Bioresour. Technol.*, 242, 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.119>.
2. Феденко, Ю., & Діденко, Д. (2024). Огляд методів очищення стічних вод від сполук різної природи та генезису. Екологічні аспекти. *Вісник Херсонського національного технічного університету*, (4 (91)), 160-165..
3. Joseph, L., Jun, B. M.; Flora, J. R. V.; Park, C. M.; Yoon, Y. (2019). Removal of Heavy Metals from Water Sources in the Developing World Using Low-Cost Materials: A Review. *Chemosphere*, 229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
4. Grishkewich, N.; Mohammed, N.; Tang, J.; Tam, K. C. (2017). Recent Advances in the Application of Cellulose Nanocrystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 29, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.01.005>.
5. Янушевська О. І., Донцова Т. А., Алексик А. І., Власенко Н. В., Діденко О. З., Нипадимка А. С. (2020). Поверхневі та структурні властивості глинистих матеріалів на основі природного сапоніту. *Глини та глинисті мінерали*, 68 (5), 465-475.
6. Yue, Y., Zhu, W., Ishag, A., Zhang, B., & Sun, Y. (2024). Ultrasonic-assisted activation of clay for efficient removal of U (VI) and Cr (VI). *Journal of the American Ceramic Society*, 107(12), 7973-7981.
7. I. Savchenko, E. Yanovska, D. Sternik, O. Kychkyruk Sorption properties of porous aluminosilicate minerals of Ukraine, *in situ* modified by poly[5-(p-nitrophenylazo)-8-methacryloxyquinoline] of toxic metal ions // *Applied Nanoscience*. – 2023. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02951-x>
8. I. Savchenko, E. Yanovska, D. Sternik, O. Kychkyruk Synthesis and sorption properties of hybrid composite materials based on saponite and copolymer 5-(4'-nitro)-phenylazo-8-methacryloxyquinoline: MMA // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2024. – V.768, №14. – P. 682-692. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2358728>.
9. Yanovska, E., Savchenko, I., Sternik, D., Kychkyruk, O. (2023), Adsorption properties of natural Ukrainian saponite clay with adsorbed poly [8-hydroxyquinoline methacrylate] to Pb(II), Cu(II) and Fe(III) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 750, 69–79. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073038>.

References:

1. Kanmani, P.; Aravind, J.; Kamaraj, M.; Sureshbabu, P.; Karthikeyan, S. (2017). Environmental Applications of Chitosan and Cellulosic Biopolymers: A Comprehensive Outlook. *Bioresour. Technol.*, 242, 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.119>.
2. Fedenko, Yu., & Didenko, D. (2024). Ohliad metodiv ochyshchennia stichnykh vod vid spoluk riznoi pryrody ta henezysu. Ekolohichni aspekty. *Visnyk Khersonskoho natsionalnoho tekhnichnoho universytetu*, (4 (91)), 160-165..
3. Joseph, L., Jun, B. M.; Flora, J. R. V.; Park, C. M.; Yoon, Y. (2019). Removal of Heavy Metals from Water Sources in the Developing World Using Low-Cost Materials: A Review. *Chemosphere*, 229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
4. Grishkewich, N.; Mohammed, N.; Tang, J.; Tam, K. C. (2017). Recent Advances in the Application of Cellulose Nanocrystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 29, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.01.005>.
5. Ianushevska O. I., Dontsova T. A., Aleksyk A. I., Vlasenko N. V., Didenko O. Z., Nypadymka A. S. (2020). Poverkhnevi ta strukturni vlastyvosti hlynystykh materialiv na osnovi pryrodnoho saponitu. *Hlyny ta hlynysti mineraly*, 68 (5), 465-475.
6. Yue, Y., Zhu, W., Ishag, A., Zhang, B., & Sun, Y. (2024). Ultrasonic-assisted activation of clay for efficient removal of U (VI) and Cr (VI). *Journal of the American Ceramic Society*, 107(12), 7973-7981.

7. I. Savchenko, E. Yanovska, D. Sternik, O. Kychkyruk Sorption properties of porous aluminosilicate minerals of Ukraine, in situ modified by poly[5 (p nitrophenylazo) 8 methacryloxyquinoline] of toxic metal ions // Applied Nanoscience. – 2023. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02951-x>
8. I. Savchenko, E. Yanovska, D. Sternik, O. Kychkyruk Synthesis and sorption properties of hybrid composite materials based on saponite and copolymer 5-(4-nitro)-phenylazo-8-methacryloxyquinoline: MMA // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2024. – V.768, №14. – P. 682-692. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2358728>.
9. Yanovska, E., Savchenko, I., Sternik, D., Kychkyruk, O. (2023), Adsorption properties of natural Ukrainian saponite clay with adsorbed poly [8-hydroxyquinoline methacrylate] to Pb(II), Cu(II) and Fe(III) ions. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 750, 69–79. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073038>.

INCREASE OF SORPTION CAPACITY OF THE UKRAINIAN CLAY SAPONITE TOWARDS Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) IONS BY ULTRASOUND ACTIVATION AND CHEMICAL MODIFICATION OF THE SURFACE WITH POLYMERS

Olha OLEKSYSHYNA

Student ,

Elina YANOVSKA

PhD,

Irina SAVCHENKO

Doctor of Chemical Sciences,

Taras Shevchenko National University of Kyiv

Abstract The sorption properties of saponite clay from the Tashkivske deposit in the Khmelnytskyi region towards Fe(III), Cu(II), Pb(II), and Cd(II) ions were studied after ultrasonic treatment for 10–30 minutes and subsequent chemical modification of the mineral surface via in situ immobilization of poly-5-(4-nitro)phenylazo-8-methacryloxyquinoline and adsorption of a pre-synthesized copolymer poly-(8-methacryloxyquinoline-5-sulfonic acid)-co-(methyl methacrylate)-1:3. Based on the results of the low-temperature nitrogen adsorption-desorption method, changes in the surface parameters of the mineral after ultrasonic treatment and polymer immobilization were shown. Using thermogravimetric analysis, the mass fractions of the polymers in the synthesized composites were determined, and an increase in the efficiency of the in situ polymer immobilization method after ultrasonic treatment of the mineral was recorded. It was found that as a result of ultrasonic treatment, the adsorption capacity of saponite towards Fe(III), Cu(II), Pb(II), and Cd(II) ions increases several times, and after subsequent polymer immobilization additionally increases by 10–20%.

Key words: saponite, sorption of toxic metal ions, ultrasonic treatment, in situ polymer immobilization, copolymer adsorption, polymer-inorganic composite.