

Л.О. Бєлякова, Д.Ю. Ляшенко

## РОЛЬ ХІМІЧНОГО ДИЗАЙНУ ПОВЕРХНІ В СОРБЦІЙНІЙ СПЕЦИФІЧНОСТІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ СИЛІКАГЕЛІВ

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: mila.belyakova@gmail.com*

Одним з найбільш важливих завдань екологічної хімії є розробка ефективних методів вилучення та хімічного аналізу високотоксичних оксіаніонів, що потрапляють з відходами хімічних і металургійних виробництв в об'єкти навколишнього середовища, сировину та товарну продукцію. Рішенням цієї проблеми може бути одержання селективних сорбентів, принцип дії яких базується на відповідності розмірів їхніх активних центрів і аніонів, що поглинаються.

Мета роботи – спрямований хімічний дизайн поверхні для конструювання на кремнеземі сорбційно-активних центрів, що мають високу спорідненість до нітрат-, ортофосфат- і ортоарсенат-аніонів.

Здійснено хімічне конструювання  $\beta$ -циклодекстринвмісних супрамолекулярних структур на поверхні гранульованого мезопористого силікагелю для одержання сорбентів високотоксичних оксіаніонів.

За допомогою ІЧ спектроскопії, спектрофотометрії, термогравіметричного і хімічного аналізу, рН метрії, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та сорбційних методик дослідження охарактеризовано будову і хімію поверхні функціоналізованого силікагелю, вивчено сорбцію нітрат-, ортофосфат- і ортоарсенат-аніонів з водних одно- і багатокомпонентних розчинів солей в залежності від тривалості контакту і концентрації іонів, а також у циклічному режимі сорбція-десорбція.

Одержані результати інтерпретовано за допомогою кінетичних моделей процесів псевдопершого і псевдодругого порядку і моделей рівноважної адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха. Розраховано основні характеристики специфічності і селективності синтезованого  $\beta$ -циклодекстринсилікагелю. Зроблено висновки щодо можливості використання функціоналізованих силікагелів для сорбції оксіаніонів з води і водних розчинів, їх концентрування, хроматографічного розділення та хімічного аналізу.

**Ключові слова:** хімічний дизайн поверхні, комплекси включення типу «хазяїн-гість», силікагель,  $\beta$ -циклодекстрин, сорбція оксіаніонів, низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту, ІЧ спектроскопія, спектрофотометрія, деріватографія, рН метрія

### ВСТУП

Одним з найбільш важливих завдань екологічної хімії є розробка ефективних методів вилучення токсичних речовин і надійних способів контролю їх вмісту в сировині, товарній продукції, відходах виробництва, а також об'єктах навколишнього середовища. На сьогоднішній день в цьому напрямку сорбційні методи займають лідируючі позиції. За допомогою різноманітних сорбційно-активних матеріалів видаляють шкідливі речовини з води та інших об'єктів навколишнього середовища. Неорганічні сорбенти, в першу чергу кремнеземи, використовують найбільш широко завдяки їхній високій гідролітичній, хімічній, термічній та радіаційній стійкості, високим кінетичним параметрам сорбції, а також можливості варіювання сорбційної специфічності шляхом здійснення різноманітних хімічних перетворень в

поверхневому шарі. Комплексоутворюючі кремнеземні сорбенти застосовують для експрес-аналізу хімічного складу води, продуктів харчування, стічних вод. Вони мають переваги в аналізі та концентруванні катіонів металів у порівнянні з іонообмінними смолами завдяки відсутності набухання при контакті з водою і водними розчинами.

Менш розроблені способи синтезу сорбційно-активних матеріалів для аніонів, наприклад, для оксіаніонів, вилучення яких з води і водних розчинів у даний час проводять за допомогою аніонообмінних смол. Однак основним недоліком органічних смол є низькі кінетичні параметри сорбції. Крім того, механічна міцність смол невисока. Проблематичним є також ефективне вилучення домішкових кількостей оксіаніонів з води за допомогою іонообмінних матеріалів. Аналіз літератури свідчить про те, що в даний час ведеться широкий пошук

нових матеріалів для сорбції високо-токсичних оксіаніонів [1–20]. Рішенням цієї проблеми може бути, на нашу думку, одержання селективних кремнеземних сорбентів, принцип дії яких базується на відповідності розмірів їхніх активних центрів і оксіаніонів.

Типовими представниками високо-токсичних оксіаніонів є нітрат-, ортофосфат- і ортоарсенат-іони. Нітрат-іони потрапляють в об'єкти навколишнього середовища і сільськогосподарські продукти в результаті недотримання агротехнічних рекомендацій щодо внесення добрив. Джерелом забруднення навколишнього середовища нітратами є також хімічні виробництва, що займаються виготовленням компонентів ракетного палива, і металургійні підприємства. Ортофосфат-іони входять до складу водорозчинних добрив, а ортоарсенат-іони використовують у фунгіцидах, інсектицидах, антисептиках, для просочення деревини пігментами і передпосівної обробки насіння, при одержанні необростаючих фарб для суден. Значні кількості арсену викидають в атмосферу енергетичні установки, що спалюють природне паливо [21–28]. Оксіаніони є сильними отрутами і вже в невеликих кількостях можуть викликати гостру серцеву недостатність, набряк легенів, появу злоякісних новоутворень.

Мета роботи – спрямований хімічний дизайн поверхні для конструювання на кремнеземі сорбційно-активних центрів, що мають високу спорідненість до нітрат-, ортофосфат- і ортоарсенат-аніонів.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

$\beta$ -Циклодекстрин (Fluka, 99 %), 3-амінопропілтриетоксисилан і 4-толуолсульфонілхлорид (Merck, 99 %), а також нітрат, ортофосфат і ортоарсенат натрію (Merck, 98 %) використовували без додаткової очистки.

Вихідним кремнеземом був гранульований силікагель (СГ) марки КСКГ-4.

Для характеристики пористої структури, хімічного складу, будови та протолітичних властивостей поверхні силікагелів використовували метод низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (Sorptometer Kelvin 1042), ІЧ спектроскопію (Thermo Nicolet NEXUS FT-IR spectrophotometer),

хімічний і термогравіметричний (Derivatograph Q-1500D) аналіз, рН метрію (Іономір І-120.1).

Вивчення сорбції нітрату, ортофосфату і ортоарсенату натрію з водних розчинів в залежності від тривалості контакту (концентрація розчинів солей  $2 \cdot 10^{-3}$  М) і концентрації розчинів солей (вихідна концентрація розчинів солей  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  М) проводили методом окремих наважок (0.1 г, 10 мл розчину) при 25 °С.

Для визначення вмісту оксіаніонів у вихідних і рівноважних розчинах використовували стандартні спектрофотометричні методики (Specord M-40 і Perkin-Elmer Lambda 35 spectrophotometer), а також кількісний хімічний аналіз.

Аналіз кінетичних кривих сорбції оксіаніонів проводили з використанням моделей для процесів псевдопершого порядку

$$\lg(a_{eq} - a_t) = \lg a_{eq} - \frac{k_1}{2.303} \cdot t,$$

де  $a_t$  і  $a_{eq}$  – величини сорбції в момент часу  $t$  і при рівновазі відповідно, мг/г;  $k_1$  – константа швидкості процесу псевдо-першого порядку, 1/хв

і псевдодругого порядку [29]

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot a_{eq}^2)} + \frac{t}{a_{eq}},$$

де  $k_2$  – константа швидкості процесу псевдодругого порядку, г/мг·хв.

Експериментальні ізотерми сорбції оксіаніонів обробляли за допомогою математичної моделі рівноважної адсорбції Ленгмюра для однорідної поверхні [30]

$$\frac{C_{eq}}{a_{eq}} = \frac{1}{K_L \cdot a_m} + \frac{1}{a_m} \cdot C_{eq},$$

де  $a_{eq}$  – рівноважна адсорбція, мг/г;  $K_L$  – константа Ленгмюра, яка характеризує енергію адсорбції, л/мг;  $C_{eq}$  – рівноважна концентрація адсорбату, мг/л;  $a_m$  – ємність адсорбційного моношару, мг/г і моделі Фрейндліха для гетерогенної поверхні [31]

$$\lg a_{eq} = \lg K_F + \frac{1}{n} \cdot \lg C_{eq},$$

де  $K_F$  – константа Фрейндліха, яка відповідає адсорбційній ємності, мг/г;  $1/n$  – константа Фрейндліха, яка характеризує інтенсивність адсорбції.

Фактор поділу  $R_L$  [29] розраховували за формулою

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)},$$

де  $C_0$  – вихідна концентрація адсорбату, мг/л;  $K_L$  – константа Ленгмюра, л/мг.

Коефіцієнт розподілу [32] іонів між твердою і рідкою фазами  $K_d$  (мл/г) визначали як

$$K_d = \frac{a_{eq}}{C_{eq}},$$

де  $a_{eq}$  – рівноважна сорбція, ммоль/г,  $C_{eq}$  – рівноважна концентрація адсорбтиву, ммоль/мл.

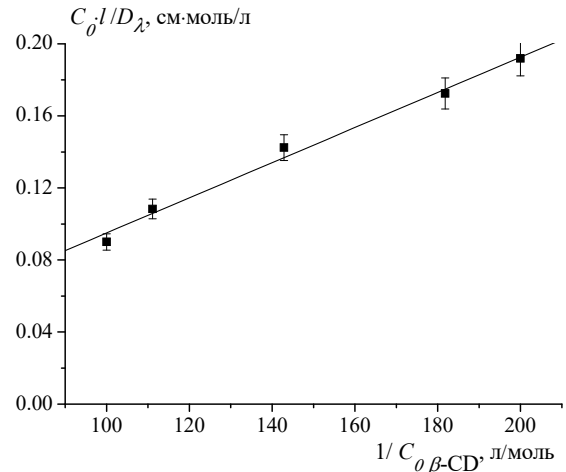
Коефіцієнти селективності  $\beta$  обчислювали як відношення коефіцієнтів розподілу для оксіаніона і хлор-іона

$$\beta = \frac{K_{d_{oxianion}}}{K_{d_{Cl^-}}}, [32].$$

## ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

**Синтез  $\beta$ -циклодекстринівмісного силікагелю.** Нами було встановлено, що нітрат-аніони утворюють у водних розчинах комплекси включення з  $\beta$ -циклодекстрином. В електронних спектрах водних розчинів азотної кислоти реєструється симетрична смуга поглинання з  $\lambda = 302$  нм і  $\varepsilon = 294$  л/моль·см  $n \rightarrow \pi^*$  переходу хромофора N=O [33]. При додаванні до розчинів азотної кислоти  $\beta$ -циклодекстрину, що не має характеристичних смуг поглинання в УФ області спектра, смуга поглинання  $\lambda_{max} = 302$  нм стає несиметричною, а її інтенсивність різко зростає ( $\varepsilon = 3100$  л/моль·см). Крім того, вміст нітрат-аніонів в рівноважних розчинах зменшується. Це в сукупності зі спектральними змінами смуги поглинання хромофора N=O свідчить про взаємодію нітрат-аніонів з  $\beta$ -циклодекстрином, а саме про утворення комплексів включення типу «хазяїн-гість» в бінарних розчинах, що містять  $\beta$ -циклодекстрин і нітратну кислоту. Склад комплексів включення визначали методом ізомольарних серій.

Експериментальні точки в координатах рівняння Бенеші-Гільдебранда [34] лягають на пряму лінію для комплексу « $\beta$ -циклодекстрин-нітрат-аніон» складу 1:1 (рис. 1).



**Рис. 1.** Залежність спектральних характеристик нітрат-аніона від кількості  $\beta$ -циклодекстрину у водному розчині 0.1 М нітратної кислоти в координатах рівняння Бенеші-Гільдебранда для комплексів включення складу 1:1

Молекула  $\beta$ -циклодекстрину має висоту тора 0.78 нм, діаметри внутрішньої порожнини – широкий, центральний і вузький 0.78, 0.62 і 0.52 нм відповідно, і об'єм порожнини 0.262 м<sup>3</sup> [35]. Діаметр нітрат-аніона NO<sub>3</sub><sup>-</sup> становить 0.64 нм [36], а відстань між атомами кисню, що розташовуються у вершинах рівностороннього трикутника нітрат-аніона, 0.73 нм (Табл. 1). Тому нітрат-аніон може утворювати комплекси включення з  $\beta$ -циклодекстрином, входячи в його внутрішню порожнину через широкий край тороподібної молекули олігосахариду. Ортофосфат-аніон PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> і ортоарсенат-аніон AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, які мають близькі розміри [36, 37], ймовірно, будуть утворювати комплекси включення з  $\beta$ -циклодекстрином таким же чином.

Враховуючи переваги неорганічних матриць в порівнянні з органічними аніонообмінними смолами, в першу чергу, відсутність набухання їхньої структури, високу хімічну та гідролітичну стійкість, а також механічну міцність, як вихідний носій для одержання сорбційно-активного по

відношенню до оксіаніонів матеріалу був обраний гранульований мезопористий силікагель (Табл. 2).

Поверхня силікагелю містить структурні силанольні групи, що мають високу реакційну здатність. Беручи до уваги одержані результати по комплексоутворенню

$\beta$ -циклодекстрину з нітрат-аніоном, основним завданням дослідження було конструювання на силікагелі  $\beta$ -циклодекстринвмісних супрамолекулярних структур, хімічно прищеплених до його поверхні вузьким краєм тора молекул циклічного олігосахариду.

Таблиця 1. Дані про будову оксіаніонів [36, 37]

Оксіаніон	Будова	Іонний радіус, нм	Діаметр, нм	Довжина зв'язку центрального атома з атомом кисню, нм
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Рівносторонній трикутник	0.19	0.64	0.12
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Тетраедр	0.30	0.63	0.15–0.16
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Тетраедр	0.22	0.64	0.17–0.18

Таблиця 2. Структурно-сорбційні параметри вивчених силікагелів і хімічний склад їхньої поверхні

Силікагель*	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Середній діаметр пор, нм	Сумарний об'єм пор, см <sup>3</sup> /г	[SiOH] групи <sup>1</sup> , ммоль/г	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ] групи <sup>1,2</sup> , ммоль/г	[ $\beta$ -циклодекстрин] <sup>2,3</sup> , ммоль/г
СГ-1	320	20	1.30	1.05±0.01	немає	немає
СГ-2	315	18	1.25	0.87±0.01	0.15±0.01	немає
СГ-3	300	16	1.20	0.88±0.01	немає	0.14±0.01

\* вихідний силікагель (СГ-1), амінопропілсилікагель (СГ-2),  $\beta$ -циклодекстринсилікагель (СГ-3)

<sup>1</sup> рН-титрування, <sup>2</sup> термогравіметричний аналіз, <sup>3</sup> хімічний аналіз

Для одержання  $\beta$ -циклодекстринвмісного силікагелю вихідний кремнезем (СГ-1) попередньо очищували від домішок кип'ятінням в 0.1 М розчині сульфатної кислоти, промивали дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод і сушили на повітрі. Повітряно-сухий силікагель поміщали в кварцовий реактор і вакуумували при 200 °С протягом 6 год, потім охолоджували до кімнатної температури і подавали в реактор розраховану кількість 3-амінопропілтриетоксисилану. Реактор поміщали в електричну піч, нагрівали до 100 °С і витримували 3 год, після чого охолоджували до кімнатної температури і відкачували продукти реакції. До синтезованого амінопропілсилікагелю (СГ-2) додавали розчин моно-(6-О-(толуолсульфоніл))- $\beta$ -циклодекстрину в піридині і витримували при 60 °С 6 год для проходження реакції електрофільного заміщення між амінопропільними групами поверхні СГ-2 і толуолсульфонільною

групою вузького краю молекул попередньо функціоналізованого  $\beta$ -циклодекстрину.

Одержаний  $\beta$ -циклодекстринсилікагель (СГ-3) промивали спочатку піридином, потім ацетоном і водою, сушили на повітрі при кімнатній температурі і зберігали в ексікаторі. Кількість 3-амінопропілтриетоксисилану для синтезу розраховували таким чином, щоб всі прищеплені амінопропільні групи СГ-2 вступали в реакцію з моно-(6-О-(толуолсульфоніл))- $\beta$ -циклодекстрином, утворюючи моношар хімічно закріплених молекул циклічного олігосахариду. Оскільки посадкова площа  $\beta$ -циклодекстрину дорівнює 3.4 нм<sup>2</sup> [35, 36], максимальна кількість хімічно іммобілізованого  $\beta$ -циклодекстрину на поверхні використовуваного силікагелю не може бути більше 0.15 ммоль/г.

Як видно з даних, наведених у Таблиці 2, при хімічному модифікуванні поверхні силікагелю спостерігається незначне зменшення питомої поверхні, середнього

діаметра пор та їхнього сумарного об'єму.  $\beta$ -Циклодекстринсилікагель містить хімічно закріплені олігосахаридні функціональні групи і силанольні групи, які не були задіяні в реакції з 3-амінопропілтриетоксисиланом. Концентрацію прищепленого  $\beta$ -циклодекстрину визначали з даних кількісного хімічного аналізу вмісту глюкози [38], що утворюється при розкладанні СГ-3, а також за допомогою термогравіметричного аналізу [39]. Синтезований  $\beta$ -циклодекстринсилікагель не містить залишкових амінопропільних груп.

Перебіг хімічних реакцій на поверхні в процесі синтезу  $\beta$ -циклодекстринсилікагеля підтверджується і даними ІЧ спектроскопії. В ІЧ спектрах модифікованих силікагелів з'являються характеристичні смуги поглинання прищеплених функціональних груп (Табл. 3). Для амінопропілсилікагелю (Табл. 2) смуги поглинання валентних асиметричних і симетричних, а також деформаційних коливань зв'язків N–H в

первинних аміногрупах, смуги поглинання валентних і деформаційних асиметричних і симетричних коливань зв'язків C–H в метиленових групах; присутня також смуга поглинання силанольних груп  $3750\text{ cm}^{-1}$  [40]. Після взаємодії амінопропілсилікагелю з моно-(6-О-(толуолсульфоніл))- $\beta$ -циклодекстрином в ІЧ спектрі з'являється смуга поглинання валентних коливань зв'язків OH вторинних спиртових груп  $\beta$ -циклодекстрину, пов'язаних водневими зв'язками (C-2-OH група глюкопіранозидного кільця с 3-OH групою сусіднього цикла) [35, 41].

Відсутність в ІЧ спектрі смуги поглинання первинних спиртових груп  $\beta$ -циклодекстрину і суттєве зменшення інтенсивності смуги поглинання силанольних груп свідчить про їх участь в утворенні водневих зв'язків. Інтенсивність всіх смуг поглинання зв'язків C–H збільшується. Немає смуг поглинання первинних аміногруп; з'являється смуга поглинання деформаційних коливань зв'язків N–H вторинних аміногруп.

**Таблиця 3.** Будова поверхні вивчених силікагелів (за даними ІЧ спектроскопії)

Силікагель	Характеристична смуга поглинання в ІЧ спектрі	Максимум смуги поглинання, $\text{cm}^{-1}$
СГ-1	$\nu(\text{SiO-H})$ – силанольні групи	3750
СГ-2	$\nu(\text{SiO-H})$ – силанольні групи	3750
	$\nu_{as}(\text{N-H})$ і $\nu_s(\text{N-H})$ – первинні аміногрупи	3375, 3310
	$\nu_{as}(\text{C-H})$ і $\nu_s(\text{C-H})$ – метиленові групи	2930, 2880
	$\delta(\text{N-H})$ – первинні аміногрупи	1620
	$\delta_{as}(\text{C-H})$ – метиленові групи	1455, 1395
СГ-3	$\nu(\text{SiO-H})$ – силанольні групи	3750
	$\nu_{as}(\text{N-H})$ і $\nu_s(\text{N-H})$ – вторинні аміногрупи	3355, 3310
	$\nu_s(\text{O-H})$ – вторинні спиртові групи $\beta$ -циклодекстрину	3290
	$\nu_{as}(\text{C-H})$ і $\nu_s(\text{C-H})$ – метиленові групи	2940, 2895
	$\delta(\text{N-H})$ – вторинні аміногрупи	1530
	$\delta_{as}(\text{C-H})$ і $\delta_s(\text{C-H})$ – метиленові групи	1470, 1425

Таким чином, одержаний  $\beta$ -циклодекстринсилікагель містить в поверхневому шарі тільки хімічно закріплені олігосахаридні і структурні силанольні групи (Табл. 2). Хімічна іммобілізація  $\beta$ -циклодекстрину на поверхні мезопористого силікагелю відбувається по вузькому краю тороподібних молекул циклічного олігосахариду, а широкий вхід у внутрішню порожнину залишається доступним для контакту з компонентами розчину, тому немає стеричних обмежень для утворення

комплексів включення між прищепленими функціональними групами  $\beta$ -циклодекстрину і оксіаніонами розчину шляхом їх входження через широкий край у внутрішню порожнину іммобілізованих олігосахаридних груп.

**Вивчення сорбції оксіаніонів.** Сорбцію нітрат-, ортофосфат- і ортоарсенат-аніонів було вивчено з розчинів відповідних солей натрію з рН = 6–7. Встановлено, що на СГ-1 і СГ-2 (Табл. 2) сорбція оксіаніонів не відбувається. Ці результати знаходяться в

повній відповідності із загальноприйнятими уявленнями про будову поверхні гідроксильованих і амінованих кремнеземів. Відомо, що кремнезем є слабкими катіонообмінниками, а іонізація силанольних груп починається вище  $pH=2$ . Константа кислотної іонізації для СГ-1 становить  $pK_a = 7.2 \pm 0.1$ . Таким чином, в умовах експерименту його поверхня заряджена від'ємно і тому не сорбує оксіаніони з розчинів. Сорбція оксіаніонів на СГ-2 не відбувається з тієї причини, що непротоновані в нейтральному середовищі амінопропільні групи ( $pK_b = 4.8 \pm 0.1$ ) також неактивні в сорбції аніонів.

На рис. 2 представлені кінетичні криві сорбції оксіаніонів на  $\beta$ -циклодекстрин-силікагелі. Сорбційна рівновага для нітрат-аніона встановлюється вже через 40 хв контакту СГ-3 з розчином нітрату натрію, а для ортофосфат- і ортоарсенат-аніонів через 10 хв.

Експериментальні результати по сорбції оксіаніонів на СГ-3 в залежності від тривалості його контакту з розчинами

відповідних солей натрію (рис. 2) було проаналізовано в рамках кінетичних моделей для процесів псевдопершого і псевдодругого порядку (Табл. 4). Кінетичні криві сорбції оксіаніонів добре описуються моделлю для процесів псевдодругого порядку, що може бути пов'язано з перебігом на поверхні СГ-3 двох процесів, а саме утворенням комплексів включення « $\beta$ -циклодекстрин – оксіаніон» одного і того ж складу, але різної будови (комплекси «голова вперед» і «хвіст вперед») між хімічно закріпленими на силікагелі функціональними групами  $\beta$ -циклодекстрину і оксіаніонами розчину. Дійсно, оксіаніони, судячи з їхніх геометричних параметрів (Табл. 1), можуть входити у внутрішню порожнину прищеплених молекул  $\beta$ -циклодекстрину як вершиною тетраедра (вершиною трикутника в разі нітрат-іона), так і його основою (стороною трикутника для  $NO_3^-$ ). Розраховані по кінетичній моделі псевдодругого порядку величини рівноважної сорбції оксіаніонів практично збігаються з концентрацією прищепленого  $\beta$ -циклодекстрину.

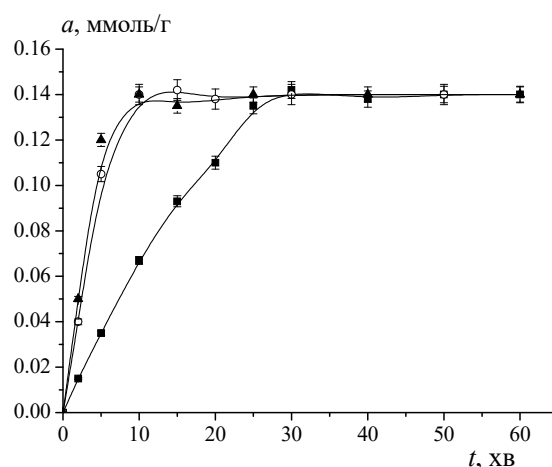


Рис. 2. Кінетичні криві сорбції оксіаніонів  $NO_3^-$  (■),  $PO_4^{3-}$  (▲) і  $AsO_4^{3-}$  (○) з  $2 \cdot 10^{-3}$  М розчинів відповідних солей натрію на  $\beta$ -циклодекстринсилікагелі

Таблиця 4. Константи швидкості сорбції оксіаніонів для  $\beta$ -циклодекстринсилікагелю, які розраховано в рамках кінетичних моделей процесів псевдопершого і псевдодругого порядку

Оксіаніон	Процес псевдопершого порядку			Процес псевдодругого порядку		
	$k_1$ , 1/хв	$R^2$	$a_{eq}$ , мг/г	$k_2$ , г/мг·хв	$R^2$	$a_{eq}$ , мг/г
$NO_3^-$	$0.124 \pm 0.005$	0.93	$16.1 \pm 0.5$	$0.006 \pm 0.001$	0.97	$12.2 \pm 0.4$
$PO_4^{3-}$	$0.162 \pm 0.006$	0.86	$4.0 \pm 0.1$	$0.024 \pm 0.001$	0.99	$13.7 \pm 0.4$
$AsO_4^{3-}$	$0.070 \pm 0.003$	0.87	$2.0 \pm 0.1$	$0.044 \pm 0.002$	0.99	$19.9 \pm 0.6$

У разі рівноважної сорбції (рис. 3) на СГ-3 ємність по всім оксіаніонам також дорівнює вмісту прищепленого  $\beta$ -циклодекстрину. Це є підтвердженням того, що циклічний олігосахарид, закріплений на поверхні широкопористого силікагелю, зберігає здатність утворювати комплекси включення типу «хазяїн – гість» з оксіаніонами розчину, причому спорідненість до аніонів досить висока (всі іммобілізовані функціональні групи беруть участь в сорбції). Аналіз одержаних результатів у рамках моделей адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха (Табл. 5) вказує на те, що поверхня  $\beta$ -циклодекстринсилікагелю містить тільки один тип сорбційно-активних (по відношенню до оксіаніонів) центрів, а сорбція оксіаніонів

корелює з рівнянням Ленгмюра для моношарової адсорбції на однорідній поверхні. Іншими словами, проведення хімічних реакцій на поверхні широкопористого силікагелю, які приводять до утворення на стінках його мезопор щільного моношару молекул циклічного олігосахариду, прищеплених до поверхні вузьким краєм тора молекули  $\beta$ -циклодекстрину, забезпечує одержання сорбційно-активного для оксіаніонів кремнеземного матеріалу з однорідними центрами сорбції.

У Таблиці 6 наведено параметри сорбції, що характеризують специфічність і селективність синтезованого  $\beta$ -циклодекстринсилікагелю.

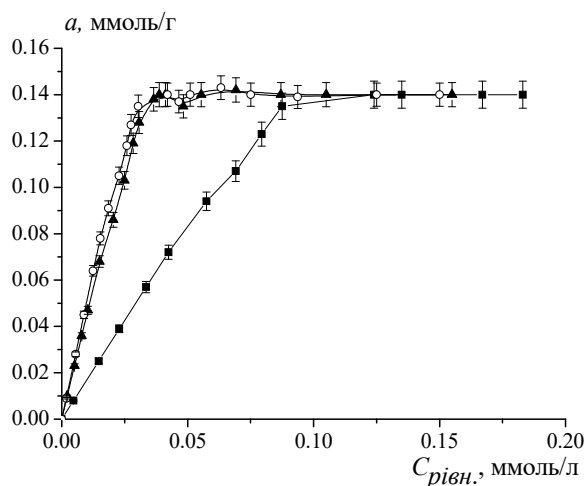


Рис. 3. Рівноважна сорбція оксіаніонів на  $\beta$ -циклодекстринсилікагелі:  $\text{NO}_3^-$  (■),  $\text{PO}_4^{3-}$  (▲) і  $\text{AsO}_4^{3-}$  (○)

Таблиця 5. Параметри рівноважної сорбції оксіаніонів на  $\beta$ -циклодекстринсилікагелі

Оксіаніон	Рівняння адсорбції Ленгмюра			Рівняння адсорбції Фрейндліха		
	$a_m$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R^2$	$K_F$ , мг/г	$1/n$	$R^2$
$\text{NO}_3^-$	$8.9 \pm 0.3$	$2.48 \pm 0.07$	0.99	$1.64 \pm 0.07$	0.88	0.98
$\text{PO}_4^{3-}$	$13.8 \pm 0.4$	$3.94 \pm 0.12$	0.99	$3.58 \pm 0.14$	0.85	0.98
$\text{AsO}_4^{3-}$	$19.7 \pm 0.6$	$2.81 \pm 0.08$	0.99	$3.96 \pm 0.16$	0.82	0.98

Сорбент має високу швидкість встановлення рівноваги. Ступінь вилучення оксіаніонів з однокомпонентних (по оксіаніону) розчинів з сольовим фоном 0.1 М становить 95–99 %, а при сорбції з розчинів, що містять одночасно всі три оксіаніони, зменшується до 78 % тільки для нітрат-аніона і не змінюється для ортофосфат- і

ортоарсенат-аніонів. У режимі циклічної сорбції-десорбції ступінь вилучення оксіаніонів також зберігається. Величини коефіцієнтів розподілу і селективності та фактора поділу не тільки дозволяють здійснювати концентрування і розділення оксіаніонів, в тому числі і з багатокомпонентних розчинів, а й наочно

демонструють роль комплементарності – при однаковому розмірі оксіаніонів тетраедрична структура ортофосфату і ортоарсенату забезпечує більш міцну взаємодію з

викривленою поверхнею внутрішньої порожнини молекул  $\beta$ -циклодекстрину в порівнянні з пласкою трикутною структурою нітрат-аніона.

Таблиця 6. Параметри сорбційної ефективності  $\beta$ -циклодекстринсилікагелю

Оксі-аніон	Швидкість встановлення сорбційної рівноваги, хв	Статична сорбційна ємність, ммоль/г	Коефіцієнт розподілу $K_d$ , мл/г	Фактор поділу $R_L$	Коефіцієнт селективності $\beta$	Ступінь вилучення з водного розчину з сольовим фоном 0.1М, % (1 цикл / 5 цикл)	Ступінь вилучення з багато-компонентного розчину з сольовим фоном 0.1М, % (1 цикл / 5 цикл)
$\text{NO}_3^-$	40	0.14±0.01	1800	0.060±0.006	3600	95/96	78/77
$\text{PO}_4^{3-}$	10	0.14±0.01	5200	0.026±0.003	10400	99/98	98/98
$\text{AsO}_4^{3-}$	10	0.14±0.01	5000	0.025±0.003	10000	99/99	97/98

## ВИСНОВКИ

Здійснено конструювання активних центрів сорбції токсичних оксіаніонів (нітрат-, ортофосфат- і ортоарсенат-аніони) з водних розчинів шляхом послідовних хімічних реакцій в поверхневому шарі гранульованого мезопористого силікагелю для іммобілізації циклічного олігосахариду –  $\beta$ -циклодекстрину.

За допомогою ІЧ спектроскопії, спектроскопії фотометрії, термогравіметричного і хімічного аналізу, рН метрії, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту встановлено будову поверхні функціоналізованого силікагелю і визначено параметри його пористої структури. Доведено, що в результаті хімічного закріплення  $\beta$ -циклодекстрину на поверхні силікагелю широкий край його тороподібних молекул залишається доступним компонентам розчину для утворення комплексів включення « $\beta$ -циклодекстрин – оксіаніон» складу 1:1.

Вивчено сорбцію оксіаніонів з водних розчинів в залежності від тривалості контакту і рівноважної концентрації. За допомогою кінетичних моделей процесів псевдопершого

і псевдодругого порядку проаналізовано особливості утворення супрамолекулярних структур на поверхні функціоналізованого силікагелю. Встановлено утворення на поверхні  $\beta$ -циклодекстринсилікагелю комплексів включення « $\beta$ -циклодекстрин – оксіаніон» двох типів.

На підставі розрахунків параметрів рівноважної сорбції в рамках моделей Ленгмюра і Фрейндліха доведено, що сорбція оксіаніонів корелює з рівнянням Ленгмюра. Центрами сорбції є внутрішні порожнини прищеплених молекул  $\beta$ -циклодекстрину, які в результаті спрямованого дизайну поверхні утворюють щільний моношар хімічно іммобілізованих на мезопористому силікагелі молекул циклічного олігосахариду.

Високі параметри сорбційної специфічності  $\beta$ -циклодекстринсилікагелю дозволяють прогнозувати перспективність його використання для виділення оксіаніонів, в тому числі і слідових кількостей, з водних розчинів, а також процесів їх хроматографічного розділення, концентрування та хімічного аналізу.



## Role of surface chemical design in sorption specificity of functionalized silica gels

L.A. Belyakova, D.Yu. Lyashenko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, mila.belyakova@gmail.com*

*One of the most important tasks of environmental chemistry is the development of effective methods for the extraction and chemical analysis of highly toxic oxyanions, such as nitrate, phosphate and arsenate. They enter the environment, raw materials and commercial products with waste from chemical and metallurgical industries. This problem can be solved by synthesizing selective materials that absorb anions due to the complementarity of their active centers and ions.*

*The aim of this work is a directed chemical design of silica surface for the construction of sorption active centers with a high affinity for nitrate, orthophosphate, and orthoarsenate anions.*

*Chemical design of  $\beta$ -cyclodextrin-containing supramolecular structures on the surface of granular mesoporous silica gel to obtain sorbents of highly toxic oxyanions was carried out.*

*The structure and surface chemistry of the initial and functionalized silica gels were characterized by means of IR spectroscopy, spectrophotometry, thermogravimetric and chemical analysis, pH metry, low-temperature adsorption-desorption of nitrogen and sorption techniques. The sorption of nitrate, orthophosphate, and orthoarsenate anions from aqueous one- and multicomponent salt solutions was studied as dependent on the time and ion concentration, as well as in the cyclic sorption-desorption mode.*

*The results obtained are interpreted using kinetic models of pseudo-first and pseudo-second order processes and the equilibrium adsorption models of Langmuir and Freundlich. The main characteristics of the specificity and selectivity of the obtained  $\beta$ -cyclodextrin silica gel were calculated. Conclusions are drawn regarding the possibility of using functionalized silica gel for the sorption of oxyanions from water and aqueous solutions, their concentrating, chromatographic separation, and chemical analysis.*

**Keywords:** *chemical surface design, host-guest inclusion complexes, silica gel,  $\beta$ -cyclodextrin, oxyanion sorption, low-temperature nitrogen adsorption-desorption, IR spectroscopy, spectrophotometry, derivatography, pH metry*

### ЛІТЕРАТУРА

1. *Chen F., Wu Q., Lü Q. et al.* Synthesis and characterization of bifunctional mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of lead and nitrate ions // *Sep. Purif. Technol.* – 2015. – V. 151. – P. 225–231.
2. *Karthikeyan P., Meenakshi S.* Fabrication of hybrid chitosan encapsulated magnetic-kaolin beads for adsorption of phosphate and nitrate ions from aqueous solutions // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2021. – V. 168. – P. 750–759.
3. *Tan G., Mao Y., Wang H., Xu N.* A comparative study of arsenic (V), tetracycline and nitrate ions adsorption onto magnetic biochars and activated carbon // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2020. – V. 159. – P. 582–591.
4. *Loganathan P., Vigneswaran S., Kandasamy J.* Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents – A review // *J. Environ. Manage.* – 2013. – V. 131. – P. 363–374.
5. *Bhatnagar A., Sillanpää M.* A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 168, N 2. – P. 493–504.
6. *Kang J.-K., Lee S.-C., Kim S.-B.* Synthesis of quaternary ammonium-functionalized silica gel through grafting of dimethyl dodecyl [3-(trimethoxysilyl)propyl]ammonium chloride for nitrate removal in batch and column studies // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2019. – V. 102. – P. 153–162.
7. *Banu H.T., Meenakshi S.* One pot synthesis of chitosan grafted quaternized resin for the removal of nitrate and phosphate from aqueous solution // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2017 – V. 104. – P. 1517–1527.
8. *Karthikeyan P., Meenakshi S.* Removal of toxic ions from aqueous solutions by surfactant-assisted biopolymeric hybrid membrane: Synthesis, characterization and toxic ions removal performance // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2020. – V. 8. – P. 103717.
9. *Aminia M., Amini Z.K., Erfanifar E.* Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) and phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) removal from aqueous solutions by microalgae *Dunaliella salina* // *Biocatal. Agric. Biotechnol.* – 2019. – V. 19. – P. 101097.

10. Bhardwaj D., Sharma M., Sharma P., Tomar R. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – V. 227–228. – P. 292–300.
11. Karthikeyan P., Meenakshi S. In-situ fabrication of cerium incorporated chitosan- $\beta$ -cyclodextrin microspheres as an effective adsorbent for toxic anions removal // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.* – 2019. – V. 12. – P. 100272.
12. Hamoudi S., Belkacemi K. Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling // *Fuel.* – 2013 – V. 110. – P. 107–113.
13. Zhang J., Shen Z., Shan W. et al. Adsorption behavior of phosphate on lanthanum(III)-coordinated diamino-functionalized 3D hybrid mesoporous silicates material // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – V. 186, N 1. – P.76–83.
14. De Sousa A.F., Braga T.P., Gomes E.C.C. et al. Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 210. – P. 143–149.
15. Halajnia A., Oustan S., Najafi N. et al. Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide // *App. Clay Sci.* – 2013. – V. 80–81. – P. 305–312.
16. Karthikeyan P., Elanchezhian S.S.D., Preethi J. et al. Two-dimensional (2D)  $Ti_3C_2TxMXene$  nanosheets with superior adsorption behavior for phosphate and nitrate ions from the aqueous environment // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 47, N 1. – P. 732–739.
17. Saha S., Sarkar P. Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – V. 227–228. – P. 68–78.
18. Bilici Baskan M., Pala A. Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite // *Desalination.* – 2011. – V. 281. – P. 396–403.
19. Xu W., Wang J., Wang L. et al. Enhanced arsenic removal from water by hierarchically porous  $CeO_2-ZrO_2$  nanospheres: Role of surface- and structure-dependent properties // *J. Hazard. Mater.* – 2013. – V. 260. – P. 498–507.
20. Sanaei L., Tahmasebpour M. Physical appearance and arsenate removal efficiency of Fe(III)-modified clinoptilolite beads affected by alginate-wet-granulation process parameters // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – V. 259. – P. 124009.
21. Jordan Y.C., Ghulam A., Hartling S. Traits of surface water pollution under climate and use changes: A remote sensing and hydrological modeling approach // *Earth Sci. Rev.* – 2014. – V. 128. – P. 181–195.
22. Fotsing P.N., Bouazizi N., Woumfo E.D. et al. Investigation of chromate and nitrate removal by adsorption at the surface of an amine-modified cocoa shell adsorbent // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2021 – V. 9, N 1. – P. 104618.
23. Crini G., Morcellet M. Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins // *J. Sep. Sci.* – 2002. – V. 25, N 13. – P. 789–813.
24. Velu M., Balasubramanian B., Velmurugan P. et al. Fabrication of nanocomposites mediated from aluminium nanoparticles/*Moringa oleifera* gum activated carbon for effective photocatalytic removal of nitrate and phosphate in aqueous solution // *J. Cleaner Prod.* – 2021. – V. 281. – P. 124553.
25. Jiang H., Chen P., Luo S. et al. Synthesis of novel nanocomposite  $Fe_3O_4/ZrO_2$ /chitosan and its application for removal of nitrate and phosphate // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 284. – P. 942–949.
26. Tuna A.Ö.A., Özdemir E., Şimşek E.B., Beker U. Removal of As(V) from aqueous solution by activated carbon-based hybrid adsorbents: Impact of experimental conditions // *Chem. Eng. J.* – 2013. – V. 223. – P. 116–128.
27. Taleb K., Markovski J., Veličković Z. et al. Arsenic removal by magnetite-loaded amino modified nano/microcellulose adsorbents: effect of functionalization and media size // *Arabian J. Chem.* – 2016. – V. 12, N 8. – P. 4675–4693.
28. Lan J., Sun Y., Guo L. et al. Highly efficient removal of As(V) with modified electrolytic manganese residues (M-EMRs) as a novel adsorbent // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V. 811. – P. 151973.
29. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Adsorption of Ni(II) on clays // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 295. – P. 21–32.
30. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.* – 1918. – V. 40. – P. 1361–1403.
31. Freundlich H., Heller W.J. The adsorption of cis- and trans-azobenzene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1939 – V. 61. – P. 2228–2230.
32. Marhol M. Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Their Properties and Use in Inorganic Chemistry. – Prague: Academia, 1982. – 586 p.
33. Rao C.N.R. Ultra-Violet and Visible Spectroscopy Chemical Applications. – London: Butterworths, 1961. – 264 p.
34. Свєрдлова О.В. Электронные спектры в органической химии. – Ленинград: Химия, 1985. – 248 с.

35. *Szejtli J.* Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98, N 5. – P. 1743–1752.
36. *Slabaugh W.H., Parsons T.D.* General Chemistry. – New York: John Wiley & Sons, 1966. – 548 p.
37. *Gordon A.J., Ford R.A.* The Chemist's Companion. A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. – New York: John Wiley & Sons, 1972. – 541 p.
38. *Belyakov V.N., Belyakova L.A., Varvarin A.M. et al.* Supramolecular structures on silica surface and their adsorptive properties // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 285, N 1. – P. 18–26.
39. *Shvets O.M., Belyakova L.A.* Synthesis, characterization and sorption properties of silica modified with some derivatives of  $\beta$ -cyclodextrin // *J. Hazard. Mater.* – 2015. – V. 283. – P. 643–656.
40. *Smith A.L.* Applied Infrared Spectroscopy. – New York: John Wiley and Sons, 1982. – 328 p.
41. *Bellamy L.J.* Advances in Infrared Group Frequencies. – London: Methuen, 1968. – 400 p.

## REFERENCES

1. Chen F., Wu Q., Lü Q., Xu Y., Yu Y. Synthesis and characterization of bifunctional mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of lead and nitrate ions. *Sep. Purif. Technol.* 2015. **151**: 225.
2. Karthikeyan P., Meenakshi S. Fabrication of hybrid chitosan encapsulated magnetic-kaolin beads for adsorption of phosphate and nitrate ions from aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. **168**: 750.
3. Tan G., Mao Y., Wang H., Xu N. A comparative study of arsenic (V), tetracycline and nitrate ions adsorption onto magnetic biochars and activated carbon. *Chem. Eng. Res. Des.* 2020. **159**: 582.
4. Loganathan P., Vigneswaran S., Kandasamy J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents – A review. *J. Environ. Manage.* 2013. **131**: 363.
5. Bhatnagar A., Sillanpää M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chem. Eng. J.* 2011. **168**(2): 493.
6. Kang J.-K., Lee S.-C., Kim S.-B. Synthesis of quaternary ammonium-functionalized silica gel through grafting of dimethyl dodecyl [3-(trimethoxysilyl)propyl]ammonium chloride for nitrate removal in batch and column studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019. **102**: 153. doi:10.1016/j.jtice.2019.05.019
7. Banu H.T., Meenakshi S. One pot synthesis of chitosan grafted quaternized resin for the removal of nitrate and phosphate from aqueous solution. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. **104**: 1517.
8. Karthikeyan P., Meenakshi S. Removal of toxic ions from aqueous solutions by surfactant-assisted biopolymeric hybrid membrane: Synthesis, characterization and toxic ions removal performance. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. **8**: 103717.
9. Aminia M., Amini Z.K., Erfanifar E. Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) and phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) removal from aqueous solutions by microalgae *Dunaliella salina*. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 2019. **19**: 101097.
10. Bhardwaj D., Sharma M., Sharma P., Tomar R. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer. *J. Hazard. Mater.* 2012. **227–228**: 292.
11. Karthikeyan P., Meenakshi S. In-situ fabrication of cerium incorporated chitosan- $\beta$ -cyclodextrin microspheres as an effective adsorbent for toxic anions removal. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.* 2019. **12**: 100272.
12. Hamoudi S., Belkacemi K. Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling. *Fuel.* 2013. **110**: 107.
13. Zhang J., Shen Z., Shan W., Mei Z., Wang W. Adsorption behavior of phosphate on lanthanum(III)-coordinated diamino-functionalized 3D hybrid mesoporous silicates materia. *J. Hazard. Mater.* 2011. **186**(1): 76.
14. De Sousa A.F., Braga T.P., Gomes E.C.C., Valentini A., Longhinotti E. Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide. *Chem. Eng. J.* 2012. **210**: 143.
15. Halajnia A., Oustan S., Najafi N., Khataee A.R., Lakzian A. Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide. *App. Clay Sci.* 2013. **80–81**: 305.
16. Karthikeyan P., Elanchezhiyan S.S.D., Preethi J., Talukdar K., Meenakshi S., Park C.M. Two-dimensional (2D)  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{TxMXene}$  nanosheets with superior adsorption behavior for phosphate and nitrate ions from the aqueous environment. *Ceram. Int.* 2020. **47**(1): 732.
17. Saha S., Sarkar P. Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide. *J. Hazard. Mater.* 2012. **227–228**: 68.
18. Bilici Baskan M., Pala A. Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination.* 2011. **281**: 396.

19. Xu W., Wang J., Wang L., Sheng G., Liu J., Yu H., Huang X.-J. Enhanced arsenic removal from water by hierarchically porous CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanospheres: Role of surface- and structure-dependent properties. *J. Hazard. Mater.* 2013. 260: 498.
20. Sanaei L., Tahmasebpour M. Physical appearance and arsenate removal efficiency of Fe(III)-modified clinoptilolite beads affected by alginate-wet-granulation process parameters. *Mater. Chem. Phys.* 2020. **259**: 124009.
21. Jordan Y.C., Ghulam A., Hartling S. Traits of surface water pollution under climate and use changes: A remote sensing and hydrological modeling approach. *Earth Sci. Rev.* 2014. **128**: 181.
22. Fotsing P.N., Bouazizi N., Woumfo E.D., Mofadde N., Derf F.L., Vieillard J. Investigation of chromate and nitrate removal by adsorption at the surface of an amine-modified cocoa shell adsorbent. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. **9**(1): 104618.
23. Crini G., Morcellet M. Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. *J. Sep. Sci.* 2002. **25**(13): 789.
24. Velu M., Balasubramanian B., Velmurugan P., Kamyab H., Ravi A.V., Chelliapan S., Lee C.T., Palaniyappan J. Fabrication of nanocomposites mediated from aluminium nanoparticles/ *Moringa oleifera* gum activated carbon for effective photocatalytic removal of nitrate and phosphate in aqueous solution. *J. Cleaner Prod.* 2021. **281**: 124553.
25. Jiang H., Chen P., Luo S., Tu X., Cao Q., Shu M. Synthesis of novel nanocomposite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/chitosan and its application for removal of nitrate and phosphate. *Appl. Surf. Sci.* 2013. **284**: 942.
26. Tuna A.Ö.A., Özdemir E., Şimşek E.B., Beker U. Removal of As(V) from aqueous solution by activated carbon-based hybrid adsorbents: Impact of experimental conditions. *Chem. Eng. J.* 2013. **223**: 116.
27. Taleb K., Markovski J., Veličković Z., Rusmirović J., Rančić M., Pavlović V., Marinković A. Arsenic removal by magnetite-loaded amino modified nano/microcellulose adsorbents: effect of functionalization and media size. *Arabian J. Chem.* 2016. **12**(8): 4675.
28. Lan J., Sun Y., Guo L., Du Y., Du D., Zhang T.C., Ye H. Highly efficient removal of As(V) with modified electrolytic manganese residues (M-EMRs) as a novel adsorbent. *J. Alloys Compd.* 2019. **811**: 151973.
29. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Adsorption of Ni(II) on clays. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. **295**: 21.
30. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918. **40**: 1361.
31. Freundlich H., Heller W.J. The adsorption of cis- and trans-azobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* 1939. **61**: 2228.
32. Marhol M. *Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Their Properties and Use in Inorganic Chemistry.* (Prague: Academia, 1982).
33. Rao C.N.R. *Ultra-Violet and Visible Spectroscopy Chemical Applications.* (London: Butterworths, 1961).
34. Sverdlova O.V. *Electronic Spectra in Organic Chemistry.* (Leningrad: Khimiya, 1973). [in Russian].
35. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem. Rev.* 1998. **98**(5): 1743.
36. Slabaugh W.H., Parsons T.D. *General Chemistry.* (New York: John Wiley & Sons, 1966).
37. Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion. A Handbook of Practical Data, Techniques, and References.* (New York: John Wiley & Sons, 1972).
38. Belyakov V.N., Belyakova L.A., Varvarin A.M., Khora O.V., Vasilyuk S.L., Kazdubin K.A., Maltseva T.V., Kotvitsky A.G., Danil de Namor A.F. Supramolecular structures on silica surface and their adsorptive properties. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. **285**(1): 18.
39. Shvets O.M., Belyakova L.A. Synthesis, characterization and sorption properties of silica modified with some derivatives of β-cyclodextrin. *J. Hazard. Mater.* 2015. **283**: 643.
40. Smith A.L. *Applied Infrared Spectroscopy.* (New York: John Wiley and Sons, 1982).
41. Bellamy L.J. *Advances in Infrared Group Frequencies.* (London: Methuen, 1968).

Надійшла 26.08.2021, прийнята 03.03.2022