

Е.С. Яновська¹, І.О. Савченко¹, О.Ю. Кичкирук²

ПОРІВНЯННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЩОДО ІОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ ОРГАНОМІНЕРАЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВЕРМИКУЛІТУ З *IN SITU* ІММОБІЛІЗОВАНИМ ТА АДСОРБОВАНИМ ПОЛІ[8-ОКСИХІНОЛІНМЕТАКРИЛАТОМ]

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

² Житомирський державний університет імені Івана Франка
вул. Пушкінська, 42, Житомир, 10008, Україна, E-mail: ranova_o_yu@ukr.net

Метою роботи є синтез нових органомінеральних композитів шляхом *in situ* іммобілізації та адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту та дослідження їхніх сорбційних властивостей щодо іонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III). *In situ* іммобілізацію полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту здійснювали шляхом ініційованої радикальної полімеризації 8-оксихінолінметакрилату з використанням як ініціатора 2,2'-азобісізообутиронітрилу у присутності вермикуліту. Для одержання композиту шляхом адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту полімер синтезували заздалегідь, потім розчиняли у тетрагідрофурані і адсорбували на вермикуліті. Факт іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту підтверджували шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів вихідного мінералу та синтезованих на його основі композитів. Методом термогравіметричного аналізу, об'єданого з мас-спектрометрією, досліджено закономірності термічного розкладання іммобілізованого полімера. З використанням результатів низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та скануючої електронної мікроскопії показано зміни у морфології поверхні вермикуліту після іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] обраними методами. Сорбційні характеристики синтезованих композитів щодо іонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III) досліджували в статичному режимі. Іммобілізований на поверхні вермикуліту полімер із оксихіноліновими групами виявив сорбційну активність щодо тих іонів металів, з якими 8-оксихінолін утворює стійкі комплекси, зокрема після *in situ* іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту його сорбційна ємність щодо іонів Cu(II) підвищується приблизно удвічі, а у результаті адсорбції цього полімера – майже у 3 рази. Для іонів Pb(II) цей ефект є меншим: після *in situ* іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] сорбційна ємність зростає на третину, а зростання у результаті адсорбції цього полімера є незначним і знаходиться у межах похибки експерименту.

Ключові слова: адсорбція, *in situ* іммобілізація, вермикуліт, полі[8-оксихінолінметакрилат], композит, іони токсичних металів

ВСТУП

Метод очищення води шляхом адсорбції дозволяє не тільки позбутись водорозчинних антропогенних забруднювачів, а й зберегти фізичні властивості та мінералізацію води на природному рівні. Цей механізм очищення вод гідросфери працював та забезпечував кругообіг речовин між геосферами планети протягом усього їхнього існування. Відповідно, його розумне використання повинно лягти в основу сучасних технологій очищення водних ресурсів та відходів, які

можна перевести у розчинну форму. Для вирішення специфічних екологічних завдань, зокрема для очищення стічних вод певних виробництв, доцільно використовувати органомінеральні композитні матеріали, отримані шляхом іммобілізації полімерів різної хімічної природи на поверхні поруватих природних мінералів (глин, силікатів та алюмосилікатів, цеолітів тощо) або екологічно безпечних штучних неорганічних матеріалів [1–4].

Головними факторами, які впливають на адсорбційні властивості органомінеральних

композитів, є хімічна природа полімера, неорганічного носія та спосіб закріплення полімера на поверхні, від яких залежить концентрація та геометрична форма розташування полімера на поверхні, а отже – доступність його активних адсорбційних центрів. До основних способів закріплення полімерів на поверхні неорганічних носіїв можна віднести їхню фізичну та хімічну фіксацію, золь-гель метод та *in situ* іммобілізацію. Кожен з цих методів має свої переваги та недоліки [5].

Вермикуліт – природний алюмосилікат шаруватої структури, який існує у вигляді великих пластинчастих кристалів золотисто-жовтого або бурого кольору. Приблизна формула – $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Особливістю цього мінералу є здатність набухати при нагріванні у проміжку від 400 до 1000 °С, перетворюючись на сипкий нетоксичний екологічно чистий матеріал внаслідок видалення кристалізаційної води [6]. В Україні вермикуліт зустрічається на території Західного Приазов'я, Криворіжжі, Побужжі та Волині [7]. Він здатен до міжпакевної сорбції речовин, зокрема іонів важких металів [8]. До специфічних сорбційних властивостей вермикуліту можна віднести високу селективність та здатність до фіксації іонів K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , які можуть витіснити з мінералу Ca^{2+} , Mg^{2+} [9, 10].

Іммобілізація полімерів з нітроген-, сульфур- чи оксигеновмісними групами у головному ланцюзі, що здатні виступати як ліганди, дозволяє отримати адсорбенти з комплексотвірними властивостями, які ефективно вилучають зі стічних вод катіони перехідних токсичних металів [11–17].

8-оксихінолін – один з найвідоміших хелатуючих агентів, що утворює комплекси більш ніж з 40 металами [18]. Його хімічне закріплення на поверхнях різної хімічної природи дозволило отримати ефективні сорбенти щодо таких токсичних іонів як $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ та $\text{Zn}(\text{II})$ [19–23]. Комплексотвірні властивості щодо більшості перехідних металів притаманні і оксихіноліновмісним полімерам. Модифікація поверхні пористих неорганічних матеріалів оксихіноліновмісними полімерами дозволить отримати сорбенти для видалення токсичних металів із стічних вод за рахунок

їхнього комплексоутворення з атомами нітрогену іммобілізованого полімера.

Дана робота присвячена синтезу нових органічно-неорганічних композитів шляхом *in situ* іммобілізації та адсорбції полі[8-оксихінолін-метакрилату] на поверхні вермикуліту і дослідженню сорбційних властивостей синтезованих композитних матеріалів щодо іонів таких токсичних металів як $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ та $\text{Fe}(\text{III})$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для синтезу вихідного композиту використовували вермикуліт виробництва фірми Sigma Aldrich, з питомою поверхнею 4 м²/г та загальним об'ємом пор 0.012 см³/г, фракція з діаметром частинок 0.2–0.5 см.

У дослідженнях використовували композити, отримані шляхом *in situ* іммобілізації та адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту.

Синтез мономера – 8-оксихінолін-метакрилату – здійснювали в одну стадію згідно з наступною методикою:

18.15 г 8-оксихіноліну (0.125 моль) розчиняли у 100 мл сухого тетрагідрофурану (далі ТГФ) і вносили у плоскодонну колбу ємністю 250 мл, перемішували і через 10 хв доливали 34.78 мл (25.25 г, 0.25 моль) триетиламіну (ТЕА). Потім суміш інтенсивно перемішували при охолодженні до 0–5 °С. При постійному охолодженні та перемішуванні протягом 1 год прикrapували розчин, який готували змішуванням 24.41 мл хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК) (26.125 г, 0.25 моль) та 100 мл сухого ТГФ. Протягом доби реакційна суміш перетворювалась на маслянисту, яку виливали у воду і отримували осад. Осад відфільтровували і висушували при кімнатній температурі до постійної маси. Очищення мономера здійснювали перекристалізацією із етилового спирту.

In situ іммобілізацію полі[8-оксихінолін-метакрилату] на поверхні вермикуліту здійснювали шляхом ініційованої радикальної полімеризації 8-оксихінолін-метакрилату з використанням як ініціатора 2,2'-азобісізобутиронітрилу (AIBN) за наступною методикою:

У плоскодонну колбу об'ємом 250 мл додавали 6.5 г мономера, 0.065 г 2,2'-азобі-

сізобутиронітрилу, 19.5 г вермикуліту та 150 мл ТГФ. Після цього суміш перемішували на магнітній мішалці при нагріванні близько 60 °С на водяній бані протягом 5 год, періодично пропускаючи аргон. Через добу синтезований композит декантували на фільтр і висушували при

кімнатній температурі протягом декількох діб до сталої маси.

Схема *in situ* іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту наведена на рис. 1.

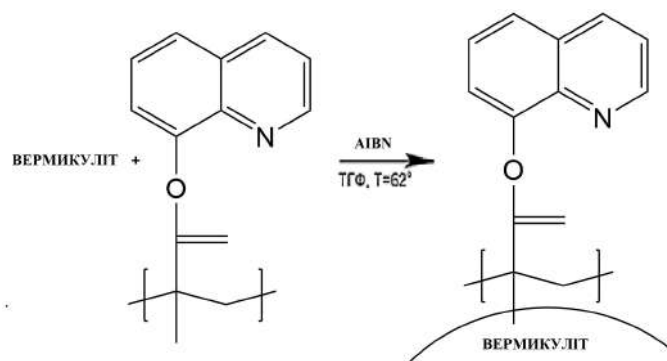


Рис. 1. Схема *in situ* іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту

Для одержання композиту шляхом адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту полімер синтезували окремо, потім розчиняли його у тетрагідрофурані і адсорбували на вермикуліті.

Методика синтезу полі[8-оксихінолінметакрилату]. 6.5 г перекристалізованого 8-оксихінолін-метакрилату розчиняли у 50 мл ДМФА і додавали 0.065 г 2,2'-азобісізобутиронітрилу, вносили у плоскодонну колбу ємністю 250 мл, нагрівали при інтенсивному перемішуванні протягом 5 год при 85–90 °С, поступово пропускаючи аргон через суміш. Залишали на добу. Осаджували в пропанолі-2 і білий осад, що випадав, фільтрували, залишали на добу і сушили при кімнатній температурі до постійної маси.

Методика адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту. 3.65 г полімера вносили у плоскодонну колбу об'ємом 250 мл і розчиняли у 35 мл тетрагідрофурану (ТГФ). Потім до утвореного розчину додавали 10.95 г вермикуліту, нагрівали при 60 °С і інтенсивно перемішували на магнітній мішалці протягом 5 год, поступово пропускаючи аргон через суміш. Через добу синтезований композит декантували на фільтр і висушували при 18–20 °С протягом декількох діб до сталої маси.

ІЧ-спектри вихідних та модифікованих неорганічних матриць реєстрували на ІЧ-спектрометрі «Spectrum VХ» (Perkin Elmer, Німеччина) в області 500–4000 см⁻¹ у таблетках КВr.

Кількість іммобілізованого полімера у складі синтезованих композитів оцінювали за результатами термогравіметричного аналізу, дані якого були отримані на синхронному TG/DTA аналізаторі «Shimadzu DTG-60 Н» (Shimadzu, Японія) в області температур 15–1000 °С. Швидкість нагрівання зразків складала 10 град/хв.

Диференціальну скануючу калориметрію синтезованих композитів здійснювали на приладі «STA 449 Jupiter F1» (Netzsch, Німеччина) з мас-спектроскопічною приставкою «QMS 403C Aëolos» (Німеччина). «Aëolos» – квадрупольний мас-спектрометр із нагрівальною системою для аналізів газів, зокрема летких продуктів розкладання при термічному аналізі. Ця система оптимізована для зв'язку з диференціальними скануючими калориметрами (DSC), термогравіметричними аналізаторами (TGA) та дилатометрами (DILs).

Значення питомої поверхні та середній діаметр пор розраховували за даними ізотерм низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту за допомогою програмного забезпечення сорбтометра «ASAP 2420 V1.01»

(Micromeritics, США). Перед вимірюванням проводилася дегазація зразків при 60 °С протягом 24 год.

Морфологію поверхні неорганічних матеріалів до та після модифікації полімером досліджували методом скануючої електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопа “SEM LEO 1430 VP” (Carl Zeiss, Німеччина).

Сорбційні характеристики синтезованих композитів щодо йонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III) досліджували в статичному режимі. Робочі розчини нітратів обраних металів для проведення досліджень сорбційних властивостей модифікованого вермикуліту готували з наборів «Стандартних зразків розчинів» цих солей (виробництва ФХІ ім. А.В. Богатського, Одеса) на фоні 1 М HNO₃ з концентраціями 1 та 10 мг/мл. 0.1 г композиту контактував з 25–100 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів без додавання будь-яких буферів. Взаємодія відбувалась протягом 10, 30, 60, 90 хв та доби при постійному механічному струшуванні. Рівноважні концентрації йонів металів фіксували атомно-абсорбційним методом з використанням полум'яного атомно-

абсорбційного спектрофотометра «С 115-ПК» виробництва Selmi (Україна) із атомізацією полум'яним способом з використанням суміші «ацетилен – повітря». Довжини хвиль вимірів становили: для купруму – 324.7 нм, плумбуму – 283.3 нм, феруму – 248.3 нм, ширина щілини дорівнювала 0.5 см. Розрахунки рівноважних концентрацій у розчині проводили методом порівняння інтенсивностей їхніх ліній у спектрі з інтенсивністю ліній стандартних розчинів. Для цього готували стандартні розчини з концентраціями металів 0.1–1.5 мг/мл.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Факт іммобілізації полі[8-оксихінолін-метакрилату] на поверхні вермикуліту підтверджували шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів вихідного мінералу та синтезованих на його основі композитів, які зображені на рис. 2. Приклад ІЧ-спектра вихідного вермикуліту та композиту на його основі з *in situ* іммобілізованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] показано на рис. 2 (а і б – відповідно).

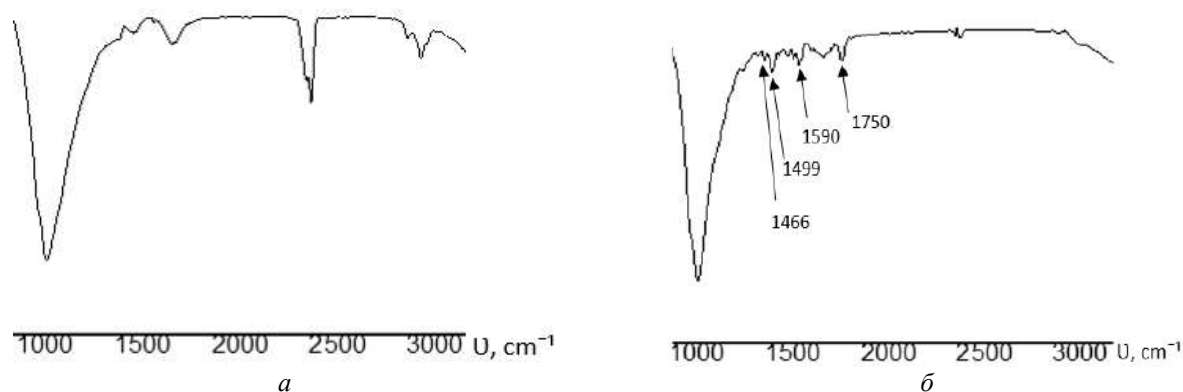


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідного вермикуліту (а) та композиту на його основі з *in situ* іммобілізованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] (б)

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів синтезованих композитів та вихідного мінералу засвідчує, що у спектрах композитів, на відміну від вихідного вермикуліту, спостерігається ряд нових смуг поглинання. Найбільш інформативною щодо підтвердження присутності полі[8-окси-

хінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту є область спектра при 1200–1700 см⁻¹. Наявні у ній смуги поглинання можна інтерпретувати наступним чином:

– смуги поглинання у проміжку від 1390 до 1505 см⁻¹ відповідають скелетним

коливанням С-С зв'язків ароматичної системи хіноліну;

– коливання при 1590 см^{-1} можна віднести до валентного коливання $\nu(\text{C-N})$ ароматичної системи хіноліну;

– смуги поглинання при 1652 см^{-1} і 1712 см^{-1} відповідають валентним коливанням С=О-груп;

– смуги поглинання при $1750\text{--}1758\text{ см}^{-1}$ можна віднести до валентних коливань $\nu(\text{Ar-COO-R})$ [24].

Присутність даних смуг поглинання у ІЧ-спектрах синтезованих композитів однозначно підтверджує наявність полі[8-оксихінолінметакрилату] у їхньому складі.

З метою встановлення масової частки іммобілізованого полімера у складі синтезованих композитів був проведений термогравіметричний аналіз їхніх зразків та вихідного мінералу. Одержані термограми зображені на рисунках 3–4. Як випливає з рис. 3, термодеструкція композиту на основі вермикуліту з *in situ* іммобілізованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] відбувається у температурному проміжку від 84 до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, що зумовлено руйнуванням іммобілізованого полімера та втратою структурованої води у складі вермикуліту. При цьому втрачається близько 12% його маси. Втрата маси вихідного мінералу у цьому температурному проміжку становить близько 6% мас. % [4]. Отже, масова частка *in situ* іммобілізованого полімера у складі відповідного композиту становить 6% . З рис. 4 видно, що термодеструкція композиту на основі

вермикуліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] відбувається у температурному проміжку від 148 до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. При цьому втрата маси композиту складає близько 30% . Таким чином, масова частка адсорбованого полімера у складі відповідного композиту становить 24% . При цьому максимальна термодеструкція *in situ* іммобілізованого полі[8-оксихінолінметакрилату] відбувається у температурному діапазоні від 84 до $410\text{ }^\circ\text{C}$, а адсорбованого – в області від 148 до $410\text{ }^\circ\text{C}$.

З метою деталізації процесу термодеструкції іммобілізованого різними шляхами полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту були одержані термограми синтезованих композитів, об'єднані з мас-спектрами, у 3D форматі (рис. 5–6) та ряд їхніх мас-спектрів при різних температурах у 2D форматі. Як видно з рисунків 5 та 6 та як випливає з аналізу отриманих мас-спектрів, остаточна термодеструкція як *in situ* іммобілізованого, так і адсорбованого полімера відбувається переважно з утворенням води (масовий пік при 18), азоту та карбон (II) оксиду (масовий пік при 28) та вуглекислого газу (пік масою 44). Крім того, у мас-спектрах обох синтезованих композитів за різних температур присутні також піки невеликої інтенсивності, що відповідають утворенню сажі (масовий пік при 12), метану (масовий пік при 16) та етану (масовий пік при 30).

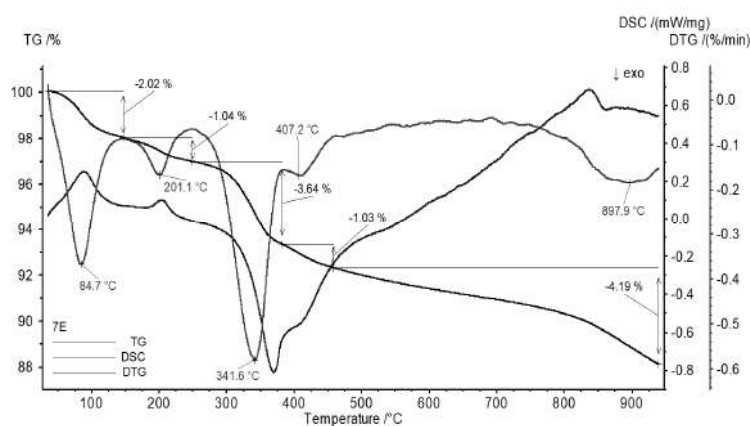


Рис. 3. Термограма композиту на основі вермикуліту з *in situ* іммобілізованим полі[8-оксихінолінметакрилатом]

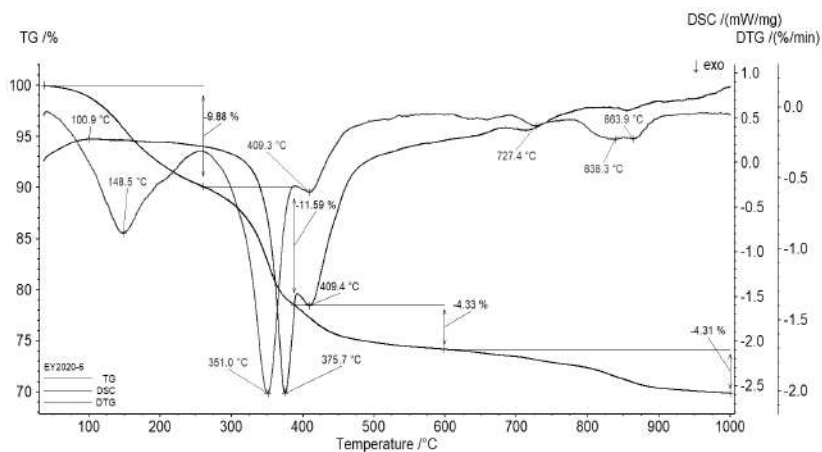


Рис. 4. Термограма композиту на основі вермикуліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом]

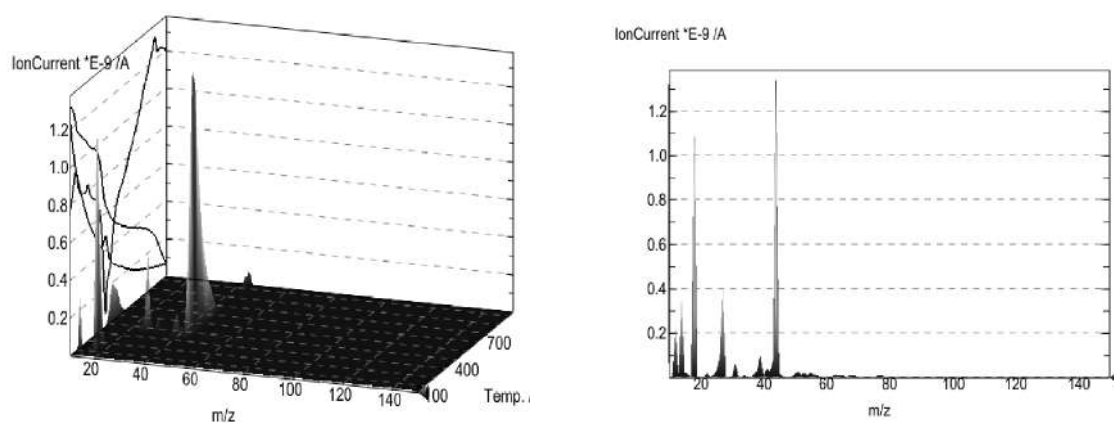


Рис. 5. Термограма вермикуліту з *in situ* іммобілізованим полі[8-оксихінолінметакрилатом], об'єднана з мас-спектром, у 3D форматі

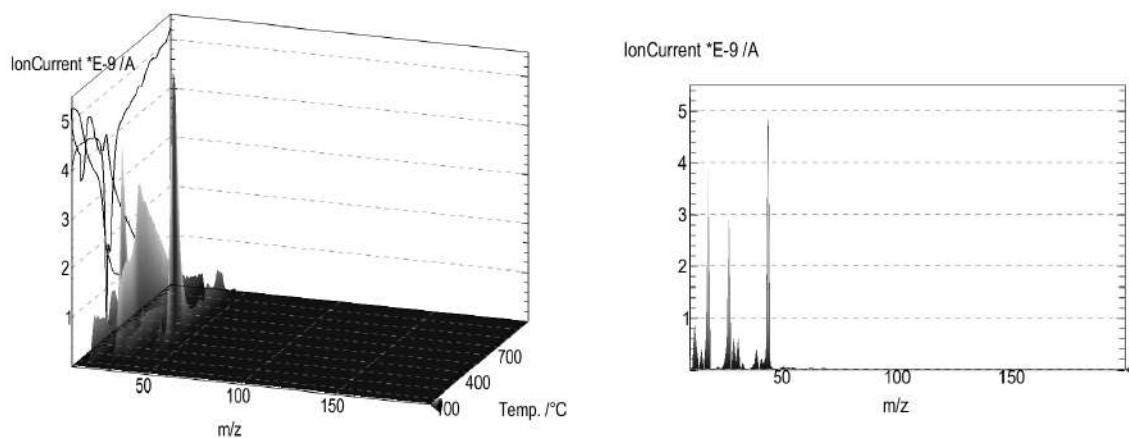


Рис. 6. Термограма вермикуліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом], об'єднана з мас-спектром, у 3D форматі

Зміни у морфології поверхні вермикуліту після модифікації полі[8-оксихінолін-метакрилатом] прослідкували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). СЕМ-фото поверхні вихідного вермикуліту та синтезованих композитів зображені на рис. 7 а–г. Аналіз наведених фото засвідчує,

що у результаті *in situ* іммобілізації полімер розташовується на поверхні мінералу острівково і знаходиться переважно у вигляді агломератів опуклої форми. А велика кількість адсорбованого полімера вкриває поруvalu поверхню рівномірним прошарком, згладжуючи його вихідні пори та нерівності.

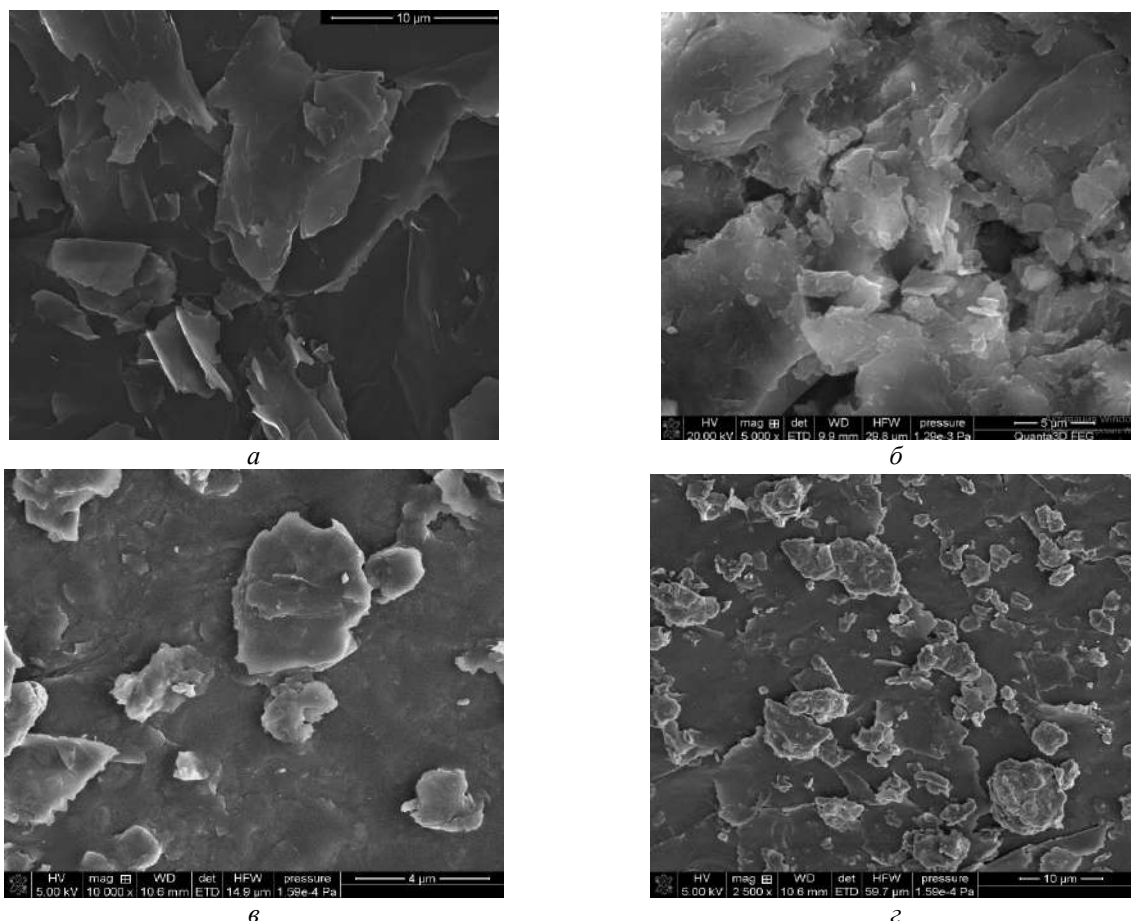


Рис. 7. СЕМ-фото поверхні: а – вихідного вермикуліту (збільшення 5000×), б – вермикуліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] (збільшення 5000×), в, г – вермикуліту з *in situ* іммобілізованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] (збільшення 10000× та 2500× відповідно)

Для дослідження змін параметрів поверхні вермикуліту після іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] був застосований метод низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Одержані ізотерми адсорбції-десорбції азоту для синтезованих композитів та вихідного вермикуліту є подібними, що свідчить про те, в цілому структура поверхні мінералу у результаті закріплення гомополімера обраними методами не змінюється. Шляхом комп'ютерної обробки одержаних ізотерм адсорбції-десорбції азоту

методом БЕТ були отримані та порівняні значення питомої площі поверхні синтезованих композитів та вихідного вермикуліту. Знайдено, що після модифікації поверхні вермикуліту полі[8-оксихінолінметакрилатом] шляхом *in situ* іммобілізації питома площа поверхні зменшується несуттєво (з 4 до 1.5 м²/г). А після адсорбції цього полімера її значення різко знижується до 0.1 м²/г. При цьому середній діаметр пор мінералу, розрахований з використанням методу ВДН, у результаті

in situ іммобілізації полімеру зростає з 10 до 27 нм, а після адсорбції – аж до 80 нм.

Отримані дані добре узгоджуються з результатами скануючої електронної мікроскопії та термогравіметричного аналізу: адже логічно, що невелика кількість *in situ* іммобілізованого полі[8-оксихінолінметакрилату], що розміщується на поверхні вермикуліту острівково, менше впливає на поруватість поверхні мінералу, ніж велика кількість адсорбованого непоруваного полімера, яка майже суцільним прошарком вкриває порувату поверхню, одночасно згладжуючи і розширюючи його поверхневі пори.

Оскільки іммобілізований на поверхні вермикуліту полімер містить оксихінолінові групи, то синтезовані композити повинні виявляти сорбційну активність щодо тих іонів металів, з якими 8-оксихінолін утворює стійкі комплекси. Для підтвердження цих міркувань ми дослідили сорбцію іонів Fe(III), Pb(II) та Cu(II), які є багатотонажними антропогенними забруднювачами гідросфери та мають високу спорідненість до нітрогеновмісних лігандів.

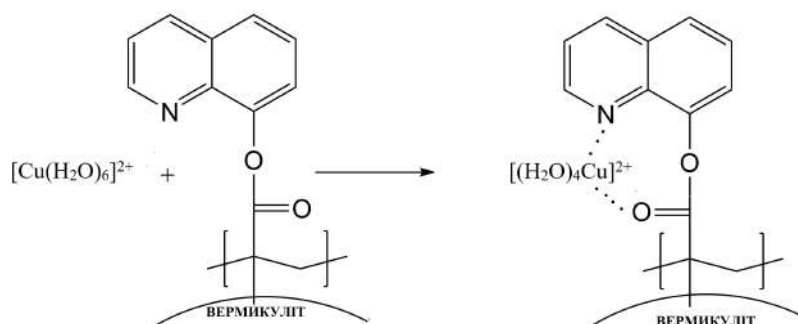
Дослідження сорбційної здатності синтезованих композитів щодо перерахованих іонів металів включали:

- дослідження швидкості сорбції обраних іонів на поверхні синтезованих композитів у статичному режимі з водних розчинів нітратів;
- побудову ізо терми сорбції кожного з досліджених іонів металів на поверхні синтезованих композитів з водних розчинів нітратів;
- встановлення сорбційної ємності композитів щодо кожного з досліджених

іонів металів і порівняння цих значень з такими для вихідного мінералу.

Дослідження залежності ступеня сорбції іонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III) від часу контакту з синтезованими композитами у статичному режимі засвідчили, що сорбційна рівновага для усіх іонів на обох композитах встановлюється протягом 1 години контакту. Знайдений оптимальний час контакту був врахований при побудові ізо терм сорбції. Приклади ізо терм сорбції йонів Cu(II) на поверхні немодифікованого вермикуліту, вермикуліту з *in situ* іммобілізованим та адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] зображені на рис. 8.

Усі одержані ізо терми дозволяють однозначно встановити значення сорбційної ємності для досліджених металойонів. Порівняльна характеристика сорбційної ємності синтезованих композитів на основі вермикуліту та вихідного мінералу щодо іонів Cu(II), Pb(II) та Fe(III), наведена у таблиці. Як впливає з цієї таблиці, у результаті *in situ* іммобілізації та адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту підвищується його сорбційна ємність щодо іонів Cu(II), зокрема, після *in situ* іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] – приблизно удвічі, а у результаті адсорбції цього полімера – майже у 3 рази. Безумовно, отримані результати можна пояснити проходженням процесів комплексоутворення іонів Cu(II) з іммобілізованими на твердій поверхні молекулами полі[8-оксихінолінметакрилату], відповідно до схеми:



Логічно, що для іонів Pb(II), комплекси яких з 8-оксихіноліном характеризуються значно меншою константою стійкості, ніж іони Cu(II), для яких $\lg K_{\text{уТВ}}(\text{Cu}^{2+}) = 12.2$ [18],

ефект покращення сорбційної здатності після іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту є меншим: після *in situ* іммобілізації полі[8-оксихінолін-

метакрилату] сорбційна ємність зростає на третину, а зростання у результаті адсорбції цього полімера є незначним і знаходиться у межах похибки експерименту.

Цікавим є той факт, що не дивлячись на високе значення константи стійкості комплексів йонів Fe(III) з 8-оксихіноліном ($\lg K_{\text{ув}}(\text{Fe}^{3+}) = 12.0$) [18], сорбція цих іонів після *in situ* іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту практично припиняється, а після адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] значення сорбційної ємності у порівнянні з вихідним мінералом зменшується удвічі. Отримані дані

можна пояснити стеричними труднощами формування на твердій поверхні комплексів Fe(III), для якого характерне більше координаційне число у порівнянні з Cu(II) і Pb(II). Оскільки для формування різнолігандних комплексів Fe(III) потрібне входження у первинну координаційну сферу переважно двох атомів нітрогену з молекули іммобілізованого полімера, то ймовірність такого процесу є значно меншою у порівнянні з процесами комплексоутворення Cu(II) і Pb(II), що і позначається на кількісних показниках сорбції.

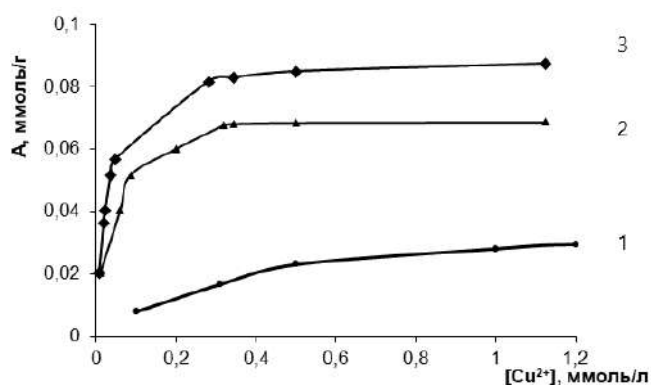


Рис. 8. Ізотерми сорбції йонів Cu(II) на поверхні немодифікованого вермикуліту (1), вермикуліту з *in situ* іммобілізованим (2) та з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] (3)

Таблиця. Порівняльна характеристика сорбційної ємності синтезованих композитів на основі вермикуліту та вихідного мінералу

| Іони | Значення сорбційної ємності, ммоль/г | | |
|------------------|--------------------------------------|---|---|
| | Вихідний вермикуліт | Вермикуліт з <i>in situ</i> іммобілізованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] | Вермикуліт з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] |
| Cu ²⁺ | 0.034 | 0.070 | 0.090 |
| Fe ³⁺ | 0.030 | 0.001 | 0.015 |
| Pb ²⁺ | 0.015 | 0.020 | 0.017 |

ВИСНОВКИ

Шляхом *in situ* іммобілізації та адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту одержано нові органіномінеральні композитні матеріали. Факт іммобілізації полімера на поверхні мінералу обраними методами підтверджено методом ІЧ-спектроскопії та термогравіметричного аналізу, об'єднаного з мас-спектрометрією.

За результатами термогравіметричного аналізу встановлено, що масова частка *in situ*

іммобілізованого полімера у складі відповідного композиту становить 6 %, адсорбованого – 24 %.

Аналіз СЕМ-фото синтезованих композитів показав, що у результаті *in situ* іммобілізації полімер розташовується на поверхні мінералу острівково і знаходиться переважно у вигляді агломератів опуклої форми, а велика кількість адсорбованого полімера вкриває поруvalu поверхню рівномірним прошарком, згладжуючи його вихідні пори та нерівності.

Знайдено, що після модифікації поверхні вермикуліту полі[8-оксихінолінметакрилатом] шляхом *in situ* іммобілізації питома площа поверхні зменшується несуттєво (з 4 до 1.5 м²/г), а після адсорбції цього полімера її значення різко знижується до 0.1 м²/г. При цьому середній діаметр пор мінералу у результаті *in situ* іммобілізації полімера зростає з 10 до 27 нм, а після адсорбції – аж до 80 нм.

Встановлено, що у результаті *in situ* іммобілізації та адсорбції полі[8-оксихіно-

лінметакрилату] на поверхні вермикуліту підвищується його сорбційна ємність щодо іонів Cu(II), зокрема, після *in situ* іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] – приблизно удвічі, а у результаті адсорбції цього полімера – майже у 3 рази. Для іонів Pb(II) цей ефект є меншим: після *in situ* іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] сорбційна ємність зростає на третину, а зростання у результаті адсорбції цього полімера є незначним і знаходиться у межах похибки експерименту.

Comparison of sorption properties towards toxic metal ions of organomineral composites based on vermiculite with *in situ* immobilized and adsorbed poly [8-oxyquinoline methacrylate]

E.S. Yanovska, I.O. Savchenko, O.Yu. Kychkyruk

Taras Shevchenko National University
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
Zhytomyr Ivan Franko State University
42 Pushkinska Str., Zhytomyr, 10008, Ukraine, panova_o_yu@ukr.net

The purpose of the work is synthesis of new organomineral composites by in situ immobilization and adsorption of poly[8-methacroyloxy-quinoline] on the surface of vermiculite and study of sorption properties of cations Cu(II), Pb(II) and Fe(III). In situ immobilization of poly [8-oxyquinolinemethacrylate] on the surface of vermiculite was carried out by initiated radical polymerization of 8 oxyquinoline methacrylate using 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as a dinitrile initiator in the presence of vermiculite. To obtain the composite by adsorption of poly[8-oxyquinolinemethacrylate] on the surface of vermiculite, the polymer was synthesized in advance, then dissolved in tetrahydrofuran and adsorbed on vermiculite. The fact of immobilization of poly[8-oxyquinolinemethacrylate] on the surface of vermiculite was confirmed by comparative analysis of the IR spectra of the source mineral and relative composites. The regularities of thermal decomposition of immobilized polymer were studied by thermogravimetric analysis combined with mass spectrometry. Using the results of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen and scanning electron microscopy, changes in the morphology of the vermiculite surface after immobilization of poly[8-oxyquinolinemethacrylate] by the selected methods are shown. The sorption characteristics of the synthesized composites with respect to Cu(II), Pb(II) and Fe(III) ions were examined in static mode. The polymer with oxyquinoline groups immobilized on the surface of vermiculite showed sorption activity against those metal ions with which 8-oxyquinoline forms stable complexes, the sorption capacity relative to cations Cu(II) is doubled after in situ immobilization of poly [8-oxyquinoline methacrylate] on the surface of vermiculite and increases almost 3 times after adsorption of this polymer. For Pb(II) ions this effect is lower: after in situ immobilization of [8-methacroyloxy-quinoline] sorption capacity increases by one-third and as the result, the increasing of adsorption of this polymer is insignificant and is within the experimental accuracy.

Keywords: adsorption, in situ immobilization, vermiculite, poly[8-oxyquinolinemethacrylate], composite, heavy metals

ЛІТЕРАТУРА

1. *Shiqing Gu, Xiaonan Kang, Lan Wang et al.* Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review // *Environ. Chem. Lett.* – 2019. – V. 17, N 2. – P. 629–654.
2. *Mohammad Kashif Uddin.* A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals with special focus on the past decade // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V. 308. – P. 438–462.
3. *Петренко О.В., Яновська Е.С., Теребіленко К.В., Стусь Н.В.* Зелена хімія. – Київ: Київський університет, 2020. – 239 с.
4. *Ryabchenko K.V., Yanovska E.S., Tertykh V.A. et al.* Adsorption properties of vermiculite with *in situ* immobilized polyaniline with respect to Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) and P(V) anions // *Adsorp. Sci. Technol.* – 2014. – V. 32, N 1. – P. 88–99.
5. *Бородавка Т.В.* Адсорбція та хімічні перетворення на поверхні кремнеземів, модифікованих хітозаном: автореф. дис. канд. хім. наук. 01.04.18 / Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. – Київ, 2011. – 185 с.
6. *Barabaszová K.Č.* Characterization of vermiculite particles after different milling techniques // *Powder Technol.* – 2013. – V. 239. – P. 277–283.
7. *Білецький В.С.* Мала гірнича енциклопедія. В 3-х Т. – Донецьк: Донбас, 2004. – 618 с.
8. *Fonseca M., Oliveira M., Arakaki L. et al.* Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 285, N 1. – P. 50–55.
9. *Marcos C.* X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – V. 42, N 3–4. – P. 368–378.
10. *Bergaya F.* Handbook of clay. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – P. 1246.
11. *Buriachenko I., Yanovska E., Vretik L. et al.* *In situ* polymerization of 4-(methacryloylamino) phenyl-2-methylacrylate on the surface of silica gel // *French-Ukrainian Journal of Chemistry.* – 2016. – V. 4, N 2. – P. 47–54.
12. *Buriachenko I., Yanovska E., Savchenko I. et al.* *In situ* immobilization on the silica gel surface and adsorption capacity of poly N-4-carboxyphenyl)methacrylamide on toxic metals ions // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – V. 12, N 1. – P. 313–320.
13. *Polonska Y., Yanovska E., Savchenko I. et al.* *In situ* immobilization on the silica gel surface and adsorption capacity of polymer-based azobenzene on toxic metal ions // *Appl. Nanosci.* – 2019. – V. 9, N 5. – P. 657–664.
14. *Polonska Y., Yanovska E., Savchenko I. et al.* Sorption properties for ions of toxic metals of carpathian clinoptilolite (Ukraine), *in situ* modified by poly[n-(4-carboxyphenyl) methacrylamide] // *New Mater. Compd. Appl.* – 2017. – V. 1, N 1. – P. 45–53.
15. *Полонська Я., Яновська Е., Савченко І. та ін.* Сорбційні властивості щодо йонів токсичних металів сапоніту, *in situ* модифікованого полі[n-(4-карбоксіфеніл) метакриламідом] // *Український хімічний журнал.* – 2018. – Т. 84, № 2. – С. 67–72.
16. *Polonska Y., Yanovska E., Savchenko I. et al.* *In situ* immobilization on the silica gel surface and adsorption capacity of poly[4-methacroyloxy-(4'-carboxy-2'-nitro)-azobenzene] on toxic metals ions // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2018. – V. 671, N1. – P. 164–174.
17. *Polonska Y., Yanovska E., Savchenko I. et al.* Azocontaining polymers, *in situ* immobilized on the silica gel surface // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2018. – V. 673, N 1. – P. 39–47.
18. *Бабко А.К., Пушпенко А.Т.* Фотометрический анализ. – Москва: Химия, 1968. – 388 с.
19. *Yanovska E.S., Tertykh V.A., Kichkiruk O.Yu., Dadashev A.D.* Adsorption and complexing properties of silicas with analytical reagents grafted via the Mannich reaction // *Adsorp. Sci. Technol.* – 2007. – V. 25, N 1–2. – P. 81–87.
20. *Яновская Э.С., Слободяник Н.С., Карманов В.И.* Особенности рентгенофлуоресцентного определения следов токсичных металлов с предварительным извлечением и концентрированием на силикагеле, химически модифицированном меркаптогруппами // *Журнал аналитической химии.* – 2007. – Т. 62, № 6. – С. 611–615.
21. *Moawed E.A., Moawed E.A., Zaid M.A.A., El-Shahat M.F.* Analytical application of polyurethane foam functionalized with quinolin-8-ol for preconcentration and determination of trace metal ions in wastewater // *J. Anal. Chem.* – 2006. – V. 61, N 5. – P. 499–505.
22. *Gurnani V., Gurnani V., Singh A.K., Venkataramani B.* Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – V. 485, N 2. – P. 221–232.
23. *Martins A.O., Silva E.L., Laranjeira M.C.M., Valfredo T. de Fávère.* Application of chitosan functionalized with 8-hydroxyquinoline: Determination of lead by flow injection flame atomic absorption spectrometry // *Microchimica Acta.* – 2005. – V. 150, N 1. – P. 27–33.
24. *Смит А.Л.* Прикладная ИК-спектроскопия. – Москва: Мир, 1982. – 327 с.

REFERENCES

1. Shiqing Gu, Xiaonan Kang, Lan Wang, Eric Lichtfouse, Chuanyi Wang. Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environ. Chem. Lett.* 2019. **17**(2): 629.
2. Mohammad Kashif Uddin. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* 2017. **308**: 438.
3. Petrenko O.V., Yanovska E.S., Terebilenko K.V., Stus N.V. *Green chemistry*. (Kyiv: Kyiv University, 2020). [in Ukraine].
4. Ryabchenko K.V., Yanovska E.S., Tertykh V.A., Kichkiruk O.Yu., Sternik D. Adsorption properties of vermiculite with *in situ* immobilized polyaniline with respect to Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) and P(V) anions. *Adsorp. Sci. Technol.* 2014. **32**(1): 88.
5. Borodavka T.V. Ph.D (Chem.). Thesis. (Kyiv, 2011). [in Ukrainian].
6. Barabaszová K.Č. Characterization of vermiculite particles after different milling techniques. *Powder Technol.* 2013. **239**: 277.
7. Biletsky V.S. *Small mining encyclopedia*. (Donetsk: Donbass), 2004.
8. Fonseca M., Oliveira M., Arakaki L., Espinola J., Airoidi C. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. **285**(1): 50.
9. Marcos C. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. *Appl. Clay Sci.* 2009. **42**(3–4): 368.
10. Bergaya F. *Handbook of clay*. (Amsterdam: Elsevier), 2006.
11. Buriachenko I., Yanovska E., Vretik L., Sternik D., Kychkiruk O., Nikolaeva O. *In situ* polymerization of 4-(methacryloylamino) phenyl-2-methylacrylate on the surface of silica gel. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2016. **4**(2): 47.
12. Buriachenko I., Yanovska E., Savchenko I., Sternik D., Kychkiruk O., Ol'khovik L. *In situ* immobilization on the silica gel surface and adsorption capacity of poly N-4-carboxyphenyl)methacrylamide on toxic metals ions. *Nanoscale Res. Lett.* 2017. **12**(1): 313.
13. Polonska Y., Yanovska E., Savchenko I., Sternik D., Kychkiruk O., Ol'khovik L. *In situ* immobilization on the silica gel surface and adsorption capacity of polymer-based azobenzene on toxic metal ions. *Appl. Nanosci.* 2019. **9**(5): 657.
14. Polonska Y., Yanovska E., Savchenko I., Sternik D., Kychkiruk O., Ol'khovik L. Sorption properties for ions of toxic metals of carpathian clinoptilolite (Ukraine), *in situ* modified by poly[n-(4-carboxyphenyl) methacrylamide]. *New Mater. Compd. Appl.* 2017. **1**(1): 45.
15. Polonska Y., Yanovska E., Savchenko I., Sternik D., Ol'khovik L., Kychkiruk O. Sorption properties of toxic metal ions of saponite, *in situ* modified poly [n- (4-carboxyphenyl) methacrylamide]. *Ukr. Chem. J.* 2018. **84**(2): 67. [in Ukrainian].
16. Polonska Y., Yanovska E., Savchenko I., Sternik D., Kychkiruk O., Ol'khovik L. *In situ* immobilization on the silica gel surface and adsorption capacity of poly[4-methacroyloxy-(4'-carboxy-2'-nitro)-azobenzene] on toxic metals ions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2018. **671**(1): 164.
17. Polonska Y., Yanovska E., Savchenko I., Sternik D., Kychkiruk O., Ol'khovik L. Azocontaining polymers, *in situ* immobilized on the silica gel surface. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2018. **673**(1): 39.
18. Babko A.K., Pilipenko A.T. *Photometric analysis*. (Moscow: Chemistry, 1968). [in Russian].
19. Yanovska E.S., Tertykh V.A., Kichkiruk O.Yu., Dadashev A.D. Adsorption and complexing properties of silicas with analytical reagents grafted via the Mannich reaction. *Adsorp. Sci. Technol.* 2007. **25**(1–2): 81.
20. Yanovskaya E.S., Slobodyanik N.S., Karmanov V.I. Features of X-ray fluorescence determination of traces of toxic metals with preliminary extraction and concentration on silica gel chemically modified by mercapto groups. *J. Anal. Chem.* 2007. **62**(6): 611.
21. Moawed E.A., Moawed E.A., Zaid M.A.A., El-Shahat M.F. Analytical application of polyurethane foam functionalized with quinolin-8-ol for preconcentration and determination of trace metal ions in wastewater. *J. Anal. Chem.* 2006. **61**(5): 499.
22. Gurnani V., Gurnani V., Singh A.K., Venkataramani B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 2003. **485**(2): 221.
23. Martins A.O., Silva E.L., Laranjeira M.C.M., Valfredo T. de Fávère. Application of chitosan functionalized with 8-hydroxyquinoline: Determination of lead by flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta.* 2005. **150**(1): 27.
24. Smith A.L. *Applied IR spectroscopy*. (Moscow: Mir, 1982). [in Russian].

Надійшла 14.12.2021, прийнята 05.09.2022