

## АДСОРБЦІЯ КАТІОНІВ $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ та $Pb^{2+}$ НАНОКОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВІ $Fe_3O_4$

А.П. Кусяк<sup>1</sup>, А.Л. Петрановська<sup>2</sup>, П.П. Горбик<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Житомирський державний університет ім. Івана Франка,  
вул. В.Бердичівська 40, Житомир 10008, Україна, e-mail: a\_kusyak@ukr.net  
<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна, e-mail: pgorbyk@mail.ru

*Досліджено адсорбційну здатність магнетиту та композитів складу  $Fe_3O_4/SiO_2$ ,  $Fe_3O_4/TiO_2$  і  $Fe_3O_4/Al_2O_3$  щодо катіонів  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  та  $Pb^{2+}$ . Вивчено ізотерми, кінетику та селективність адсорбції катіонів металів на поверхні синтезованих композитів. Показано вплив хімічного модифікування поверхні магнетиту на адсорбційні властивості.*

### Вступ

Нанохімічні процеси синтезу поліфункціональних нанокompозитів, модифікування поверхні наночастинок, вивчення адсорбційних властивостей магніточутливих матеріалів та використання магнітокерованих адсорбентів - є одним із актуальних напрямків сучасної нанотехнології [1–3].

Катіони важких металів залишаються одними з найнебезпечніших забруднювачів, а проблема їх видалення не втрачає актуальності і потребує подальших досліджень. Сучасні літературні дані свідчать про перспективність застосування магнетиту та композитів на його основі як магніточутливих адсорбентів катіонів важких металів [4–8]. Такі композити, проявляючи високу сорбційну ємність, можуть керуватись магнітним полем, а стадія відокремлення відпрацьованого сорбенту може бути виконана методом магнітної сепарації [9–11].

Метою досліджень було вивчення адсорбційних властивостей щодо іонів  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  та  $Pb^{2+}$  нанорозмірного магнетиту ( $Fe_3O_4$ ) та нанокompозитів на його основі, що були утворені модифікуванням поверхні магнетиту тетраетоксисиланом ( $Fe_3O_4/SiO_2$ ), *n*-бутилортотитанатом ( $Fe_3O_4/TiO_2$ ) і ізопропілатом алюмінію ( $Fe_3O_4/Al_2O_3$ ) та встановлення перспективності використання досліджених наноструктур для технічних та екологічних застосувань.

### Експериментальна частина

#### *Синтез нанорозмірного магнетиту.*

Високодисперсний магнетит синтезували за реакцією Елмора [12]. Для створення магнітних носіїв використовували фракцію частинок магнетиту усередненого розміру ~15-30 нм, які є переважно однодоменними. Питома поверхня дослідних зразків становила  $S=105 \text{ м}^2/\text{г}$ .

#### *Синтез нанокompозитів $Fe_3O_4/SiO_2$ .*

Для модифікування поверхні магнетиту обрано тетраетоксисилан. Структура кінцевих продуктів полімеризації при його перетвореннях в значній мірі залежить від умов проведення синтезу: температури, рН середовища, перемішування, наявності каталізаторів тощо.

Синтез нанокompозиту здійснювали методом адсорбційного модифікування поверхні полімером [13]. Приєднання модифікатора відбувається в результаті утворення водневих зв'язків між силанольною групою модифікатора і гідроксильною групою поверхні магнетиту з подальшою молекулярною конденсацією з утворенням силосанового покриття Si-O-Si за механізмом полімолекулярної конденсації.

### **Синтез нанокіомпозитів $Fe_3O_4/TiO_2$**

Методика синтезу нанокіомпозитів  $Fe_3O_4/TiO_2$  ґрунтується на реакції гідролізу *n*-бутилортотитанату та наступній конденсації продуктів гідролізу з утворенням полімерної сітки Ti-O-Ti. Гідроліз проходить достатньо швидко. Ступінь полімеризації і будова полімерів в значній мірі залежить від співвідношення ортотитанату та води, яка потрібна для досягнення бажаного ступеня гідролізу, умов синтезу гідролізу, наявності каталізаторів тощо [14].

### **Синтез нанокіомпозитів $Fe_3O_4/Al_2O_3$**

Хімічне модифікування поверхні наночастинок магнетиту проводили рідиннофазовим способом – ізопропілатом алюмінію  $(C_3H_7O)_3Al$  в ізопропіловому спирті [15]. В результаті реакції поліконденсації поверхня магнетиту набуває амфотерного характеру за рахунок Al-O(H)-груп.

Модифікування поверхні синтезованих зразків підтверджено методом інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-накопиченням (спектрометр “Perkin Elmer”, модель 1720X, діапазон 400 – 4000  $cm^{-1}$ ).

### **Дослідження адсорбції катіонів $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ та $Pb^{2+}$ на поверхні наноструктур.**

Дослідження адсорбційних властивостей сорбентів від рН здійснювались у динамічному режимі за кімнатної температури у ацетатно-аміачному буфері. рН-потенціометричні вимірювання проводили на приладі I-160M. Наважки сорбентів (0,03 г) заливали розчинами солей  $ZnCl_2$ , або  $CdCl_2$ , або  $Pb(NO_3)_2$  об'ємом  $V = 5$  мл в діапазоні рН 4,5 – 10,0. Використовували розчини з концентраціями солей  $C_{Zn} = 94,2$  мг/л,  $C_{Cd} = 80,0$  мг/л та  $C_{Pb} = 50,0$  мг/л.

Адсорбційну ємність ( $A$ ) на поверхні вихідного та модифікованого магнетиту щодо катіонів визначали вимірюванням концентрацій іонів у розчинах до і після адсорбції із застосуванням атомно-абсорбційного методу (спектрофотометр С - 115 М, полум'яна суміші ацетилен-повітря).

Для побудови ізотерм готували розчини з концентраціями  $Zn^{2+} = 10 - 200$  мг/л,  $Cd^{2+} = 2 - 250$  мг/л та  $Pb^{2+} = 5 - 250$  мг/л. Адсорбцію здійснювали у динамічному режимі за кімнатної температури у ацетатно-аміачному буфері, при наважці 0.03 г,  $V = 5$  мл, протягом 3 годин. Розчин відділяли декантацією з використанням постійного магніту. Ємність адсорбенту  $A$  (мг/г) розраховували за формулою:

$$A = (C_0 - C_p) \cdot V/g ,$$

де  $A$  - величина адсорбції, мг/г;  $C_0$  - концентрація вихідного розчину, мг/л;  $C_p$  – рівноважна концентрація розчину після адсорбції, мг/л;  $V$  – об'єм розчину, л;  $g$  – наважка адсорбенту, г. Коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) катіонів (між поверхнею нанокіомпозитів та розчином) розраховували за формулою  $E = A/C_p$ , ступінь вилучення ( $R$ ) – за формулою  $R, \% = [(C_0 - C_p) / C_0] \cdot 100$ .

Кінетику адсорбції катіонів досліджували на синтезованих зразках сорбентів за схемою: наважки адсорбенту (0,03 г) заливали розчином  $C_{Zn} = 91,0$  мг/л,  $C_{Cd} = 267,0$  мг/л,  $C_{Pb} = 44,1$  мг/л,  $V = 5$  мл і через певний час вимірювали оптичну густину на атомно-адсорбційному спектрофотометрі та відповідно фіксували  $C_{рівн.}$  за калібрувальним графіком.

Дослідження десорбції з поверхні синтезованих зразків здійснювали в інтервалі 15–180 хв.

**Селективність адсорбції** на поверхні синтезованих кіомпозитів кожного катіона досліджували у присутності іншого. Визначали адсорбцію  $Zn^{2+}$  у присутності іонів  $Cd^{2+}$  різної концентрації, та навпаки, адсорбцію  $Cd^{2+}$  у присутності іонів  $Zn^{2+}$  різної концентрації. По такій же схемі досліджували наступні пари розчинів  $Zn^{2+} / Pb^{2+}$  та  $Pb^{2+} / Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+} / Pb^{2+}$  та  $Pb^{2+} / Cd^{2+}$  з концентрацією:

- $C_{Zn} = 8$  мг/л та з  $C_{Cd^{2+}} = 4, 8, 40, 200, 300, 400$  мг/л;
- $C_{Cd} = 5$  мг/л та з  $C_{Zn^{2+}} = 0,2, 0,4, 4, 20, 30, 40$  мг/л;
- $C_{Zn} = 8$  мг/л та з  $C_{Pb^{2+}} = 1, 5, 20, 100, 150, 200$  мг/л;
- $C_{Pb} = 5,5$  мг/л та з  $C_{Zn^{2+}} = 2, 4, 20, 100, 150, 200$  мг/л;
- $C_{Cd} = 5$  мг/л та з  $C_{Pb^{2+}} = 0,2, 1, 4, 20, 30, 40$  мг/л;
- $C_{Pb} = 5,5$  мг/л та з  $C_{Cd^{2+}} = 2, 4, 20, 100, 150, 200$  мг/л.

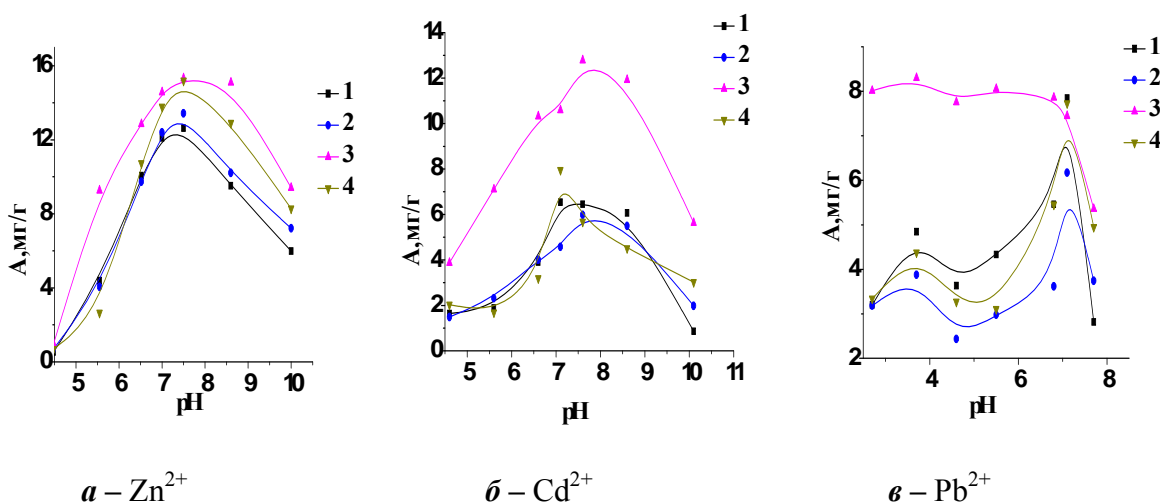
За вихідну концентрацію кожного іона брали концентрацію, яка за даних умов проведення експерименту ( $g = 0,03$  г;  $V = 5$  мл) відповідає максимальному ступеню його вилучення. Розчини готувались у ацетатно-аміачному буфері  $pH = 7,5$ .

## Результати та обговорення

Для модифікування поверхні наночастинок магнетиту використовували покриття, відомі своєю біосумісністю із середовищем живого організму, зокрема, тетраетоксисилан, *n*-бутилортотитанат та ізопропілат алюмінію. Для дослідження адсорбційних характеристик поверхні нанокompозитів синтезовано наступні зразки:  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4/SiO_2$ ,  $Fe_3O_4/TiO_2$ ,  $Fe_3O_4/Al_2O_3$ .

Для підтвердження наявності модифікованого шару на поверхні магнетиту, зразки тестували методом ІЧ-спектроскопії, поверхня модифікованих зразків є аморфною.

Результати дослідження залежності адсорбції катіонів металів на поверхні синтезованих нанокompозитів від  $pH$  розчинів наведено на рис. 1 а, б, в.



**Рис. 1.** Залежність адсорбції катіонів металів на поверхні синтезованих композитів від  $pH$ , де: 1 –  $Fe_3O_4$ , 2 –  $Fe_3O_4/SiO_2$ , 3 –  $Fe_3O_4/TiO_2$ , 4 –  $Fe_3O_4/Al_2O_3$ .

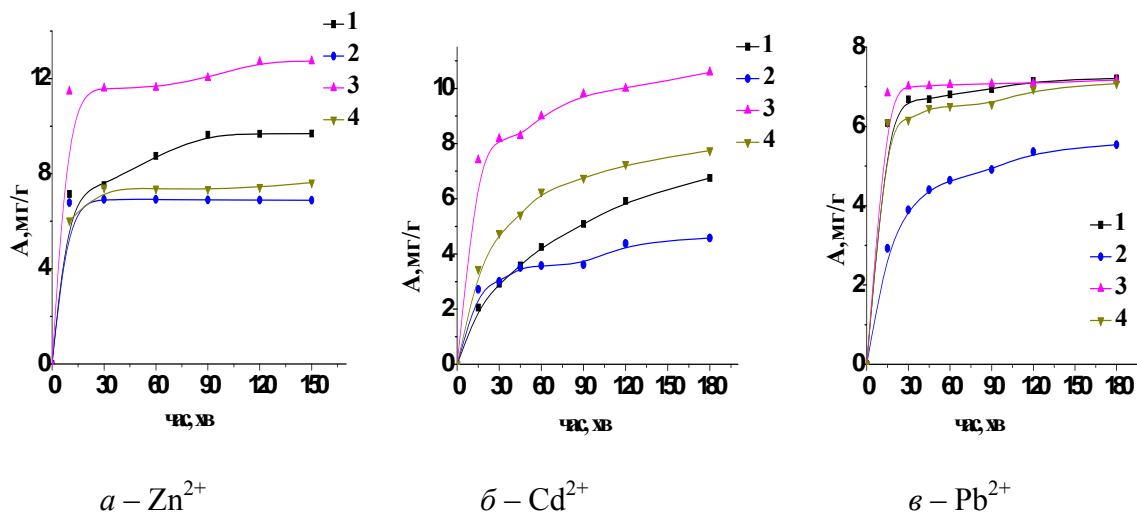
Експериментальні дані свідчать, що максимальні значення ємностей  $Zn^{2+}$  спостерігаються при  $pH = 7,0 - 7,6$ , а для поверхні  $Fe_3O_4/TiO_2$  діапазон  $pH$  розширений до  $7,0 - 9,0$ .

Для всіх поверхонь максимальні ємності іонів  $Cd^{2+}$  спостерігаються при  $pH = 7,0 - 8,5$ . При зсуві  $pH$  в кислу або лужну сторону відзначається зменшення адсорбційної ємності. Поверхня композиту  $Fe_3O_4/TiO_2$  вирізняється значною перевагою адсорбції щодо катіонів  $Cd^{2+}$ .

Максимальні значення ємностей іонів  $Pb^{2+}$  для всіх поверхонь спостерігаються при  $pH = 7,1$ . Для поверхні  $Fe_3O_4/TiO_2$  характерні високі показники адсорбційної ємності при широкому діапазоні  $pH$ . Характерне збільшення адсорбційної ємності в діапазоні  $pH$  3-4, властиве для адсорбції іонів свинцю. Підвищення  $pH$  понад 7,5

призводить до утворення  $Pb(OH)_2$ , який існує в розчині у вигляді колоїду. Тому, дослідження адсорбції іонів  $Pb^{2+}$  в діапазоні рН вище 7,5 – 8,0 недоцільне.

Кінетичні дослідження (рис. 2 а, б, в,) свідчать, що суттєва зміна швидкості насичення поверхні щодо катіонів  $Zn^{2+}$  спостерігається на композитах  $Fe_3O_4/TiO_2$  (рис. 2а, крива 3,). Максимум ємності на модифікованих поверхнях досягається вже за перших 15 хвилин, в той час, насичення немодифікованого магнетиту досягається за 90 – 120 хвилин.

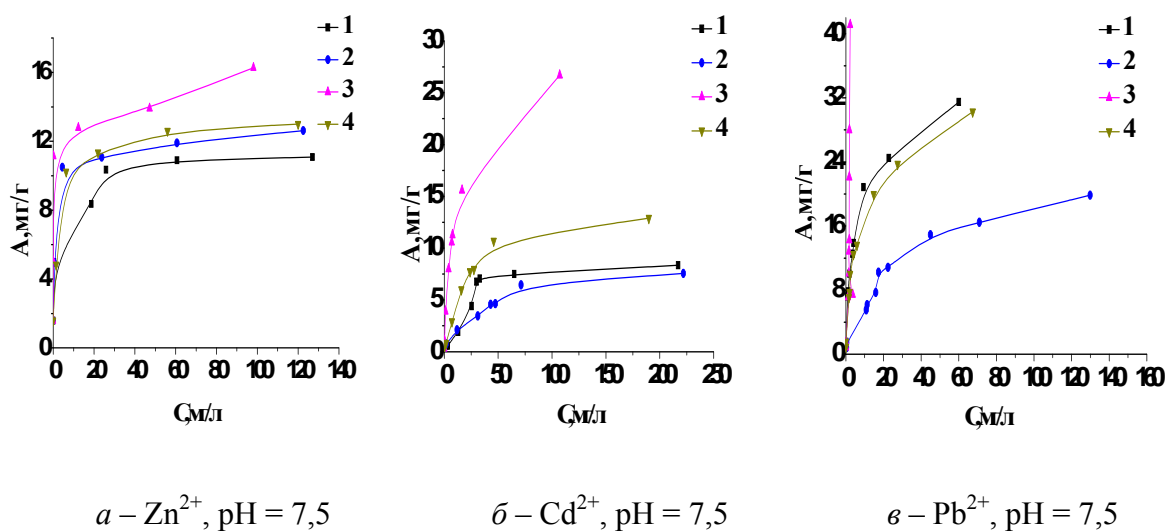


**Рис. 2.** Кінетика адсорбції катіонів металів на поверхні нанокompозитів, де:  
1 –  $Fe_3O_4$ , 2 –  $Fe_3O_4/SiO_2$ , 3 –  $Fe_3O_4/TiO_2$ , 4 –  $Fe_3O_4/Al_2O_3$ .

Адсорбція катіонів  $Cd^{2+}$ , адсорбція на поверхнях  $Fe_3O_4/TiO_2$ ,  $Fe_3O_4/Al_2O_3$  та  $Fe_3O_4$  відбувається тривалий час (рис. 2б, криві 1, 3, 4), поверхня  $Fe_3O_4/SiO_2$  виходить на насичення в інтервалі 90 – 120 хв. (рис. 2б, крива 2).

Максимуми адсорбції катіонів  $Pb^{2+}$  досягаються за 15 хв., крім поверхонь композитів, модифікованих ТЕОС (рис. 2в, крива 2).

Для побудови ізотерм використовували розчини солей  $ZnCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ . Результати наведені на рис. 3 а, б, в.



**Рис. 3.** Ізотерми адсорбції катіонів металів на поверхні композитів, де:  
1 –  $Fe_3O_4$ , 2 –  $Fe_3O_4/SiO_2$ , 3 –  $Fe_3O_4/TiO_2$ , 4 –  $Fe_3O_4/Al_2O_3$ .

Ізотерми адсорбції катіонів  $Zn^{2+}$  на поверхні досліджених композитів вказують, що зростання рівноважної концентрації  $Zn^{2+}$ - іонів призводить до адсорбційного насичення поверхні адсорбентів. Можна відзначити значну адсорбційну активність нанорозмірного немодифікованого магнетиту.

Модифікування поверхні збільшує адсорбційну ємність (рис. 2а, криві 2, 3, 4). У нанокompозитів  $Fe_3O_4/TiO_2$  спостерігається  $A_{max} = 16,3$  мг/г без виходу на насичення в межах досліджених концентрацій. Також високі показники виявила поверхня композиту  $Fe_3O_4/Al_2O_3$ ,  $A_{max}$  складає 13,01 мг/г з виходом на насичення (рис. 2а, крива 4).

На ізотермах адсорбції катіонів  $Cd^{2+}$  спостерігається аналогічна тенденція. Найвищі показники адсорбційної ємності відзначаються на поверхні композиту  $Fe_3O_4/TiO_2$ ,  $A_{max}$  дорівнює 26,5 мг/г без виходу на насичення в межах досліджених концентрацій (рис. 2б, крива 3).

Ізотерми іонів  $Pb^{2+}$ , в умовах досліджених концентрацій, проявляють високі адсорбційні властивості немодифікованого магнетиту та поверхні нанокompозиту  $Fe_3O_4/TiO_2$  (рис. 2в, крива 1, 3).

Високі адсорбційні показники поверхні  $Fe_3O_4/TiO_2$  щодо всіх досліджених катіонів, імовірно, пов'язані зі зростанням питомої поверхні до 140 – 145 м<sup>2</sup>/г покриття; для порівняння:  $Fe_3O_4/SiO_2$  – 125 – 130 м<sup>2</sup>/г,  $Fe_3O_4/Al_2O_3$  – 110 м<sup>2</sup>/г.

За кривими ізотерм були обчислені значення адсорбції  $A$ , мг/г (за катіонами  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ), коефіцієнти розподілу ( $E$ , мл/г) та ступені вилучення ( $R$ , %) наноструктур з різною хімічною природою поверхні.

У табл. 1 надані максимальні значення адсорбції в межах досліджених концентрацій, та відповідні їм коефіцієнти розподілу.

**Таблиця 1.** Адсорбційні характеристики синтезованих наноструктур з різною хімічною природою поверхні щодо катіонів  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  та  $Pb^{2+}$  ( $C_{0 Zn} = 206$  мг/л,  $C_{0 Cd} = 267$  мг/л,;  $C_{0 Pb} = 249$  мг/л,  $g = 30$  мг,  $V = 5$  мл).

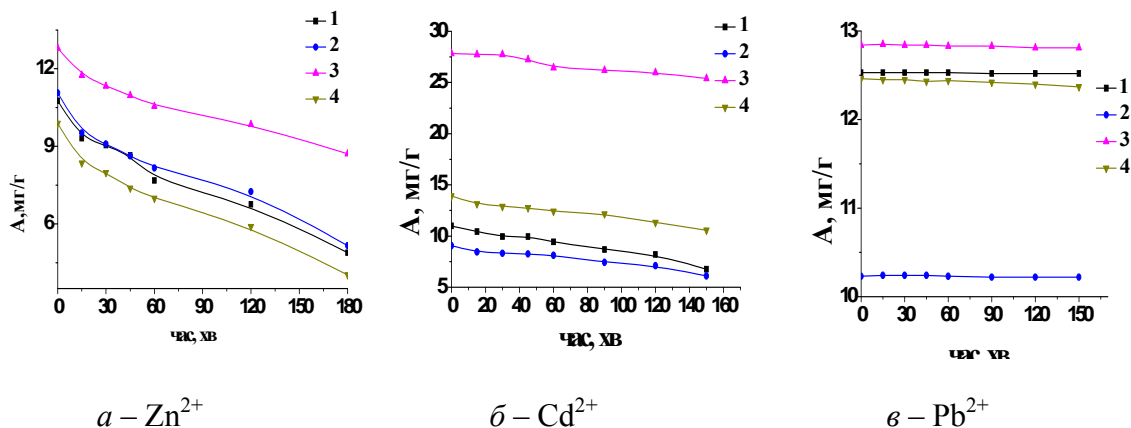
Тип наноструктури	Адсорбція $A$ , мг/г			Коефіцієнт розподілу $E$ , мл/г		
	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Pb^{2+}$
$Fe_3O_4$	12,5	8,4	31,5	102	38,5	523,8
$Fe_3O_4/SiO_2$	12,6	7,5	20,0	103	34,1	152,7
$Fe_3O_4/TiO_2$	16,3	26,7	41,1	166	250,0	18108,7
$Fe_3O_4/Al_2O_3$	10,4	13,0	30,2	108	68,0	448,7

Високі дані адсорбції виявила поверхня  $Al_2O_3$  та немодифікований магнетит. Найвищі показники для всіх дослідних катіонів зафіксовані на поверхні композита  $Fe_3O_4/TiO_2$ , що може бути обумовлено пористою структурою поверхні полімерного шару. Про це свідчить форма відповідної ізотерми.

Розрахунки ступеня вилучення показали залежність природи поверхні від катіонів та концентрації розчинів. В межах концентрацій до 75 мг/л, високий відсоток вилучення катіонів  $Zn^{2+}$  (95 – 99%) показують усі модифіковані поверхні, вилучення іонів  $Cd^{2+}$  з таким % виявляє тільки поверхня композита  $Fe_3O_4/TiO_2$ . За підвищенням концентрації до ~ 250 мг/л вилучення цих катіонів повільно знижується до 40 – 50%.

Ступінь вилучення іонів  $Pb^{2+}$  дуже високий на всіх поверхнях, навіть при високих концентраціях.

Вивчення десорбції катіонів з поверхні нанокompозитів у дистильовану воду показано на рис. 4 а, б, в. Вивільнення катіонів  $Zn^{2+}$  проходить повільно за тривалий час, з поверхні  $Fe_3O_4/TiO_2$  ~ 30% впродовж 3 год, а десорбція іонів  $Cd^{2+}$  практично не відбувається впродовж 1 год. Іони  $Pb^{2+}$  – зовсім не десорбуються.



**Рис. 4.** Десорбція катіонів металів з поверхні композитів, де: 1 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, 3 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, 4 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Проблему вилучення катіонів Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> та Pb<sup>2+</sup> на поверхні синтезованих композитів розглядали також із суміші їх розчинів.

При вивченні селективності адсорбції досліджених катіонів визначено, що найменший вплив конкуруючих іонів Cd<sup>2+</sup> на адсорбцію іонів Zn<sup>2+</sup> спостерігається для нанорозмірного Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та композита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Достатньо високі показники ступеня вилучення спостерігаються для нанокompозитів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> – в межах 60%, та нанокompозита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> – в межах 84%.

Для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> введення іонів Zn<sup>2+</sup> до співвідношення 1:1 суттєво не впливає на адсорбцію іонів Cd<sup>2+</sup>. Ступінь вилучення (R%) залишається в межах 91%, при сталих показниках ємності поверхні сорбенту (A мг/г). Подальше збільшення концентрації Zn<sup>2+</sup> різко зменшує показники ступеня вилучення до 40 – 50% при незначному зменшенні показника адсорбційної ємності до 0,4 – 0,5 мг/г.

Для композиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> спостерігається така ж тенденція – зі збільшенням концентрації Zn<sup>2+</sup> відбувається зменшення R – з 71 до 53%, не змінюються тільки показник ємності поверхні сорбенту (A мг/г), що залишається в межах 0,5 мг/г.

Для адсорбції іонів Cd<sup>2+</sup> на розглянутих поверхнях найбільший конкуруючий вплив іонів Zn<sup>2+</sup> виявляється для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – зниження показників ступеня вилучення R%, ємності поверхні A мг/г.

Для композита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, характерна відносна сталість усіх показників, як то ступеня вилучення R% – в межах 95 %, адсорбційної ємності – в межах 0,8 мг/г.

Для поверхні Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спостерігаються достатньо стійкі значення показника сорбційної ємності поверхні незалежно від концентрації іонів Zn<sup>2+</sup>, а також ступеня вилучення R% в межах 80% при концентраційних співвідношеннях 1:0,05; 1:0,1; 1:1. Подальше збільшення концентрації Zn<sup>2+</sup> призводить до зменшення R до 59,8% .

Внесення в розчин іонів Cd<sup>2+</sup> для композита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, характеризується значним підвищенням R% до 99,8% порівняно з розчином чистого іона Pb<sup>2+</sup>. Показник A характеризується відносною сталістю в межах 0,4 мг/г.

При сумісному знаходженні іонів Pb<sup>2+</sup> та Zn<sup>2+</sup> спостерігається незначне підвищення ступеня вилучення іонів Pb<sup>2+</sup> при співвідношеннях концентрацій Pb<sup>2+</sup> / Zn<sup>2+</sup> 1:0,3; 1:0,6. При подальшому збільшенні концентрацій іонів Zn<sup>2+</sup>, до співвідношення іонів Pb<sup>2+</sup> / Zn<sup>2+</sup> 1:30 відбувається зменшення величини R% до 95,5. Величина абсорбційної ємності залишається відносно сталою, незалежно від концентраційних співвідношень.

Збільшення концентрації іонів Zn<sup>2+</sup> не призводить до суттєвих змін в адсорбції іонів Pb<sup>2+</sup> на поверхні Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ступінь вилучення R% = 99,3 – 98,5%.

Наноккомпозити складу  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  зберігають високі показники ступеня вилучення іонів 99,6 – 98,4%. При відносно сталих показниках  $A$  спостерігається незначне зменшення ступеня вилучення іонів  $\text{Pb}^{2+}$  при зростанні концентрації іонів  $\text{Zn}^{2+}$ .

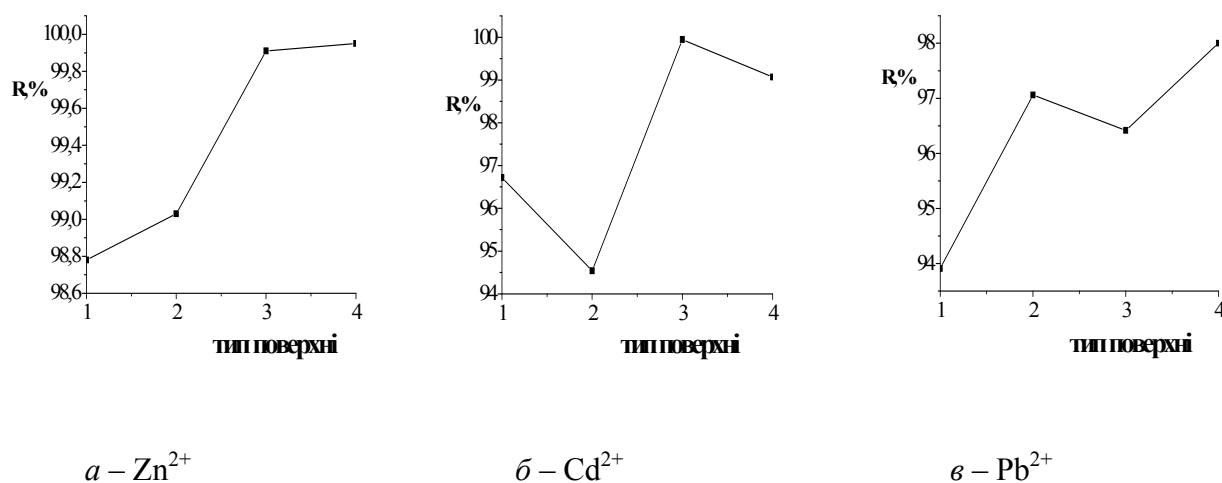
Для нанокмпозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  вилучення іонів  $\text{Pb}^{2+}$  залишається в межах 99% незалежно від концентрації іонів  $\text{Zn}^{2+}$ .

Результати цього дослідження підтверджують вплив поверхні композита на адсорбцію іонів металів, але найкращі адсорбційні властивості притаманні сорбенту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .

Адсорбційну активність поверхні кожного синтезованого композита вивчали із суміші розчинів солей іонів  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .

Адсорбцію кожного катіону на поверхні композитів досліджували при концентраціях, що відповідають максимальному ступеню вилучення і максимальному показнику адсорбції.

На рис. 5 а, б, в показано залежність ступеня вилучення від хімічної природи поверхні композитів, але у всіх випадках  $R$  знаходиться в межах 95 – 99%.



**Рис. 5.** Залежність ступеня вилучення  $R\%$  катіонів від хімічної природи поверхні композита: 1 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 2 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , 3 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , 4 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Дослідження процесів адсорбції показало, що синтезовані сорбенти мають високу ступінь вилучення іонів важких металів (до 99%) при окремому та сумісному знаходженні у розчинах в межах концентрацій до 75 мг/л за умов експерименту ( $g = 0,05$  г,  $V = 5$  мл). Конкуруючий вплив домішаних іонів знижує  $R\%$  до 90% – 80% на окремих поверхнях.

Одержані результати можуть бути використані в розробках адсорбентів медико-біологічного і технічного призначення, зокрема, для вилучення катіонів  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

## Висновки

Синтезовано магніточутливі наноккомпозити  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  на основі однодоменого магнетиту. Вивчено вплив поверхні композитів на адсорбцію іонів важких металів, ступінь вилучення іонів становив 95–99%. Найвищі адсорбційні характеристики та незалежність вилучення іонів при конкуруючих домішках, показала поверхня  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  для всіх досліджених іонів.

Експериментальні результати свідчать, що синтезовані наноккомпозити можуть бути перспективними для створення адсорбентів медико-біологічного, технічного і екологічного призначення.

## Література

1. Roco M. C., Williams R. S., Alivisatos P., Nanotechnology research directions. Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade. // Dordrecht: Kluwer Academic Publishers – 2002. – V. 156. – P. 171 .
2. Petrova T. M., Fachikov L., Hristov. Y. The Magnetite as Adsorbent for Some Hazardous Species from Aqueous Solutions: International Review of Chemical Engineering (I.RE.CH.E.), -V. 3, -N. 2. March 2011.
3. Luciano Carlos, Fernando S. García Einschlag, Mónica C. González, Daniel O. Applications of Magnetite Nanoparticles for Heavy Metal Removal from Wastewater. Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments. 2013. <http://dx.doi.org/10.5772/54608>
4. Emadi M., Shams E., Amini M.. Removal of Zinc from Aqueous Solutions by Magnetite Silica Core-Shell Nanoparticles. Journal of Chemistry, – V. 2013 (2013), Article ID 787682, 10 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2013/787682>
5. Wen-Juan Li, Xian-Zhi Yao, Zheng Guo, Jin-Huai Liu, Xing-Jiu Huang. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with novel nanoplate-stacked structure: Surfactant-free hydrothermal synthesis and application in detection of heavy metal ions, Journal of Electroanalytical Chemistry, – V. 749, 15 July 2015, – P. 75-82, ISSN 1572-6657, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.04.038>.  
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665715002180>)
6. Weichun Yanga, Amy T. Kanb, Wei Chena, Mason B. Tomson. pH-dependent effect of zinc on arsenic adsorption to magnetite nanoparticles. Chemical Engineering Journal, – V. 219, 1 March 2013, – P. 209-216, ISSN 1385-8947, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.022>
7. Hoang Vinh Tran, Lam Dai Tran, Think Ngoc Nguyen, Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution, Materials Science and Engineering: C, – V. 30, Issue 2,30 January 2010, – P. 304-310, ISSN 0928-4931, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2009.11.008>.  
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493109002999>)
8. Hassan Karami, Heavy metal removal from water by magnetite nanorods. Chemical Engineering Journal 219 (2013) 209–216. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.022>.
9. Наноматериалы и нанокompозиты в медицине, биологии, экологии. Под ред. А.П. Шпака, В.Ф. Чехуна. Составители Горбик П.П., Туров В.В. – К.: Наукова думка, 2011. – С . 443.
10. Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications. Nova Science Publishers, New York. – 2014. – 307 p. Chapter 9. Magnetosensitive Nanocomposites with Functions of Medico-Biological Nanorobots: Synthesis and Properties. – P. 161-198. (P.P. Gorbyk, L.B. Lerman, A.L. Petranovska and S.P. Turanska, O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine).
11. Туранская С.П., Каминский А.Н., Кусяк Н.В., Туров В.В., Горбик П.П. Синтез, свойства и применение магнитоуправляемых адсорбентов// Поверхность. Сб.науч. тр. – 2012. – Вып. 4(19), – С. 266-292.
12. Свідоцтво про реєстрацію авторського права № 46056 «Тимчасовий технологічний регламент на виробництво речовини «Магнетит У» ТТР 03291669.012:2012», Горбик П.П., Абрамов М.В., Петрановська А.Л., Турелик М.П., Васильєва О.А., зареєстровано в державній службі інтелектуальної власності України 17.10.2012.



13. Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П., Дзюбенко Л.С., Дубровін І.В., Оранська О.І. Модифікування магнетиту діоксидом кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, № 3. – С.526 – 532.
14. Семко Л.С., Горбик П.П., Чуйко О.О., Сторожук Л.П., та інші. Модифікування магнетиту діоксидом титану та властивості одержаних наноконкомпозитів // Доповіді НАН України. – 2007. - №2. – С. 150-157.
15. Петрановская А.Л., Усов Д.Г., Абрамов М.В., Демченко Ю.О., Кордубан О.М.. Модифицирование поверхности нанокристаллического магнетита изопропилатом алюминия. Химия, физика и технология поверхности: Межвед. Сб. Науч. Тр. / Ин-т химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины;.- К.:Наукова думка, 2007.- Вып. 13. – С. 310-321.

### **АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ и $Pb^{2+}$ НАНОКОМПЗИТАМИ НА ОСНОВИ $Fe_3O_4$**

**А.П. Кусяк<sup>1</sup>, А.Л. Петрановская<sup>2</sup>, П.П. Горбик<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Житомирский государственный университет им. Ивана Франко,  
ул. В.Бердичевская 40, Житомир 10008, Украина, e-mail: a\_kusyak@ukr.net*

<sup>2</sup>*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина, e-mail: pgorbyk@mail.ru*

*Исследована адсорбционная способность магнетита и композитов состава  $Fe_3O_4/SiO_2$ ,  $Fe_3O_4/TiO_2$  и  $Fe_3O_4/Al_2O_3$  относительно катионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ . Изучены изотермы, кинетика и селективность адсорбции катионов металлов на поверхности синтезированных композитов. Показано влияние химического модифицирования поверхности магнетита на адсорбционные свойства.*

### **ADSORPTION OF $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ AND $Pb^{2+}$ CATIONS BY NANOCOMPOSITES BASED ON THE $Fe_3O_4$**

**A.P. Kusyak<sup>1</sup>, A.L. Petranovska<sup>2</sup>, P.P. Gorbyk<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Zhytomyr State University named after Ivan Franko,*

*V. Berdichevska str. 40, 10008, Zhytomyr, Ukraine, e-mail: a\_kusyak@ukr.net*

<sup>2</sup>*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: pgorbyk@mail.ru*

*Adsorption capacity of magnetite,  $Fe_3O_4/SiO_2$ ,  $Fe_3O_4/TiO_2$  and  $Fe_3O_4/Al_2O_3$  composites towards  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  cations was studied. Adsorption isotherms, kinetics and cations selectivity on the surface of synthesized composites investigated. It was shown, that chemical modification of the magnetite surface have influence on adsorption properties.*