

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ФАРМПРЕПАРАТІВ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЗА ДОПОМОГОЮ Ni(II),Fe(III)-ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ ТА ЇХНІХ ФЕРОМАГНІТНИХ ОКСИДІВ

Т. С. Губецька ¹, О. А. Хайнакова ², Н. Г. Кобилінська ^{1*}

¹Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 42, Київ 03142, Україна;

²Університет Ов'єдо, вул. Х. Клаверія, 8, Ов'єдо 33006, Іспанія
e-mail: kobilinskaya@univ.kiev.ua

Вивчено особливості одержання та структуроутворення гомогенних фаз нітратних форм шаруватих подвійних гідроксидів Ni^{2+} та Fe^{3+} (NiFe-LDHs) із різним співвідношенням компонентів у реакційній суміші, а також їхніх оксидних похідних. Проведено порівняльну оцінку їхньої адсорбційної здатності відносно аніонного органічного токсиканта – диклофенаку натрію. Показано, що запропонований метод синтезу шляхом осадження з водного розчину за гідротермальних умов дозволяє отримувати гомогенні фази шаруватих подвійних гідроксидів та їхні магніто-керовані похідні зі структурою шпінелі. Згідно з даними рентгенофазового аналізу, умови одержання зразків забезпечують необхідний рівень кристалічності та характеристичних структурних особливостей синтетичних шаруватих подвійних гідроксидів типу природнього гідроталькиту та фериту нікелю. Показано, що на ефективність сорбційного вилучення одержаними сорбційними матеріалами суттєво впливають умови синтезу. Визначено кінетичні параметри сорбції. Встановлено, що сорбція диклофенаку натрію на одержаних зразках протікає в змішаному дифузійному режимі. Проаналізовано ізотерми адсорбції, показано, що у дослідженому концентраційному інтервалі їх задовільно описує модель Ленгмюра.

Ключові слова: шаруваті подвійні гідроксиди, фармацевтичні препарати, водочисні технології, органічні забруднювачі.

ВСТУП. В останні роки результатом впливу хімічного та біологічного забруднення річкових стоків та підземних водоносних горизонтів, незадовільної водогосподарської діяльності стала низька якість джерел питного водопостачання в світі [1,

2], а також в Україні [3]. Це підвищує ризик впливу канцерогенних та мутагенних факторів на процеси життєдіяльності біологічних систем, у тому числі й на здоров'я людини [4]. Так, за даними Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ), споживан-

ня недоброякісної питної води є причиною захворювань більшості жителів планети, навіть у розвинених країнах [5], що спричиняє низький показник середньої тривалості життя людства. Це твердження повною мірою стосується сучасної екологічної ситуації в Україні і, насамперед, ситуації з питною водою. Більшість басейнів річок і водоймищ, з яких переважно забезпечують потреби населення у воді, не можна вважати екологічно безпечними. Якщо врахувати нинішні реалії воєнних дій на території України та пов'язаних із цим екологічні та техногенні катастрофи, то антропогенне навантаження на водні ресурси нашої країни зберігатиметься найближчими десятиліттями.

Інтенсивне використання фармацевтичних препаратів у медицині та у ветеринарії призвело до накопичення їх у водних басейнах та ґрунтах [6]. Появу фармацевтичних препаратів у водному середовищі широко обговорюють у літературі останнього десятиріччя [7]. Основними джерелами потрапляння фармацевтичних препаратів у поверхневі природні води є очищені та неочищені муніципальні стічні води, стоки підприємств, неправильно утилізовані фармацевтичні відходи, каналізаційні зливи медичних і ветеринарних установ [8]. Повідомляється, що концентрації фармацевтичних препаратів у поверхневих водах, підземних водах і частково очищеній воді зазвичай менше 0,1 мкг/л, а концентрації в очищеній воді, як правило, нижче 0,05 мкг/л (або 50 нг/л) [9, 10].

Водоочисні споруди ніколи не розробляли для сорбційного вилучення фармацевтичних препаратів і тому вони не можуть видаляти їх повністю. Ефективність вилу-

чення може становити менше 10% у випадку таких фармацевтичних препаратів, як карбамазепін, атенолол, ацетилсаліцилова кислота, диклофенак, мефенамінова кислота, пропранолол, тетрациклін, клофібринова кислота та лінкоміцин [11, 12]. Крім цього, очисні станції не можуть повністю розкладати фармацевтичні препарати [13], оскільки їх, як правило, розроблено для роботи з органічними сполуками, що легко та помірно розкладаються у діапазоні мг/л, а також мають незначну фармацевтичну та біологічну активність. Однак фармацевтична розчинність, здатність до всмоктування, летючість, здатність до біологічного розкладання, полярність і стабільність варіюються в широкому діапазоні, і при цьому присутні фармпрепарати можуть зберігати фармацевтичну активність за дуже низьких (нг/л – мкг/л) концентрацій [14]. Тобто, гранично допустимі концентрації лікарських засобів все ще не є регульованими в навколишньому водному середовищі. Лише передові інструментальні методи, такі як газова та рідинна хроматографії з різними типами мас-аналізаторів, наприклад, із потрійним квадруполом або високої роздільної здатності з різними принципами її реалізації дозволяють їх виявляти, ідентифікувати та визначити у наявних діапазонах концентрацій без додаткової стадії концентрування [14].

Для очищення вод від лікарських засобів та фармпрепаратів запропоновано багато різноманітних методів, які загалом можна розділити на деструктивні та недеструктивні [15, 16]. Серед них можна виділити традиційні методи, а саме біологічне оброблення, мембранні та фільтраційні, у т. ч. й нанофільтрація та обернений осмос [17], а

також ті, що ґрунтуються на різних підходах, що призводять до осадження: коагуляція, флокуляція, седиментація тощо. Звісно, описано й більш сучасні методи очищення вод: електрохімічні, окиснювальні та каталітичні, наприклад, фотокаталітичне окиснення [16]. Перспективними для вирішення проблеми стійкого забруднення води фармацевтичними препаратами є адсорбційні технології, а саме – нові, економічно вигідні адсорбенти [18], які здатні до специфічної взаємодії з ними та мають високі технологічні параметри, що можуть забезпечити високі показники їхнього вилучення з об'єктів навколишнього середовища [19, 20].

Шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ або LDHs) або «аніонні глини» – це гідроталькітоподібні сполуки зі специфічною

шаруватою структурою (*Схема 1*) [21, 22]. Загальна формула цього класу сполук – $[(M(II))_{1-x}(M(III))_x(OH)_2]^{x+} \cdot [A^{n-}]_{x/n} \cdot nH_2O$, де M^{2+} та M^{3+} – іони металів, що знаходяться в октаедричних позиціях бруситоподібних шарів, A^{n-} – аніони, які компенсують позитивний заряд бруситоподібних шарів [22]. Але ці загальні правила для ШПГ не є обмеженнями. Зокрема, відомі шаруваті подвійні гідроксиди, які одержані з використанням одновалентного катіона ($LiAl_2(OH)_6 \cdot nH_2O$), а також із можливістю включення до їхнього складу чотиривалентних металів (Ti, Zr, Sn) [23]. Крім цього, їхній склад не обмежується бінарним поєднанням катіонів й за певних умов кристалічна ґратка змішаних гідроксидів може містити три та навіть чотири різновиди іонів металів [23].

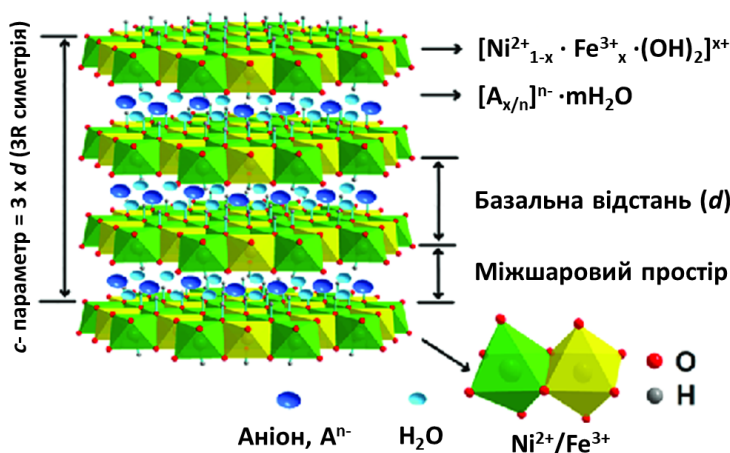


Схема 1. Схематичне зображення будови шаруватих подвійних гідроксидів та їхніх основних характеристик [21]

Особливості структури гідроталькітоподібних сполук та різноманітність катіонів, які можуть входити до їхнього складу, забезпечують специфічні іонообмінні [24], сорбційні [20], електричні [25] та каталітичні [26] властивості шаруватих матеріалів, а також продуктів їхньої термічної деструк-

ції – шаруватих подвійних оксидів [27]. Широко вивченою областю застосування «аніонних глини» стало іонообмінне та сорбційне очищення води [28]. Специфіка полягає в тому, що аніони, що вільно розташовуються в міжшаровому просторі, легко піддаються обміну, тоді як поглинанню органічних

катионів перешкоджає позитивний заряд бруситоподібних шарів. Доведено можливість іонного обміну введених при синтезі аніонів шаруватих матеріалів на практично будь-який неорганічний та численні органічні аніони; єдиним обмеженням є розмір аніона. Загальновизнана точка зору на механізм поглинання аніонів шаруватими гідроксидами полягає у розгляді цього процесу як складного, що включає не тільки іонний обмін, а й сорбцію за рахунок електростатичного тяжіння аніонів позитивно зарядженими бруситоподібними шарами [29]. Встановлено, що природа аніонів міжшарового простору впливає їхню здатність до іонного обміну, найменш схильні до обмінних реакцій – карбонати [30]. Так, у роботі [31] продемонстровано, що Mg , AlNO_3 (у нітратній формі) мають більшу, ніж Mg , AlCO_3 (у карбонатній формі) сорбційну здатність відносно азобарвника амаранту. При цьому, на думку авторів, у разі Mg , Al-NO_3 поглинання органічного барвника зумовлено переважно іонним обміном, а для Mg , Al-CO_3 – азобарвник, ймовірно, бере участь у процесі сорбції з поверхневими групами сорбенту. На адсорбційну поведінку шаруватих матеріалів впливала присутність неорганічних міжшарових аніонів у порядку $\text{HPO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. До того ж, результати адсорбції показали, що MgAl 500 (кальцинована форма за 500°C) має більшу адсорбційну здатність (1,6 ммоль/г), ніж некальциновані зразки (0,8 і 0,2 ммоль/г для MgAlNO_3 і MgAlCO_3 відповідно).

Водночас до недоліків порошкових матеріалів, у т. ч. шаруватих подвійних гідроксидів, при їхньому застосуванні в сорбційних технологіях водоочищення за статичних умов (коли адсорбент вносять до водного

розчину, що містить аналіт) слід віднести незадовільний поділ фаз. Із метою покращення кінетичних характеристик сорбції в аналітичній практиці останніх років стали використовувати нанорозмірні матеріали, які кількісно відокремити від розчину декантацією неможливо, тому останнім часом особливу увагу приділяють розробленню сорбентів, які можуть бути видалені магнітною сепарацією [32]. Привертає увагу можливість отримання шаруватих подвійних гідроксидів різного складу, які мають магнітні властивості [33, 34]. Так, Накахіра та співавтори у праці [35] повідомляють про отримання методом співосадження сорбентів із магнітним відгуком на основі шаруватих подвійних гідроксидів іонів Mg(II) та Fe(III) , а також іонів Ni(II) та Fe(III) , хоча подібний ефект для зразків Mg , Al-LDH , одержаних за аналогічних умов, був відсутнім. Авторами [36] синтезовано та охарактеризовано Mg , Co(II)/Al , Fe(III)-LDHs , що володіють магнітними властивостями, причому ці властивості виявлялися тільки за одночасного введення до складу зразка катионів заліза та кобальту у значних кількостях. Автори пояснюють цей ефект специфічними феромагнітними взаємодіями $\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Co}^{2+}$ у феромагнетизмі бруситоподібних шарів, а антиферомагнітний зв'язок $\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ посилює магнетизм прошарків. Загалом такий магнітний ефект спостерігається при введенні до складу сорбентів катионів Fe(II) , Fe(III) , Co(II) та Ni(II) [32]. Однак публікації з ефективного «*one-pot*» синтезу магнітних сорбентів на основі шаруватих подвійних гідроксидів є поки що поодинокими.

Метою цієї роботи було визначити особливості процесів синтезу поліфункціональних матеріалів на основі нітратних форм

шаруватих подвійних гідроксидів катіонів Ni(II) та Fe(III) (NiFe-LDHs) із різним вмістом компонентів у реакційній суміші, а також перевірка їхнього потенціалу при сорбційному вилученні фармацевтичних препаратів аніонної природи як найбільш небезпечних органічних токсикантів [37]. Було очікуваним, що підвищення вмісту катіонів Ni(II) позитивно вплине на формування магнітних властивостей одержаних матеріалів, а також їхніх кристалографічних параметрів. Із метою оптимізації властивостей матеріалів для подальшого застосування досліджували вплив гідротермального оброблення на структуру нікель-залізних зразків, варіюючи температуру та час старіння; прагнули встановити, як ці параметри впливають на кристалічність, пористість та структуроутворення отриманих сорбційних матеріалів. Оскільки ці характеристики мають вирішальне значення для сорбційних властивостей, розуміння їхнього взаємозв'язку з умовами синтезу є ключовим для розроблення матеріалів із бажаними властивостями.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. *Реагенти.* Як вихідні реагенти для синтезу сорбентів використовували солі $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ фірми Sigma-Aldrich (Німеччина) зі вмістом основної речовини $\geq 98,5\%$. $\text{CO(NH}_2)_2$ та цитрат натрію ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, Na_3Cit) марки VWR Chemicals (Іспанія) зі вмістом $\geq 96,0\%$ та $\geq 97,0\%$ відповідно.

Субстанцію та стандарт диклофенаку натрію ([2-(2,6-дихлоро-анілін)-феніл] ацетат натрію, DFS) отримано від Центру контролю якості лікарських засобів України (Харків, Україна). Стоковий розчин стандарту реагенту готували шляхом роз-

чинення відповідної кількості диклофенаку натрію в бідистильованій воді.

Синтез сорбентів. Синтез зразків на основі NiFe-LDHs із різним співвідношенням структуроутворюючих іонів металів проводили методом гідротермального синтезу з використанням сечовини за спільного осадження з водних розчинів солей металів: нітратів заліза (III) і нікелю (II). Розраховані кількості $\text{Fe(NO}_3)_3$, $\text{Ni(NO}_3)_2$, Na_3Cit та сечовини розчиняли в 40 мл дистильованої води та перемішували протягом 10 хв магнітною мішалкою до повного розчинення компонентів. Розчин поміщали в автоклав на 200 мл із тефлоновим вкладишем. Автоклав витримували без перемішування за температури 160°C або 180°C упродовж 2–3 днів, а потім охолоджували на повітрі до кімнатної температури. Після охолодження супернатант декантували, до осаду додавали 1 М розчин NaNO_3 для завершення обміну залишкових карбонат-аніонів на NO_3^- іони. Одержаний продукт кілька разів ретельно промивали дистильованою водою та етанолом (70 %). Зразки сушили спочатку за кімнатної температури, а потім за 80°C упродовж 12 год.

Було синтезовано серію зразків із різним співвідношенням компонентів у реакційній суміші, часом синтезу за сталого рН середовища (**Табл. 1**). Катіонний склад синтезованих зразків скорочено позначали у форматі $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{-LDHs}$, де x та y – ступені заміщення катіонів Ni(II) та Fe(III) у структурі гідроталькиту, що відповідають співвідношенню катіонів у реакційній суміші під час їхнього синтезу. Особливості умов одержання зразків позначали у форматі $\text{NiFe-LDHs}_{n/m}$, де n та m – температура та тривалість синтезу зразків відповідно (**Табл. 1**).

Склад реакційної суміші та умови синтезу матеріалів

Табл. 1

Table 1.

Composition of the reaction mixture and conditions for the synthesis of materials.

Зразок	$\nu(\text{Ni}^{2+})$, моль	$\nu(\text{Fe}^{3+})$, моль	$\nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$, моль	$\nu(\text{Na}_3\text{Cit})$, моль	$V(\text{H}_2\text{O})$, мл	$T, ^\circ\text{C}$	t , доба
$\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{180/3}$	0,6	0,3	0,20	2,9	40,0	180	3
$\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/3}$	0,6	0,3	0,20	2,9	40,0	160	3
$\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$	0,6	0,3	0,16	3,0	40,0	160	2
$\text{Ni}_3\text{Fe-LDHs}_{160/2}$	0,9	0,3	0,16	3,0	40,0	160	2
$\text{Ni}_4\text{Fe-LDHs}_{160/2}$	1,2	0,3	0,16	3,0	40,0	160	2

Термічне оброблення синтезованих матеріалів здійснювали в муфельній печі при доступі повітря за температур 200 та 600 °С. Швидкість нагрівання становила 20 °С/хв, час витримки за заданої температури – 1 год.

Методи дослідження. Ідентифікацію структури та фаз одержаних зразків проводили методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі PANalytical X'PertPro (CuK_α -випромінювання, $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54184 \text{ \AA}$) у діапазоні кутів $2\theta = 5\text{--}80^\circ$ із кроком сканування по 2θ 0.02°. Ідентифікацію фаз синтезованих зразків проводили за каталогом ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*, USA).

Морфологію та мікроструктуру синтезованих матеріалів аналізували скануючою електронною мікроскопією (SEM) за допомогою JSM-6100 (JEOL), а оцінку вмісту цільових та домішкових елементів – енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (EDX) із використанням приставки Microanalysis INCA Energy 200 за робочої напруги 20 кВ.

Термічну поведінку зразків досліджували за допомогою аналізатора TGA/SDTA851

(Mettler Toledo) в інтервалі температур 20–600 °С зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв. Максимальний рівень вологості оцінювали шляхом термічного оброблення одержаних зразків за 150°C, попередньо витриманих в умовах 100% вологості за 20 °С до досягнення рівноважного стану.

ІЧ-спектри синтезованих зразків та їхніх похідних було отримано з використанням ІЧ-Фур'є-спектрометра Spectrum Two (Perkin Elmer, USA) шляхом таблетування зразка з KBr в інтервалі 4000–400 cm^{-1} із роздільною здатністю 1,0 cm^{-1} .

Електронні спектри поглинання досліджуваних розчинів реєстрували з використанням спектрофотометра SPECORD® 250 PLUS (Analytik Jena, Німеччина). Вимірювання проводили в кварцових кюветах з оптичним шляхом 1 см у діапазоні довжин хвиль УФ-діапазону відносно бідистильованої води. Температура вимірювань становила $25,0 \pm 0,5$ °С.

Методи визначення концентрації компонентів у розчині. Вихідний розчин диклофенаку натрію готували розчиненням точної наважки субстанції в бідистильованій

воді. Робочі розчини готували розведенням вихідних розчинів безпосередньо перед експериментом. Необхідне значення рН створювали додаванням розчину лугу за постійного контролю рН розчину. Рів-

новажну концентрацію диклофенаку натрію в розчині визначали спектрофотометрично за його власним поглинанням при $\lambda_{\max} = 199$ нм або 276 нм (рН $\geq 5,7$) (Рис. 1).

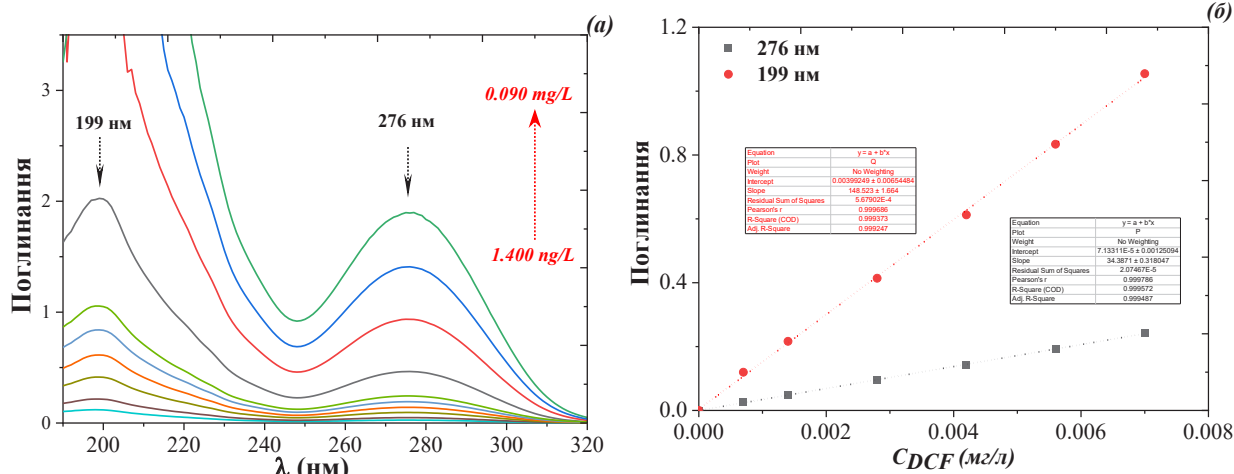


Рис. 1. Електронні спектри поглинання (а) та градувальні залежності (б) для розчинів диклофенаку натрію

Fig. 1. UV-Vis spectra (a) and calibration curves (b) used for the quantitative determination of sodium diclofenac.

Дослідження рівноважної сорбції DFS в ізотермічних умовах. Для отримання ізотерми сорбції застосовували метод окремих наважок із постійним відношенням маси сорбенту/об'єму розчину та рН. При дослідженні сорбції цільового аналіту за ізотермічних умов використовували модельні водні розчини з діапазоном їхньої концентрацій 0,005–0,100 ммоль/л. Отриману суспензію механічно перемішували на орбітальному шейкері (150–250 об/хв) протягом часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги за кімнатної температури (12 год). Після сорбції водну фазу відокремлювали центрифугуванням при 3500 об/хв (або магнітною сепарацією).

Концентрацію цільового аналіту в розчинах супернатантів контролювали спектрофотометрично за його власним поглинанням при $\lambda_{\max} = 276$ нм.

Розрахунок ступеня сорбції аналіту (R , %) та величину сорбції (q_e , мг/г) проводили за формулами:

$$R = (C_0 - C_e) / C_0 \cdot 100\% \text{ та,}$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m,$$

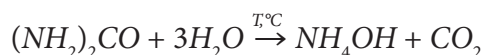
де C_0 і C_e – вихідна та рівноважна концентрації досліджуваної речовини у розчині, мг/л; V – об'єм досліджуваного розчину, л; m – маса сорбенту, г.

Вплив тривалості вилучення DFS із водних розчинів (кінетичні дослідження). Для вивчення кінетики сорбції аналіту на досліджуваних сорбентах проводили серію експериментів у статичному режимі. Зразки сорбентів масою 0,1 г контактували з аліквотами вихідного розчину об'ємом 30 мл. Через задані проміжки часу відбирали аліквоти рідкої фази та визначали в них концентрацію диклофенаку натрію спектрофотометричним методом за максимальної довжини хвилі поглинання 276 нм. Експерименти тривали до повного насичення сорбентів адсорбатом зі встановленою адсорбційною рівновагою у системі.

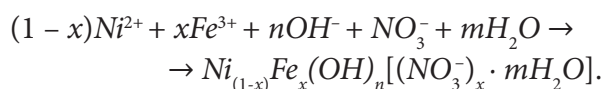
Регенерація зразків після сорбції. Для дослідження регенерації та багаторазового використання сорбційних матеріалів після адсорбційних досліджень зразки піддавали термічному обробленню за температури 400–600 °С у трубчастій печі при доступі повітря зі швидкістю нагрівання 20 °С/хв, час витримки 30 хв за 400 °С.

Синтез та характеристика одержаних сорбентів. У попередніх дослідженнях [38] при синтезі *NiFe-LDHs* як розчин-осаджувач ми використовували суміш гідроксиду і гідрокарбонату натрію, що призводить до появи шаруватих матеріалів винятково в карбонатній формі. Останні експерименти показали, що осадження гідрокарбонатом натрію призводить до низького прояву іонообмінних властивостей шаруватих матеріалів [31]. У зазначеній роботі використовували гідротермальне осадження гідроксидів металів за «м'яких» умов із використанням сечовини як осаджувача. Високе рН реакційної суміші ґрунтується на поступовому виділенні гідроксил-іонів у водне середовище шляхом термічного

розкладання сечовини за хімічною реакцією:



Із наступним осадженням компонентів реакційної суміші за гідротермальних умов:



Фазовий склад та ступінь кристалічності всіх синтезованих зразків ідентифікували за допомогою порошкової рентгенівської дифракції (**Рис. 2**). Дифрактограми одержаних зразків із різним співвідношенням Ni(II)/Fe(III) у реакційній суміші мають характерний для цього класу сполук набір рефлексів у порядку зростання кута дифракції 2θ при 11,41°, 22,97°, 34,43°, 38,99°, 45,99°, 59,94°, 61,25° та 65,13°, які відповідають базальним відображенням (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113) та (116), що вказують на формування шаруватої структури гідроталькиту $(Ni_{0.75}Fe_{0.25}(CO_3)_{0.125}(OH)_2 \cdot 0.38H_2O)$, JCPDS Card № 40–0215). За великих кутів ($2\theta > 50^\circ$) на дифрактограмах *Ni₃Fe-LDHs* є дублет рефлексів, що відповідає базальним відображенням з індексами Міллера (110) та (113), наявність якого свідчить про високий ступінь кристалічності одержаних зразків.

У рентгенівських дифрактограмах (**Рис. 3**) зразків зі збільшенням часу синтезу зразків спостерігаємо появу нових дифракційних піків при $2\theta = 30,1^\circ, 35,5^\circ, 43,1^\circ, 53,4^\circ, 57^\circ, 63,1^\circ$ та $74,9^\circ$, що пов'язано з відповідними індексами Міллера (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) і (533) відповідно, що добре узгоджуються з ICSD Card № 73676 для фериту нікелю (Fd-3m) із гранецентрованою кубічною шпінелевою кристалічною структурою (**Рис. 4a**).

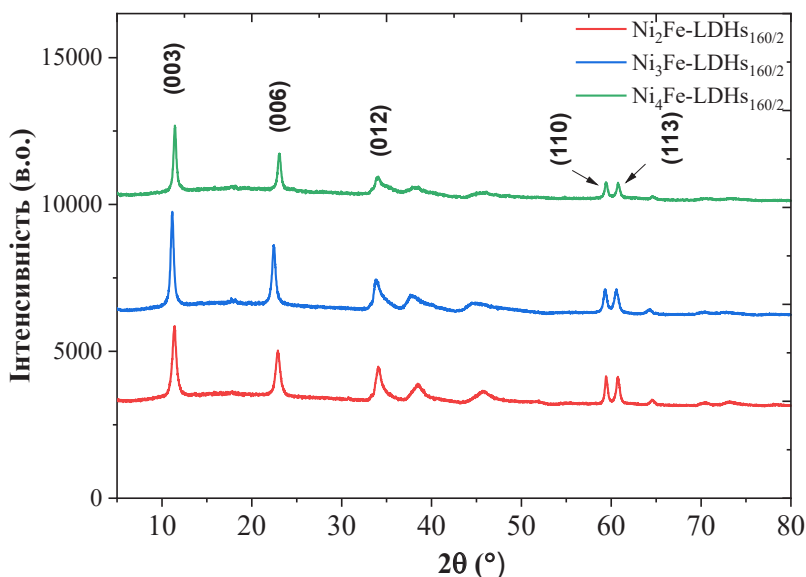


Рис. 2. Порошкові дифрактограми зразків із різним співвідношенням $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ у реакційній суміші: $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$, $\text{Ni}_3\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ та $\text{Ni}_4\text{Fe-LDHs}_{160/2}$

Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of samples with different $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratios in the reaction mixture: $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$, $\text{Ni}_3\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ and $\text{Ni}_4\text{Fe-LDHs}_{160/2}$.

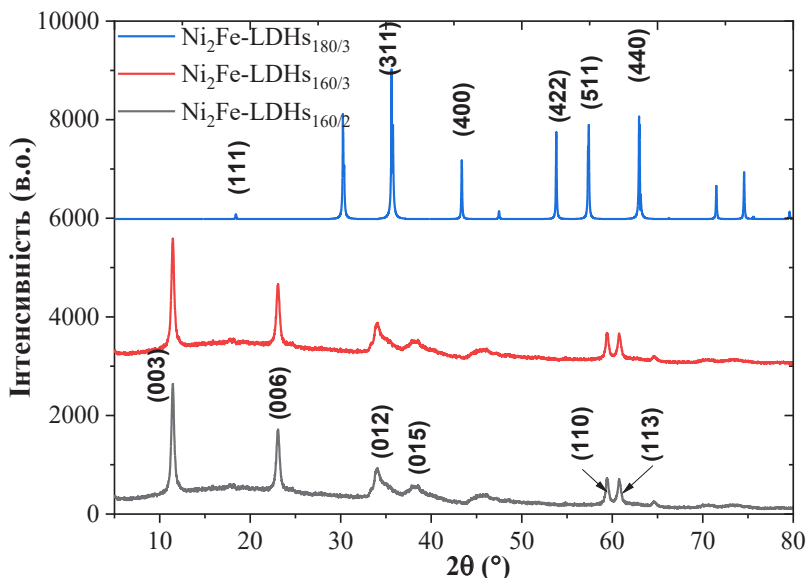


Рис. 3. Порошкові дифрактограми зразків зі співвідношенням $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 2$, одержаних за різних умов синтезу: $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$, $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/3}$ та $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{180/3}$

Fig. 3. Powder X-ray diffraction patterns of samples with a ratio $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 2$, synthesized under different conditions: $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$, $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/3}$ та $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{180/3}$.

З іншого боку, – дифрактограми вказують на те, що фаза фериту виявляється на дифрактограмах лише одного зразка – $Ni_2Fe-LDHs_{180/3}$. Дифрактограма для зразка з меншим вмістом заліза $Ni_2Fe-LDHs_{160/3}$ має незначне «гало» при $2\theta = 20-30^\circ$, що, як правило, було пов'язано з наявністю аморфної фази. Ймовірно, це явище було пов'я-

зано з незначною кількістю некристалічної фази у складі зразка. Таким чином у цьому випадку отримано модифікований шаруватий матеріал ($Ni_2Fe-LDHs/Cit$), тому правомірним є припущення, що органічні молекули включені до його міжплощинного простору (Рис. 4б).

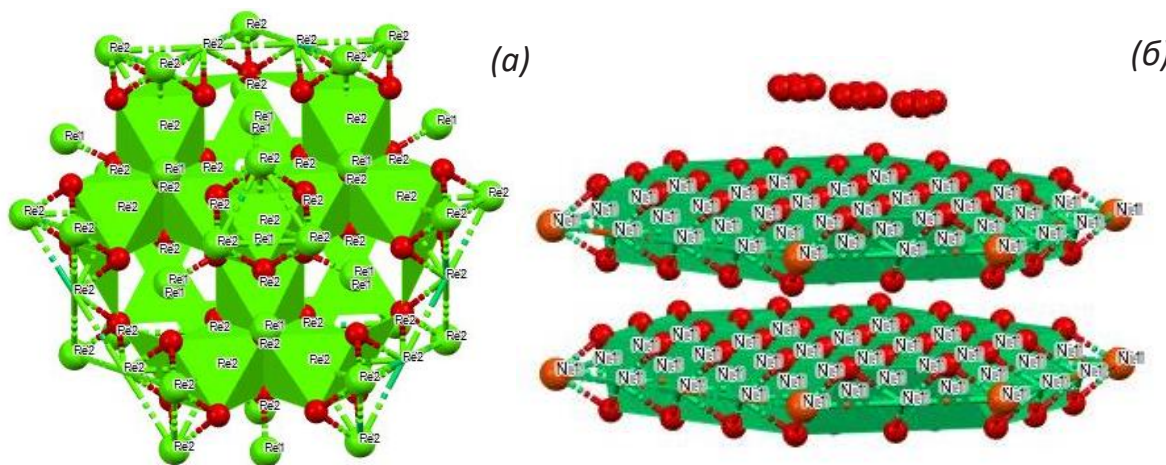


Рис. 4. 3D-кристалічна структури $NiFe_2O_4$ (а) та $Ni_{0.75}Fe_{0.25}(CO_3)_{0.125}(OH)_2 \cdot 0.38H_2O$ (б), візуалізовані за допомогою Mercury 3.8 software

Fig. 4. 3D-crystal structures of $NiFe_2O_4$ (a) and $Ni_{0.75}Fe_{0.25}(CO_3)_{0.125}(OH)_2 \cdot 0.38H_2O$ (b) visualized using Mercury 3.8 software.

Крім цього, з даних дифракційних досліджень зразків розраховано параметри кристалічної ґратки (3R-політип) зі структурою гідроталькиту та шпінелі (Табл. 2). Очікувано параметри кристалічної комірки $NiFe-LDHs$ суттєво змінюються зі збільшенням співвідношення $Ni(II)/Fe(III)$. При цьому спостерігаємо градієнтну послідовну зміну кольору зразків $Ni_2Fe-LDHs_{160/2}$, $Ni_3Fe-LDHs_{160/2}$ та $Ni_4Fe-LDHs_{160/2}$ зі світло-коричневого на гірчично-коричневий, що також вказує структурні зміни у зразках $NiFe-LDHs$. Міжплощинна відстані ($d_{(003)}$)

для зразків $Ni_2Fe-LDHs_{160/2}$, $Ni_3Fe-LDHs_{160/2}$ та $Ni_4Fe-LDHs_{160/2}$ згідно дифракційних досліджень становить 7,55 Å, 7,63 Å і 7,71 Å відповідно. Параметр решітки (а), що відповідає мінімальній відстані катіон – катіон у бруситовому шарі корелює з положенням піку площини (110), а заміна двовалентного катіона $Ni(II)$ на менший тривалентний катіон $Fe(III)$ в решітці призводить до зменшення об'єму комірки, отже, значення параметра комірки зменшується зі збільшенням вмісту Fe^{3+} [39].

Табл. 2

Кристалографічні параметри та розмір кристалітів одержаних матеріалів за даними порошкової рентгенівської дифракції

Table 2.

Crystallographic parameters and crystallite size of the obtained materials according to powder XRD data.

Зразок	просторова група Fd3m			FWHM ₃₁₁	D, нм
	d ₃₁₁ , Å	a=b=c, Å	V, нм ³		
Ni ₂ Fe-LDHs _{180/3}	2,752	8,3471	0,5815	0,34	5,7
просторова група R $\bar{3}$ m(3R політип)					
Зразок	d ₀₀₃ , Å	a=b, Å	c, Å	FWHM ₁₁₃	D, нм
Ni ₂ Fe-LDHs _{160/3}	7,9375	3,2144	23,6021	0,92	11,2
Ni ₂ Fe-LDHs _{160/2}	7,8718	3,2131	23,4131	0,34	38,5
Ni ₃ Fe-LDHs _{160/2}	7,8772	3,2106	23,4295	0,381	33,5
Ni ₄ Fe-LDHs _{160/2}	7,9384	3,2133	23,6131	0,511	22,7

Примітка. FWHM – повна ширина на напіввисоті дифракційного піку; D – розмір кристаліту.

Розмір кристалітів одержаних матеріалів розраховували за допомогою формули Дебая – Шеррера [40], він знаходився в діапазоні від 11,2 до 38,5 нм (Табл. 2). При цьому відбувається зменшення розмірів кристалітів зі зростанням M²⁺/M³⁺-співвідношення, що може бути пов'язано зі зменшенням зв'язку між шарами [41].

Слід відмітити, що кристалічні порошки зі структурою шпінелі, що синтезовані одностадійно в результаті тривалого оброблення реакційної суміші, є нанорозмірними. Наночастки характеризуються наявністю магнітних властивостей, що проявляються навіть за дії NdFeB-магніту.

Хімічний склад матеріалів було оцінено за допомогою локальної енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, що дозволило отримати як вміст основних елементів такий їхній розподіл у поверхневому шарі матері-

алів (Рис. 5а). Типовий EDX-спектр досліджуваного матеріалу (Рис. 5б) демонструє наявність характерних піків, що відповідають елементам, що входять до його складу: нікель, залізо, вуглець та азот. Аналізуючи отримані спектри, ідентифікували присутні елементи та визначити їхню відносну кількість, у т. ч. співвідношення Ni²⁺/Fe³ (Табл. 3). Адаже енергія піку прямо пропорційна атомному номеру елемента, а висота піку – кількості відповідного елемента в зразку.

(б)Таким чином, у результаті синтезу переважаючим міжшаровим аніоном у зразках NiFe-LDHs є аніон NO₃⁻, адже результати локальної енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії на наявність азоту в зразках підтверджується даними елементного аналізу, хоча присутність карбонатів, джерелом яких є діоксид вуглецю з повітря, також не можна виключати.

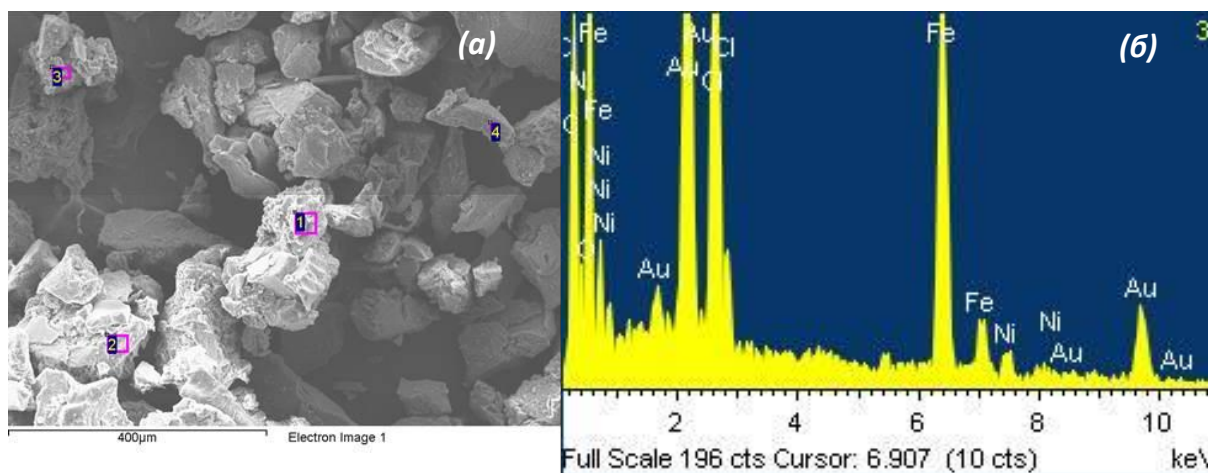


Рис. 5. СЕМ-мікрофотографія з розподілом точок аналізу (а) та відповідний спектр (б) енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії зразка $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$

Fig. 5. SEM-image with analysis point distribution (a) and the corresponding EDX spectrum (b) of the $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ sample.

Табл. 3

Хімічний склад одержаних матеріалів на основі елементного аналізу та даних аналізу поверхні методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії

Table 3.

Chemical composition of the obtained materials base don elemental analysis and EDX data.

Зразок	EDX-аналіз (ат. %)				Елементний аналіз (ваг. %)		$\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
	Ni	Fe	$\text{N}(\text{NO}_3^-)$	C	C	$\text{N}(\text{NO}_3^-)$	
$\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{180/3}$	35,55	57,25	—	2,52	2,11	—	1,1/1,9
$\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/3}$	63,77	31,55	0,93	4,68	3,89	1,77	2.02/1.0
$\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$	63,23	29,42	0,95	0,47	4,17	1,11	2.2/1.0
$\text{Ni}_3\text{Fe-LDHs}_{160/2}$	73,91	25,07	0,64	0,36	4,35	2,45	3.2/1.08
$\text{Ni}_4\text{Fe-LDHs}_{160/2}$	79,81	19,41	0,70	0,08	4,58	1,48	3.9/0.95

На СЕМ-мікрофотографіях одержаних матеріалів спостерігаємо частки від кількох нанометрів до кількох сотень мікрометрів у межах одного зразка (Рис. 6). Тобто, деякі частки агрегують у більш великі структури або утворюють конгломерати під час вису-

шування, хоча зазвичай у водних розчинах вони зберігають пластинчасту форму часток на межі нанорозмірної області [24]. В окремих випадках одиничні частки мають локальні дефекти або неспівмірності в розмірі, які могли виникнути під час їхнього

синтезу за гідротермального оброблення порошків (**Рис. 6а'-г'**). Важливим аспектом є наявність шаруватої структури зразків, що важливо для функціональності шаруватих адсорбентів, зокрема для їхньої здатно-

сті до адсорбції чи обміну іонами [22]. Крім цього, встановлено, що отримано слабко-агломеровані наночастки фериту нікелю ($\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{180/3}$) з вузьким розподілом пор за розміром (**Рис. 6 г, г'**).

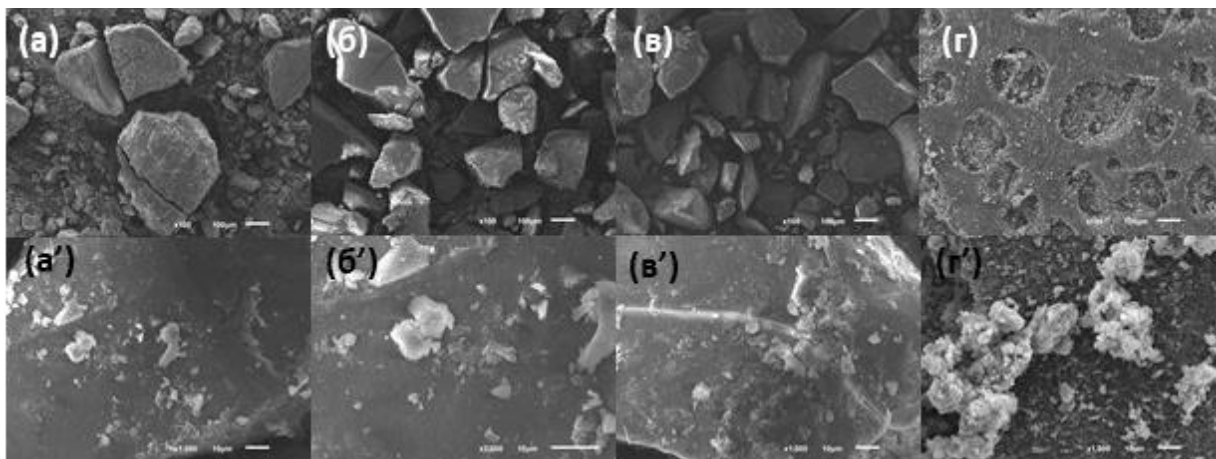


Рис. 6. Мікрофотографії скануючої електронної мікроскопії одержаних зразків із різною магніфікацією: $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ (а, а'), $\text{Ni}_3\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ (б, б'), $\text{Ni}_4\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ (в, в') та $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{180/3}$ (г, г') після висушування за 120 °С протягом 2 год

Fig. 6. SEM images of the obtained samples at different magnifications: $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ (a, a'), $\text{Ni}_3\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ (b, b'), $\text{Ni}_4\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ (c, c'), and $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{180/3}$ (d, d') after drying at 120 °C for 2 hours.

На ІЧ-спектрах синтезованих зразків (**рис. 7**) виявлено смуги, які характерні для гідроталькітоподібних сполук [27]. Смуга поглинання в області 3300–3550 cm^{-1} , максимум якої спостерігається при 3440 cm^{-1} , відповідає валентним коливанням Н-зв'язаних ОН-груп бруситоподібних шарів і молекул води, що розташовуються в міжшаровому просторі. Плече при 2850–3100 cm^{-1} відповідає валентним коливанням груп молекул води, пов'язаних водневими зв'язками з міжшаровими аніонами. Смугу при 1630 cm^{-1} відносять до деформаційних коливань води ($\delta(\text{O-H})$) у міжшаровому просторі порошків. В області 1300–1600 cm^{-1} спостерігаємо смуги, що відповідають валентним коливан-

ням міжшарових аніонів. У зразках із переважачою шаруватою структурою смуга поглинання, що проявляється у спектрі при 1438 cm^{-1} , пов'язана з наявністю NO_3^- -аніонів у міжшаровому проміжку [42]. Зміну характерного положення смуги 1450 cm^{-1} для вільних іонів CO_3^{2-} зумовлено зниженням симетрії аніонів, що знаходяться в міжшаровому просторі [43], що проявляється в ІЧ-спектрах одержаних шаруватих матеріалів. Валентні коливання Fe-O та Ni-O у бруситоподібних шарах реєструються смугами поглинання у діапазоні нижче 1000 cm^{-1} [42]. У діапазоні 457–668 cm^{-1} спостерігали набір інтенсивних смуг коливань решітки M-O, M-O-M і O-M-O (де M = Ni або Fe).

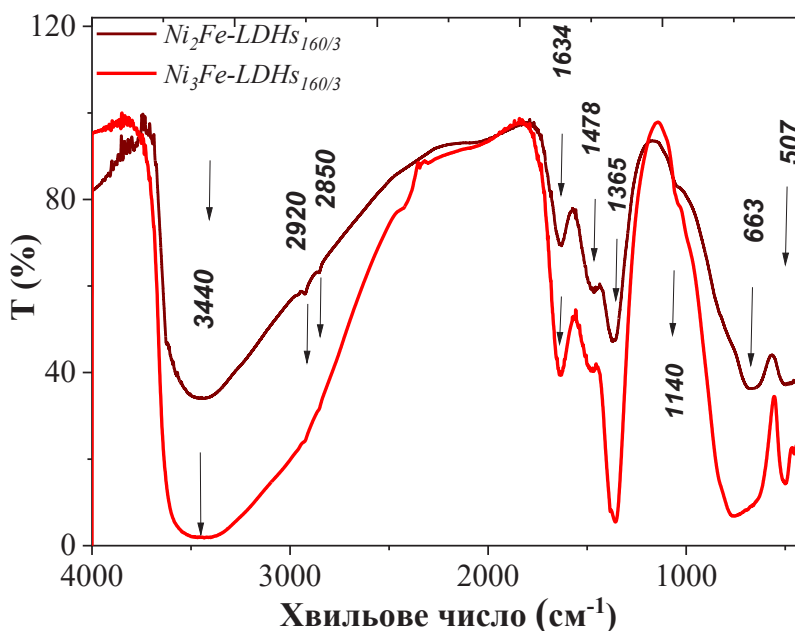


Рис. 7. ІЧ-спектри поглинання одержаних зразків зі структурою гідроталькиту
Fig. 7. FTIR-spectra of the synthesized hydrotalcite-like materials.

Термічне оброблення зразків за 400–500 °С призводить до видалення молекул води з міжшарового простору шаруватих подвійних гідроксидів, що свідчить про те, що на ІЧ-спектрах спостерігається зниження інтенсивності смуг при 1630 cm^{-1} і 3440 cm^{-1} . Підвищення температури оброблення призводить до дегідроксилювання металгідроксидних шарів, що проявляється у зменшенні інтенсивності смуг поглинання, які відповідають коливанням ОН-груп. Подібно до більшості шаруватих гідроксидів продукти кальцинування зразків $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ та $\text{Ni}_3\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ при $\geq 500\text{--}900$ °С викликає утворення структур типу шпінелей (Схема 2а). Раніше було показано, що продукти термічного оброблення Mg,Al-LDHs при контакті з водою або водними розчинами солей здатні відновлювати ша-

рувату структуру [31]. Можна відзначити, що $\text{Ni}_3\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ та $\text{Ni}_4\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ у циклі «дегідратації – регідратації» відновлюють шарувату структуру значно повніше, ніж $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ за аналогічних умов.

Термічну поведінку синтезованих зразків досліджували за допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА) в температурному діапазоні 25–600 °С (Рис. 8), а ключові стадії їхнього температурного розкладання узагальнено в Табл. 4.

Згідно з даними ТГА, перша стадія втрати маси, де шаруваті матеріали втрачають фізично адсорбовану воду, має однаковий прояв для всіх зразків і лежить у діапазоні температур до 140 °С, а втрата маси коливається від 1,2 до 6,5% відповідно до рівня структурованості за даними рентгенівської дифракції (Рис. 2).

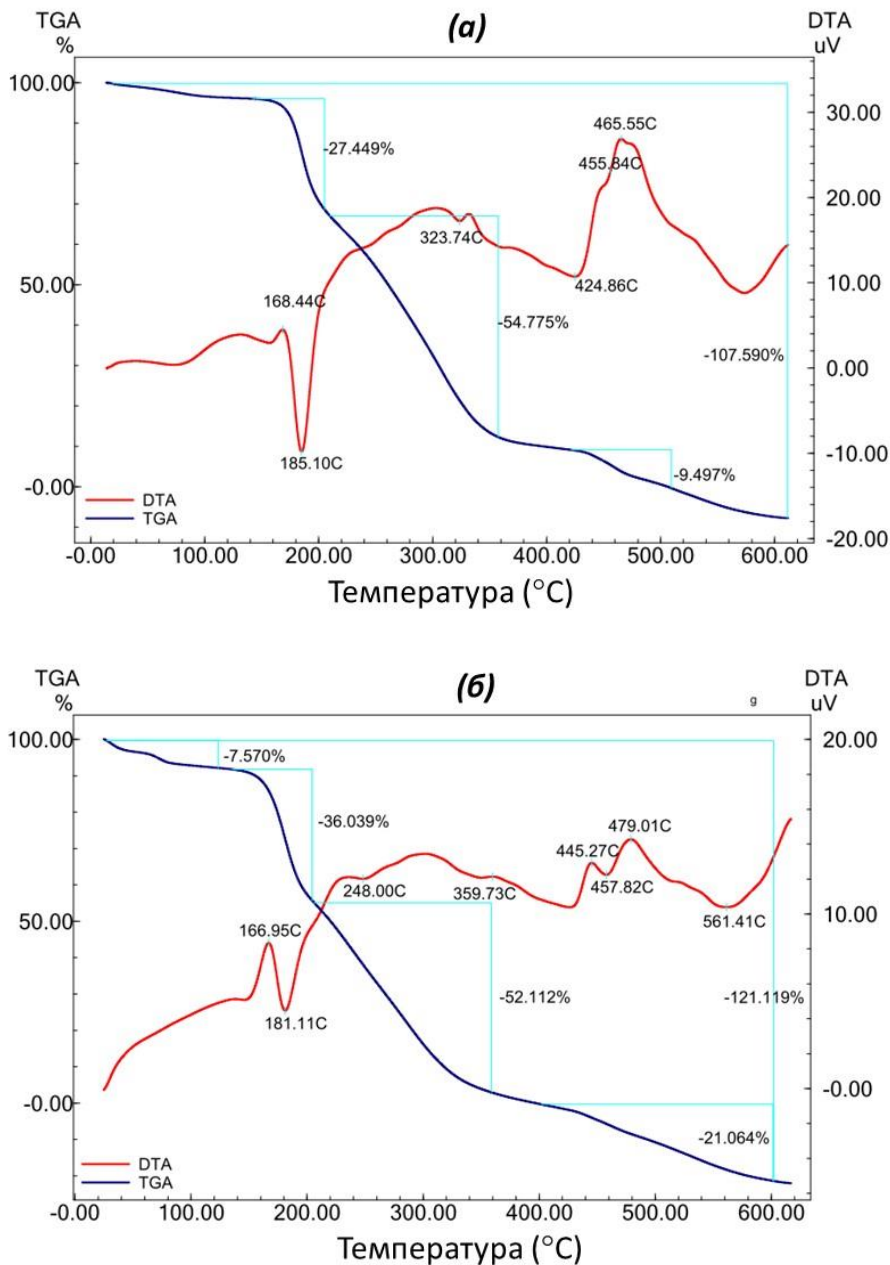


Рис. 8. Термогравіметричні криві синтезованих зразків:
 $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ (а) та $\text{Ni}_3\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ (б)

Fig. 8. Thermogravimetric curves of the synthesized samples:
 $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ (a) and $\text{Ni}_3\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ (b).

Табл. 4

Дані термогравіметричного аналізу синтезованих зразків

Table 4.

Thermogravimetric analysis results for the synthesized samples.

Зразки	Стадія I		Стадія II		Стадія III		Стадія IV		$m_{\text{заг}}$ (%)
	ΔT_1 (°C)	Δm_1 (%)	ΔT_2 (°C)	Δm_2 (%)	ΔT_3 (°C)	Δm_3 (%)	ΔT_4 (°C)	Δm_4 (%)	
$Ni_2Fe-LDHs_{180/3}$	25–135	1,2	140–205	15,4	200–350	8,8	450–600	3,2	71,2
$Ni_2Fe-LDHs_{160/3}$	25–140	3,1	150–230	12,4	205–345	10,8	445–595	4,6	57,6
$Ni_2Fe-LDHs_{160/2}$	25–145	6,5	145–200	10,3	200–340	6,7	440–595	3,2	63,3
$Ni_3Fe-LDHs_{160/2}$	25–150	4,4	135–200	11,2	205–345	10,0	445–595	3,8	60,2
$Ni_4Fe-LDHs_{160/2}$	25–145	6,5	145–200	10,3	200–340	6,7	440–595	3,2	63,3

Загалом на дериватограмах, одержаних у результаті термогравіметричних досліджень одержаних зразків, можна виділити чотири температурних інтервали: 25–150 °C, 150–200 °C, 200–350 °C та 350–600 °C (**Рис. 8**). Якщо на першому етапі відбувається десорбція фізично адсорбованих молекул води на поверхні $NiFe-LDHs$, то на другому етапі – розташованої у міжшаровому просторі зразків. На третьому етапі втрата маси переважно зумовлена реакціями дегідроксилування гідроксидів металів бруситоподібних шарів, а також видаленням аніонів із міжшарового простору (у цьому випадку видаляються карбонати та нітрати). У четвертому інтервалі втрата маси відповідає повному дегідроксилуванню зразків і руйнуванню шаруватої структури матеріалу з вивільненням залишкових аніонів міжшарового простору [31]. Найбільша втрата маси відбувається у інтерва-

лі температур 190–300 °C. Зі збільшенням вмісту $Ni(II)$ у зразку втрата маси збільшується. Що більше $Ni(II)$ у зразках, то менша густина заряду, і тим менше компенсуючих аніонів знаходиться у міжшаровому просторі шаруватих подвійних гідроксидів. Невелика втрата маси є й в інтервалі ≥ 600 –950 °C і приписується видаленню залишкових карбонатів та води [22]. Ендотермічні піки за 160–200 °C та 300–450 °C на кривих ДТА відповідають видаленню молекул води та руйнуванню шаруватої структури гідроксидів.

Вплив параметрів сорбції на очищення водних розчинів від фармпрепаратів за допомогою одержаних сорбційних матеріалів

Вплив рН середовища. Вплив величини рН розчину на ступінь вилучення аналіту досліджено в широкому діапазоні, що відповідає області стабільності фаз сорбентів [22] (**Рис. 9**). Як видно з рисунка,

максимум величин сорбції знаходиться в інтервалі $\text{pH}_0 7,5-9,0$, що відповідає $\text{pH}_e 7,0-8,0$. При зниженні pH у результаті конкуренції між протонами (H_3O^+) і диклофенаку сорбція останнього знижується. У цій області pH середовища аналіт знаходиться у повністю депротонованій аніонній формі ($\text{pK}_a = 4,21$ [37]). Вочевидь сорбція токсичних фармпредпаратів зумовлена, в основному, взаємодією їхніх аніонних форм із поверхневими гідроксильними групами одержаних матеріалів, у т. ч. й з метал-гідроксильного шару. Показано, що органічні аніони вилучають останніми з водних розчинів та величини сорбції для досліджених сорбентів становлять до 95 мг/г.

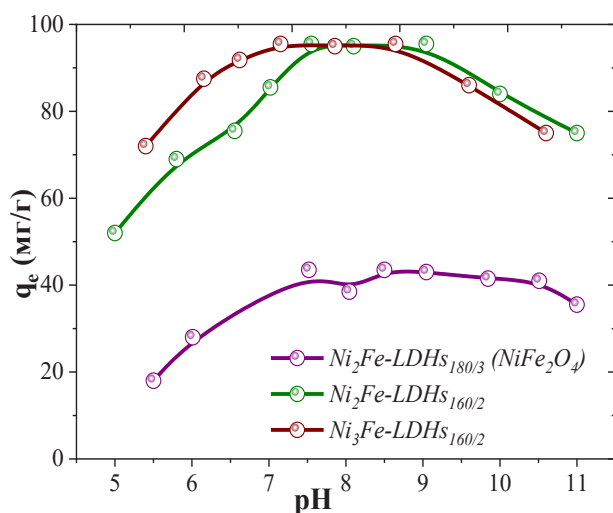


Рис. 9. Вплив pH на сорбцію DFS одержаними зразками (умови: $C_0(\text{DFS}) = 100$ мг/г, наважка 0,050 г, об'єм 50,0 мл за кімнатної температури)

Fig. 9. Effect of pH on the sorption of DFS onto the prepared samples (Experimental conditions: initial DFS concentration 100 mg/g, adsorbent dosage 0.050 g, solution volume 50.0 mL, room temperature).

Вплив тривалості вилучення. Дослідження впливу тривалості сорбції DFS із модельних розчинів на прикладі $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{180/3}$, $\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ та $\text{Ni}_3\text{Fe-LDHs}_{160/2}$ -зразками проведено впродовж 4 годин за оптимального значення pH середовища (Рис. 10).

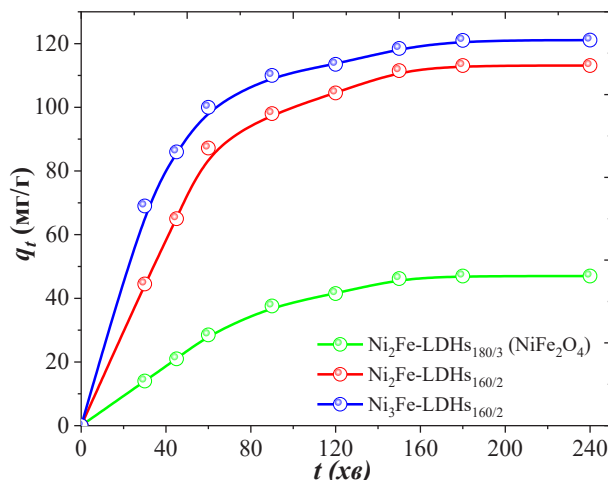


Рис. 10. Кінетика сорбції диклофенаку натрію з водного розчину на одержаних зразках (умови: $C_0(\text{DFS}) = 125$ мг/г, $\text{pH} = 7,5$, $m = 0,050$ г, $V = 50,0$ мл за кімнатної температури)

Fig. 10. Kinetic adsorption data for diclofenac sodium onto the obtained samples from aqueous solutions (Experimental conditions: $C_0(\text{DFS}) = 125$ mg/g, $\text{pH} = 7,5$, sample weight 0.050 g, volume 50 mL, room temperature).

При очищенні водних розчинів від DFS сорбційна здатність одержаних зразків різко збільшується впродовж 60 хв. та зі зростанням часу вилучення поступово підвищується. Загалом у системі водний розчин «сорбат – сорбент» високі значення величин сорбції досягають через 90 хв. Проте сорбційна рівновага на кожному зі зразків встановлюється впродовж 180 хв. Як впливає з наведених даних, швидкість сорбції практично не залежить від катіонного

складу зразка та істотно залежить від умов їхнього синтезу, тобто фазового складу.

Слід зазначити, що кінетичні криві сорбції досліджуваного фармацевтичного препарату на одержаних сорбентах за кімнатної температури та постійному перемішуванні не залежать від інтенсивності перемішування суспензії при встановленні сорбційної рівноваги.

Отримані кінетичні криві сорбції аніонів диклофенаку шаруватими подвійними гідроксидами та їхніми похідними у зазначених координатах за малих часів контакту фаз є близькими до лінійних, потім при збільшенні часу контакту – через злам пе-

реходять до іншої лінійної функції. Відрізок від початку координат до початку зламу відносять до дифузії сорбату з розчину до поверхні сорбенту через плівку (зовнішня дифузійна кінетика), друга ділянка – відповідає дифузії в фазі сорбенту. Це означає, що процес протікає в змішанодифузійному режимі, тобто контролюється дифузією в плівці розчину та дифузією в фазі сорбенту.

Для опису експериментальних даних було використано кінетичні моделі псевдопершого та псевдодругого порядків. Значення констант k_1 та k_2 було отримано з графіків залежностей $\ln(q_e - q_t)$ від t та t/q_t від t , відповідно (Рис. 11).

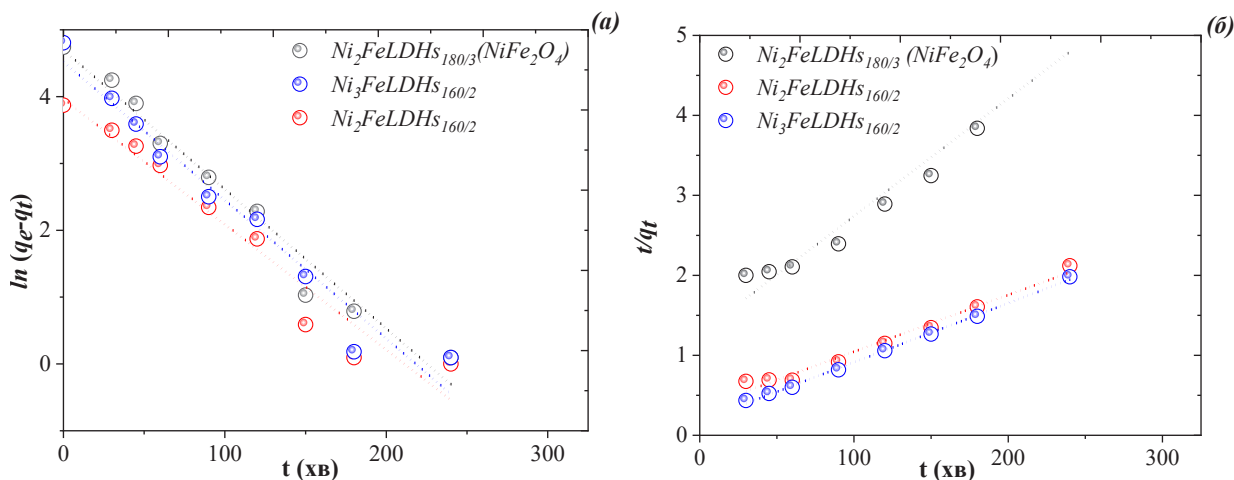


Рис. 11. Лінеаризація експериментальних даних кінетики сорбції DFS на одержаних сорбентах у координатах кінетичних моделей псевдопершого (а) та псевдодругого (б) порядку

Fig. 11. Linearization of kinetic sorption data for DFS on the obtained sorbents in the coordinates of the pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b) kinetic models.

Розраховані константи швидкості та коефіцієнти кореляції свідчать (Табл. 5), що кінетичні залежності краще лінеаризуються в координатах рівняння псевдодругого порядку (коефіцієнти кореляції становлять від 0,9122 до 0,9913).

Таким чином, оброблення експериментальних даних формальними кінетичними рівняннями показала, що в процесі сорбції спостерігається сумарний ефект дифузії та хімічної реакції.

Табл. 5.

Експериментальні та розраховані кінетичні параметри сорбції DFS із водних розчинів на отриманих зразках

Table 5.

Experimental and calculated kinetic parameters of DFS sorption from aqueous solutions onto the obtained samples.

Зразки	q_e^{exp} , (мг/г)	Модель псевдопершого порядку			Модель псевдодругого порядку		
		q_e^{cal} (мг/г)	K_1 (хв ⁻¹)	R^2	q_e^{cal} (мг/г)	K_2 (г/мгхв)	R^2
$\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{180/3}$	47.0	52.55	0.0188	0.9482	57.4	0.000352	0.9122
$\text{Ni}_2\text{Fe-LDHs}_{160/2}$	113.0	2.22	0.0162	0.8612	128.1	0,000266	0.9627
$\text{Ni}_3\text{Fe-LDHs}_{160/2}$	120.0	1.13	0.0127	0.9829	128.1	0.000508	0.9913

Примітка. q_e^{exp} та q_e^{cal} – експериментальні та розраховані величини сорбції відповідно; K_1 і K_2 є константами швидкості моделей псевдопершого та псевдодругого порядку відповідно.

Ізотерми адсорбції. З метою визначення сорбційних характеристик одержаних сорбентів різного складу були експериментально отримані ізотерми сорбції цільово-

го фармацевтичного препарату в статистичних умовах. Загальний час сорбції органічного забруднювача з модельного розчину становив одну ніч (Рис. 12).

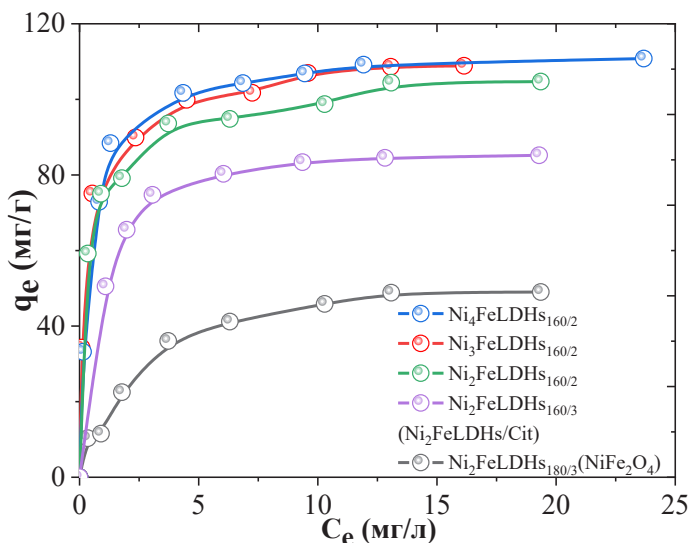


Рис. 12. Ізотерми сорбції DFS із водних розчинів на одержаних сорбентах (Умови: $C_0(\text{DFS}) = 125$ мг/л; $\text{pH}_0 = 7,5-7,6$, $V = 50$ мл, $m = 0.05$ г, за кімнатної температури)

Fig. 12. Adsorption isotherms of DFS from aqueous solutions onto the synthesized adsorbents (Experimental conditions: $C_0(\text{DFS}) = 125$ mg/L; $\text{pH}_0 = 7.5-7.6$; $V = 50$ mL; $m = 0.05$ g; room temperature).

Як видно з **Рис. 11**, ізотерми сорбції DFS на всіх досліджуваних сорбентах мають схожий характер, який відносять до *L*-типу. За низьких концентрацій DFS сорбенти демонструють високу ефективність вилучення, практично повністю поглинаючи забруднювач із розчину. Однак за подальшого збільшення концентрації DFS спостерігаємо поступове насичення активних центрів сорбентів, що призводить до зменшення ефективності сорбції. Слід зазначити, що в процесі сорбції DFS із водних розчинів переходу матричних іонів із одержаних сорбентів не відбувається.

Моделі адсорбції Ленгмюра [44] і Фрейндліха [45] використовували для оброблення даних ізотерм сорбції. Розраховані параметри ізотерм сорбції DFS на одержаних сорбентах у межах моделей Фрейндліха та Ленгмюра узагальнено у **Табл. 6**. Використання моделі Ленгмюра краще описує експериментальні дані у всій області досліджуваних концентрацій досліджуваного аналіту, а великі коефіцієнти кореляції вказують на прийнятну математичну від-

повідність ($R^2 > 0,9924$), що свідчать про участь у поглинанні аніонів DFS рівноцінних сорбційних центрів (енергетично еквівалентних і незалежних), тобто поверхня сорбентів є близькою до гомогенної, яка призводить до мономолекулярної сорбції. Однак реальна поверхня сорбенту як твердої фази скоріше неоднорідна, і залежність енергії взаємодії від ступеня заповнення поверхні аналітом зазвичай являє собою незначно, але спадаючу функцію. Взаємодія ж адсорбованих іонів DFS між собою існує на будь-якій поверхні і стає більш помітною зі збільшенням ступеня заповнення. Внесок цієї взаємодії в адсорбцію повинен збільшуватися зі збільшенням ступеня заповнення. Ці протилежні ефекти в багатьох випадках компенсують один одного, так що спостережувані значення величин сорбції в широкому інтервалі ступенів заповнення поверхні шаруватих подвійних гідроксидів можуть залишатися практично постійними, що відображено в значеннях параметрів, одержаних за моделлю Ленгмюра.

Таблиця 6

Параметри лінеаризованих форм ізотерм сорбції DFS на одержаних адсорбентах у рамках моделей Фрейндліха та Ленгмюра

Table 6.

Parameters of linearized forms of the DFS sorption isotherms on the obtained adsorbents within the Freundlich and Langmuir models.

Сорбент	pH ₀	Рівняння Фрейндліха			Рівняння Ленгмюра		
		K_F , мг ^{1-1/n} л ^{1/n} /г	1/n	R ²	K_L , л/мг	q_{∞} , мг/г	R ²
Ni ₂ Fe-LDHs _{180/3}	7,6	15,97	0,4441	0,9329	0,42	55,87	0,9924
Ni ₂ Fe-LDHs _{160/3}	7,5	57,77	0,1416	0,7880	1,77	86,96	0,9998
Ni ₂ Fe-LDHs _{160/2}	7,5	72,88	0,1391	0,9519	1,92	106,38	0,9990
Ni ₃ Fe-LDHs _{160/2}	7,6	68,31	0,2058	0,8874	2,50	111,11	0,9993
Ni ₄ Fe-LDHs _{160/2}	7,5	72,88	0,2229	0,8334	2,93	112,36	0,9999

Примітка: K_F та K_L – константи Фрейндліха та Ленгмюра, відповідно; q_{∞} – ємність моношару; R – коефіцієнт кореляції.

Таким чином, результати розрахунків свідчать, що процес сорбції аніонів диклофенаку натрію на всіх досліджених адсорбентах краще описують моделлю Ленгмюра у вивченому інтервалі концентрацій.

Регенерація адсорбентів. Було проведено оцінку можливості повторного використання та регенерації одержаних адсорбентів. Проведені дослідження показали, що сорбенти на основі $NiFe-LDHs$ можуть бути успішно регенеровані шляхом термічного оброблення за температури до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ без суттєвих втрат сорбційної здатності щодо диклофенаку. Зміна умов термічного оброблення, таких як температура та тривалість, впливає на здатність отриманих змішаних оксидів відновлювати шарувату структуру за подальшої гідратації. Було проведено гідратацію змішаних оксидів шляхом їхнього суспендування у воді протягом 24-годинного перемішування. Встановлено, що підвищення температури оброблення та збільшення вмісту іонів $Ni(II)$ у початкових зразках сприяє утворенню більшої кількості гідроксиду нікелю $Ni(OH)_2$ в регенованих матеріалах, що підтверджено даними рентгенівської дифракції. Отримані результати свідчать про перспективність повторного використання адсорбентів $NiFe-LDHs$ для очищення води від органічних забруднень.

ВИСНОВКИ. У роботі досліджено особливості синтезу та структурно-сорбційні характеристики шаруватих подвійних гідроксидів $Ni(II)$ та $Fe(III)$ з різним співвідношенням компонентів. Встановлено, що зміна умов синтезу суттєво впливає на фазовий склад та морфологію отриманих матеріалів. Зокрема, збільшення часу та температури синтезу сприяє утворенню

магнітної фази фериту нікелю, що надає матеріалу властивостей феромагнетика. Запропонований гідротермальний метод дозволив отримати гомогенні фази шаруватих подвійних гідроксидів та їхніх оксидних сполук із контрольованою структурою гідроталькиту та шпінелі відповідно. Проведені дослідження сорбційних властивостей одержаних матеріалів щодо органічних забруднювачів фармацевтичного походження на прикладі диклофенаку натрію показали, що шаруваті подвійні гідроксиди $Ni(II)$ та $Fe(III)$ з різним співвідношенням компонентів проявляють вищу сорбційну здатність, ніж їхні оксидні похідні. Кінетика сорбції псевдодругого порядку передбачає, що хімічна реакція лімітує процес сорбції. Ізотерми сорбції добре описано моделлю Ленгмюра, що вказує на однорідність сорбційних центрів. Наявність магнітних властивостей спрощує процес сепарації сорбенту після використання, проте зменшує його ефективність майже вдвічі. Отже, отримані адсорбенти зі структурою гідроталькиту є перспективними матеріалами для видалення органічних забруднень, таких як диклофенак натрію, з водних розчинів.



Дослідження проведено за фінансової підтримки Національної академії наук України (д/б теми «Поліфункціональні сорбенти та їхні композити для видалення радіонуклідів та важких металів із різноманітних водних середовищ» (р/н 0118U003018)) та гранту Міністерства економіки та конкурентоспроможності Іспанії MINECO (MCI-21-PID2020-113558RB-C41).

SORPTIVE REMOVAL OF PHARMACEUTICALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING Ni(II),Fe(III)-LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AND THEIR FERROMAGNETIC OXIDES.

**T.S. Hubetska¹, O.A. Khainakova²,
N.G. Kobylinska^{1*}**

¹A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,

42 Akad. Vernadsky Blvd, 03142 Kyiv, Ukraine;

²University of Oviedo, 8 Av. Julian Claveria, 33006 Oviedo, Spain

*e-mail: kobilinskaya@univ.kiev.ua

The features of obtaining and structure formation of homogeneous phases of nitrate forms of layered double hydroxides of Ni(II) and Fe(III) (NiFe-LDHs) with different ratios of components in the reaction mixture, as well as their oxide derivatives, were studied. The synthesis was carried out by hydrothermal precipitation from aqueous solutions, allowing the controlled production of homogeneous NiFe-LDHs phases and their subsequent conversion into magnetically separable oxide derivatives. According to the data of X-ray diffraction analysis, the conditions for obtaining the samples provide the required level of crystallinity and characteristic structural features of synthetic layered double hydroxides of the type of natural hydrotalcite and nickel ferrite. A comparative assessment of their adsorption performance with respect to the organic toxicant was carried out. The adsorption capacity of the synthesized materials was evaluated using diclofenac sodium as a model anionic organic pollutant. The influence of various

parameters, such as pH, initial diclofenac concentration, and contact time, on the adsorption capacity was systematically investigated. The results demonstrated that the synthesis conditions significantly influenced the adsorption performance. Kinetic studies revealed a mixed diffusion mechanism for diclofenac sorption onto the layered double hydroxides. Furthermore, the adsorption isotherms were successfully fitted to the Langmuir model, indicating a homogeneous distribution of adsorption sites. Although the presence of competing anions somewhat reduced the adsorption capacity for diclofenac, the adsorbent demonstrated good reusability, allowing for multiple adsorption-desorption cycles. These findings highlight the potential of hydrothermally synthesized NiFe-LDHs effective adsorbents for the removal of anionic pollutants from aqueous solution.

Keywords: layered double hydroxides, pharmaceuticals, water purification technologies, organic pollutants.

ЛІТЕРАТУРА

1. Singh B.J., Chakraborty A., Sehgal R. A systematic review of industrial waste water management: Evaluating challenges and enablers. *J. Environ. Manage.* 2023. **348**. P. 119230. doi: 10.1016/j.jenvman.2023.119230
2. Vystavna Yu., Huneau F., Grynenko V., et al. Pharmaceuticals in Rivers of Two Regions with Contrasted Socio-Economic Conditions: Occurrence, Accumulation, and Comparison for Ukraine and France. *Water Air Soil Pollut.* 2012. **223** (5). P. 2111–2124. doi: 10.1007/s11270-011-1008-1
3. Vystavna Y., Frkova Z., Celle-Jeanton H., et al. Priority substances and emerging pollutants in urban rivers in Ukraine: Occurrence, fluxes and loading to transboundary European Union

- watersheds. *Sci. Total Environ.* 2018. **637–638**. P. 1358–1362.
doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.095
4. Babuji P., Thirumalaisamy S., Duraisamy K., Periyasamy G. Human Health Risks due to Exposure to Water Pollution: A Review. *Water*. 2023. **15**(14). P. 2532.
doi: 10.3390/w15142532
 5. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum. World Health Organization. Geneva, Switzerland. 2017. 541 p.
 6. Patel M., Kumar R., Kishor K., Mlsna T., Pittman Jr. C.U., Mohan D. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal. *Methods. Chem. Rev.* 2019. **119**. P. 3510–3673.
doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00299.
 7. Houtman C. J. Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. *J. Integr. Environ. Sci.* 2010. **7**(4). P. 271–295.
doi: 10.1080/1943815X.2010.511648.
 8. Jurado A., Vázquez-Suñé E., Pujades E. Urban groundwater contamination by non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Water*. 2021. **13**(5). P. 720.
doi: 10.3390/w13050720.
 9. WHO (World Health Organization). Pharmaceuticals in Drinking-Water. Geneva: WHO. 2012. Available:
<https://ahpsr.who.int/publications/i/item/9789241502085>
 10. U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Approaches to Screening for Risk from Pharmaceuticals in Drinking Water and Prioritization for Further Evaluation. Washington, DC: U.S. EPA, Office of Water. 2008.
 11. Fatta-Kassinos D., Meric S., Nikolaou A. Pharmaceutical Residues in Environmental Waters and Wastewater: Current State of Knowledge and Future Research. *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. **399**. P. 251–275.
doi: 10.1007/s00216-010-4300-9.
 12. Jones O. A., Lester J. N., Voulvoulis N. Pharmaceuticals: A Threat to Drinking Water? *Trends Biotechnol.* 2005. **23**. P. 163–167.
 13. Gonzalez-Gil L., Mauricio-Iglesias M., Carballa M., Lema J. M. Why are organic micropollutants not fully biotransformed? A mechanistic modelling approach to anaerobic systems. *Water Res.* 2018. **142**. P. 115–128.
doi: 10.1016/j.watres.2018.05.032.
 14. Le-Minh N., Khan S., Drewes J., Stuetz R. Fate of Antibiotics During Municipal Water Recycling Treatment Processes. *Water Res.* 2010. **44**. P. 4295–4323.
doi: 10.1016/j.watres.2010.06.020.
 15. Watkinson A., Murby E., Costanzo S. Removal of Antibiotics in Conventional and Advanced Wastewater Treatment: Implications for Environmental Discharge and Wastewater Recycling. *Water Res.* 2007. **41** (18). P. 4164–4176.
doi: 10.1016/j.watres.2007.04.005.
 16. Mendez-Arriaga F., Esplugas S., Gimenez J. Degradation of the Emerging Contaminant Ibuprofen in Water by Photo-Fenton. *Water Res.* 2010. **44**(2). P. 589–595. doi: 10.1016/j.watres.2009.07.009
 17. Radjenović J., Petrović M., Ventura F., Barceló D. Rejection of Pharmaceuticals in Nanofiltration and Reverse Osmosis Membrane Drinking Water Treatment. *Water Res.* 2008. **42**(14). P. 3601–3610.
doi: 10.1016/j.watres.2008.05.020.
 18. Osman A.I., Ayati A., Farghali M. et al. Advanced adsorbents for ibuprofen removal from aquatic environments: a review. *Environ Chem Lett.* 2024. **22**. P. 373–418.
doi: 10.1007/s10311-023-01647-6
 19. Lins P.V.S., Henrique D.C., Ide A.H., et al. Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDH-activated carbon composite – experimental investigation and statistical physics modeling. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2020. 586. 124217.
doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124217.
 20. Oba S.N., Ighalo J.O., Aniagor Ch.O., Igwegbe Ch.A. Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: A comprehensive review. *Sci. Total Environ.* 2021. **780**. P. 146608.
doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146608.
 21. Li T., Miras H.N., Song Yu. Polyoxometalate (POM)-Layered Double Hydroxides (LDH)

- Composite Materials: Design and Catalytic Applications. *Catalysts*. 2017. 7(9). P. 260.
<https://doi.org/10.3390/catal7090260>
22. Rives V. (ed.) Layered double hydroxides: present and future. New York: Nova Science Publishers, Incorporated. 2001. P. 493.
23. Forano C., Costantino U., Prévot V., Gueho C.T. Developments in Clay Science (Eds. B. Faiza and L. Gerhard). *Amsterdam: Elsevier*. 2013. 5. P. 745.
24. Wang Y., Gao H. Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs). *J. Colloid Interf. Sci*. 2006. **301**. P. 19–26.
doi: 10.1016/j.jcis.2006.04.061.
25. Wang W., Zhang N., Shi Z., et al. Preparation of Ni-Al Layered Double Hydroxide Hollow Microspheres for Supercapacitor Electrode. *Chem. Eng. J*. 2018. **338**. P. 55–61.
doi: 10.1016/j.cej.2018.01.024
26. Fan G., Li F., Evans D.G., Duan X. Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides: Recent Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev*. 2014. **43**. P. 7040–7066.
doi: 10.1039/C4CS00160E
27. Yang Q, Wang S, Chen F, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic removal of refractory pollutants by Zn/Fe mixed metal oxide derived from layered double hydroxide. *Catal. Commun*. 2017. **99**. P. 15–19.
doi: 10.1016/j.catcom.2017.05.010.
28. Zhang R., Ai Y., Lu Zh. Application of Multifunctional Layered Double Hydroxides for Removing Environmental Pollutants: Recent Experimental and Theoretical Progress. *J. Environ. Chem. Eng*. 2020. **8**. P. 103908.
doi: 10.1016/j.jece.2020.103908.
29. Hubetska T., Demchenko V., Kobylinska N. Chemical Design of Mg(II)/Fe(III)-Layered Double Hydroxides and Their Sorption Properties toward Ibuprofen. *Theor. Exp. Chem*. 2024. **60**(1). P. 56–66.
doi: 10.1007/s11237-024-09810-y.
30. Barriga C., Gaitan M., I. Pavlovic I., et al. Hydrotalcites as sorbent for 2,4,6-trinitrophenol: influence of the layer composition and interlayer anion. *J. Mater. Chem*. 2002. **12**. P. 1027–1034.
<https://doi.org/10.1039/B107979B>
31. Abdellaoui K., Pavlovic I., Bouhent M., Benhamou A. et. al. A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci*. 2017. **143**. 142–150.
doi: 10.1016/j.clay.2017.03.019.
32. Ambashta R.D., Sillanpää M. Water purification using magnetic assistance: A review. *J. Hazard. Mater*. 2010. **180**(1–3). P. 38–49.
doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.105
33. Li S., Bai H., Wang J., Jing X., Liu Q., Zhang M., Chen R., Liu L., Jiao C. In situ grown of nano-hydroxyapatite on magnetic CaAl-layered double hydroxides and its application in uranium removal. *Chem. Eng. J*. 2012. **193**. 372–380.
doi: 10.1016/j.cej.2012.04.025
34. Yang D., Wang X., Wang N. et al. In-situ growth of hierarchical layered double hydroxide on polydopamine-encapsulated hollow Fe₃O₄ microspheres for efficient removal and recovery of U(VI). *J. Clean. Prod*. 2017. **172**. P. 2033–2044.
35. Nakahira A., Kubo T., Murase H. Synthesis of LDH-type clay substituted with Fe and Ni ion for arsenic removal and its application to magnetic separation. *IEEE Trans. Magn*. 2007. **43**(6). P. 2442–2444.
doi: 10.1109/TMAG.2007.894359.
36. Li Q., Xing L., Lu X., Li N., Xu M. Magnetic properties of Mg/Co(II)–Al/Fe(III) layered double hydroxides. *Inorg. Chem. Commun*. 2015. **52**. P. 46–49.
doi: 10.1016/j.inoche.2014.12.014
37. Sousa J.C.G., Ribeiro, A. R., Barbosa M. O. et al. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *J. Hazard. Mater*. 2018. **1**. P. 146–162.
doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.09.058.
38. Hubetska T., Demchenko V., Kobylinska N. Sorbents based on the Ni,Fe-layered double hydroxides and its magnetic nanocomposites for deactivation and preconcentration of Cs(I) and Sr(II) ions from aqueous solutions. *Ukrain. Chem. J*. 2023. **89**(10). P. 100–123.
doi: 10.33609/2708-129X.89.10.2023.100-123
39. Zhao Y., Li F., Zhang R., Evans D.G., Duan X.

- Preparation of layered double-hydroxide nano-materials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chem. Mater.* 2002. **14**(10). P. 4286–4291.
doi: 10.1021/cm020370h.
40. Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 1939. **56**(10). P. 978–982.
 41. Ahmed M., Gasser M.S. Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg-Fe-CO₃ layered double hydroxide (LDH). *Appl. Surf. Sci.* 2012. **259**. P. 650–656.
doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.092.
 42. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A. Theory and Applications in Inorganic Chemistry, Fifth ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
 43. Kim I. T., Nummery G. A., Jacob K., et al. Synthesis, Characterization, and Alignment of Magnetic Carbon Nanotubes Tethered with Maghemite Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* 2010. **114**. P. 6944–6951.
 44. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918. **40**(9). P. 1361.
doi: 10.1021/ja02242a004
 45. Freundlich H.M.F. Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 1906. **57**. P. 385.
- ### REFERENCES
1. Singh B.J., Chakraborty A., Sehgal R. A systematic review of industrial waste water management: Evaluating challenges and enablers. *J. Environ. Manage.* 2023. **348**: 119230.
doi: 10.1016/j.jenvman.2023.119230
 2. Vystavna Yu., Huneau F., Grynenko V., et al. Pharmaceuticals in Rivers of Two Regions with Contrasted Socio-Economic Conditions: Occurrence, Accumulation, and Comparison for Ukraine and France. *Water Air Soil Pollut.* 2012. **223** (5): 2111–2124.
doi: 10.1007/s11270-011-1008-1
 3. Vystavna Y., Frkova Z., Celle-Jeanton H., et al. Priority substances and emerging pollutants in urban rivers in Ukraine: Occurrence, fluxes and loading to transboundary European Union watersheds. *Sci. Total Environ.* 2018. **637–638**: 1358–1362.
doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.095
 4. Babuji P., Thirumalaisamy S., Duraisamy K., Periyasamy G. Human Health Risks due to Exposure to Water Pollution: A Review. *Water.* 2023. **15**(14): 2532.
doi: 10.3390/w15142532
 5. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum. World Health Organization. Geneva, Switzerland. 2017. 541 p.
 6. Patel M., Kumar R., Kishor K., Mlsna T., Pittman Jr. C.U., Mohan D. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal. *Methods. Chem. Rev.* 2019. **119**: 3510–3673.
doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00299.
 7. Houtman C. J. Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. *J. Integr. Environ. Sci.* 2010. **7**(4): 271–295.
doi: 10.1080/1943815X.2010.511648.
 8. Jurado A., Vázquez-Suñé E., Pujades E. Urban groundwater contamination by non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Water.* 2021. **13**(5): 720.
doi: 10.3390/w13050720.
 9. WHO (World Health Organization). Pharmaceuticals in Drinking-Water. Geneva: WHO. 2012. Available:
<https://ahpsr.who.int/publications/i/item/9789241502085>.
 10. U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Approaches to Screening for Risk from Pharmaceuticals in Drinking Water and Prioritization for Further Evaluation. Washington, DC: U.S. EPA, Office of Water. 2008.
 11. Fatta-Kassinos D., Meric S., Nikolaou A. Pharmaceutical Residues in Environmental Waters and Wastewater: Current State of Knowledge and Future Research. *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. **399**: 251–275.
doi: 10.1007/s00216-010-4300-9.
 12. Jones O. A., Lester J. N., Voulvoulis N. Pharmaceuticals: A Threat to Drinking Water? *Trends*

- Biotechnol.* 2005. **23**: 163–167.
13. Gonzalez-Gil L., Mauricio-Iglesias M., Carballa M., Lema J. M. Why are organic micropollutants not fully biotransformed? A mechanistic modelling approach to anaerobic systems. *Water Res.* 2018. **142**: 115–128. doi: 10.1016/j.watres.2018.05.032.
 14. Le-Minh N., Khan S., Drewes J., Stuetz R. Fate of Antibiotics During Municipal Water Recycling Treatment Processes. *Water Res.* 2010. **44**: 4295–4323. doi: 10.1016/j.watres.2010.06.020.
 15. Watkinson A., Murby E., Costanzo S. Removal of Antibiotics in Conventional and Advanced Wastewater Treatment: Implications for Environmental Discharge and Wastewater Recycling. *Water Res.* 2007. **41** (18): 4164–4176. doi: 10.1016/j.watres.2007.04.005.
 16. Mendez-Arriaga F., Esplugas S., Gimenez J. Degradation of the Emerging Contaminant Ibuprofen in Water by Photo-Fenton. *Water Res.* 2010. **44**(2): 589–595. doi: 10.1016/j.watres.2009.07.009.
 17. Radjenović J., Petrović M., Ventura F., Barceló D. Rejection of Pharmaceuticals in Nanofiltration and Reverse Osmosis Membrane Drinking Water Treatment. *Water Res.* 2008. **42**(14): 3601–3610. doi: 10.1016/j.watres.2008.05.020.
 18. Osman A.I., Ayati A., Farghali M. et al. Advanced adsorbents for ibuprofen removal from aquatic environments: a review. *Environ Chem Lett.* 2024. **22**: 373–418. doi: 10.1007/s10311-023-01647-6.
 19. Lins P.V.S., Henrique D.C., Ide A.H., et al. Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDH-activated carbon composite – experimental investigation and statistical physics modeling. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2020. **586**: 124217. doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124217.
 20. Oba S.N., Ighalo J.O., Aniagor Ch.O., Igwegbe Ch.A. Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: A comprehensive review. *Sci. Total Environ.* 2021. **780**: 146608. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146608.
 21. Li T., Miras H.N., Song Yu. Polyoxometalate (POM)-Layered Double Hydroxides (LDH) Composite Materials: Design and Catalytic Applications. *Catalysts.* 2017. **7**(9): 260. <https://doi.org/10.3390/catal7090260>
 22. Rives V. (ed.) Layered double hydroxides: present and future. New York: Nova Science Publishers, Incorporated. 2001. 493.
 23. Forano C., Costantino U., Prévot V., Gueho C.T. Developments in Clay Science (Eds. B. Faiza and L. Gerhard). *Amsterdam: Elsevier.* 2013. **5**: 745.
 24. Wang Y., Gao H. Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs). *J. Colloid Interf. Sci.* 2006. **301**: 19–26. doi: 10.1016/j.jcis.2006.04.061.
 25. Wang W., Zhang N., Shi Z., et al. Preparation of Ni-Al Layered Double Hydroxide Hollow Microspheres for Supercapacitor Electrode. *Chem. Eng. J.* 2018. **338**: 55–61. doi: 10.1016/j.cej.2018.01.024.
 26. Fan G., Li F., Evans D.G., Duan X. Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides: Recent Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* 2014. **43**: 7040–7066. doi: 10.1039/C4CS00160E.
 27. Yang Q., Wang S., Chen F., et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic removal of refractory pollutants by Zn/Fe mixed metal oxide derived from layered double hydroxide. *Catal. Commun.* 2017. **99**: 15–19. doi: 10.1016/j.catcom.2017.05.010.
 28. Zhang R., Ai Y., Lu Zh. Application of Multifunctional Layered Double Hydroxides for Removing Environmental Pollutants: Recent Experimental and Theoretical Progress. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. **8**: 103908. doi: 10.1016/j.jece.2020.103908.
 29. Hubetska T., Demchenko V., Kobylinska N. Chemical Design of Mg(II)/Fe(III)-Layered Double Hydroxides and Their Sorption Properties toward Ibuprofen. *Theor. Exp. Chem.* 2024. **60**(1): 56–66. doi: 10.1007/s11237-024-09810-y.
 30. Barriga C., Gaitan M., I. Pavlovic I., et al. Hydrotalcites as sorbent for 2,4,6-trinitrophenol: influence of the layer composition and interlayer anion. *J. Mater. Chem.* 2002. **12**: 1027–1034.

- <https://doi.org/10.1039/B107979B>.
31. Abdellaoui K., Pavlovic I., Bouhent M., Benhamou A. et al. A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* 2017. **143**: 142–150. doi: 10.1016/j.clay.2017.03.019.
 32. Ambashta R.D., Sillanpää M. Water purification using magnetic assistance: A review. *J. Hazard. Mater.* 2010. **180**(1–3): 38–49. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.105
 33. Li S., Bai H., Wang J., Jing X., Liu Q., Zhang M., Chen R., Liu L., Jiao C. In situ grown of nano-hydroxyapatite on magnetic CaAl-layered double hydroxides and its application in uranium removal. *Chem. Eng. J.* 2012. **193**: 372–380. doi: 10.1016/j.cej.2012.04.025
 34. Yang D., Wang X., Wang N. et al. In-situ growth of hierarchical layered double hydroxide on polydopamine-encapsulated hollow Fe₃O₄ microspheres for efficient removal and recovery of U(VI). *J. Clean. Prod.* 2017. **172**: 2033–2044.
 35. Nakahira A., Kubo T., Murase H. Synthesis of LDH-type clay substituted with Fe and Ni ion for arsenic removal and its application to magnetic separation. *IEEE Trans. Magn.* 2007. **43**(6): 2442–2444. doi: 10.1109/TMAG.2007.894359.
 36. Li Q., Xing L., Lu X., Li N., Xu M. Magnetic properties of Mg/Co(II)–Al/Fe(III) layered double hydroxides. *Inorg. Chem. Commun.* 2015. **52**: 46–49. doi: 10.1016/j.inoche.2014.12.014
 37. Sousa J.C.G., Ribeiro A. R., Barbosa M. O. et al. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *J. Hazard. Mater.* 2018. **1**: 146–162. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.09.058.
 38. Hubetska T., Demchenko V., Kobylinska N. Sorbents based on the Ni,Fe-layered double hydroxides and its magnetic nanocomposites for deactivation and preconcentration of Cs(I) and Sr(II) ions from aqueous solutions. *Ukrain. Chem. J.* 2023. **89**(10): 100–123. doi: 10.33609/2708-129X.89.10.2023.100-123
 39. Zhao Y., Li F., Zhang R., Evans D.G., Duan X. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chem. Mater.* 2002. **14**(10): 4286–4291. doi: 10.1021/cm020370h
 40. Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 1939. **56**(10): 978–982.
 41. Ahmed M., Gasser M.S. Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg-Fe-CO₃ layered double hydroxide (LDH). *Appl. Surf. Sci.* 2012. **259**: 650–656. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.092
 42. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A. Theory and Applications in Inorganic Chemistry, Fifth ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
 43. Kim I. T., Nummery G. A., Jacob K., et al. Synthesis, Characterization, and Alignment of Magnetic Carbon Nanotubes Tethered with Maghemite Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* 2010. **114**: 6944–6951.
 44. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918. **40**(9): 1361. doi: 10.1021/ja02242a004
 45. Freundlich H.M.F. Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 1906. **57**: 385.

Стаття надійшла 25.06.2024.