

# СИНТЕЗ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ІОНІВ Cu(II), Cd(II) ТА Pb(II) ГІБРИДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ БЕНТОНІТУ З *IN SITU* ІММОБІЛІЗОВАНИМ ПОЛІ[5-(4-НІТРОФЕНІЛАЗО)-8-МЕТАКРИЛОКСИХІНОЛІНОМ] ТА АДСОРБОВАНИМ КОПОЛІМЕРОМ НА ЙОГО ОСНОВІ

О. Ю. Кичкирук<sup>1\*</sup>, Е. С. Яновська<sup>2</sup>, І. О. Савченко<sup>2</sup>, Д. Стернік<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Житомирський державний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 42, Житомир 10008, Україна;

<sup>2</sup> Національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна;

<sup>3</sup> Університет Марії Кюрі-Склодовської, площа Марії Кюрі-Склодовської, 2, 20-031, Люблін, Польща

\*e-mail: ranova\_o\_yu@ukr.net

На основі бентоніту з Тульчинського району Вінницької області синтезовано композитні матеріали з *in situ* іммобілізованим на поверхні полі[5-(4-нітрофенілазо)-8-метакрилоксихіноліном] (Bent)-AzoQN (*in situ*) та адсорбованим кополімером 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну та метилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:3 (Bent)-AzoQN-MMA (*adsorb*)).

Термогравіметричний аналіз підтвердив масову частку модифікаторів 20–23 мас.%, причому *in situ* полімер виявився термічно стійкішим. Методом термогравіметричного аналізу з'ясовано закономірності термічної деструкції полімерних модифікаторів поверхні бентоніту та зафіксовано їхню масову частку у складі синтезованих матеріалів. Методами низькотемпературної адсорбції – десорбції азоту та скануючої електронної мікроскопії, проведено аналіз морфологічних змін поверхні одержаних композитів. Встановлено, що модифікація призводить до зменшення питомої поверхні, об'єму пор та збільшення середнього діаметру пор, що підтверджує формування полімерних на шарувань на поверхні мінералу.

Процеси адсорбції ефективно апроксимуються ізотермою Ленгмюра, що дозволило визначити максимальну сорбційну ємність композитів. У результаті вивчення сорбційних властивостей синтезованих композитів щодо катіонів Cu(II), Cd(II) та Pb(II) встановлено, що модифікація бентоніту цими полімерами підвищує сорбційну єм-

ність вихідного мінералу тільки щодо іонів  $\text{Cu(II)}$ . Виявлену високу селективність до цих іонів пояснюють утворенням стійких хелатних комплексів між атомом Нітрогену та Оксигену хінолінової структури і катіонами міді. Натомість щодо катіонів  $\text{Cd(II)}$  та  $\text{Pb(II)}$  сорбційна ємність або не змінюється, або навіть знижується (у випадку адсорбованого кополімеру), що пояснюється блокуванням пор мінералу щільним полімерним шаром.

Одержані композитні матеріали демонструють значний потенціал для використання їх як селективних сорбентів для очищення промислових стічних вод від іонів  $\text{Cu(II)}$ . Результати свідчать про обмежену ефективність синтезованих композитів для комплексного очищення від  $\text{Cd(II)}$  та  $\text{Pb(II)}$ .

**Ключові слова:** бентоніт, модифікація поверхні, полі[5-(4-нітрофеніазо)-8-метакрилоксихінолін], гібридний матеріал, сорбція, іони токсичних металів.

*ВСТУП.* Стрімке погіршення якості поверхневих і підземних вод в Україні стало однією з актуальних екологічних проблем, особливо в контексті інтенсивних військових дій під час триваючої російсько-української війни. У результаті масштабного застосування різних видів озброєння поширюється забруднення природних вод України іонами таких токсичних металів, як залізо, хром, свинець, марганець тощо. Ці забруднювачі є дуже стійкими у навколишньому середовищі та становлять серйозну небезпеку для екосистем, сільськогосподарських ґрунтів і здоров'я людей через їхню біоаккумуляцію та токсичність. Тому розроблення ефективних, економічно доцільних та екологічно безпечних технологій видалення іонів токсичних металів із водних середовищ залишається актуальним завданням сучасної хімії.

Існує широкий спектр методів очищення з видалення іонів металів і пов'язаних із ними забруднювачів зі стічних вод [1, 2], але адсорбція залишається одним із най-

привабливіших методів, що поєднує високу ефективність, простоту експлуатації, низьку вартість, можливість регенерації та повторного використання сорбентів [3]. Останні тенденції у світовій науковій спільноті свідчать про посилення інтересу до сталих рішень, що відповідають концепції зеленої хімії, де пріоритетом є використання природних, відновлюваних і нетоксичних матеріалів замість синтетичних аналогів [4].

Алюмосилікатні мінерали з розвинутою пористою структурою становлять значний науковий і практичний інтерес серед природних сорбентів завдяки високій питомій поверхні, здатності до адсорбції та іонообміну, а також економічній доступності та екологічній безпеці. У зв'язку з цим природні алюмосилікатні глини, зокрема бентоніти, активно розглядають як перспективні сорбенти для очищення водних середовищ і видалення забруднювачів [5–7].

В Україні одним із перспективних джерел такої сировини є бентонітові родовища

Вінницької області. На відміну від натрієвих бентонітів цей природний алюмосилікатний матеріал – монтморилонітового типу з переважанням кальцієвої форми. Основними складовими є монтморилоніт, кварц та польові шпати. Оксидний склад характеризується високим вмістом  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що зумовлює розвинену поверхню та здатність до хімічної модифікації, володіє меншою здатністю до набухання та вищою механічною та структурною стабільністю. Водночас природні мінерали характеризуються обмеженою сорбційною здатністю, що зумовлено відносно невеликою площею поверхні та браком специфічних функціональних груп, необхідних для селективної взаємодії з цільовими забруднювачами.

Для підвищення сорбційних властивостей природних алюмосилікатів активно застосовують стратегії їхньої модифікації функціональними полімерами та органічними лігандами. У результаті такого модифікування зменшується час встановлення адсорбційної рівноваги між сорбентом та розчином, підвищується сорбційна ємність мінералів щодо іонів та органічних молекул [8–10].

Імобілізація гомо- та кополімерів, що містять функціональні групи, здатні до іонного обміну та участі у процесах комплексоутворення, є ефективним підходом для підвищення селективності та афінності сорбентів щодо іонів токсичних металів. Зокрема, введення нітрогено-, сульфуро- і оксигеновмісних функціональних фрагментів у гібридні композити на основі бентоніту повинно забезпечити створення матеріалів із розширеними сорбційними властивостями, придатних для очищення стічних вод від органічних молекул орга-

нічних забруднювачів, подібних до фенолу, і контролю забруднення навколишнього середовища [11].

Відомо, що введення хітозану на поверхню бентоніту значно покращує сорбцію іонів важких металів (зокрема Cu(II), Cr(VI) за рахунок появи аміногруп. Такі композити можна використовувати як економічно ефективні та екологічно чисті адсорбенти для видалення аніонів зі стічних вод [12–13].

У працях [14–15] нами показано, що *in situ* іммобілізація та адсорбція полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні закарпатського клиноптилоліту Тушинського родовища (Україна) призводить до зростання сорбційної ємності щодо йонів Pb(II), Cu(II) та Fe(III) порівняно з вихідним мінералом, *in situ* іммобілізація полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні сапоніту Ташківського родовища (Україна) і вермикуліту дозволяє значно підвищити адсорбційну ємність цього мінералу щодо іонів Pb(II), а адсорбція полі[8-оксихінолінметакрилату] – щодо йонів Cu(II) та Fe(III). Сорбційна ємність синтезованого нами композиту [14–15] на основі адсорбованого кополімеру 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну:ММА порівняно з вихідним сапонітом щодо іонів Cu(II) збільшується у майже 3,5 рази, щодо іонів Pb(II) – у 1,5 рази, щодо іонів Fe(III) – у 6 разів, а щодо іонів Cd(II) – у 10 разів.

Тому цю статтю присвячено синтезу, дослідженню будови поверхневого прошарку та адсорбційним властивостям щодо іонів Cd(II), Pb(II), Cu(II) та Fe(III) гібридних матеріалів на основі бентоніту з іммобілізованими на поверхні різними методами полі[5-(4-нітрофенілазо)-8-метакрилокси-

хіноліном] і кополімером 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну та метилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:3.

#### ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

#### Синтез композитів на основі бентоніту та методи дослідження параметрів і властивостей їхньої поверхні

Як мінеральний носій для синтезу нових композитних матеріалів використовували мінерал бентоніт Тульчинського району Вінницької області з розміром гранул 1,25–5 мм.

У роботі для закріплення полімеру на поверхні бентоніту було застосовано *in situ* іммобілізацію полі[5-(4-нітрофенілазо)-8-

метакрилоксихіноліну] та адсорбцію заздалегідь синтезованого кополімеру 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну та метилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:3.

*In situ* іммобілізацію полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну] на поверхні бентоніту було здійснено аналогічно методиці, описаній у роботі [14]. У результаті було одержано новий композитний матеріал зі скороченою назвою Bent]–AzoQN (*in situ*). Схему реакції полімеризації 5-(4-нітро)фенілазо-8-оксихіноліну в ході *in situ* іммобілізації полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну] на поверхні бентоніту зображено на рис. 1.

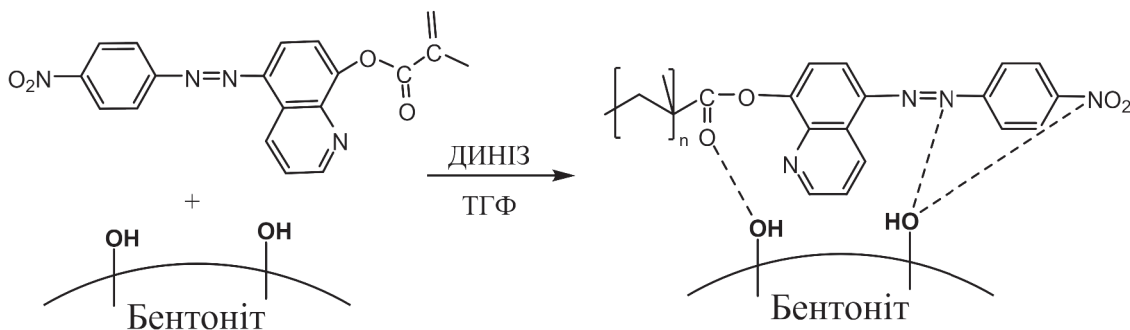


Рис. 1. Схема реакції полімеризації 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну в ході *in situ* іммобілізації полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну] на поверхні бентоніту

Fig. 1. Scheme of the polymerization of 5-(4-nitro)phenylazo-8-methacryloxyquinoline during *in situ* immobilization of poly[5-(4-nitro)phenylazo-8-methacryloxyquinoline] on the surface of bentonite.

Також шляхом адсорбції кополімеру 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну:ММА (1:3) на поверхні бентоніту за методикою, наведеною у [15], було одержано композитний матеріал зі скороче-

ною назвою Bent]–AzoQN-MMA (*adsorb*). Процес адсорбції кополімеру 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну:ММА на поверхні бентоніту схематично описано на рис. 2.

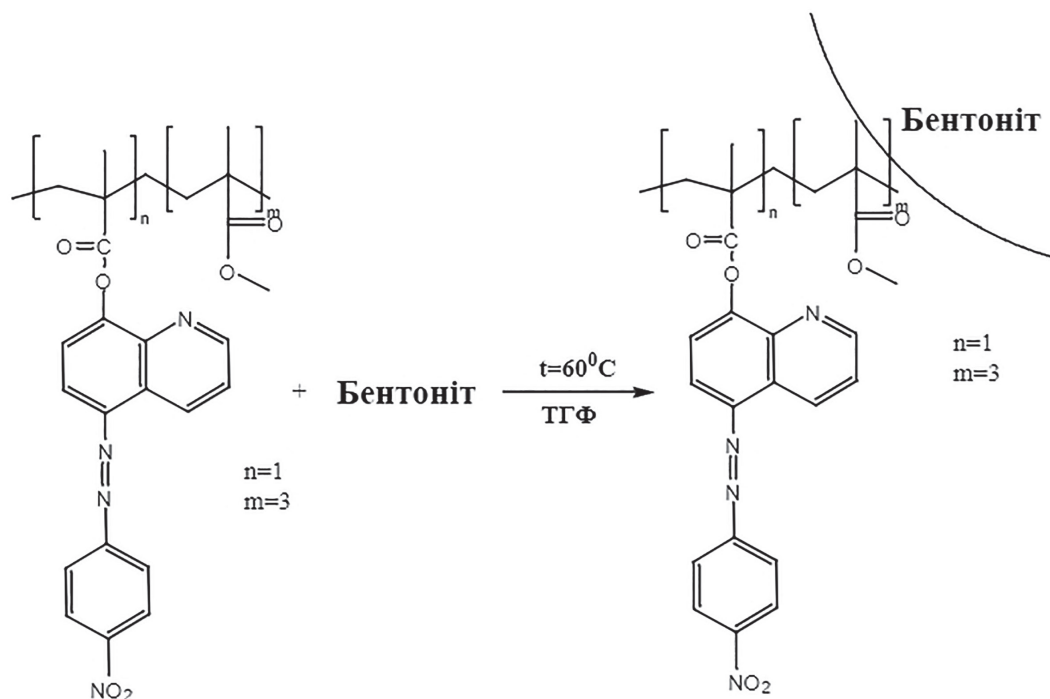


Рис. 2. Схема адсорбції кополімеру 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну з метилметакрилатом на поверхні бентоніту

Fig. 2. Scheme of adsorption of the copolymer of 5-(4-nitro)phenylazo-8-methacryloxyquinoline with methyl methacrylate on the surface of bentonite.

Факт іммобілізації полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну] та кополімеру 5-(*n*-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну:ММА на поверхні бентоніту встановлювали шляхом порівняння ІЧ-спектрів вихідного мінералу та синтезованих композитів, спектри яких було одержано з використанням ІЧ-спектрометра Spectrum BX (Perkin Elmer, Німеччина) в області 500–4000  $\text{cm}^{-1}$  у таблетках KBr.

Для вивчення закономірностей термічної деструкції полі[5-(4-нітрофенілазо)-8-метакрилоксихіноліну] та кополімеру з 5-(*n*-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліном і метилметакрилатом, іммобілізо-

ваних на поверхні бентоніту, а також для визначення їхніх масових часток у складі синтезованих композитів було проведено термогравіметричний аналіз вихідного мінералу та одержаних гібридних матеріалів. Аналіз виконували з використанням термогравіметричного аналізатора STA 449 Jupiter F1 (Netzsch, Німеччина) за наступних робочих умов: швидкість нагріву 10 К/хв, динамічна атмосфера синтетичного повітря з витратою 50 мл/хв, діапазон температур 30–1000°C, маса зразка 14 мг, сенсорна термопара типу S. Як еталон використовували порожній тигель з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для дослідження параметрів поверхні

синтезованих композитів застосовували метод низькотемпературної адсорбції – десорбції азоту. Ізотерми адсорбції – десорбції азоту бентоніту та отриманих гібридних матеріалів реєстрували за допомогою сорбтометра ASAP 2420 V1.01 (Micromeritics, США). Перед вимірюванням зразки дегазували за 100 °С упродовж 24 годин.

Зміни у морфології поверхні бентоніту після іммобілізації полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну] та кополімеру 5-(*n*-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну прослідкували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) із використанням електронного мікроскопу SEM LEO 1430 VP (Carl Zeiss, Німеччина).

Адсорбційні властивості вихідного бентоніту та синтезованих композитів щодо обраних іонів досліджували у статичному режимі. При цьому 0,1 г мінералу чи композиту на його основі протягом доби контактував з 25 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів різних концентрацій за постійного механічного струшування.

Робочі розчини нітратів обраних металів для проведення адсорбційних досліджень готували з наборів «Стандартних зразків розчинів» цих солей (виробництва ФХІ ім. А. В. Богатського, м. Одеса) на фоні 1 М  $\text{HNO}_3$  з концентраціями 1 та 10 мг/мл.

Для вимірювання концентрації іонів у розчині використовували атомно-абсорбційний метод аналізу із застосуванням полум'яного атомно-абсорбційного спектрофотометра «С-115 ПК» (Selmi, м. Суми) у полум'ї суміші «повітря – ацетилен». Довжини хвиль вимірів становили: для купруму – 324,7 нм, кадмію – 228,8 нм, плюмбуму – 283,3 нм, а ширина щілини дорівнювала 0,5 см. Розрахунки концентрацій

металів проводили методом порівняння інтенсивностей їхніх ліній у спектрі з інтенсивністю ліній стандартних розчинів. Для цього готували стандартні розчини з концентраціями металів 0,1–1,5 мкг/мл.

Аналіз ІЧ-спектрів вихідного бентоніту та синтезованих композитів на його основі показав, що найбільш інформативною щодо підтвердження присутності у поверхневому шарі мінералу полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну] є область спектру від 1200 до 1800  $\text{cm}^{-1}$ , смуги поглинання якої можна інтерпретувати наступним чином:

- коливання при 1280  $\text{cm}^{-1}$  та 1300  $\text{cm}^{-1}$  відповідають валентним та деформаційним коливанням зв'язків С–Н;
- смуги поглинання в інтервалі від 1394 до 1503  $\text{cm}^{-1}$  відповідають скелетним коливанням зв'язків С–С хінолінової ароматичної системи;
- валентні коливання  $\nu(\text{C}-\text{N})$  спостерігаються при 1590  $\text{cm}^{-1}$ ;
- смуга поглинання при 1650  $\text{cm}^{-1}$  – асиметричним коливанням  $\text{NO}_2$ -груп;
- смуга поглинання при 1760  $\text{cm}^{-1}$  – валентним коливанням  $\text{COO}$ -груп.

Термограми вихідного бентоніту (а) і композитів Bent]–AzoQN (*in situ*) (б), Bent]–AzoQN-MMA (*adsorb*) (в) зображено на рисунку 3.

На рис. 4 зображено тривимірні термограми процесу термічної деградації композитів Bent]–AzoQN (*in situ*) (а) та Bent]–AzoQN-MMA (*adsorb*) (б), об'єднані з ІЧ-спектрами продуктів термодеструкції.

Результати аналізу одержаних термограм синтезованих гібридних матеріалів зібрано у таблиці 1.

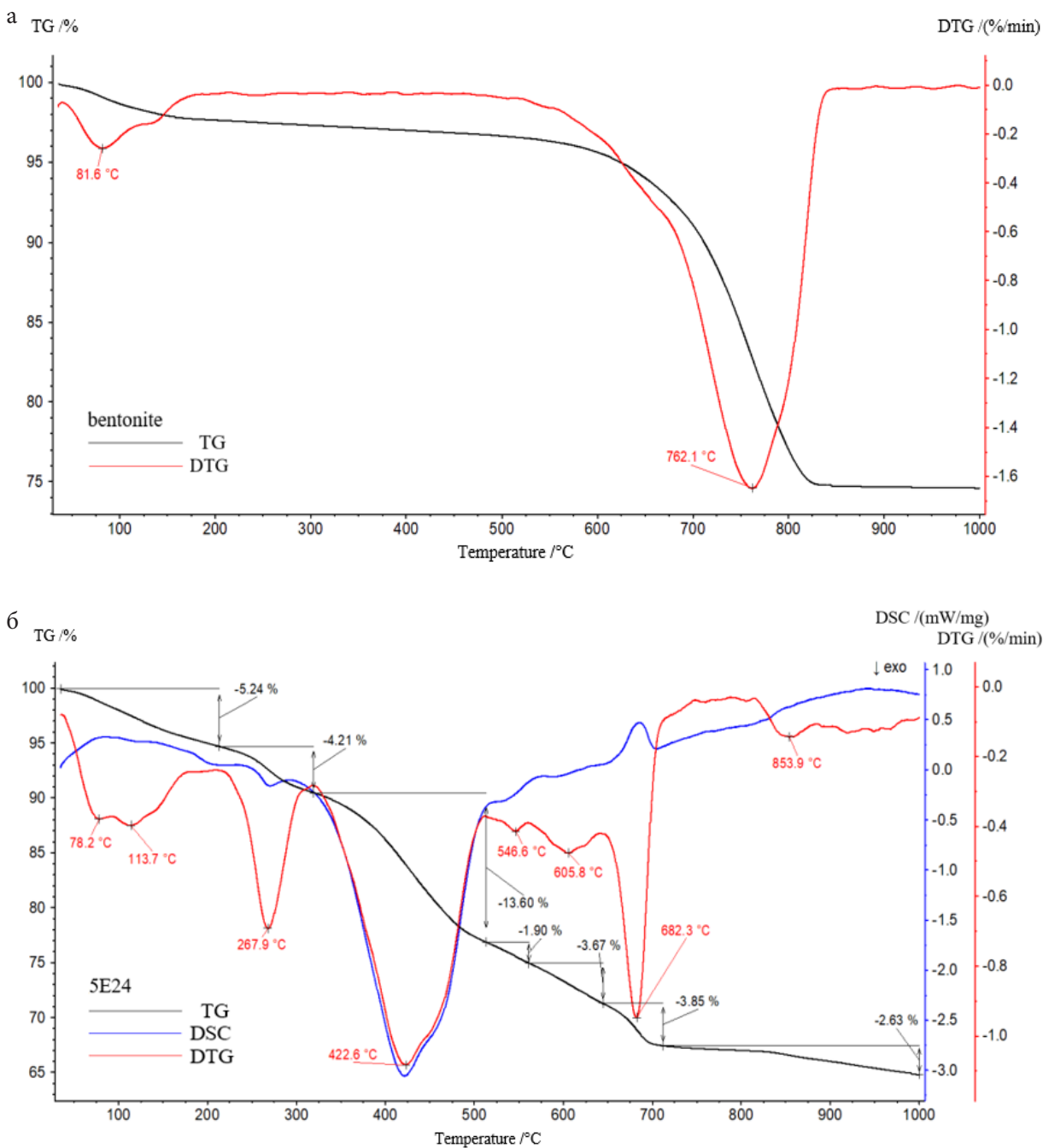


Рис. 3. Термограми вихідного бентоніту (а) і композитів Bent]-AzoQN (*in situ*) (б), Bent]-AzoQN-MMA (*adsorb*) (в)

Fig. 3. Thermograms of the original bentonite (a) and composites Bent]-AzoQN (*in situ*) (b), Bent]-AzoQN-MMA (*adsorb*) (c).

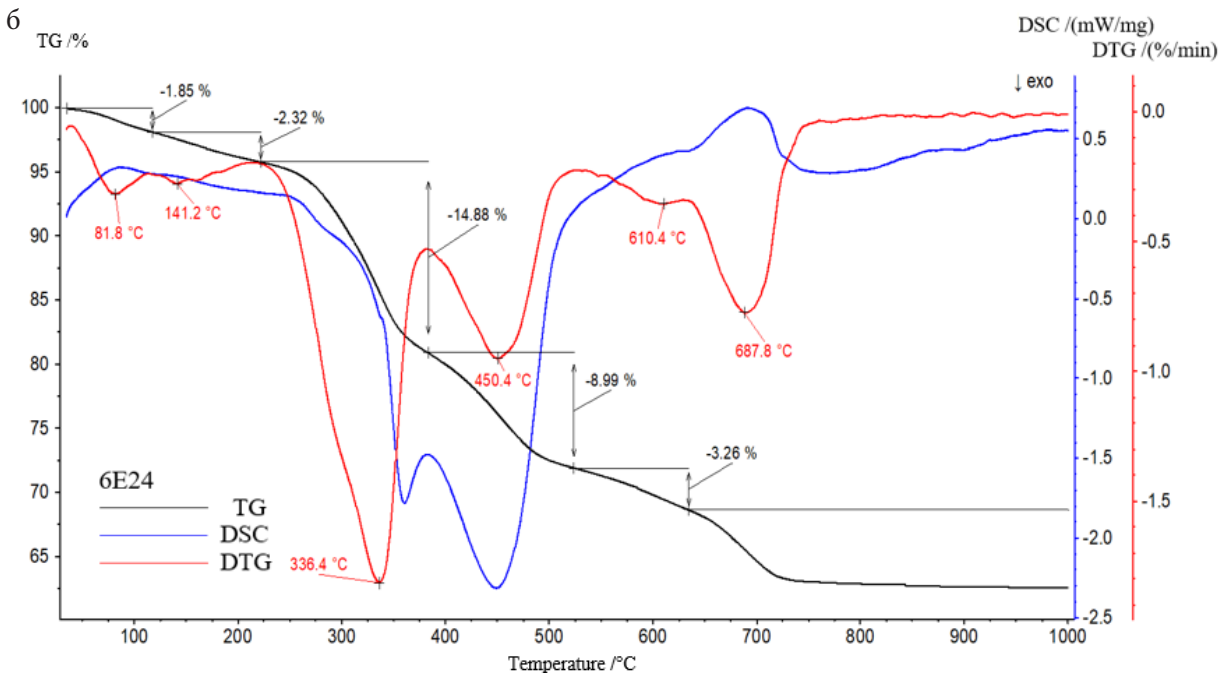


Рис. 3. Термограми вихідного бентоніту (а) і композитів Bent]–AzoQN (*in situ*) (б), Bent]–AzoQN-MMA (*adsorb*) (в)

Fig. 3. Thermograms of the original bentonite (a) and composites Bent]–AzoQN (*in situ*) (b), Bent]–AzoQN-MMA (*adsorb*) (c).

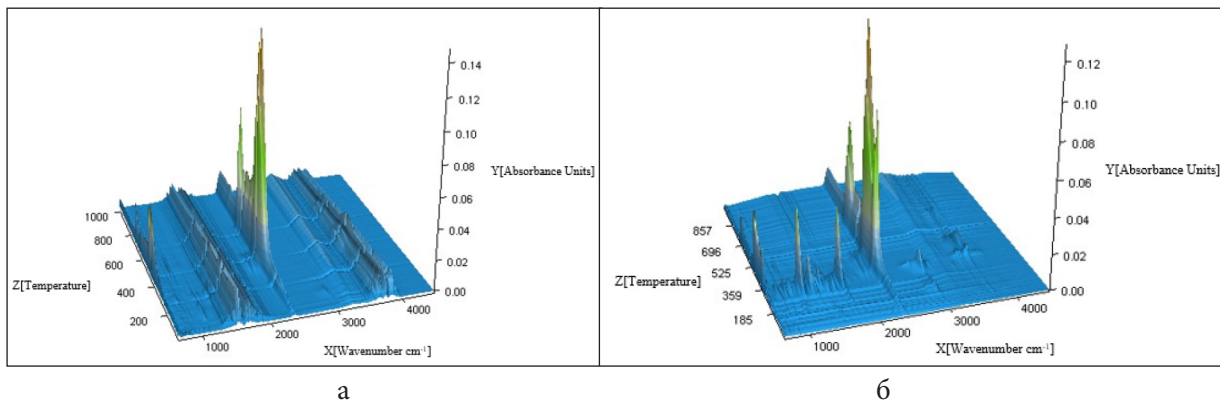


Рис. 4. 3D-представлення термогравіметричного аналізу об'єднаного з ІЧ-спектрами продуктів термодеструкції композитних матеріалів Bent]–AzoQN (*in situ*) (а) та Bent]–AzoQN-MMA (*adsorb*) (б)

Fig. 4. 3D representation of thermogravimetric analysis combined with IR spectra of thermal degradation products of composites Bent]–AzoQN (*in situ*) (a) and Bent]–AzoQN-MMA (*adsorb*) (b).

Табл. 1

Результати аналізу термограм синтезованих гібридних матеріалів

Table 1.

Results of analysis of thermograms of synthesized hybrid materials.

Композит	Температурний інтервал термодеструкції іммобілізованого полімеру, °C	Температури головних екзотермічних піків термодеструкції іммобілізованого полімеру, °C	Втрата маси композиту у результаті повної термодеструкції іммобілізованого полімеру, мас.%	Масова частка іммобілізованого полімеру у складі композиту, мас.%
Bent]-AzoQN ( <i>in situ</i> )	200–854	268, 423 (max) 546,605, 854 (min)	24 ± 0,5	20 ± 0,5
Bent]-AzoQN-MMA ( <i>adsorb</i> )	200–688	336 (max), 450, 610 (min)	27 ± 0,5	23 ± 0,5

Масові частки іммобілізованих полімерів, які наведено у таблиці, визначали як різницю між втратою маси композитів у температурних інтервалах деструкції полімерів та відповідною втратою маси вихідного мінералу у тих самих температурних проміжках. Втрата маси бентоніту у температурному інтервалі 200–650°C становить 4 ± 0,5 мас. % .

З аналізу даних таблиці 1 випливає, що термічна деструкція адсорбованого кополімеру з 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну і метилметакрилатом, іммобілізованого на поверхні бентоніту, відбувається у діапазоні 200–687,8 °C, тоді як остаточна термодеструкція *in situ* іммобілізованого полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну] продовжується до 853,9 °C, що свідчить про підвищену термічну стійкість полімеру, отриманого методом *in situ* іммобілізації порівняно з його адсорбованим аналогом. При цьому масова частка *in situ* закріпленого полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну] є трохи меншою порівняно з такою у адсорбованого кополімеру. Отримані дані засвідчують

відмінності у ефективності застосованих методів модифікації поверхні природних мінералів полімерами при формуванні гібридних матеріалів.

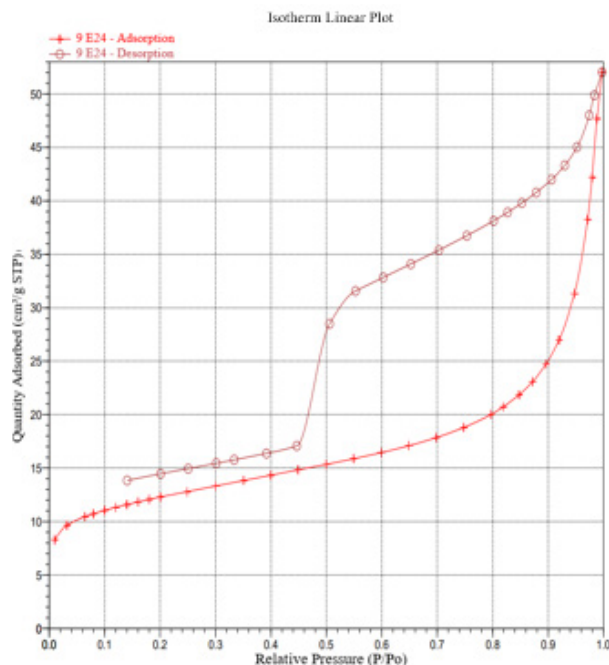


Рис. 5. Ізотерми низькотемпературної адсорбції – десорбції вихідного бентоніту

Fig. 5. Low-temperature adsorption-desorption isotherms of the original bentonite.

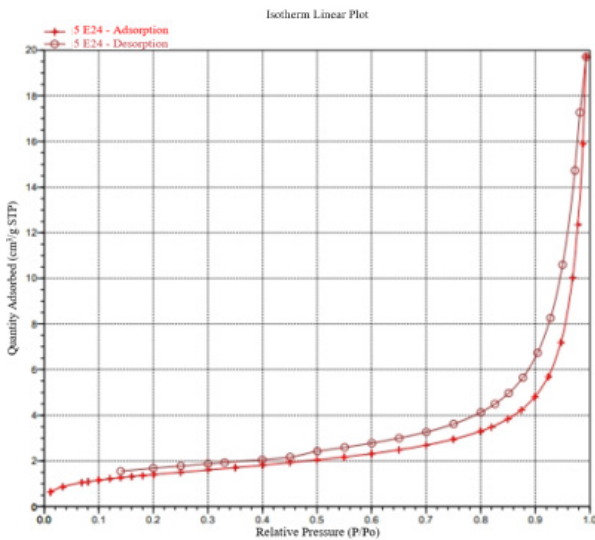


Рис. 6. Ізотерми низькотемпературної адсорбції – десорбції композиту Bent]-AzoQN (*in situ*)

Fig 6. Low-temperature adsorption-desorption isotherms of the Bent]-AzoQN composite (*in situ*).

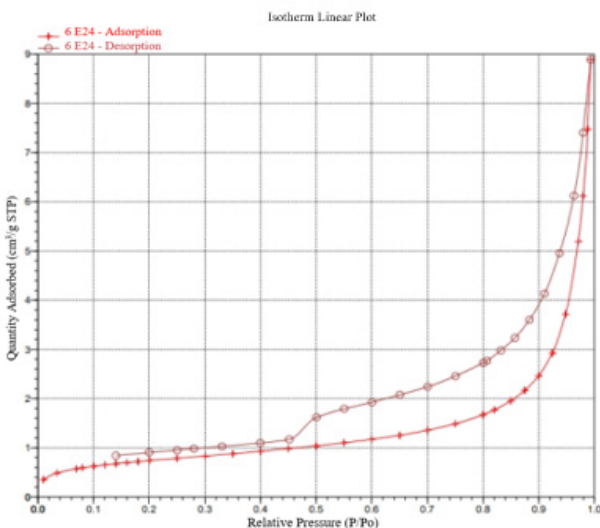


Рис. 7. Ізотерми низькотемпературної адсорбції – десорбції композиту Bent]-AzoQN-MMA (*adsorb*)

Fig 7. Low-temperature adsorption-desorption isotherms of the Bent]-AzoQN-MMA composite (*adsorb*).

Ізотерми низькотемпературної адсорбції – десорбції азоту для вихідного бентоніту та композитів Bent]-AzoQN (*in situ*), Bent]-AzoQN-MMA (*adsorb*) зображено на рисунках 5–7.

Значення параметрів поверхні синтезованих композитів, отримані шляхом комп'ютерного оброблення ізоTERM різними методами з використанням програмного забезпечення сорбтометра, наведено у таблиці 2. Параметри поверхні, включаючи питому поверхню ( $S_{\text{BET}}$ ), об'єм пор ( $V_p$ ) та середній діаметр пор ( $D_p$ ), визначали на основі одержаних ізоTERM із застосуванням методів Брунауера – Емметта – Теллера (BET) та Ленгмюра. Такий підхід дозволяє оцінити зміни текстурних характеристик мінералу після іммобілізації полімерів і порівняти адсорбційні властивості вихідного бентоніту та синтезованих гібридних композитів. За результатами низькотемпературної адсорбції азоту встановлено, що всі досліджувані зразки характеризуються переважно мезопористою структурою. Середній діаметр пор перебуває в межах 7,4–23,6 нм, що відповідає класифікації мезопор (2–50 нм за IUPAC). Загальний об'єм пор практично повністю формується мезопорами і становить 0,08  $\text{cm}^3/\text{g}$  для вихідного бентоніту, 0,03  $\text{cm}^3/\text{g}$  для зразка Bent]-AzoQN (*in situ*) та 0,014  $\text{cm}^3/\text{g}$  для Bent]-AzoQN-MMA (*adsorb*). Внесок мікропор ( $d < 2$  нм) є незначним і перебуває в межах чутливості методу BET, що свідчить про відсутність розвиненої мікропористості в досліджуваних матеріалах.

Табл. 2

Порівняння параметрів поверхні мінералів та синтезованих на їхній основі композитів

Table 2.

Comparison of surface parameters of minerals and synthesized composites.

Зразок	S, м <sup>2</sup> /г			V <sub>p</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>p</sub> , нм
	За ізотермою	BET	Langmuir		
Вихідний бентоніт	42,8	43,3	60,2	0,08	7,4
Bent]-AzoQN ( <i>in situ</i> )	4,9	5,1	7,8	0,03	23,6
Bent]-AzoQN-MMA ( <i>adsorb</i> )	2,5	2,6	3,9	0,014	20,7

V<sub>p</sub> відповідає об'єму мезопор; об'єм мікропор для всіх зразків не перевищує межі визначення методу BET.

Аналіз даних таблиці 2 засвідчує, що іммобілізація полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну] та кополімеру 5-(*n*-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну з метилметакрилатом на поверхні мінералу викликає наступні зміни поруватості його поверхні:

- питома площа поверхні бентоніту після *in situ* іммобілізації зменшилася приблизно у 8 разів, тоді як після модифікування шляхом адсорбції кополімеру зменшення відбулося приблизно у 17 разів;
- середній об'єм пор зменшився у результаті обох способів модифікування поверхні бентоніту: після *in situ* іммобілізації – у 2,6 разів, після модифікування шляхом адсорбції – у 5,7 разів;
- середній діаметр пор збільшується порівняно із немодифікованим бентонітом у Bent]-AzoQN (*in situ*) майже у 3,2 рази, а у Bent]-AzoQN-MMA (*adsorb*) майже у 2,8 рази.

Встановлені зміни параметрів поруватості поверхні вихідного мінералу є логічними наслідками її модифікації непоруватими

полімерами, у результаті якої початкові вузькі і глибокі пори після покриття полімером стають більш мілкими та розширюються у діаметрі. Отже, результати методу низькотемпературної адсорбції – десорбції азоту водночас слугують додатковим підтвердженням модифікації полімерів на поверхні бентоніту.

СЕМ-фото поверхні вихідного бентоніту та синтезованих композитів показано на рисунках 8–10.

Аналіз СЕМ-фотографій рисунків 8–10 дозволяє стверджувати наступне:

- *in situ* іммобілізація полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну] на поверхні бентоніту призводить до формування полімеру у вигляді переважно голчастих формувань та окремих утворень опуклої форми в порах та над поверхнею мінералу. Причому усі фото демонструють, як іммобілізований полімер «проростає» в порах, зменшуючи їхній об'єм;
- адсорбований кополімер 5-(4-нітрофенілазо)-8-метакрилоксихіноліну з метилметакрилатом вкриває порувату поверхню бентоніту більш рівномірно тонким прошарком, зменшуючи поруватість поверхні мінералу більш суттєво.

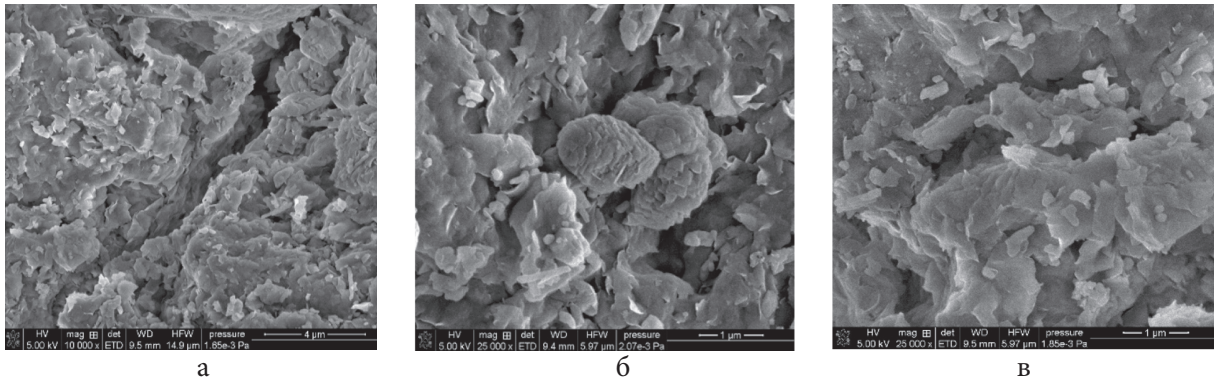


Рис. 8. SEM-фото поверхні вихідного бентоніту за збільшення:  
 а – у 10 000 разів, б – у 25 000 разів, в – у 50 000 разів  
 Fig 8. SEM photo of the original bentonite surface at magnification:  
 а – 10,000 times, б – 25,000 times, с – 50,000 times.

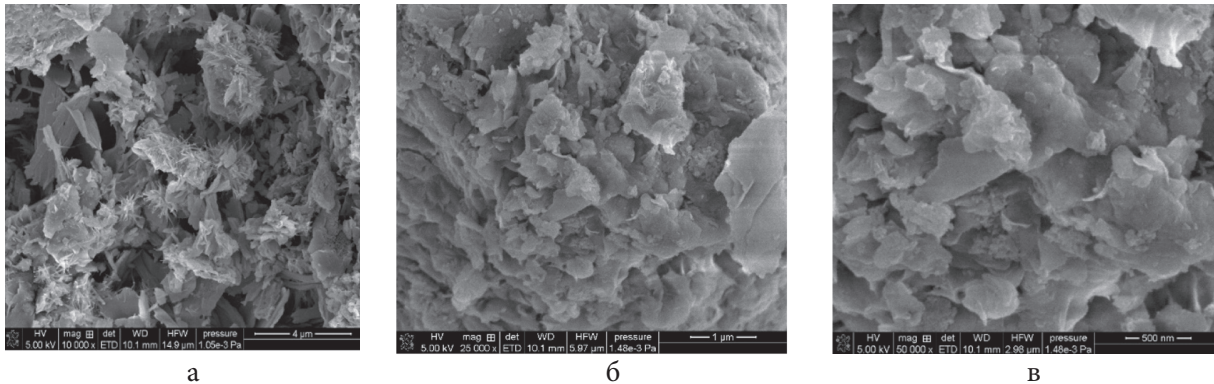


Рис. 9. SEM-фото поверхні композиту Bent]-AzoQN (*in situ*) за збільшення:  
 а – у 10 000 разів, б – у 25 000 разів, в – у 50 000 разів  
 Fig 9. SEM photo of the surface of the Bent]-AzoQN (*in situ*) composite at magnification:  
 а – 10,000 times, б – 25,000 times, с – 50,000 times.

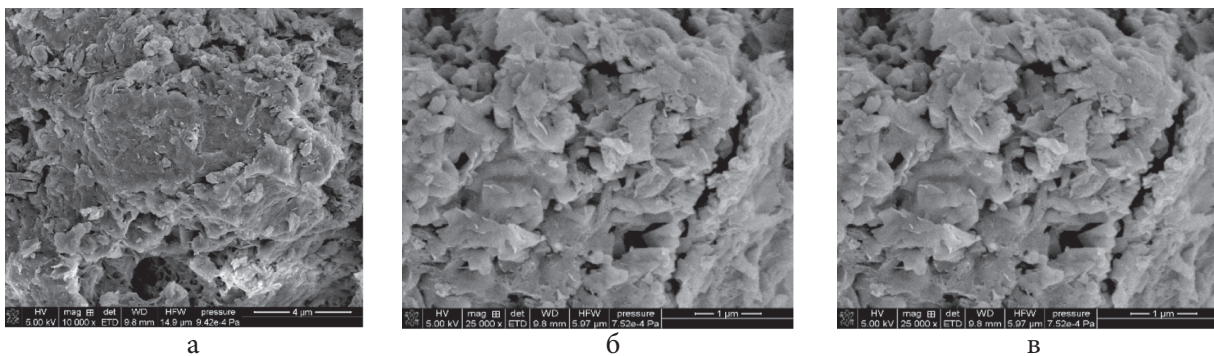


Рис. 10. SEM-фото поверхні композиту Bent]-AzoQN-MMA (*adsorb*) за збільшення:  
 а – у 10 000 разів, б – у 25 000 разів, в – у 50 000 разів  
 Fig 10. SEM photo of the surface of the Bent]-AzoQN-MMA composite (*adsorb*) at magnification:  
 а – 10,000 times, б – 25,000 times, с – 50,000 times.

Таким чином, результати дослідження поверхні синтезованих композитів методом низькотемпературної адсорбції – десорбції азоту та шляхом скануючої електронної мікроскопії добре узгоджуються між собою і доповнюють один одного.

Встановлені геометричні форми розташування іммобілізованих полімерів є досить вдалимими щодо участі їхніх макромолекул у процесах комплексоутворення, оскільки переважна більшість активних центрів комплексоутворення у складі макромолекул залишаються стерично доступними для взаємодії з аквакомплексами іонів металів.

Модифікація поруватої поверхні бентоніту макромолекулами полімерів, що містять у своїх структурних ланках нітрогено-, оксигено- чи сульфуровмісні функціональні групи, відкриває можливість формування на поверхні синтезованих матеріалів стабільних комплексів з іонами перехідних металів. Це має сприяти додатковому вилученню забруднювачів із розчинів за механізмом хемосорбції, що, своєю чергою, зумовлює підвищення адсорбційної ємності синтезованих композитів порівняно з немодифікованим мінералом. Таким чином, полімер-неорганічні гібридні матеріали здатні вилучати іони металів завдяки одночасній дії двох механізмів – фізичної адсорбції у пори на поверхні мінералу та хемосорбції шляхом комплексоутворення з функціональними групами полімерних ланцюгів, іммобілізованих на поверхні мінералу. При цьому просторове розташування полімерних макромолекул повинно забезпечувати збереження доступності пор для фізичної адсорбції та водночас створювати максимальну кількість відкритих

активних центрів, здатних до координації іонів металів.

Іммобілізовані на поверхні бентоніту полімери мають у своїй структурі азо-, нітрогрупи та оксихінолінові цикли. Наявність цих функціональних груп визначає їхню високу донорно-акцепторну активність і здатність виступати в ролі лігандів, що координуються з іонами перехідних металів з утворенням стійких комплексних сполук на поверхні мінеральної матриці. Таке поєднання природної поруватості бентоніту та специфічних хімічних властивостей іммобілізованих на його поверхні обраних полімерних ланцюгів має створити умови для посиленої селективності та підвищеної сорбційної здатності щодо іонів металів, які утворюють стійкі комплекси з азосполуками та оксихіноліном у розчинах. Для перевірки цих міркувань ми дослідили на поверхні синтезованих композитів адсорбцію іонів Cu(II), Cd(II) та Pb(II).

Для визначення сорбційної ємності синтезованих композитів та вихідного бентоніту було побудовано ізотерми адсорбції обраних металоіонів, які зображено на рис. 11–13.

Порівняння адсорбційної ємності бентоніту та композитів на його основі щодо іонів Cu (II), Cd (II), Pb (II) з водних розчинів нітратів наведено у таблиці 3, з якої можна зробити наступні висновки:

– іммобілізація обраних полімерів на поверхні бентоніту призводить до незначного зростання (близько 10%) адсорбційної ємності щодо іонів Cu(II) порівняно з вихідним мінералом, що можна пояснити проходження процесів комплексоутворення, адже з усіх досліджених іонів саме іони купрум утворюють

- найстійкіші комплекси з оксихіноліном та азосполуками у розчинах;
- *in situ* іммобілізація полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну] на поверхні бентоніту не призводить до збільшення адсорбційної ємності порівняно з вихідним бентонітом щодо катіонів Cd(II) та Pb(II);
  - адсорбція кополімеру 5-(*n*-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну з метилметакрилатом на поверхні бентоніту викликає зменшення адсорбційної ємності щодо катіонів Cd(II) та Pb(II) на 28% та 14% відповідно порівняно з вихідним мінералом, що можна пояснити досить щільним покриттям поверхні бентоніту іммобілізованим кополімером, що призводить до зменшення адсорбції цих іонів у пори мінералу.

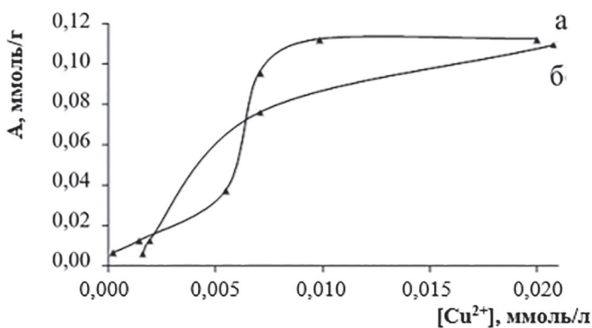


Рис. 11. Ізотерми адсорбції іонів Cu(II) композитом Bent]-AzoQN (*in situ*) (а) та композитом Bent]-AzoQN-MMA (*adsorb*) (б) із водних розчинів нітратів (без додавання буферних розчинів) у статичному режимі, час сорбції – 1 доба

Fig 11. Adsorption isotherms of Cu(II) ions by the Bent]-AzoQN (*in situ*) composite (a) and the Bent]-AzoQN-MMA (*adsorb*) composite (b) from aqueous solutions of nitrates (without the addition of buffer solutions) in static mode, sorption time – 1 day.

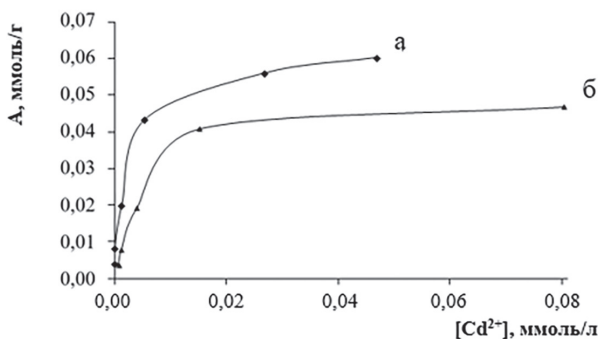


Рис. 12. Ізотерми адсорбції іонів Cd(II) композитом Bent]-AzoQN (*in situ*) (а) та композитом Bent]-AzoQN-MMA (*adsorb*) (б) із водних розчинів нітратів (без додавання буферних розчинів) у статичному режимі, час сорбції – 1 доба

Fig 12. Adsorption isotherms of Cd(II) ions by Bent]-AzoQN composite (*in situ*) (a) and Bent]-AzoQN-MMA composite (*adsorb*) (b) from aqueous nitrate solutions (without adding buffer solutions) in static mode, sorption time – 1 day.

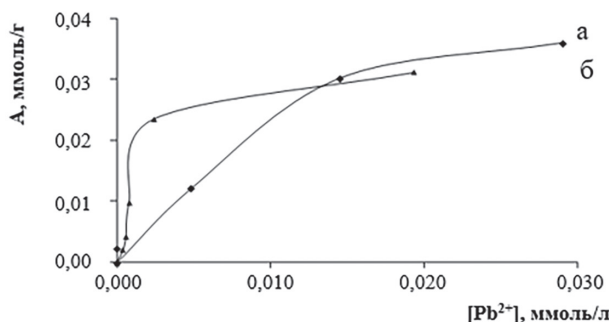


Рис. 13. Ізотерми адсорбції іонів Pb(II) композитом Bent]-AzoQN (*in situ*) (а) та композитом Bent]-AzoQN-MMA (*adsorb*) (б) із водних розчинів нітратів (без додавання буферних розчинів) у статичному режимі, час сорбції – 1 доба

Fig 13. Adsorption isotherms of Pb(II) ions by Bent]-AzoQN (*in situ*) composite (a) and Bent]-AzoQN-MMA (*adsorb*) composite (b) from aqueous nitrate solutions (without adding buffer solutions) in static mode, sorption time – 1 day.

Табл. 3

Порівняння адсорбційної ємності бентоніту та синтезованих композитів на його основі щодо іонів Cu (II), Cd (II), Pb (II) з водних розчинів нітратів без додавання буферів

Table 3.

Comparison of the adsorption capacity of bentonite and synthesized composites for Cu (II), Cd (II), Pb (II) ions from aqueous nitrate solutions without the addition of buffers.

Адсорбент	Адсорбційна ємність щодо аквакомплексів Cu (II), Cd (II), Pb (II), ммоль/г		
	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
Вихідний бентоніт	0,101	0,060	0,036
Bent]-AzoQN ( <i>in situ</i> )	0,112	0,060	0,036
Bent]-AzoQN-MMA ( <i>adsorb</i> )	0,110	0,047	0,031

**ВИСНОВКИ.** Шляхом *in situ* іммобілізації полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну] і адсорбції кополімеру 5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну та метилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:3 на поверхні бентоніту отримано два нових полімер-неорганічні композити.

За результатами термогравіметричного аналізу знайдено, що *in situ* іммобілізований полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихінолін] є термічно стійкішим за адсорбований кополімер. А його масова частка є дещо меншою (близько 20 мас.%) порівняно з останнім (23 мас.%).

Методом низькотемпературної адсорбції – десорбції азоту встановлено, що закріплення обраних полімерів на поверхні бентоніту змінює його текстурні характеристики: призводить до зменшення площі поверхні, об'єму пор та зростання діаметру пор вихідного мінералу.

Аналіз СЕМ-фотографій синтезованих композитів засвідчив, що *in situ* іммобілі-

зований полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихінолін] знаходиться на поверхні бентоніту переважно у вигляді голчастих формувань та окремих утворень опуклої форми у порах та над поверхнею мінералу. Тоді як адсорбований кополімер 5-(4-нітрофенілазо)-8-метакрилоксихіноліну з метилметакрилатом вкриває пору вату поверхню бентоніту рівномірним тонким прошарком.

На основі оброблення ізотерм сорбції іонів Cu (II), Cd (II), Pb (II) на поверхні синтезованих гібридних матеріалів встановлено, що іммобілізація обраних полімерів на поверхні бентоніту призводить до незначного зростання (близько 10%) адсорбційної ємності щодо іонів Cu(II) порівняно з вихідним мінералом. А щодо катіонів Cd (II) та Pb(II) синтезовані сорбенти поведуть себе по-різному: адсорбційна ємність бентоніту щодо цих іонів після *in situ* іммобілізації полі[5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну] не змінюється, а у результаті адсорбції кополімеру 5-(4-нітро)

фенілазо-8-метакрилоксихіноліну з метил-метакрилатом навіть дещо знижується, що можна пояснити досить щільним покриттям поверхні бентоніту іммобілізованим кополімером, що призводить до зменшення адсорбції цих іонів у пори мінералу.



**Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Синтез та дослідження нанокompозитних і біологічно активних матеріалів» (Номер державної реєстрації теми: 0122U002265).**

**SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES FOR CU (II), Cd (II) AND Pb (II) IONS OF BENTONITE-BASED HYBRID MATERIALS WITH *in situ* IMMOBILIZED POLY[5-(4 NITROPHENYLAZO)-8-METHACRYLOXYQUINOLINE] AND ADSORBED COPOLYMER BASED ON IT.**

**O. Yu. Kychkyruk<sup>1\*</sup>, E. S. Yanovska<sup>2</sup>,  
I. O. Savchenko<sup>2</sup>, D. Sternik<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Ivan Franko Zhytomyr State University, 42 University Str., 10008 Zhytomyr, Ukraine;

<sup>2</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine;

<sup>3</sup>Maria Curie-Skłodowska University, 2 Maria Curie-Skłodowska Square, 20-031 Lublin, Poland

\*e-mail: panova\_o\_yu@ukr.net

Composite materials were synthesized based on bentonite from the Tulchyn district of the Vinnytsia region with *in situ* immobilized on the surface poly[5-(4-nitrophenylazo)-8-methacryloxyquinoline] (Bent)-AzoQN

(*in situ*)) and adsorbed copolymer of 5-(4-nitro)phenylazo-8-methacryloxyquinoline and methyl methacrylate with an initial molar ratio of 1:3 (Bent)-AzoQN-MMA (adsorb)). Thermogravimetric analysis confirmed the mass fraction of modifiers to be 20–23 wt.%, with the *in situ* polymer proving to be more thermally stable. Thermogravimetric analysis was used to determine the patterns of thermal destruction of polymer modifiers of bentonite surfaces and to record their mass fraction in the composition of synthesised materials. The morphological changes in the surface of the obtained composites were analysed using low-temperature adsorption desorption of nitrogen and scanning electron microscopy. It has been established that modification leads to a decrease in specific surface area, pore volume and an increase in average pore diameter, which confirms the formation of polymer layers on the surface of the mineral.

The adsorption processes are effectively approximated by the Langmuir isotherm, which made it possible to determine the maximum sorption capacity of the composites. As a result of studying the sorption properties of synthesized composites with respect to Cu(II), Cd(II) and Pb(II) cations, it was found that modification of bentonite with these polymers increases the sorption capacity of the initial mineral only with respect to Cu(II) ions. The high selectivity to these ions is explained by the formation of stable chelate complexes between the nitrogen and oxygen atoms of the quinoline structure and copper cations. In contrast, for Cd(II) and Pb(II) cations, the sorption capacity either remains unchanged or even decreases (in the case of adsorbed copolymer), which is explained by the blocking of the mineral pores by a dense polymer layer.

The composite materials obtained demonstrate significant potential for use as selective sorbents for the purification of industrial wastewater from Cu(II) ions. The results indicate limited effectiveness of the synthesized composites for complex purification from Cd(II) and Pb(II).

**Key words:** bentonite, surface modification, poly[5-(4 nitrophenazo)-8 methacryloxyquinoline], hybrid material, sorption, toxic metal ions.

#### ЛІТЕРАТУРА

- Jia J., Liu Y., Sun S., Hua M. Preparation and Characterization of Chitosan/Bentonite Composites for Cr(VI) Removal from Aqueous Solutions. *Adsorption Science & Technology*. 2021. 2021.
- Ansam Qays Jasim, Sata Kathum Ahmed Ajjam. Heavy Metal Removal Technologies with Details of Ion Exchange: Review study. *Journal of University of Babylon for Engineering Sciences*. 2024. 32(4). P. 116–132.
- Zhumagaliyeva S. N., Iminova R. S., Kairalapov G. Z., Kudaybergenova B. M., Abilo Z. A. Sorption of Heavy Metal Ions by Composite Materials Based on Polycarboxylic Acids and Bentonite Clay. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2021. 23(1). P. 19–27.
- Ковальчук І.А., Тобілко В.Ю., Бондарєва А.І., Холодько Ю.М., Корнілович Б.Ю. Очищення вод від іонів важких металів із використанням нанорозмірних FeO/каоолініт композитів. *Доповіді Національної академії наук України*. 2020. 11. С. 96–103.
- Bohdan L., Hutsul K., Kurylenko V., Yanushavska O., Dontsova, T. Natural Aluminosilicates in Water Purification Technologies: A Short Review. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*. 2024. 40(3). P. 43–55.  
<https://doi.org/10.20535/2218-930032024324430>
- Чупринов Є. В., Журавльов Ф. М., Лялюк В. П., Кассім Д. О., Василенко І. А. Речовинний склад і характеристики бентонітових глин Черкаського родовища для використання в якості сполучних при виробництві залізородних окатишів. *Вісник Приазовського Державного Технічного Університету. Серія: Технічні науки*. 2019. 39. С. 7–17.
- Крошко Ю.В., Ковальчук М.С. Структурно-літологічна модель Великогадоминецького родовища елювіальних каоолінів. *Мінеральні ресурси України*. 2024. 3. С. 21–28.
- Кравець Н. М. Аналіз результатів дослідження ступеня адсорбції іонів хрому(III) залежно від кількості бентоніту. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2022. 5. С. 22–32.
- Chokri M., Azougagh O., Bojaddayni I. El et al. Progress in bentonite clay modification and enhancing properties to industrial applications: A review. *Materials Chemistry and Physics*. 2025. 337. P.130486.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130486>
- Wang Y., Jiang Q., Cheng J., Pan Y., Yang G., Liu Y., Wang L., Leng Y., Tuo X. Synthesis and characterization of CTAB-modified Bentonite composites for the removal of Cs<sup>+</sup>. *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2021. 329. P. 451–461.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-021-07797-7>
- Haijie H., Erpei Xu., Zhanhong Qiu., Tao Wu., Shifang Wang, Yuhua Lu. Guannian Chen. Phenol Adsorption Mechanism of Organically Modified Bentonite and Its Microstructural Changes. *Sustainability*. 2022. 14(3). P.1318.  
<https://doi.org/10.3390/su14031318>
- Budishevskaya O., Kochubei V., Chekailo M.,

- Yurynets I. Modification of bentonite from the Ilnitsky deposit with chitosan. *Chemistry & Chemical Technology*. 2024. **18**(4). P. 485–492. <https://doi.org/10.23939/chcht18.04.485>
13. Yang J., Huang B., Lin M. Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by a Chitosan/Bentonite Composite: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamics Studies. *J. Chem. Eng.* 2020. **65**. P. 2751–2763. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.0c00085>
  14. Savchenko I., Yanovska E., Sternik D., Kychkyruk O. Sorption properties of porous aluminosilicate minerals of Ukraine, *in situ* modified by poly[5-(p-nitrophenylazo)-8-methacryloxyquinoline] of toxic metal ions. *Applied Nanoscience*. 2023. **12**. P. 7555–7567.
  15. Savchenko I., Yanovska E., Sternik D., Kychkyruk O. Synthesis and sorption properties of hybrid composite materials based on saponite and copolymer 5-(4'-nitro)-phenylazo-8-methacryloxyquinoline: MMA. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2024. **768**(14). P. 682–692.
- ### REFERENCES
1. Jia J., Liu Y., Sun S., Hua M. Preparation and Characterization of Chitosan/Bentonite Composites for Cr(VI) Removal from Aqueous Solutions. *Adsorption Science & Technology*. 2021. 2021.
  2. Ansam Qays Jasim, Sata Kathum Ahmed Ajjam. Heavy Metal Removal Technologies with Details of Ion Exchange: Review study. *Journal of University of Babylon for Engineering Sciences* 2024. **32**(4): 116–132.
  3. Zhumagaliyeva S. N., Iminova R. S., Kairalopov G. Z., Kudaybergenova B. M., Abilo Z. A. Sorption of Heavy Metal Ions by Composite Materials Based on Polycarboxylic Acids and Bentonite Clay. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2021. **23**(1): 19–27.
  4. Kovalchuk I. A., Tobilko V. Yu., Bondareva A. I., Kholodko Yu. M., Kornilovych B. Yu. Water purification from heavy metal ions using nanosized FeO/kaolinite composites. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2020. **11**: 96–103. (in Ukrainian).
  5. Bohdan L., Hutsul K., Kurylenko V., Yanushenska O., Dontsova, T. Natural Alumino-silicates in Water Purification Technologies: A Short Review. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*. 2024. **40**(3): 43–55. <https://doi.org/10.20535/2218-930032024324430>
  6. Chuprinov E.V., Zhuravlyov F.M., Lyaluk V.P., Kassim D.O., Vasylenko I.A. Chemical composition and characteristics of bentonite clays of the Cherkasy deposit for use as binders in the production of iron ore pellets. *Bulletin of the Azov State Technical University. Series: Technical sciences*. 2019. **39**: 7–17. (in Ukrainian).
  7. Kroshko Yu. V., Kovalchuk M. S. The structural and lithological model of the Eluvial kaolin deposit of Veliky Gadominetskyi. *Mineral resources of Ukraine*. 2024. **3**: 21–28. (in Ukrainian).
  8. Kravets N. M. Analysis of the results of the study of the degree of adsorption of chromium(III) ions depending on the amount of bentonite. *Bulletin of the Vinnytsia Polytechnic Institute*. 2022. **5**: 22–32. (in Ukrainian).
  9. Chokri M., Azougagh O., Bojaddayni I. El et al. Progress in bentonite clay modification and enhancing properties to industrial applications: A review. *Materials Chemistry and Physics*. 2025. **337**: 130486 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130486>
  10. Wang Y., Jiang Q., Cheng J., Pan Y., Yang G., Liu Y., Wang L., Leng Y., Tuo X. Synthesis and Characterization of CTAB-modified Bentonite Composites for the Removal of Cs<sup>+</sup>. *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2021. **329**: 451–461. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07797-7>

11. Haijie H, Erpei Xu, Zhanhong Qiu, Tao Wu, Shifang Wang, Yuhua Lu. Guannian Chen. Phenol Adsorption Mechanism of Organically Modified Bentonite and Its Microstructural Changes. *Sustainability*. 2022. **14**(3): 1318. <https://doi.org/10.3390/su14031318>
12. Budishevska O., Kochubei V., Chekailo M., Yurynets I. Modification of bentonite from the Ilnitsky deposit with chitosan. *Chemistry & Chemical Technology*. 2024. **18**(4): 485–492. <https://doi.org/10.23939/chcht18.04.485>
13. Yang J., Huang B., Lin M. Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by a Chitosan/Bentonite Composite: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamics Studies. *J. Chem. Eng.* 2020. **65**: 2751–2763. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.0c00085>
14. Savchenko I., Yanovska E., Sternik D., Kychkyruk O. Sorption properties of porous aluminosilicate minerals of Ukraine, *in situ* modified by poly[5-(p-nitrophenylazo)-8-methacryloxyquinoline] of toxic metal ions. *Applied Nanoscience*. 2023. **12**: 7555–7567.
15. Savchenko I., Yanovska E., Sternik D., Kychkyruk O. Synthesis and sorption properties of hybrid composite materials based on saponite and copolymer 5-(4'-nitro)-phenylazo-8-methacryloxyquinoline: MMA. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2024. **768**(14): 682–692.

Стаття надійшла 15.10.2025.