

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Факультет хімії та фармації

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

**Кваліфікаційна робота**  
на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

**«Модифіковані наносорбенти як потенційні засоби для  
виведення важких металів»**

«Modified nanosorbents as potential remedies for elimination of heavy metals»

Виконала: здобувачка вищої освіти  
денної форми навчання  
спеціальності 102 «Хімія»  
освітньо-наукова програма «Фармацевтична  
хімія»

Родивилова Римма Андріївна

Керівник: к. х. н., доц. Перлова О. В. \_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент: д. х. н., проф. Хома Р.Є. \_\_\_\_\_  
(підпис)

Рекомендовано до захисту:  
протокол засідання кафедри  
№ \_\_\_\_ від \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 20\_\_ р.

Захищено на засіданні ЕК № \_\_\_\_  
протокол № \_\_\_\_ від \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 20\_\_ р.  
Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(за національною шкалою / за шкалою ECTS / бали)  
Голова ЕК

Завідувачка кафедри  
\_\_\_\_ д.х.н., проф. Стрельцова О.О.  
(підпис)

\_\_\_\_\_  
д. х. н., проф. Шевченко О. В.  
(підпис)

**Одеса 2024**

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота на здобуття ступеня вищої освіти «магістр» виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова та присвячена дослідженню сорбційних властивостей модифікованих наносорбентів на основі діоксидів силіцію та цирконію як потенціальних сполук для виведення важких металів. Робота є частиною досліджень, що проводяться за держбюджетною темою №322 «Наукове обґрунтування і удосконалення фізико-хімічних методів вилучення і концентрування деяких цінних компонентів та поллютантів з розчинів» (наказ ОНУ №128-18 від 21.01.2022, № держреєстрації 0122U002300).

Мета роботи: встановити доцільність використання модифікованого наносорбенту на основі діоксидів силіцію та цирконію (IV) для виведення важких металів на прикладі Pb(II), Cd(II), Hg(II) і U(VI) з модельних розчинів.

Вивчено протолітичні властивості наносорбенту. Досліджено сорбцію важких металів з модельних розчинів за допомогою модифікованого наносорбенту на основі діоксидів силіцію та цирконію. З'ясовано вплив рН розчинів, дози наносорбенту, вихідної концентрації металу та температури на ефективність і кінетику процесу сорбції важких металів наносорбентом, що тестується. Здійснено моделювання кінетики та ізотерм сорбції за допомогою сучасних моделей, розраховано основні кінетичні характеристики процесу та константи рівнянь ізотерм сорбції. Встановлена доцільність використання наносорбенту на основі діоксидів силіцію та цирконію для вилучення важких металів з модельних розчинів.

Можлива галузь використання: фармацевтична хімія; охорона здоров'я.

*Ключові слова:* наносорбент; сорбція; важкі метали; кінетика сорбції; ізотерми сорбції.

Кваліфікаційна робота викладена на 59 стор. машинописного тексту, містить 21 рис., 12 табл., 45 використаних джерел літератури.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	4
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	5
1.1. Токсична дія важких металів на організм людини .....	5
1.2. Шляхи потрапляння важких металів до організму людини .....	10
1.3. Використання ентеросорбентів для виведення важких металів.....	13
1.4. Форми знаходження Pb(II), Cd(II), Hg(II) і U(VI) у розчинах .....	17
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	25
2.1. Матеріали та методи дослідження .....	25
2.2. Протолітичні властивості модифікованого адсорбенту.....	27
2.3. Вивчення впливу рН розчинів на ефективність сорбції важких металів .....	28
2.4. Вивчення впливу дози адсорбенту на ефективність сорбції важких металів .....	31
2.5. Вивчення впливу часу контакту фаз на ефективність сорбції важких металів. Моделювання кінетики сорбції.....	33
2.6. Вивчення рівноваги сорбції. Моделювання ізотерм сорбції .....	44
2.7. Оптимізація умов сорбції .....	51
ВИСНОВКИ.....	53
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	55

## ВСТУП

Насьогодні стан навколишнього середовища є одним з найважливіших факторів, що визначає якість життя людини та розвиток сучасного суспільства. Забруднення довкілля важкими металами обумовлені природними та техногенними процесами, що відбуваються у світі. Важкі метали знайдені в усіх природних сферах – атмосфері, ґрунтах, воді, рослинах та тваринах і є найнебезпечнішими забруднювачами біосфери. Завдяки високій токсичності, важкі метали вкрай небезпечні для людини. Вони здатні накопичуватися в тканинах, нирках, печінці та викликати складні фізіологічні порушення, алергічні реакції, онкологічні захворювання тощо.

Актуальним завданням є пошук ефективних засобів для виведення важких металів з організму, зокрема, зі шлунково-кишківникового тракту. Для цього відомо досить багато різноманітних ентеросорбентів, але необхідним є удосконалення їх складу для більш міцного зв'язування важких металів, зменшення дозування та підвищення швидкості виведення з організму.

Мета роботи: встановити доцільність використання модифікованого наносорбенту на основі діоксидів силіцію та цирконію (IV) для виведення важких металів на прикладі Pb(II), Cd(II), Hg(II) і U(VI) з модельних розчинів.

Завдання роботи, необхідні для досягнення основної мети:

- дослідити вплив рН та дози модифікованого наносорбенту на ефективність сорбції важких металів з розчинів;
- простежити вплив часу контакту фаз на ступінь сорбції важких металів та проаналізувати кінетику сорбції;
- провести моделювання кінетичних кривих за допомогою сучасних кінетичних моделей (псевдопершого і псевдодругого порядку та Єловича) та дифузійних моделей (зовнішньої дифузії, Думбвальда-Вагнера, Вебера-Морріса);
- одержати експериментальні ізотерми сорбції, проаналізувати їх, здійснити моделювання та розрахувати термодинамічні параметри;
- визначити оптимальні умови сорбції важких металів.

## ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### *1.1. Токсична дія важких металів на організм людини*

Метали, що мають густину (питому вагу) понад 5 г/см<sup>3</sup>, отримали назву важких металів (ВМ). Важкі метали потрапляють в навколишнє середовище природним шляхом і через діяльність людини. Різні джерела надходження важких металів включають ерозію ґрунту, природне вивітрювання земної кори, видобуток корисних копалин, промислові стоки, міські стоки, скидання стічних вод, засоби боротьби з комахами або хворобами, застосовувані до сільськогосподарських культур, і багато інших. Головним джерелом забруднення стають технологічні викиди, викиди промислових стічних вод, промислові відходи і таке подібне.

Взагалі, відходи від практично будь-якої діяльності людини є джерелами забруднення важкими металами [1], наприклад значне забруднення атмосферного повітря ВМ створює спалення побутового сміття, насамперед, на міських звалищах. Побутове сміття містить значні кількості важких металів. Наприклад, в 1 т сміття можна знайти 171 кг Fe, 5,6 кг Zn, 1,8 кг Cu, 1,6 кг Pb, 640 г Cr, 12 г Cd, 0,4 г Hg [1]. Внаслідок цього до атмосфери потрапляє летючий попел, який містить різноманітні важкі метали (г/т), вміст яких зазвичай переважає початковий (у смітті) : Ag – 100, Cd – 129, Sn – 3000, Pb – 10000, Zn – 30000, Sb – 96, Cr – 760, Cu – 660, Mo – 7, Ni – 49, V – 59, Co – 6, Ti – 2000.

Збільшення використання металів у переробній промисловості призвело до утворення великої кількості стічних вод, які містять високий рівень токсичних важких металів, і їх присутність створює проблеми з утилізацією навколишнього середовища через їхню нерозкладальну та стійку природу. Крім того, видобуток корисних копалин, переробка корисних копалин і добувно-металургійні роботи також утворюють токсичні рідкі відходи [2].

Важкі метали мають серйозно негативний вплив на організм людини, можуть викликати ризик розвитку раку, порушення нервової системи,

ушкодження органів, гальмування росту і розвитку, а в дуже важких випадках навіть призвести до летального випадку. Незважаючи на те, що ці метали виконують ключові біологічні функції в рослинах і тваринах, інколи їх хімічна координація та окисно-відновні властивості надають їм додаткову перевагу, завдяки чому вони можуть уникнути механізмів контролю, таких як гомеостаз, транспорт, компартменталізація та зв'язування з необхідними компонентами клітини. Ці метали зв'язуються з білковими сайтами, які не створені для них, витісняючи вихідні метали з їхніх природних зв'язувальних сайтів, викликаючи неправильне функціонування клітин і, зрештою, токсичність [3]

В науковій літературі [1] згадується розділення ВМ на три основні групи: Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Cr, Mo - есенціальні мікроелементи; Ni, W, As - умовно есенціальні мікроелементи; Hg, Cd, Pb, Bi – токсичні мікроелементи.

Кадмій є однією з найшкідливіших хімічних речовин для здоров'я людини. Цей метал накопичується в нирках, і його надлишок спричиняє викривлення, деформацію, крихкість та ламкість кісток, що викликає сильний біль. Кадмій також має канцерогенний ефект. Протягом життя концентрація кадмію в нирках збільшується від 100 до 1000 разів. [4]. Нейродегенеративні дефекти, включаючи бічний аміотрофічний склероз, хворобу Паркінсона, хворобу Альцгеймера та розсіяний склероз, є результатом нейротоксичності, спричиненої кадмієм. Численні доклінічні дані показали, що кадмій серйозно впливає на функціональність ПНС і ЦНС [5], з багатьма клінічними проявами, такими як периферична нейропатія, нюхові дисфункції, неврологічні розлади, порушення навчання та психічні розлади. Крім того, впливають багато типів клітинної активності, наприклад клітинна диференціація, проліферація та загибель клітин. Нейротоксичність кадмію виникає внаслідок загибелі нейронних клітин через апоптоз; забезпечуючи велику кількість факторів індукції апоптозу, включаючи порушення нейрогенезу, інгібування експресії нейронних генів, пропонуючи епігенетичний ефект, ендокринні порушення тощо [5]

Свинець є високотоксичною речовиною, що може накопичуватися в організмі з кумулятивним ефектом, спричиняючи ураження нервової системи та нирок. У плодкових та овочевих консервах, які випускаються та зберігаються у металевих упаковках, вміст свинцю може збільшуватися в декілька разів порівняно з природним рівнем внаслідок його взаємодії з кислотами. Потрапляючи до організму, 90% свинцю у вигляді важкорозчинного фосфату накопичується в скелеті [6].

Особливо серйозним наслідком отруєння свинцем є його тератогенний ефект. Отруєння свинцем також викликає пригнічення синтезу гемоглобіну; дисфункції нирок, суглобів і репродуктивної системи, серцево-судинної системи, а також гострі та хронічні ураження центральної нервової системи (ЦНС) і периферичної нервової системи (ПНС). Інші наслідки включають пошкодження шлунково-кишкового тракту (ШКТ) і сечовивідних шляхів, що призводить до появи крові в сечі, неврологічних розладів і може спричинити серйозне та постійне пошкодження мозку. Тоді як неорганічні форми свинцю зазвичай впливають на ЦНС, ПНС, ШКТ та інші біосистеми, органічні форми переважно впливають на ЦНС [7].

Постійний вплив свинцю може викликати такі симптоми, як головний біль, втрата апетиту, біль у животі, втома, безсоння, галюцинації, запаморочення, гіпертонія, алергія, параліч, втрата ваги, м'язова слабкість, пошкодження головного мозку, кома та смерть [8].

Різні сполуки свинцю виявляють різний ступінь токсичності. Малотоксичним є стеарат свинцю; більш токсичними є неорганічні солі, такі як хлорид та сульфат свинцю тощо; дуже токсично впливають органічні алкіловані сполуки, зокрема тетраетилсвинець, що містить 64% Pb. Сполуки свинцю, такі як ацетат, хлорид та тетраетилсвинець, добре всмоктуються. Також можливе потрапляння свинцю в організм людини аерозольним шляхом, причому міра поглинання залежить від розміру аерозольних частинок: дрібні частинки до 0,5 мкм поглинаються повністю, тоді як більші частинки

видаляються за допомогою в'їчастого епітелію дихальних шляхів, а деякі з них затримуються макрофагами в легенях [9].

Діти частіше страждають від токсичності Рb на стадії розвитку, ніж дорослі. Отруєння свинцем у дітей здебільшого протікає безсимптомно, тоді як у дітей віком до 5 років спостерігаються такі симптоми, як млявість, спазми в животі, блювота, дратівливість і втрата апетиту. Епідеміологічні дослідження показують, що діти з рівнем свинцю в крові ВРb (ВРb — «біомаркер» — це термін, який використовується для вимірювання взаємодії між біологічною системою та зовнішнім фактором навколишнього середовища) менше ніж 10 мкг/дл, страждають серйозно. Астроцити, тип гліальних клітин у мозку, разом із нейронами та позаклітинним матриксом містять фізичний гематоенцефалічний бар'єр (ГЕБ). Оскільки іони  $Pb^{2+}$  легко замінюють іони  $Ca^{2+}$ , він швидко перетинає ГЕБ і накопичується в клітинах мозку[10].

Токсичний вплив міді на живі організми може проявлятися у формі блювоти, судом, спазмів або навіть летальних наслідків [7]; також описані інші проявлення отруєння міддю такі як хвороба Вільсона, головні болі, нудота, запаморочення [11]

Ртуть існує в основному в трьох формах: металеві елементи, неорганічні солі та органічні сполуки, кожна з яких має різну токсичність і біодоступність. Ці форми ртуті широко присутні у водних ресурсах, таких як озера, річки та океани, де вони поглинаються мікроорганізмами та перетворюються на метилртуть у мікроорганізмі, зрештою піддаючись біомагніфікації, що спричиняє значне порушення життя у воді. Споживання цієї забрудненої водної тварини є основним шляхом впливу метилртуті на людину. Головний мозок залишається органом-мішенню для ртуті, але вона може пошкодити будь-який орган і призвести до збою в роботі нервів, нирок і м'язів. Це може призвести до порушення мембранного потенціалу та переривання внутрішньоклітинного гомеостазу кальцію. Ртуть зв'язується з вільно доступними тіолами, оскільки константи стабільності високі. Пари ртуті



можуть викликати бронхіт, астму та тимчасові проблеми з диханням. Ртуть відіграє ключову роль у пошкодженні третинної та четвертинної структури білка та змінює клітинну функцію шляхом приєднання до селеногідрильних та сульфгідрильних груп, які вступають у реакцію з метилртуттю та перешкоджають клітинній структурі. Даний метал втручається в процес транскрипції та трансляції, що призводить до зникнення рибосом та активності природних клітин-кілерів. Також порушується цілісність клітин, викликаючи утворення вільних радикалів [3]. Країни Європейського Союзу запропонували встановити контроль над рівнем ртутного забруднення рибних продуктів, і на підставі нормування встановлено, що ГДК для рибопродуктів повинна складати 0,5 мг/кг. Норми якості поверхневих вод для питної води встановлено на рівні 0,5 мг/ дм<sup>3</sup>, а для водойм для рибальства - 0,0001 мг/ дм<sup>3</sup>[9].

Цинк є важливим мікроелементом для підтримання здоров'я людини, але надмірне його споживання може призвести до серйозних проблем із здоров'ям. Серед таких можливих проблем – спазми шлунку, подразнення шкіри, нудота і навіть анемія. Однією з ключових негативних властивостей цинку є його здатність гальмувати процес фотосинтезу фітопланктону. Гранично-допустима концентрація цинку у водоймах встановлена на рівні 1000 мкг/дм<sup>3</sup>, а для рибництва - 0,01 мг/дм<sup>3</sup>[9].

Надмірний вміст нікелю в організмі може спричинити серйозні проблеми з легенями і нирками. Відомо, що нікель є канцерогеном для людини. Ліміти вмісту нікелю у поверхневих водах призначені на рівні 20 мкг/дм<sup>3</sup> для питної води та 10 мкг /дм<sup>3</sup> для водойм для рибальства [9].

Сполуки хрому (VI), такі як хромат кальцію, хромати цинку, хромат стронцію та хромати свинцю, є високотоксичними та канцерогенними за своєю природою. З іншого боку, хром (III) є важливою харчовою добавкою для тварин і людей і відіграє важливу роль у метаболізмі глюкози. Поглинання сполук шестивалентного хрому дихальними шляхами та травним трактом відбувається швидше, ніж сполук тривалентного хрому. Вплив сполук хрому

може призвести до утворення виразок, які будуть зберігатися протягом місяців і дуже повільно заживати. Вплив більших кількостей сполук хрому на людину може призвести до інгібування глутатіонредуктази еритроцитів, що, у свою чергу, знижує здатність відновлювати метгемоглобін до гемоглобіну. Результати, отримані в результаті різних експериментів *in vitro* та *in vivo*, показали, що хроматні сполуки можуть викликати пошкодження ДНК багатьма різними способами та можуть призвести до утворення адуктів ДНК, хромосомних аберацій, сестринських хроматидних обмінів, змін у реплікації та транскрипції ДНК [3].

Хоча окремі метали виявляють специфічні ознаки їх токсичності, у роботі [6] повідомлялося про такі загальні ознаки, пов'язані з отруєнням важкими металами: шлунково-кишкові розлади, діарея, стоматит, тремор, гемоглобінурія, що спричиняє іржаво-червоний колір стільця, атаксія, параліч, блювота та судоми, депресія та пневмонія при вдиханні летких парів та диму. Природа ефектів може бути токсичною (гострою, хронічною або субхронічною), нейротоксичною, канцерогенною, мутагенною або тератогенною.

## ***1.2. Шляхи потрапляння важких металів до організму людини***

У науковому дослідженні [2] відзначено, що з точки зору еко-токсикології особливо небезпечними є метали Hg, Pb, Cd і Cr(VI). В багатьох випадках вплив важких металів на людину залишається недостатньо вивченим. Іони цих металів накопичуються в навколишньому середовищі та збільшуються в концентрації по харчовому ланцюжку. Тому їх токсичні властивості виявляються найбільш виразно в тварин на верхніх рівнях харчової піраміди. За останній період з'явилися різні наукові дослідження, які наголошують на можливості певних металів, що містяться в ґрунтах та, відповідно, у харчових продуктах, сприяти розвитку ракових захворювань у тканинах організму при певних концентраціях [1].

У невеликій мірі вони потрапляють в систему організму через їжу, повітря та воду та накопичуються протягом певного періоду часу. У гірських породах вони існують у вигляді руд у різних хімічних формах, з яких їх відновлюють у вигляді мінералів. Руди важких металів включають сульфіди, такі як сульфіди заліза, миш'яку, свинцю, свинцю і цинку, кобальту, золота, срібла та нікелю; оксиди алюмінію, марганцю, золота, селену та сурми. Деякі існують і можуть бути відновлені як сульфідні, так і оксидні руди, такі як залізо, мідь і кобальт [6].

Сульфіди свинцю, кадмію та ртуті, природно, зустрічаються разом із сульфідами заліза (піриту,  $\text{FeS}_2$ ) і міді (халькопіриту,  $\text{CuFeS}_2$ ) як другорядні, які отримують як побічні продукти різних гідрометалургійних процесів або як частина вихлопних газів у пірометалургійних та інших процесах, що відбуваються після видобутку для їх відновлення. Під час процесів видобутку деякі метали залишаються у вигляді хвостів, розкиданих у відкритих і частково закритих кар'єрах; деякі переносяться вітром і повеннями, створюючи різні екологічні проблеми. Важкі метали в основному витягуються з їх руд шляхом переробки корисних копалин [6].

Забруднення важкими металами виникло внаслідок антропогенної діяльності, яка є основною причиною забруднення, насамперед через видобуток металу, плавлення, ливарне виробництво та інші галузі промисловості, що базуються на металі, вилуговування металів із різних джерел, таких як звалища, звалища відходів, екскременти, худобу та курячий послід, стоки, автомобілі та дорожні роботи [12].

Забруднення поверхневих і підземних джерел води важкими металами призводить до значного забруднення ґрунту, і забруднення збільшується, коли видобуті руди викидаються на поверхню землі для ручного збагачення. Поверхнєве відсипання піддає метали впливу повітря та дощу, утворюючи таким чином велику кількість кислотного дренажу. Коли сільськогосподарські ґрунти забруднені, ці метали поглинаються рослинами і, як наслідок, накопичуються в їхніх тканинах. Тварини, які пасуться на таких забруднених

рослинах і п'ють забруднену воду, а також морські мешканці, які розмножуються у забруднених важкими металами водах, також накопичують такі метали в їхні тканини та молоко, якщо лактація. Люди, у свою чергу, піддаються впливу важких металів через споживання забруднених рослин і тварин, і це, як відомо, призводить до різних біохімічних розладів [6].

Значна частина важких металів потрапляє у навколишнє середовище через неправильну утилізацію батарейок і акумуляторів, так як вміст важких металів у багатьох акумуляторах перевищує граничні значення [13].

Метали, такі як ртуть, кадмій і свинець, також можуть накопичуватися в організмі з кумулятивним ефектом. Робітники, які займаються видобутком свинцевої руди, працюють на свинцево-плавильних заводах, виготовляють акумулятори, працюють у друкарнях, виробляють кришталеве скло або керамічні вироби, етильований бензин, свинцеві фарби тощо, відчують вплив свинцю [4].

Крім гірничодобувних робіт, ртуть потрапляє в навколишнє середовище через косметичні продукти, а також виробничі процеси, як-от виготовлення гідроксиду натрію [6].

Одним з можливих джерел забруднення кадмієм є добрива, які потрапляють в рослини, споживані людиною, і в результаті попадають в організм. Кадмій і цинк також легко потрапляють у морську воду та океани через систему поверхневих і ґрунтових вод [4].

Здоров'я людей зазнає значного впливу, коли ґрунти мають надмірні рівні токсичних металів. Це пов'язано з поглинанням токсичних металів шкірою, вдиханням пилу та забрудненням їжі, води та повітря, що становить харчовий ланцюг. Під час тесту, проведеного в Китаї на рівень Рb у крові дітей, було виявлено, що понад 30% випадків вмісту Рb перевищували стандартну потребу (100 г/л), що було пов'язано з ґрунтовим пилом [7].

Основним способом, яким свинець потрапляє до організму людини, є пероральний шлях через їжу та воду. Частина свинцю, яка вводиться з їжею, може перетворюватися на хлорид та утворювати комплекси з жовчними

кислотами. Жовч сприяє транспортуванню свинцю через епітелій слизової оболонки. Всмоктування сполук свинцю відповідає за їх розчинність і зазвичай становить 5-50% від їх вмісту у їжі [8].

Основними джерелами розповсюдження міді у природних водах є викиди водних розчинів мідних і поліметалічних рудників, викиди з підприємств металургійної і хімічної галузей, продукти корозії мідних споруд і технічних пристроїв, а також змив із сільськогосподарських угідь, де застосовується мідний купорос. Норми якості міді у поверхневих водах для питної води складають 1000 мкг/дм<sup>3</sup>, для водойм для риболовлі - 1 мкг/дм<sup>3</sup>.

Цинк потрапляє у відкриті природні водойми через стічні води, які утворюються на видобувних підприємствах, металургійних заводах, у гальванічних цехах, при виробництві мінеральних фарб і синтетичних волокон [9].

### ***1.3. Використання ентеросорбентів для виведення важких металів***

В науковій роботі [14] вказано, що на сьогоднішній день перспективним напрямом в попередженні інтоксикації важкими металами є використання біодобавок та ентеросорбентів. До цієї категорії відносяться такі засоби, як біопротектори, антидоти, синтетичні сполуки з комплексною дією та хелатуючі речовини, які мають здатність активно виводити важкі метали з організму. Організація профілактичних та терапевтичних заходів часто ускладнюється тим фактом, що значна кількість важких металів накопичується в тканинах кісткового мозку, створюючи депо. Дослідження проводилось на щурах, з використанням наступних ентеросорбентів: ентеросгелю, активованого вугілля та пектину яблучного низькоетерифікованого. Впродовж 15 днів щурам згодовували суміші різних металів і паралельно їм давали ентеросгель. Було виявлено, що використання ентеросгелю перешкоджало накопиченню ВМ в крові і печінці піддослідних тварин. Серед застосованих ентерособентів для запобігання поглинанню іонів

$\text{Cd}^{2+}$  в організмі дослідної групи щурів найефективніше себе проявив ентеросгель. Використання цього матеріалу спричинило зменшення кадмію в крові на 59,7%, а в печінці на 61,1%.

Наукові співробітники Інституту хімії поверхні ім. А. А. Чуйка НАН України у роботі [15] вказують про можливості застосування ентеросорбції вуглецевим ентеросорбентом СКН для демеркуризації організму вагітних робітниць ртутного виробництва, а також для лікування хворих на хронічну свинцеву інтоксикацію – сатурнізм. В результаті курсового застосування ентеросорбенту СКН у хворих на хронічну свинцеву інтоксикацію відбувається суттєве зменшення вмісту свинцю та копропорфірину в крові та  $\delta$ -амінолевулінової кислоти – специфічного біохімічного маркера мікросатурнізму – у сечі. У роботі [15] також розглядається застосування препаратів на основі пектину, які знижують вміст важких металів у крові людей, насамперед, вагітних жінок та дітей; а також позитивно впливають на зменшення вмісту свинцю та ртуті у людей, які працюють з цими металами під час виконання професійних обов'язків.

В статті [16] було розглянуто декілька випадків використання ентеросорбентів для влучення з організму людини ВМ: ентеросорбенти на основі пектину знижують наявність важких металів у крові, а також значно зменшують концентрацію ртуті та свинцю в осіб, які працюють із цими металами; також зазначено, що дані сорбенти знижують вміст цезію-137 в організмі дітей та дорослих; а сорбенти на основі активованого вугілля (модифіковані та композиційні) є високо ефективними при лікуванні пацієнтів, що мають в анамнезі хронічне отруєння свинцем, ртуттю та кадмієм.

В роботі [17] на прикладі цинку вивчалася сорбція важких металів рядом сорбентів, для яких були визначені сорбційні ємності за цинком: Fumed silica A-300 (0.136 mg/g), Syloid 244 FP (2,3 mg/g), Enterosgel (0.072 mg/g), Smecta (2.5 mg/g), Kaolin (2.2 mg/g), Zeolite NaX (>25 mg/g). Результати спостереження показали, що найбільшу поглинаючу здатність показали високопористі сорбенти Syloid 244 FP, Smecta, Kaolin, Zeolite NaX.

У дослідженні [18] було вказано про проведену корекцію мінерального балансу у 53 дітей, які отримували ентеросорбент на основі цеоліту протягом 1 місяця. Регулярне введення цього препарату призводило до зниження вмісту хрому, арсену і нікелю, а також підвищення вмісту магнію і кальцію у тканинах. Це наближало показники до рівнів мінералів у здорових дитячих тканинах. У іншому експерименті 64 здорові вагітні жінки (у II і III триместрах) отримували 3 г яблучно-бурякового пектину по 4 таблетки щодня протягом 20 днів за 30 хв до їжі. До кінця періоду лікування було зареєстровано статистично достовірне ( $p < 0,05$ ) зниження рівня Cd (40%) та Pb (26%) у крові [18].

Важливою знахідкою було те, що вермикуліт, що виступав як ентеросорбент, виявився ефективнішим у зниженні концентрації  $^{137}\text{Cs}$  у щурів після двох та трьох тижнів введення порівняно з іншим неорганічним ентеросорбентом, а саме палигорскітом. Також було встановлено, що використання бентоніту та монтморилонітової глини ефективно знижувало рівень свинцю, кадмію та нікелю у крові корів (10 тварин у кожній групі), знижуючи його на 36-46% в порівнянні з контрольною групою (10 тварин) після 60 днів введення щодобової дози 50 г на тварину [18].

За даними спільної роботи вчених Болгарії і Мексики [19], де описувалося використання модифікованого кліноптилоліту КЛС-10-МА як харчової добавки лабораторним мишам інбредної лінії ICR, зроблені висновки про зниження рівня Pb у крові приблизно на 77-90%. Також показано, що сорбент КЛС-10-МА сильно знижує всмоктування свинцю в шлунково-кишковому тракті тварин і відповідно обмежує кількість Pb, що надходить у кров.

Метою статті [20] було дослідити адсорбційну здатність ентеросорбентів на основі пектину та його похідних. У статті зазначалося, що хімічна структура разом з фізико-хімічними властивостями пектину мають великий вплив на його активність зв'язування важких металів. Наприклад, буряковий пектин мав високу спорідненість до  $\text{Pb}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$ , цитрусовий пектин

до  $\text{Ni}^{2+}$ , а також яблучний пектин до  $\text{Co}^{2+}$ , що може бути пов'язано зі значною структурною відмінністю пектинів. Окрім, цього було вказано, що пектини зв'язували 60%  $\text{Pb}^{2+}$  від їх найбільшого поглинання протягом першої хвилини експериментів з адсорбції.

Відомі дослідження [21], де в якості ентеросорбенту використовувався кліноптилоліт отриманий шляхом прямого пресування (зразок № 1) та пресування з попередньою вологою грануляцією (зразок № 2) для вилучення свинцю та ртуті. Сорбційну здатність ентеросорбентів перевіряли *in vitro* методом обмеженого об'єму при  $\text{pH}=2$  та  $\text{pH}=6$ . Значення сорбційної ємності сорбентів для ртуті та свинцю становлять 0,542–0,675 мг/г, що відповідає ступеню вилучення 80–97 %. Згідно з описаними даними виявлено, що сорбційні властивості зразків відносно важких металів в більшій мірі залежать від кислотності розчину ніж від технології отримання таблеток, для свинцю сорбційна ємність була вищою при  $\text{pH}=6$ .

Дослідження [22] присвячене розробці мікрогранулованого бінарного біомедичного препарату для перорального застосування. Він був розроблений зі структурою ядро-оболонка на основі пектину з низьким ступенем етерифікації в якості ядра та нанопористого активованого вугілля, виготовленого з рисового лушпиння, AC-RH, як оболонка, позначена як AC-RH@pectin. Досліджено адсорбційні властивості синтезованих матеріалів у водних розчинах для видалення нітрату свинцю (II). максимальна адсорбційна здатність AC-RH@pectin для свинцю (II) становила 227,8 мг/г.

У досліджах [23] *in vivo* досліджено ефективність амфотерного ксерогелю як перорального сорбенту (енеросорбенту) для лікування гострих отруєнь дрібних тварин (щурів) важкими металами. Застосування ксерогелю при лікуванні щурів, яким вводили дозу  $\text{LD}_{50}$   $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  або  $\text{HgCl}_2$  у водному розчині, показало їх високу виживаність порівняно з контрольною групою, яка не отримувала такого лікування.

В науковій роботі [24] досліджено ефективність використання різних алюмосилікатів, таких як філіпсит, шабазит, кліноптилоліт, морденіт, для



виведення важких металів, на прикладі Cu, Zn, Cd, Pb з організму щурів, а також їх вплив на біохімічні показники. В результаті дослідження виявлено, що при використанні філіпситу в крові спостерігалася зниження міді та цинку в 1,5 рази, а також зниження кадмію та свинцю в 2 і 2,5 рази відповідно. У печінці вміст міді та цинку зменшився на 1,3 рази, а вміст кадмію і свинцю - у 2 рази. Крім того, у нирках було виявлено зменшення концентрації всіх досліджуваних металів вдвічі. Аналогічні результати спостерігалися при використанні шабазиту для всіх досліджуваних металів. Застосування клиноптилоліту сприяло зниженню вмісту міді та цинку в крові в 2 рази, а кадмію і свинцю в 2,5 і 3 рази відповідно. У тканинах печінки концентрація міді і цинку зменшилася в 1,5 рази, а вміст кадмію та свинцю - втричі. У тканинах нирок було встановлено зниження всіх досліджуваних металів в 3 рази при застосуванні морденіту. Ця робота приводить нові дані щодо корекції біохімічних показників у інтоксикованих щурів за допомогою алюмосилікатів.

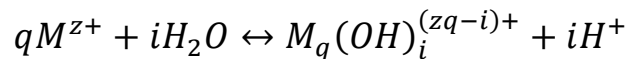
У даному огляді літератури зібрані основні наукові роботи, в яких висвітлюється тема шкідливого впливу важких металів на організм людини. З цього розділу можна зробити висновок, що важкі метали мають широкий спектр дії, який супроводжується впливом на ШКТ, ЦНС, ендокринну, гомеостатичну, кровотворну та інші системи людського організму. Тому звертаючи увагу на розвиток промисловості, варто зазначити, що дослідження методів виведення важких металів з організму людини є дуже актуальними, з огляду на усе більшу вірогідність збільшення випадків отруєння сполуками важких металів.

#### ***1.4. Форми знаходження Pb(II), Cd(II), Hg(II) і U(VI) у розчинах***

Форми знаходження досліджуваних металів у водних розчинах з різними значеннями рН визначаються їх схильністю до гідролізу та комплексоутворення. Розглянемо гідроліз даних металів, оскільки саме

утворення різноманітних продуктів гідролізу зумовлює ефективність їх сорбції оксидними сорбентами і визначає механізм процесу.

Відомо [25, 26], що гідроліз багатовалентних катіонів протікає ступінчасто з послідовним утворенням гідролітичних продуктів, у тому числі важкорозчинного гідроксиду, і можливою їх полімеризацією на будь-якому етапі реакції. Сумарне рівняння гідролізу запишеться у загальному вигляді таким чином:



з термодинамічною константою гідролізу [1]

$$K_{\Gamma}^T = \frac{a(M_q(OH)_i^{(zq-i)+}) \cdot a^i(H^+)}{a^q(M^{z+})} \quad (1.1)$$

Зазвичай константи гідролізу визначають при постійній іонній силі. В цьому випадку коефіцієнти активності усіх іонних форм постійні для цієї іонної сили і залежать тільки від неї. У такому разі використовують концентраційну константу гідролізу:

$$K_{\Gamma} = \left[ M_q(OH)_i^{(zq-i)+} \right] [H^+]^i / [M^{z+}]^q \quad (1.2)$$

Постійну іонну силу розчину підтримують за допомогою постійних, високих (по відношенню до компонентів реакції гідролізу) концентрацій фонового електроліту.

У роботах [27, 28, 29] докладно вивчений гідроліз катіонів  $Pb^{2+}$ , встановлено утворення гідролітичних мономерів [27] та полімерів [28-29] та розраховано їх термодинамічні характеристики. Зі значної кількості констант гідролізу  $Pb(II)$ , що характеризують мономерні гідроксокомплекси, можна прийняти:  $pK_{1\Gamma}=7,5$ ,  $pK_{2\Gamma}=10,0$ ,  $pK_{3\Gamma}=11,5$ ,  $pK_{2\Gamma}^{заг}=17,5$ ,  $pK_{3\Gamma}^{заг}=29,0$ .

Основне рівняння гідролізу йонів  $Pb^{2+}$  можна представити таким чином [28]:



Домінуючим гідролітичним йоном при низьких концентраціях  $Pb(II)$  і діапазоні рН 6-8,5 є катіон  $Pb(OH)^+$  [27-29].

Наведені значення констант гідролізу слід розглядати як орієнтовні. З їхньою допомогою розрахована діаграма розподілу мономірних гідроксокомплексів Pb(II) у залежності від рН (рис. 1.1). Цей розподіл добре узгоджується з рН осадження Pb(OH)<sub>2</sub>: рН початку осадження дорівнює 7,8, рН початку осадження з лужного розчину = 13,0, повного осадження рН дорівнює 9-10 [27].

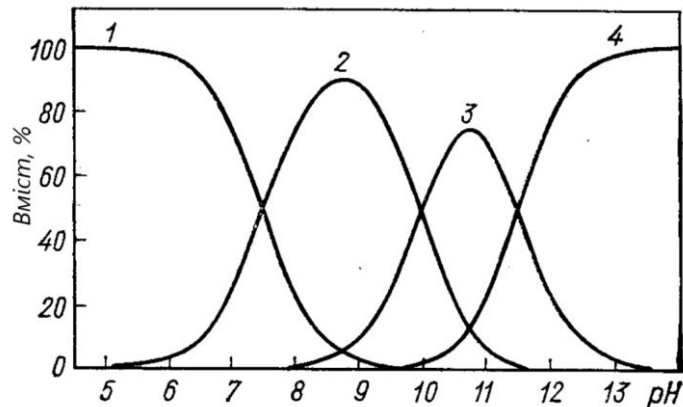


Рис. 1.1. Діаграма розподілу гідроксокомплексів Pb(II) в залежності від рН розчину: 1 – Pb<sup>2+</sup>; 2 – PbOH<sup>+</sup>; 3 – Pb(OH)<sub>2</sub>; 4 – Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> [14].

У роботах [27-28] гідроліз Pb<sup>2+</sup> досліджували методом потенціометричного титрування при 25°C у середовищі 0,1 М KNO<sub>2</sub> [28] та 1 М NaClO<sub>4</sub> та 1 М KNO<sub>3</sub> [29]. Доведено утворення частинок [Pb(OH)]<sup>+</sup>, [Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, [Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> та [Pb<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>. Автори [15] встановили, що навіть у розчинах з низькими загальними концентраціями свинцю (0,1-2)·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> було виявлено полімерні гідроксокомплекси складу [Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. На підставі проведених термодинамічних розрахунків констант гідролізу побудовані діаграми розподілу гідроксокомплексів Pb(II) залежно від рН розчинів (рис. 1.2).

У роботі [28] також аналізується існування форми [Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> при різних значеннях рН (рис. 1.3) залежно від загальної концентрації свинцю. Автори зазначають, що дана функція є ілюстративною тому, що справжня рівновага розчину не завжди присутня через перенасичення та/або осадження.

Автори дослідження [29] також вивчали гідроліз Pb(II) методом ентальпіметричного титрування (йонну силу створювали 1 М NaClO<sub>4</sub>) при 25°C.

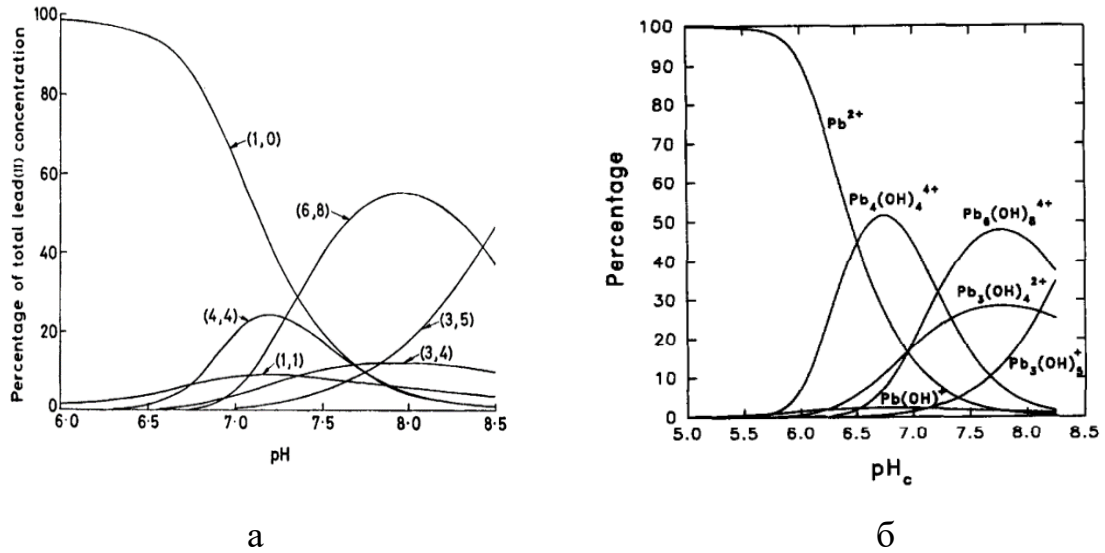


Рис. 1.2. Розподіл свинцю (II) у різних гідролітичних формах для загальної концентрації  $2 \cdot 10^{-3}$  М (а) і 0,01 М (б) залежно від рН розчинів (а - [28]; б - [29]).

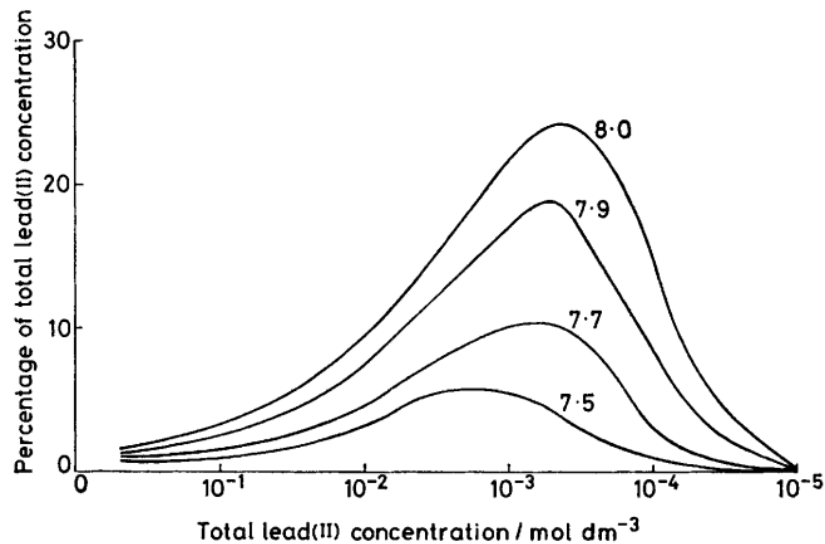


Рис. 1.3. Вміст  $[Pb_3(OH)_5]^+$  як функція концентрації свинцю (II) у діапазоні рН 7,5-8,0 [28].

Розраховано зміну ентальпії в процесі утворення різних гідролітичних форм свинцю. Встановлено, що процес гідролізу є ендотермічним, чисельні

значення  $\Delta H_f$  лежать в межах від 24 (1,1) до 215 (6,8) кДж/моль, тобто збільшуються з ускладненням вмісту гідроксокомплексів.

Незважаючи на амфотерний характер  $Pb(OH)_2$ , основні властивості гідроксиду свинцю (II) виражені сильніше:  $pK_{\text{кисл}} = pK_{3r} = 11,5$ ;  $pK_{\text{осн}} = pK_w - pK_{2r} = 14 - 10 = 4,0$  [25-27].

Постперехідні елементи кадмій і ртуть мають валентну електронну конфігурацію  $(n-1)d^{10}ns^2$ . Немає доказів існування їх ступенів окислення, вищих за +2, який є найбільш стабільним. Оскільки в ступені окиснення +2 рівні  $(n-1)d$  заповнені, стабілізації поля ліганду не відбувається. Хоча ртуть у водних розчинах має стан +1, кадмій не має стабільного ступеня окислення +1 у воді [30].

Іон  $Cd^{2+}$  має здатність гідролізуватися до  $CdOH^+$ , відповідне значення  $pK_{1r}$  становить 10,08 [30]. Гідроксид кадмію виявляє більшою мірою основні властивості, хоча цій сполуці, у тому числі, властива амфотерність.  $Cd(OH)_2$  починає осідати при  $pH \approx 8$ , а розчиняється тільки в досить концентрованих розчинах лугів, можна прийняти наступні константи, через це прийняті наступні константи:  $pK_{1r} = 7,9$ ,  $pK_{2r} = 10,6$ ,  $pK_{3r} = 14,3$  [27], які були використані для побудови діаграми, наведеної на рис. 1.4.

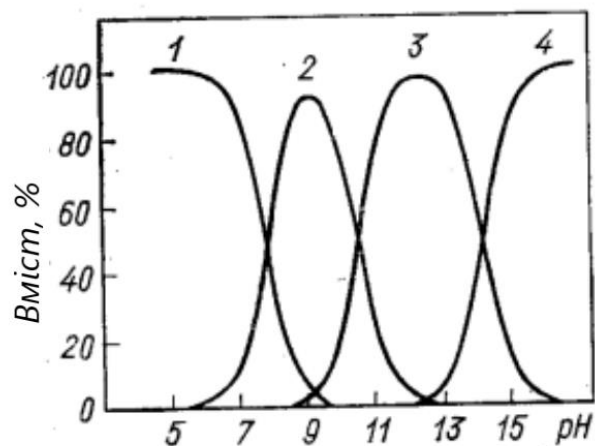


Рис. 1.4. Діаграма розподілу гідроксокомплексів кадмію в залежності від pH розчину: 1 –  $Cd^{2+}$ ; 2 –  $CdOH^+$ ; 3 –  $Cd(OH)_2$ ; 4 –  $Cd(OH)_3^-$  [27].

Гідроксид ртуті починає осідати при  $\text{pH} \approx 2$ ; повне осадження відбувається при  $\text{pH}$  5-12. Розчиняється гідроксид ртуті в концентрованих лугах. З огляду на це можна прийняти такі значення констант гідролізу іона  $\text{Hg}^{2+}$ :  $\text{pK}_{1r}=3,5$ ,  $\text{pK}_{2r}=4,0$ ,  $\text{pK}_{3r}=14,8$  [27, 30]. Діаграма розподілу (рис. 1.5) добре узгоджується зі значеннями  $\text{pH}$  осадження гідроксиду ртуті (II). Методом окисно-відновного потенціалу при  $\text{pH} = 3,0$  ( $\text{NaClO}_4$ ) та  $25^\circ$  визначено  $\text{pK}_{1r} = 4,48$  для іона  $\text{Hg}_2^{2+}$  [27].

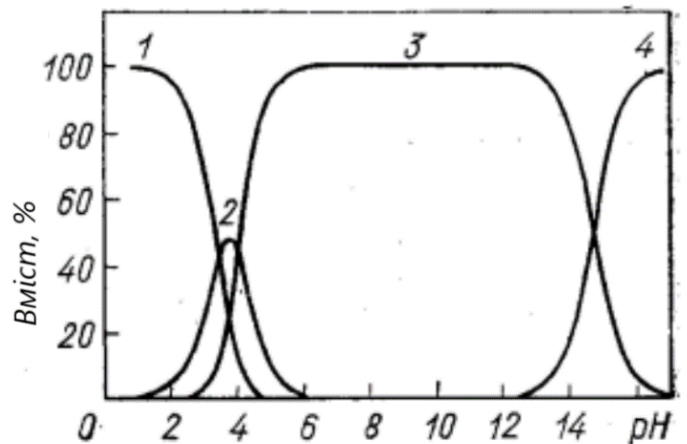
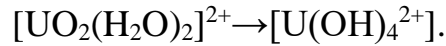


Рис. 1.5. Діаграма розподілу гідроксокомплексів ртуті (II) в залежності від  $\text{pH}$  розчину: 1 –  $\text{Hg}^{2+}$ ; 2 –  $\text{HgOH}^+$ ; 3 –  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ; 4 –  $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$ .

Іон  $\text{Hg}^{2+}$  дуже легко гідролізується з утворенням  $\text{HgOH}^+$  з  $\text{pK}_{1r}$ , що дорівнює 3,40. Цікаво відзначити, що подібна аномальна поведінка також може спостерігатися для такої основної величини, як енергія гідратації  $\Delta G_{\text{hydr}}$  катіонів групи Пб. Кількість продуктів гідролізу  $\text{MeOH}^+$  ( $\text{Me} = \text{Cd}, \text{Hg}$ ) невелика, оскільки існують інші, можливо, моноядерні види, які необхідно утворити. Однак ці гідроксиди, хоча й у невеликих кількостях, були ідентифіковані та виміряні. Аномально висока здатність ртуті до гідролізу не була ні пояснена, ні теоретично вивчена. Аномальні властивості  $\text{Hg}^{2+}$  свідчать про релятивістські ефекти [30].

В атомі U відбувається заповнення 5f-оболонки. У водному розчині U знаходяться у вигляді катіонів  $\text{U}^{3+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^+$  та  $\text{UO}_2^{2+}$ . З усіх цих йонів саме оксокатіони мають міцний зв'язок U-O, який зберігається при протіканні

різноманітних хімічних реакцій. Відомо, що стандартні електродні потенціали переходу  $U^{3+}/U = -1,798$  В [31], характеризує уран як електропозитивний елемент. У джерелі [27] наведено припущення, що у водних розчинах солей уранілу відбувається взаємне перетворення структур:



U(VI) присутній у водних розчинах у вигляді катіону уранілу  $UO_2^{2+}$ , який починає гідролізуватися при  $pH \approx 3$ , утворюючи катіонний гідроксокомплекс  $UO_2OH^+$ ; згідно з [27], кінцевим продуктом гідролізу є нейтральний гідроксокомплекс  $UO_2(OH)_2$  (рис.1.6).

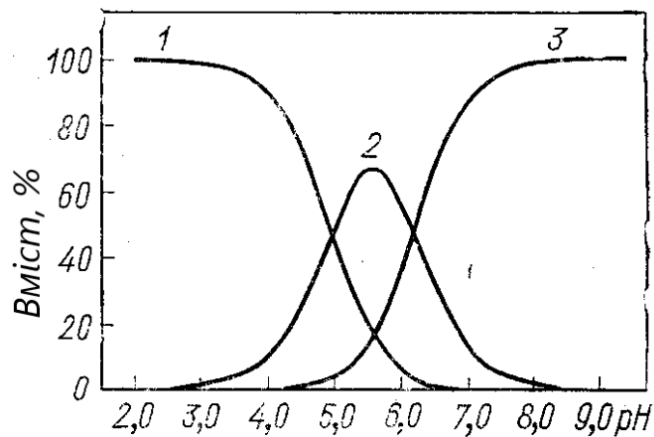


Рис. 1.6. Діаграма розподілу гідроксокомплексів уранілу в залежності від pH розчину: 1-  $UO_2^{2+}$ , 2 –  $UO_2OH^+$ , 3 -  $UO_2(OH)_2$  [27].

На рис.1.7. показано, що при взаємодії  $H_2O$  з  $UO_2^{+2+}$  утворюється кислотно-основний комплекс Льюїса  $(H_2O)UO_2^{+2+}$ . Потім може відбутися перенесення протона з утворенням  $UO(OH)_2^{+2+}$  [32].

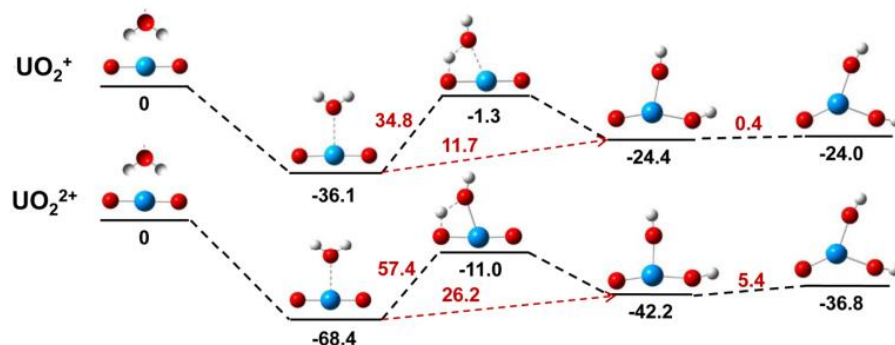


Рис.1.7. Величина  $\Delta H_{298}$  (ккал/моль) відносно асимптот реагентів. Значення, виділені червоним, є відносними енергіями для окремих кроків [32].

У роботі [33] зазначається можливість утворення не тільки моноядерних катіонних, нейтральних і аніонних гідроксокомплексів уранілу, а й низки багатоядерних катіонних та аніонних гідроксокомплексів (рис. 1.8).

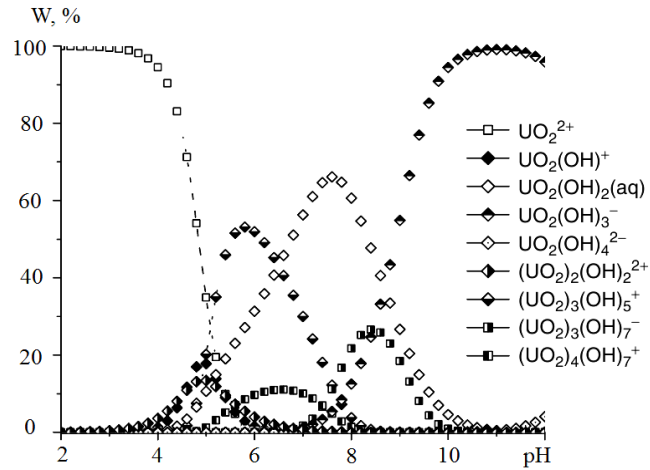


Рис. 1.8. Діаграма розподілу гідроксокомплексів уранілу залежно від рН розчинів [3].

Таким чином, зважаючи на різноманіття шляхів потрапляння йонів важких металів до організму людини, їх високу токсичність та шкідливий вплив на здоров'я, актуальною є проблема пошуку нових ефективних ентеросорбентів для виведення йонів важких металів. Особливу увагу дослідники приділяють синтезу та вивченню ефективності модифікованих адсорбентів, зокрема, на основі силікагелю. Тому було проведено дане дослідження, метою якого було встановлення доцільності використання модифікованих наносорбентів на основі силікагелю та цирконій (IV) оксиду для виведення важких металів на прикладі Pb(II), Cd(II), Hg(II) і U(VI) з модельних розчинів.



## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

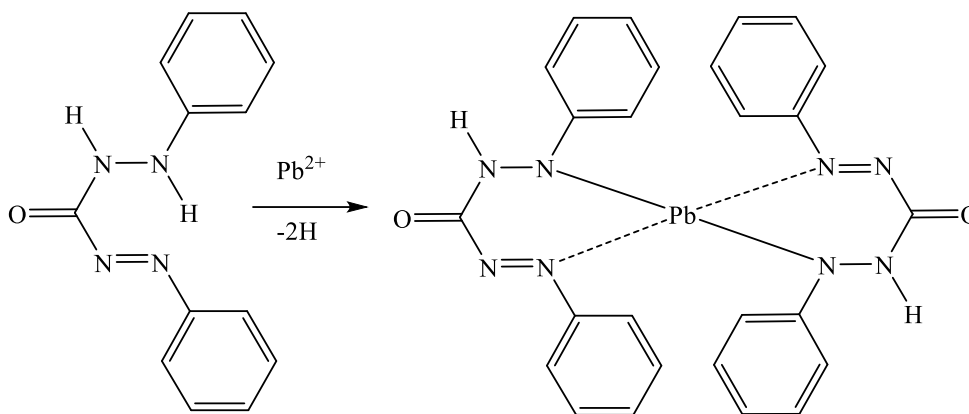
### *2.1. Матеріали та методи дослідження*

В якості сорбатів були використані сполуки плюмбуму (II), кадмію (II), ртуті (II) і урану (VI), присутні у водних розчинах відповідних солей (плюмбум (II) нітрату, меркурій (II) нітрату, кадмій (II) сульфату, ураніл ацетату), що містили 1-10 мг/л відповідного металу і мали рН 5,0-5,5.

В якості сорбенту використовували кремнеземний ентеросорбент, модифікований цирконій (IV) оксидом, синтезований в Інституті сорбції і проблем ендоекології НАН України [34, 35]. У роботі [36] досліджено властивості модифікованого ентеросорбенту. Мольне співвідношення  $ZrO_2:SiO_2$  у сорбенті складало 1:3,5 (вміст модифікатора складав 37%), питома поверхня дорівнювала  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ , середній діаметр пор – 3,4 нм, сумарний об'єм пор –  $0,9 \text{ см}^3/\text{г}$ , розмір частинок коливався в межах від 2 до 52 мкм, середньочисельний радіус частинок дорівнював 8,5 мкм, а середньомасовий радіус- 30,6 мкм, ізоелектрична точка знаходилась в межах рН 3,0-3,5 [37].

Досліди з сорбції йонів важких металів проводили у статичному режимі при температурах 293 і 310 К. У конічну колбу на 100 мл вносили певну наважку адсорбенту (0,01 або 0,02 г), додавали 25 мл розчину солі і залишали у спокої. Після проведення сорбції протягом 0,25-5 годин розділяли фази шляхом фільтрування, з фільтрату відбирали пробу певного об'єму і визначали в ній вміст йонів важких металів фотоколориметричним методом. Як реагент для визначення йонів свинцю, ртуті та кадмію використовували дифенілкарбазон [38, 39, 41], урану – арсеназо III [40].

Метод визначення плюмбуму засновано на взаємодії  $Pb(II)$  зі спиртовим розчином дифенілкарбазону з утворенням забарвленого комплексу – дифенілкарбазонтату плюмбуму (II):



В склянку об'ємом 50 мл вносили 2,0 мл досліджуваного розчину  $Pb(II)$ , додавали по 40 мл дистильованої води з рН 5,5 і 1,5 мл спиртового розчину ДФКону ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л), довели рН середовища до значення 5,5. Отриманий розчин переносили до мірної колби місткістю 50 мл, довели об'єм до мітки дистильованою водою і залишали на 30 хв для створення стійкого забарвлення. Величину оптичної густини вимірювали у порівнянні з холостим розчином на КФК-2МП при  $\lambda = 540$  нм,  $l = 5$  см [38].

Для визначення  $Cd(II)$  і  $Hg(II)$  в мірну колбу на 50 мл вносили 1 мл досліджуваного розчину  $Cd(II)$  чи  $Hg(II)$ , додавали 5 мл 0.1% розчину дифенілкарбазону в етанолі і 10 мл ацетатного буфера (рН 4), довели об'єм до 50 мл дистильованою водою, перемішували і залишали на 15 хв для створення стійкого забарвлення. Після цього вимірювали оптичну густину відносно холостого розчину на КФК-2МП при  $\lambda = 490$  нм ( $Cd$ ) або 540 нм ( $Hg(II)$ ) і  $l = 5$  см [38, 39, 41].

Для визначення урану (VI) в мірну колбу на 25 мл вносили 5 мл розчину, додавали 5 мл дистильованої води, 12 мл розчину нітратної кислоти, обробленої сечовиною, та 3 мл 0,25% водного розчину арсеназо III, перемішували і вимірювали оптичну густину відносно холостого розчину на КФК-2МП при  $\lambda = 670$  нм і  $l = 1$  см [40].

Для характеристики ефективності сорбції важких металів даним адсорбентом розраховували ступінь сорбції (S, %):

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

і значення адсорбції (A, моль/г):

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \quad (2.2)$$

де  $C_0$  і  $C$  – початкова і кінцева (у фільтраті) концентрація певного важкого металу;  $V$  - об'єм розчину;  $m$  - маса сорбенту, г.

Середню відносну похибку (ARE) розраховували за рівнянням:

$$ARE = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{A_{i, \text{мод}} - A_{i, \text{експ}}}{A_{i, \text{експ}}} \right|, \quad (2.3)$$

де  $A_{\text{експ}}$  - експериментальні значення сорбції;  $A_{\text{мод}}$  - значення сорбції, розраховані за допомогою обраної моделі;  $N$  - число дослідів.

Для характеристики протолітичних властивостей поверхневих функціональних груп модифікованого адсорбенту використовували залежність рН суспензій (0,2 г зразку з 20 мл дистильованої води) від часу та рівноважне значення рН. Вимірювання рН здійснювали при постійному перемішуванні суспензії через кожні 15 хв. Одержані дані використовували для розрахунку величини суспензійного ефекту ( $\Delta \text{pH}_c$ ) за рівнянням:

$$\Delta \text{pH}_c = \text{pH}_p - \text{pH}_0, \quad (2.4)$$

де  $\text{pH}_0$ ,  $\text{pH}_p$  – початкове та рівноважне значення рН суспензії адсорбенту.

Для вимірювання рН розчинів використовували універсальний іонімір І-160 МІ зі скляним електродом. Для регулювання величин рН вживали розчини хлоридної кислоти і калій гідроксиду з концентраціями 0,1 і 1 моль/л.

## ***2.2. Протолітичні властивості модифікованого адсорбенту***

Зміна рН суспензій адсорбенту з часом і знак суспензійного ефекту  $\Delta \text{pH}_c$  вказує на механізм протолізу молекул води на кислотно-основних центрах поверхні адсорбенту. З рис. 2.1 видно, що при перемішуванні суспензії

адсорбенту значення її рН зменшується від 4,64 до 4,53. Рівноважне значення рН встановлюється протягом 90 хв і складає 4,53. Величина суспензійного ефекту  $\Delta pH_c < 0$  ( $\Delta pH_c = -0,9$ ), що вказує на наявність у складі адсорбенту поверхневих кислотних центрів Бренстеда та відповідає перебігу реакції [42]:

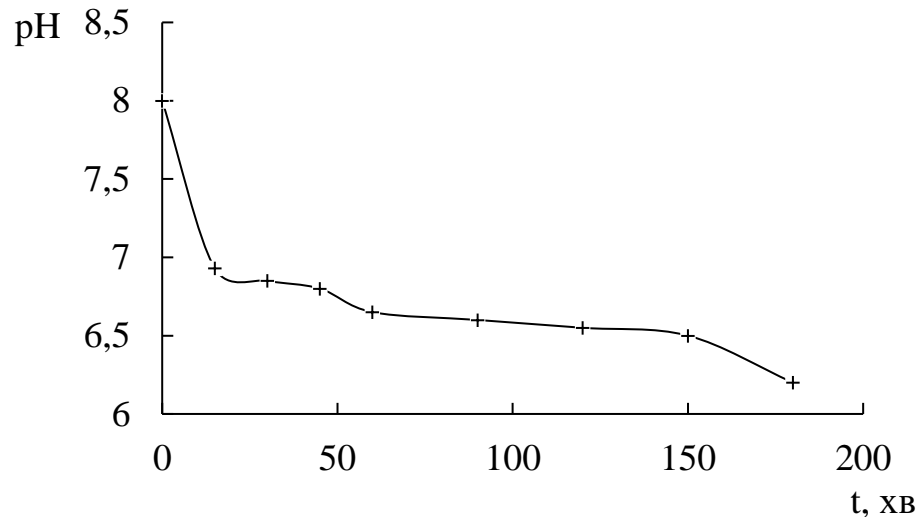
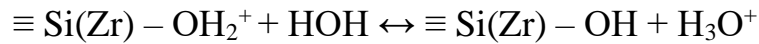


Рис. 2.1. Вплив часу перемішування (t) на величину рН суспензії сорбенту, що тестується.

Отже, частина поверхні адсорбенту заряджена позитивно і може вступати в реакцію катіонного обміну з катіонними формами важких металів.

### ***2.3. Вивчення впливу рН розчинів на ефективність сорбції важких металів***

Вплив рН середовища на ефективність сорбції важких металів модифікованим адсорбентом, що вивчається в цій роботі, вкрай необхідне, тому що поглинання даних металів поверхнею сорбенту може відбуватися у верхніх (рН <3) та нижніх (рН 4-6) відділах шлунку, а також у кишківнику (рН 7-9) [43].

Результати експериментальних досліджень представлені на рис. 2.2. З рис. 2.2. видно, що при збільшенні рН розчинів, тобто при переміщенні

сорбенту по шлунково-кишківниковому тракту зі шлунку до кишківнику поглинання усіх металів сорбентом, що досліджується, зростає від 0-17% (рН 1-2) до 68-85 % (рН 8). З обраних для тестування металів найкраще поглинається уран, найгірше – кадмій.

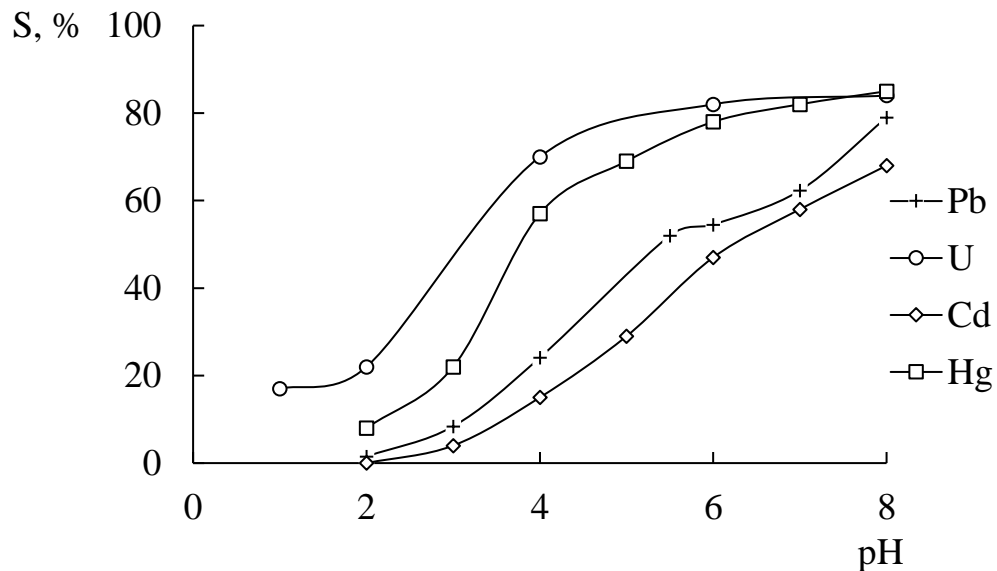


Рис. 2.2. Залежність ступеня сорбції (S) U(VI), Hg(II), Pb (II) і Cd (II) сорбентом, що тестується, від рН розчинів.

Доза сорбенту 0,8 г/л,  $C_0(\text{Me}) = 10$  мг/л, час сорбції 180 хв, температура 310 К.

Порівнюючи отримані залежності з діаграмами розподілу гідросокомплексів металів від рН розчинів (рис. 1.1-1.8), є змога визначити, що найвищої сорбційною здатністю володіють нейтральні (Hg, U) та катіонні гідросокомплекси даних металів, дещо гірше сорбуються катіонні гідросокомплекси (Pb). Катіони  $\text{Cd}^{2+}$  найстійкіші до гідролізу (рис.1.4), при оптимальному (в межах вивчених) рН 8 в розчині міститься по 50% йонів  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{CdOH}^+$ . Вірогідно, саме це зумовлює нижчу ефективність поглинання цих йонів можифікованим адсорбентом. Адже присутність у розчинах гідросокомплексів призводить до того, що крім основних механізмів (при  $\text{pH} > 3,5$  електростатичне притягання катіонних форм металів до негативно зарядженої поверхні сорбенту; катіонний обмін) можуть реалізовуватися додаткові механізми взаємодії сорбату з сорбентом, наприклад, утворення

водневих зв'язків, сополімеризація [36,37]. Катионообмінний механізм сорбції підтверджено дослідями з вивчення рН розчинів до і після сорбції (рис. 2.3), які показали, що катіонний обмін відбувається при поглинанні важких металів з розчинів при  $\text{pH} > 4$ .

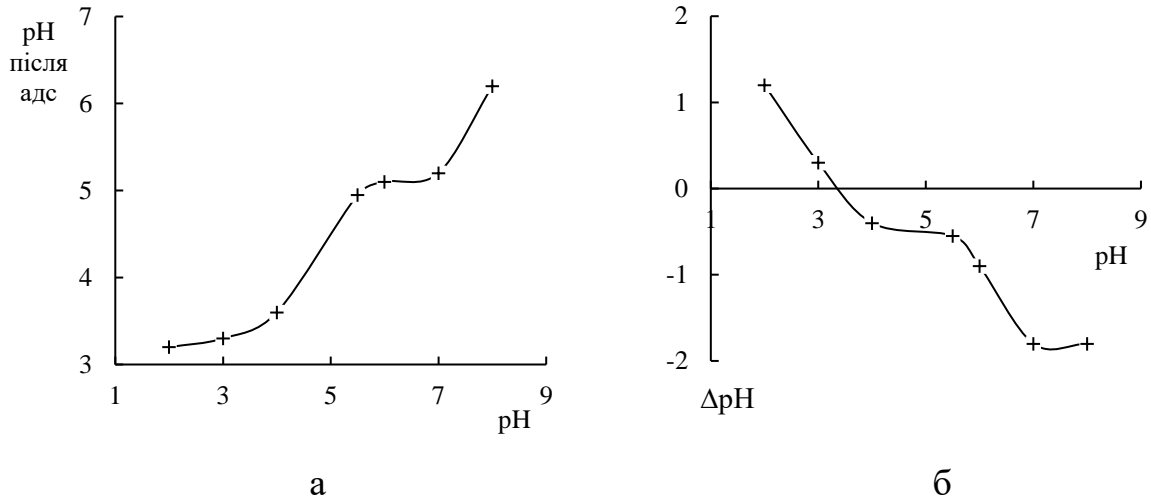


Рис. 2.3. Значення рН (а) і  $\Delta\text{pH}$  (б) розчинів після сорбції Рв(ІІ) сорбентом, що тестується, залежно від початкових значень рН розчинів.

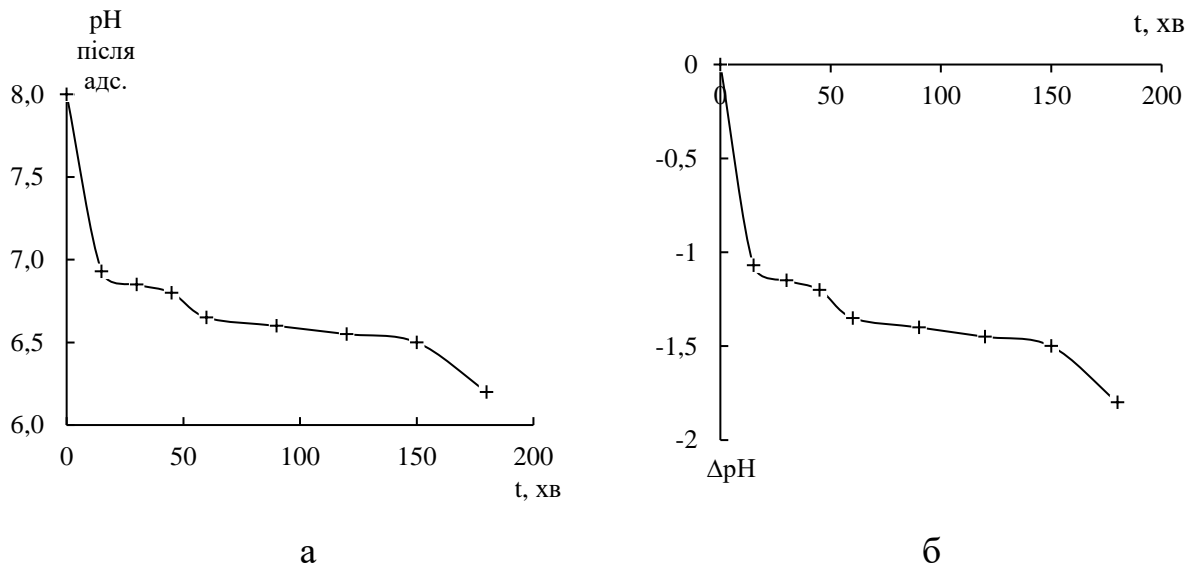


Рис. 2.4. Значення рН (а) і  $\Delta\text{pH}$  (б) розчинів після сорбції Рв(ІІ) сорбентом, що тестується, від часу (t) контакту фаз.

Найсуттєвіше зниження рН має місце при оптимальному рН вихідного розчину (рН 8) при часі контакту фаз 120-180 хв (рис. 2.4). Отже, коли

адсорбент потрапляє до кишківника, вимагається вживання заходів із захисту слизової оболонки кишківника від впливу утвореної кислоти.

#### 2.4. Вивчення впливу дози адсорбенту на ефективність сорбції важких металів

Доза адсорбенту істотно впливає на ступінь поглинання важких металів матеріалом, що тестується. Дослідження впливу цього параметру на ефективність сорбційного процесу дуже важливо для здійснення подальших доклінічних і клінічних досліджень та впровадження ентеросорбенту, що досліджується. Отримані результати дозволять правильно обрати терапевтичну дозу та частоту приймання препарату, зробити заключення про доцільність та економічність його використання порівняно з відомими товарними зразками.

Результати вивчення впливу дози модифікованого сорбенту на ефективність сорбції важких металів при даних умовах дослідів наведено на рис. 2.5.

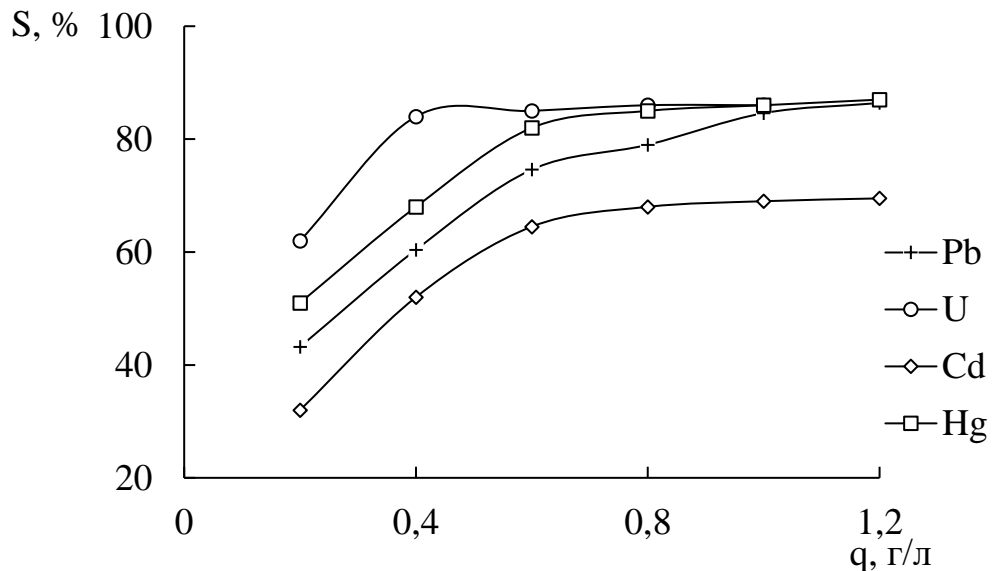


Рис. 2.5. Залежність ступеня сорбції (S) U(VI), Hg(II), Pb (II) і Cd (II) від дози (q) модифікованого адсорбенту.

pH розчинів 8,  $C_0(\text{Me}) = 10$  мг/л, час сорбції 180 хв, температура 310 К.

З рис. 2.5 видно, що найменша доза сорбенту, що забезпечує максимально можливе поглинання сорбату, спостерігається при вилученні урану і складає 0,4 г/л. Для цього металу подальше збільшення дози сорбенту не є раціональним, оскільки не сприяє підвищенню ефективності процесу. Для досягнення максимального (за даних умов дослідів) ступеня вилучення кадмію і ртуті з 1 л їх розчинів необхідно витратити 0,6-0,8 г сорбенту, а свинцю – 1 г даного сорбенту.

На прикладі сорбції свинцю даним сорбентом встановлено (рис. 2.6), що збільшення дози сорбенти призводить до суттєвого зниження рН розчинів після сорбції – від рН 8 до рН 5,26, тобто на 2,74 од. рН при оптимальній витраті сорбенту 1 г/л.

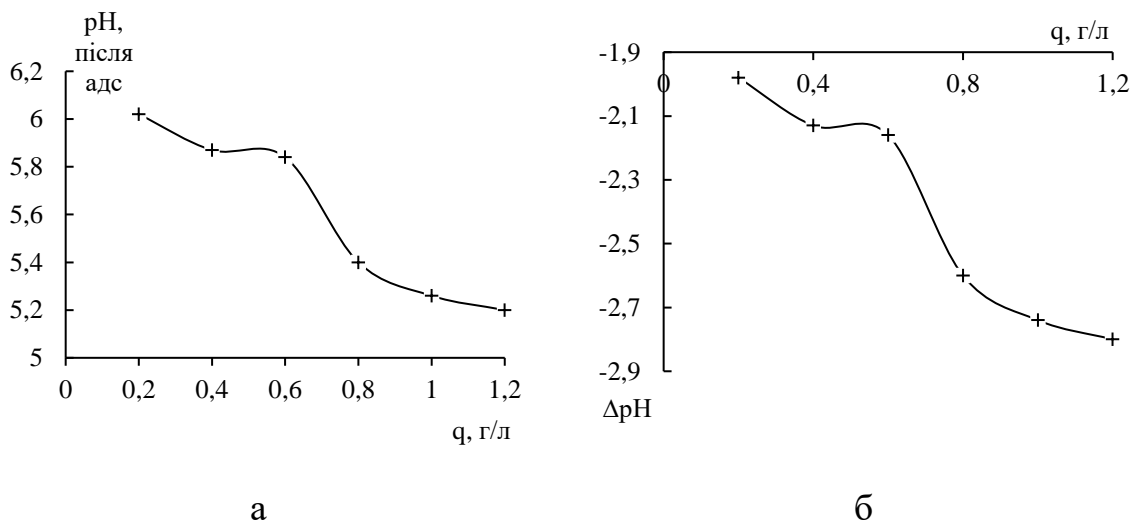


Рис.2.6. Значення рН (а) і  $\Delta$ рН (б) розчинів після сорбції Рb(II) сорбентом, що тестується, від його дози (q).

Одержані дані підтверджують зроблений раніше висновок про катіонообмінний механізм сорбції при всіх дозах сорбенту та необхідність захисту слизової оболонки кишківника при прийманні даного модифікованого сорбенту.



## 2.5. Вивчення впливу часу контакту фаз на ефективність сорбції важких металів. Моделювання кінетики сорбції

Результати досліджень, присвячених вивченню часу контакту фаз на ефективність сорбції важких металів модифікованим наносорбентом, що тестується в даній роботі, наведені на рис. 2.7-2.10, які демонструють залежність кінетики сорбції від природи металу, що вилучається (рис. 2.7), початкового рН розчину (рис. 2.8), температури (рис. 2.8-2.9), дози сорбенту (рис. 2.10).

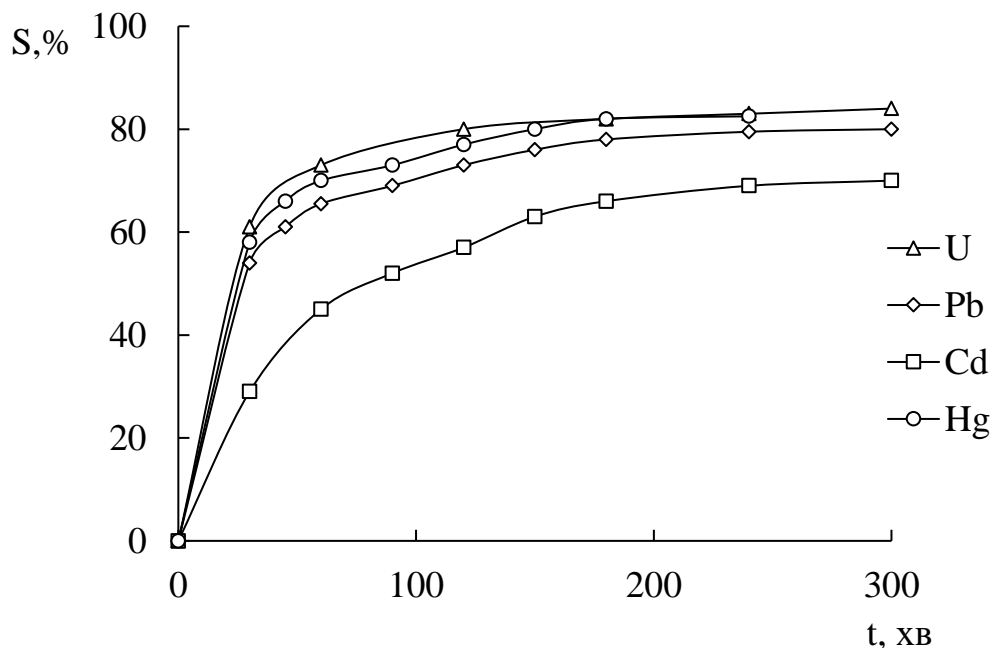


Рис. 2.7. Залежність ступеня сорбції (S) U(VI), Hg(II), Pb(II) і Cd(II) модифікованим наносорбентом від часу контакту фаз (t). рН розчинів 8, доза сорбенту 0,8 г/л,  $C_0(\text{Me}) = 10$  мг/л, температура 310 К.

Аналізуючи рис. 2.7, можна побачити, що при вилученні важких металів з розчинів з рН 8 при температурі 310 К час досягнення сорбційної рівноваги складає 180 хв (U(VI), Hg(II), Pb(II)) та 240 хв (Cd(II)). З рис. 2.7 видно, що природа металу, що сорбується (крім Cd(II)), несуттєво впливає на швидкість сорбції за даних умов. При вилученні U(VI), Hg(II), Pb(II) модифікованим сорбентом, що тестується, більша частина металу (67,5-72,4% від максимально

можливого) поглинається за перші 30 хв контакту фаз, час напівсорбції близький до 15 хв. При сорбції кадмію швидкість процесу менша: за перші 30 хв контакту фаз вилучається лише 42% цього металу, час напівсорбції також більший і складає 45 хв.

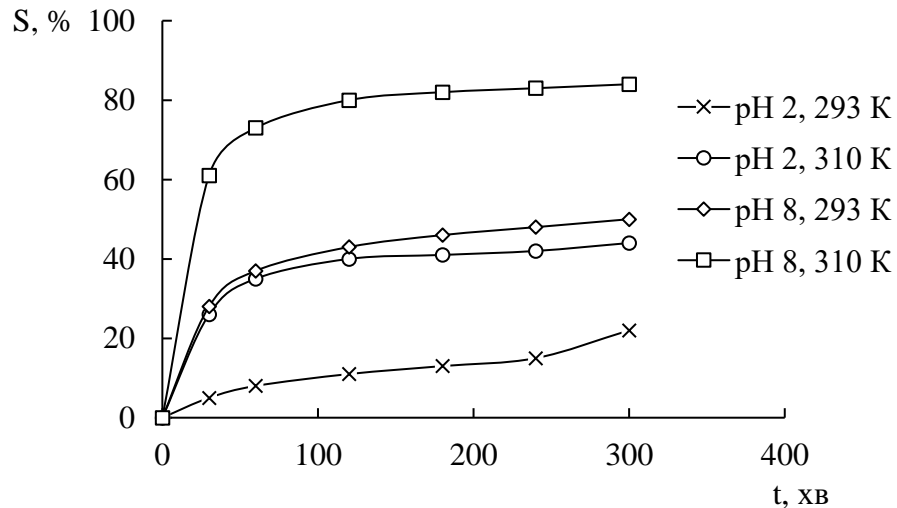


Рис. 2.8. Залежність ступеня сорбції (S) U(VI) модифікованим наносорбентом від часу контакту фаз (t).

pH розчинів 2 і 8, доза сорбенту 0,8 г/л,  $C_0(\text{Me}) = 10$  мг/л, температура 293 і 310 К.

На прикладі сорбції урану (рис. 2.8) і плюмбуму (рис. 2.9-2.10) показано, що швидкість сорбції зростає зі збільшенням pH розчинів та температури.

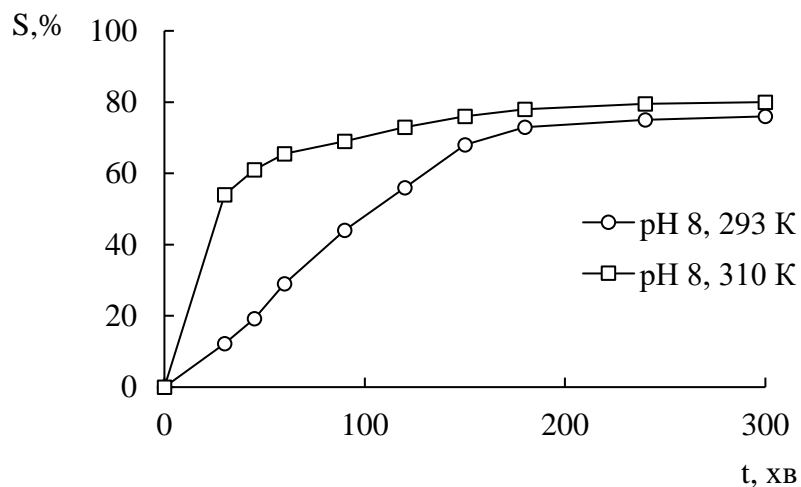


Рис. 2.9. Залежність ступеня сорбції (S) Pb(II) модифікованим наносорбентом від часу контакту фаз (t).

pH розчинів 8, доза сорбенту 0,8 г/л,  $C_0(\text{Me}) = 10$  мг/л, температура 293 і 310 К.

Ефективність сорбції урану суттєво залежить від температури: при підвищенні температури з 293 К до 310 К ступінь сорбції збільшується на 28% (рН 2) та 34% (рН 8). При сорбції плюмбуму ступінь сорбції зростає на 14%, тоді як швидкість сорбції змінюється значно більше: час напівсорбції зменшується з 75 хв при 293 К до 15 хв при 310 К.

При збільшенні витрати сорбенту від 0,4 до 0,8 г/л ступінь сорбції плюмбуму з розчинів з рН 5,5 і  $T=293$  К зростає від 20% до 49% при часі контакту фаз 240 хв (рис. 2.10).

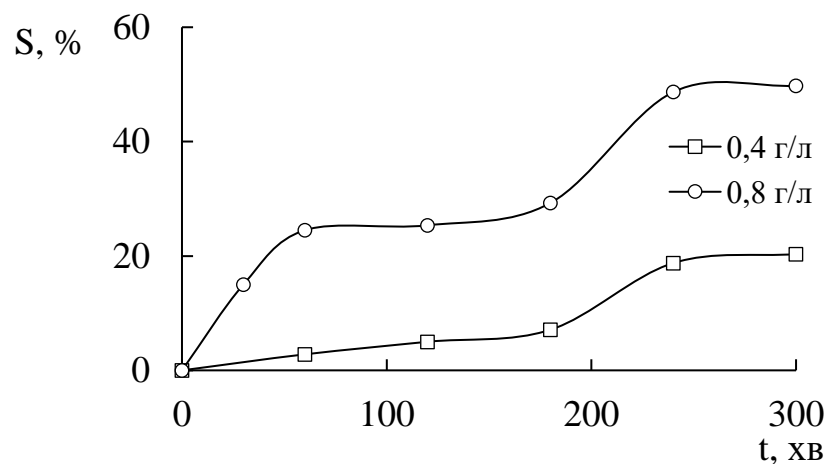


Рис. 2.10. Залежність ступеня сорбції (S) Pb (II) модифікованим наносорбентом від часу контакту фаз (t).

рН розчинів 5,5, доза сорбенту 0,4 і 0,8 г/л,  $C_0(\text{Me}) = 10$  мг/л, температура 293 К.

За даних умов дослідів кінетичні криві сорбції для обох доз сорбенту мають ступінчасту форму, що, ймовірно, може свідчити про наявність двох адсорбційно активних форм адсорбату в розчині з рН 5,5 чи двох видів активних центрів на поверхні сорбенту. Перше плато на кінетичних кривих має місце в інтервалі часу сорбції 60-180 хв, за який сорбується невелика частина плюмбуму, що міститься у розчині: 5-7% (доза 0,4 г/л), 25% (доза 0,8 г/л). Друге плато спостерігається при часі контакту фаз 240-300 хв. За цей час з розчину вилучається близько 20% плюмбуму при дозі сорбенту 0,4 г/л і 49% плюмбуму при дозі сорбенту 0,8 г/л.

Вплив дози сорбенту на швидкість процесу проілюстровано табл. 2.1, в якій наведено розрахунки з використанням уявлень формальної кінетики (1 порядок)

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t, \quad (2.5)$$

де  $k$  – константа швидкості,  $\text{хв}^{-1}$ ,  $C_0$  і  $C$  – концентрація свинцю в розчині в момент часу  $t = 0$  і  $t$ .

Таблиця 2.1

Константи швидкості сорбції  $\text{Pb(II)}$  модифікованим наносорбентом (формальна кінетика)

Доза сорбенту, г/л	Інтервал часу, хв	Рівняння лінії тренду	$R^2$	$k$ , $\text{хв}^{-1}$
0,4	0-300	$y = -0,0008x - 9,9147$	0,8944	0,0008
0,8	0-300	$y = -0,0021x - 10,001$	0,9139	0,0021

В інтервалі часу 0-300 хв спостерігається прямолінійна залежність з високими коефіцієнтами лінійної кореляції. Константа швидкості сорбції свинцю при дозі сорбенту 0,8 г/л у 2,6 рази вища за константу швидкості при дозі сорбенту 0,4 г/л.

Порівняння кінетичних кривих, отриманих при вивченні сорбції свинцю з розчинів з рН 5,5 (рис. 2.10) і рН 8 (рис. 2.9) при 293 К, показало, що збільшення рН розчинів свинець нітрату призводить зміни форми кінетичних кривих, що пов'язане, ймовірно, зі зменшенням неоднорідності розчину сорбату, а також до зростання швидкості сорбції свинцю.

Наступний етап роботи присвячений моделюванню кінетики сорбції важких металів з використанням сучасних моделей хімічної кінетики та деяких дифузійних моделей. Моделювання кінетики сорбції проводили для встановлення механізму процесу та опанування свідомим керуванням швидкості вилучення важких металів модифікованим наносорбентом, що тестується.

Для визначення впливу швидкості хімічної реакції на поверхні сорбенту на загальну швидкість процесу були використані три моделі хімічної кінетики: псевдо-першого порядку, псевдо-другого порядку та експоненціальна модель Єловича (табл. 2.2) [44].

Таблиця 2.2

Моделі хімічної кінетики, використані у роботі [44]

Модель	Інтегральна форма рівняння	Лінійна форма рівняння
Псевдо-першого порядку	$A = A_p(1 - e^{-k_1 t})$	$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t$
Псевдо-другого порядку	$A = t / (\frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} t)$	$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} t$
Єловича	$A = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1)$	$A = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$

де  $A_p$  – рівноважна сорбція, моль/г;  $k_1$  - константа швидкості псевдо-першого порядку,  $\text{хв}^{-1}$ ;  $k_2$  - константа швидкості псевдо-другого порядку,  $\text{г} \cdot (\text{моль} \cdot \text{хв})^{-1}$ ;  $r_0 = A_p^2 \cdot k_2$  та  $\alpha$  - початкова швидкість сорбції, моль/(г·хв);  $\beta$  - константа десорбції, л/моль.

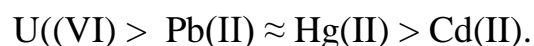
Результати розрахунків наведено у табл. 2.3-2.5. З табл. 2.3 видно, що для описання кінетики сорбції важких металів даним сорбентом не можна використовувати модель псевдопершого порядку. В цьому випадку, незважаючи на високі значення коефіцієнтів достовірності апроксимації  $R^2$ , одержано надвисокі величини середньої відносної похибки, значна розбіжність розрахункових та експериментальних значень рівноважної сорбції  $A_p$ , а також у випадку сорбції плюмбуму з розчинів з рН 8 значення констант швидкості  $k_1$  ( $k_1 = 0,0191 \text{ хв}^{-1}$  при 293 і 310 К), які протирічать теоретичним положенням фізичної хімії, згідно яких швидкість реакцій зростає при збільшенні температури, а також результатам експерименту (рис. 2.9).

Таблиця 2.3

Моделювання експериментальних кінетичних кривих сорбції важких металів модифікованим наносорбентом (модель псевдо-першого порядку)

Метал	pH	T, K	$A_{p, \text{експ}} \cdot 10^5$ моль/Г	$R^2$	$A_{p, \text{розн}} \cdot 10^5$ , моль/Г	$k_1, \text{хв}^{-1}$	ARE, %
Pb(II)	5,5	293	3,4	0,7944	2,88	0,0045	38,0
Pb(II)	8,0	293	4,59	0,9744	7,58	0,0191	132,7
Pb(II)	8,0	310	4,83	0,9787	3,46	0,0191	32,0
U(VI)	2,0	293	2,31	0,9757	2,09	0,0045	21,1
U(VI)	2,0	310	4,62	0,9619	3,8	0,0119	33,0
U(VI)	8,0	293	5,25	0,9932	2,9	0,011	55,1
U(VI)	8,0	310	8,8	0,9903	3,02	0,0146	61,5
Cd(II)	8,0	310	7,78	0,9838	8,46	0,0169	8,9
Hg(II)	8,0	310	5,14	0,9601	4,11	0,0188	23,2

Кінетика сорбції важких металів сорбентом, що досліджується, найкраще описується моделлю псевдодругого порядку (табл. 2.4), тому що саме в цьому випадку одержано найменші значення похибки ARE, найвищі коефіцієнти достовірності апроксимації  $R^2$  та у переважній більшості випадків краще співвіднесення розрахункових та експериментальних значень рівноважної сорбції  $A_p$ . Початкова швидкість сорбції (модель псевдодругого порядку, pH 8, T=310 K) зменшується в ряду:



Використовуючи значення початкової швидкості сорбції для різних температур, за рівнянням Арреніуса були розраховані величини уявної енергії активації, які характеризують сорбцію урану з розчинів з pH 2 і 8 і сорбцію плумбуму з розчинів з pH 8:

Метал	U(VI), pH 2	U(VI), pH 8	Pb(II), pH 8
$E_a$ , кДж/моль	95,5	61,1	75,4.

Таблиця 2.4

Моделювання експериментальних кінетичних кривих сорбції важких металів модифікованим наносорбентом (модель псевдо-другого порядку)

Метал	pH	T, К	$A_{p, \text{експ}} \cdot 10^5$ МОЛЬ/Г	$R^2$	$A_{p, \text{розрах}} \cdot 10^5$ МОЛЬ/Г	$k_2$ , Г/(МОЛЬ·ХВ)	$t_0 \cdot 10^7$ , МОЛЬ/ (Г ХВ)	ARE, %
Pb(II)	5,5	293	3,4	0,7992	5,57	107,54	3,34	19,48
Pb(II)	8,0	293	4,59	0,9476	6,44	120,48	4,99	19,3
Pb(II)	8,0	310	4,83	0,9996	5,17	1019,42	27,24	1,1
U(VI)	2,0	293	2,31	0,9933	2,16	535,71	2,49	9,2
U(VI)	2,0	310	4,62	0,9990	4,91	908,18	21,89	1,9
U(VI)	8,0	293	5,25	0,9994	5,71	587,83	19,17	1,5
U(VI)	8,0	310	8,8	0,9999	9,18	900,43	75,88	0,6
Cd(II)	8,0	310	7,78	0,9982	9,3	202,17	17,49	1,8
Hg(II)	8,0	310	5,14	0,9989	5,49	900,15	27,13	2,3

Отримані значення уявної енергії активації свідчать про те, що процес сорбції урану і свинцю перебігає в кінетичній області. Сорбція урану і свинцю модифікованим наносорбентом відповідає активованій специфічній хімічній сорбції [45], для якої характерні високі значення енергії активації (40-150 кДж/моль).

Підпорядкування кінетики сорбції моделі псевдодругого порядку також свідчить про хемосорбційний характер процесу і дозволяє припустити взаємодію сорбату з активними центрами сорбенту у співвідношенні 1:2 чи 2:1 [44].

Розрахунки за допомогою експоненціальної моделі Єловича (табл. 2.5), яка описує випадки гетерогенної хемосорбції та іонного обміну на неоднорідних твердих поверхнях [44], показали, що для більшості досліджених систем не можна використовувати цю модель (низькі значення  $R^2$ ; досить високі величини ARE; нелогічні, занадто великі значення

початкової швидкості сорбції, від'ємне значення вільного члена в рівняннях ліній тренду). Вочевидь, в даних випадках не виконуються основні положення цієї моделі, наприклад, ті, що стосуються неоднорідності поверхні сорбенту.

Таблиця 2.5

Моделювання експериментальних кінетичних кривих сорбції важких металів модифікованим наносорбентом (модель Єловича)

Метал	pH	T, K	R <sup>2</sup>	$\beta \cdot 10^{-5}$ , л/моль	$\alpha \cdot 10^7$ , моль/(г·хв)	ARE, %
Pb(II)	5,5	293	0,7203	0,87	6,04	18,32
Pb(II)	8,0	293	0,9792	0,49	8,7	9,9
Pb(II)	8,0	310	0,9855	1,43	219,0	5,3
U(VI)	2,0	293	0,9917	1,52	2,21	37,5
U(VI)	2,0	310	0,8884	0,50	16,4	25,8
U(VI)	8,0	293	0,9184	0,50	9,96	25,2
U(VI)	8,0	310	0,8936	0,19	11,0	49,9
Cd(II)	8,0	310	0,9923	0,50	27	12,0
Hg(II)	8,0	310	0,9926	1,43	290,0	5,4

Кінетика вилучення плумбуму з розчинів з pH 5,5 при 293 К не підпорядковується жодній з використаних моделей хімічної кінетики ( $R^2 < 0,8$ ), що цілком зрозуміло, якщо враховувати ступінчасту форму кінетичної кривої, отриманої за даних умов. Саме тому для одержання кількісних характеристик сорбції в цьому випадку використовували положення формальної кінетики (табл. 2.1).

Для визначення внеску швидкості дифузії (зовнішньої (плівкової) та внутрішньої) у кінетику сорбції використовували модель зовнішньої дифузії та внутрішньої дифузії (Думбвальда-Вагнера і Вебера-Морріса) (табл. 2.6).



Таблиця 2.6

Моделі дифузійної кінетики, використані в роботі [44]

Кінетична модель	Лінійне рівняння	Графічна залежність
зовнішньої дифузії	$\ln\left(1 - \frac{1}{A_p}\right) = -k_{\text{зовн}} \cdot t$	$\ln\left(1 - \frac{A}{A_p}\right) = f(t)$
внутрішньої дифузії Думвальда-Вагнера	$\ln\left(1 - \left(\frac{A}{A_p}\right)^2\right) = -k_{\text{д-в}} \cdot t$	$\ln\left(1 - \left(\frac{A}{A_p}\right)^2\right) = f(t)$
внутрішньої дифузії Вебера-Морріса	$A = k_{\text{в-м}} \cdot t^{1/2} + I$	$A = f(t^{1/2})$

Згідно з [44], модель зовнішньої дифузії описує внесок зовнішньої дифузії в загальну швидкість адсорбційного процесу. Якщо швидкість зовнішньої дифузії лімітує загальну швидкість процесу, мають виконуватися такі умови: сталість товщини дифузійного шару, яка досить мала порівняно з розмірами частинок адсорбенту; сталість коефіцієнта зовнішньої дифузії; миттєве встановлення рівноваги на межі поділу розчин-адсорбент. Результати розрахунків за моделлю зовнішньої дифузії наведено у табл. 2.7.

Таблиця 2.7

Моделювання експериментальних кінетичних кривих сорбції важких металів модифікованим наносорбентом (модель зовнішньої дифузії)

Метал	pH	T, K	Рівняння лінії тренда	R <sup>2</sup>	k <sub>зовн.</sub> , хв <sup>-1</sup>	ARE, %
Pb(II)	5,5	293	y = -0,0017x - 0,5501	0,8712	0,0017	65,0
Pb(II)	8,0	293	y = -0,0087x + 0,7426	0,9744	0,0287	61,7
Pb(II)	8,0	310	y = -0,0147x - 0,7348	0,9892	0,0147	18,7
U(VI)	2,0	293	y = -0,0041x - 0,1759	0,9924	0,0041	66,0
U(VI)	2,0	310	y = -0,0251x - 0,8742	0,998	0,0251	5,6
U(VI)	8,0	293	y = -0,011x - 0,5936	0,9932	0,011	18,7
U(VI)	8,0	310	y = -0,0161x - 0,9618	0,9797	0,0161	15,2
Cd(II)	8,0	310	y = -0,015x - 0,0504	0,9863	0,015	8,5
Hg(II)	8,0	310	y = -0,0143x - 0,6812	0,9553	0,0143	18,7

У випадку вилучення плумбуму (рН 5,5 і рН 8, 293 К) і урану (рН 2, 293 К) одержано найвищі значення середньої відносної похибки, що вказує на непридатність цієї моделі для опису кінетики сорбції зазначених систем. З рівнянь ліній тренду, знайдених у координатах моделі зовнішньої дифузії, видно, що прямолінійні залежності з високими коефіцієнтами апроксимації мають місце для всіх досліджених систем, але вони не виходять з початку координат (вільний член у рівняннях ліній тренду відрізняється від 0), що свідчить про те що адсорбційний процес перебігає в змішанодифузійному режимі [44]. Найбільший внесок зовнішньої дифузії у загальну швидкість сорбції спостерігається при вилученні кадмію: в цьому випадку відрізок, що відтинає пряма на осі ординат найближчий до 0, а середня відносна похибка невелика. З табл. 2.7 видно, що при сорбції важких металів з розчинів з рН 8 при 310 К значення констант швидкості зовнішньої дифузії близькі, лежать в межах 0,0143-0,016 хв<sup>-1</sup>. Можна припустити, що за цих умов важкі метали сорбуються у вигляді частинок, близьких за розмірами, що і призводить до здійснення зовнішньої дифузії з майже однаковими швидкостями. Найшвидше зовнішня дифузія здійснюється при сорбції урану з розчинів з рН 2 при 310 К.

Для з'ясування внеску внутрішньої дифузії у кінетику адсорбційного процесу використовували моделі внутрішньої дифузії Вебера-Морріса і Думвальда-Вагнера (табл. 2.8-2.9).

Лінійні залежності у координатах моделі Вебера-Морріса спостерігаються на одній ділянці, яка не виходить з початку координат (табл. 2.8), що свідчить про змішанодифузійний механізм сорбції [44], оскільки відрізок, що відтинає пряма на осі ординат (константа  $I$ ) характеризує товщину поверхневої плівки, через яку відбувається плівкова (зовнішня) дифузія ( $I > 0$ ). Для деяких досліджуваних систем (при 293 К) константа  $I$  має від'ємне значення, вказуючи, що товщина плівки мала і вплив зовнішньої дифузії на незначний.

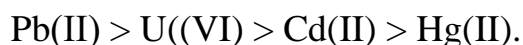
Таблиця 2.8

Моделювання експериментальних кінетичних кривих сорбції важких металів модифікованим наносорбентом (модель Вебера-Морріса)

Метал	pH	T, K	R <sup>2</sup>	$k_{В-М} \cdot 10^6$ , моль/(Г·хв <sup>1/2</sup> )	$I \cdot 10^6$ моль/Г	ARE, %
Pb(II)	5,5	293	0,7987	2,0	-2,0	29,5
Pb(II)	8,0	293	0,9955	2,0	-19,99	39,2
Pb(II)	8,0	310	0,9369	4,88	30,0	22,8
U(VI)	2,0	293	0,9191	1,31	-2,4	43,9
U(VI)	2,0	310	0,9425	1,41	23,4	17,7
U(VI)	8,0	293	0,931	1,83	2,27	17,1
U(VI)	8,0	310	0,913	2,44	48,0	13,9
Cd(II)	8,0	310	0,974	5,06	7,83	22,2
Hg(II)	8,0	310	0,943	1,32	30,6	10,5

Розрахунки з використанням моделі Думбвальда-Вагнера показали (табл. 2.9), що прямолінійні залежності, які мають місце в цьому випадку, характеризуються високими коефіцієнтами лінійної кореляції, але, як і у двох попередніх моделях, не виходять з початку координат. Це свідчить [44] про певний внесок зовнішньої дифузії у загальну швидкість процесу, а отже, підтверджують змішанодифузійний характер процесу.

Константи швидкості моделі Думбвальда-Вагнера збільшуються при підвищенні pH розчинів сорбатів (плюмбум – pH 5,5 і pH 8; уран – pH 2 і pH 8) та температури (плюмбум – pH 8, уран – pH 2 і pH 8). Порівняння констант швидкості Думбвальда-Вагнера, отриманих при моделюванні сорбції важких металів з розчинів з pH 8 при 310 К, дозволило розташувати досліджені метали у ряд:



При 293 К дифузія урану у пори адсорбенту протікає найповільніше.

Таблиця 2.9

Моделювання експериментальних кінетичних кривих сорбції важких металів модифікованим наносорбентом (модель Думбвальда-Вагнера)

Метал	pH	T, K	R <sup>2</sup>	k <sub>д-в</sub> , хв <sup>-1</sup>	ARE, %
Pb(II)	5,5	293	0,8655	0,0012	63,7
Pb(II)	8,0	293	0,915	0,015	21,7
Pb(II)	8,0	310	0,9871	0,018	2,4
U(VI)	2,0	293	0,9984	0,0025	10,2
U(VI)	2,0	310	0,9362	0,0106	6,1
U(VI)	8,0	293	0,9927	0,0098	6,0
U(VI)	8,0	310	0,9844	0,0152	6,3
Cd(II)	8,0	310	0,9744	0,0131	7,7
Hg(II)	8,0	310	0,9789	0,0108	13,9

Аналіз одержаних результатів показав, що середня відносна похибка набуває найменших значень при використанні моделі Думбвальда-Вагнера, отже, саме ця модель найкраще з усіх використаних дифузійних моделей підходить для опису кінетики сорбції важких металів даним сорбентом за даних умов дослідів.

### ***2.6. Вивчення рівноваги сорбції. Моделювання ізотерм сорбції***

Етап роботи, присвячений вивченню сорбції важких металів сорбентом, що тестується, є дуже важливим, тому що дозволяє одержати ізотерми сорбції, за типом яких можна зробити заключення про силу взаємодії сорбату з сорбентом, характер сорбції (моно- чи полімолекулярна), механізм сорбції. Важливу інформацію надає також аналіз впливу температури на взаємне розташування ізотерм, а також проведення моделювання ізотерм сорбції з наступним розрахунком констант адсорбційних моделей для остаточного висновку про механізм та характер сорбції.

Експериментальні ізотерми сорбції важких металів сорбентом, що тестується, представлені на рис. 2.11-2.13. З рис. 2.11 видно, що при ізотерми сорбції усіх металів, що досліджуються, з розчинів з рН 8 при 310 К можна віднести до ізотерм S-типу за класифікацією Джайлса [44].

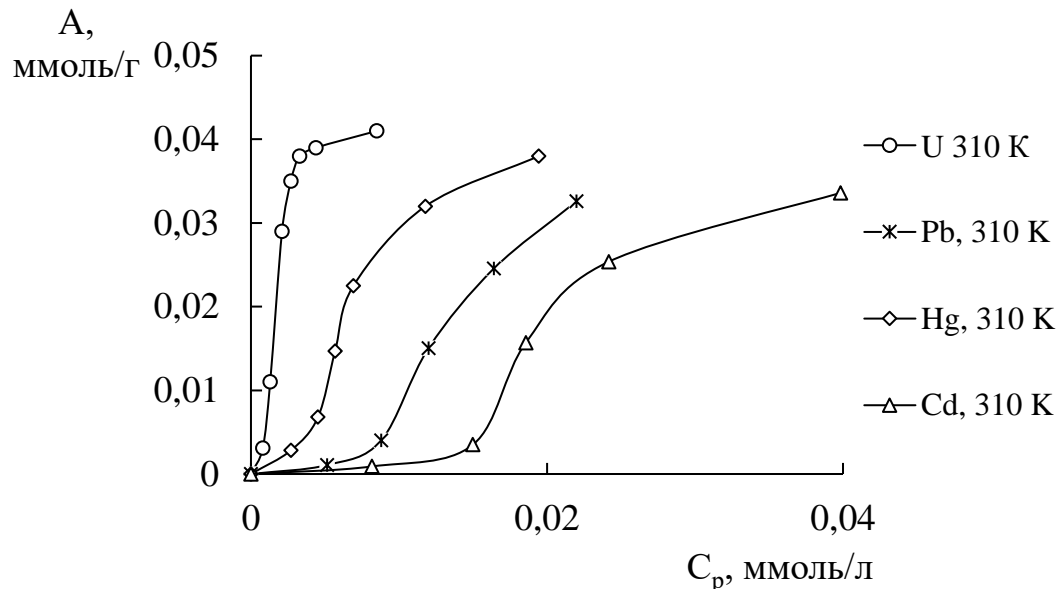


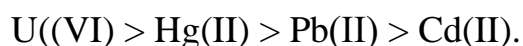
Рис. 2.11. Ізотерми сорбції U(VI), Hg(II), Pb (II) і Cd (II) модифікованим наносорбентом.

рН розчинів 8, доза сорбенту 0,8 г/л, час контакту фаз 180 хв, температура 310 К.

У посібнику [44] зазначається, що «на початковій ділянці ізотерми адсорбції увігнуті щодо осі абсцис, однак далі при збільшенні концентрації адсорбтиву на ізотермі є точка перегину, що і надає ізотермі адсорбції характерну S - подібну форму. Різке збільшення адсорбційної ємності адсорбенту при збільшенні концентрації адсорбтиву може бути обумовлено зміною орієнтації адсорбованих молекул відносно поверхні адсорбента або пояснюється швидким переходом до полімолекулярної адсорбції.» Враховуючи також, що згідно з [44] ізотермами S-типу описується адсорбція обмежено розчинних сполук з водних розчинів, можна припустити, що адсорбати частково знаходяться у розчинах з рН 8 (і адсорбуються з них) у вигляді  $Me(OH)_2$  молекулярного та колоїдного ступеня дисперсності, що

узгоджується з формами знаходження Pb(II), U(VI), Cd(II) і Hg(II) (див. розділ 1.4).

Порівнюючи адсорбційну здатність важких металів, що вивчаються, на SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> модифікованому наносорбенті, можна побачити, що найкраще адсорбується уран (більша величина адсорбції при нижчих рівноважних концентраціях), найгірше – кадмій (менша величина адсорбції при більших рівноважних концентраціях). При сорбції урану (рис. 2.12) в області рівноважних концентрацій 0,0042-0,0091 (293 К) і 0,0033-0,0085 (310 К) ммоль/л відбувається насичення адсорбційного шару адсорбенту частинками адсорбату, що відповідає адсорбційній ємності адсорбенту 0,0315 ммоль/г (7,5 мг/г) для 293 К і 0,041 ммоль/г (9,76 мг/г) для 310 К. При адсорбції інших металів, що вивчалися, насичення адсорбційного шару за даних умов дослідів не досягалося. Максимальна величина адсорбції, одержана для Hg(II) при 310 К склала 0,038 ммоль/г (7,62 мг/г), для Pb(II) 0,023 ммоль/г (4,76 мг/г) при 293 К і 0,0326 ммоль/л (6,75 мг/г) при 310 К, для Cd(II) 0,0336 ммоль/г (3,76 мг/г) при 310 К. Отже, за зменшенням адсорбційної здатності при 310 К важкі метали можна розташувати у ряд:



При збільшенні температури адсорбція урану (рис 2.12) і плюмбуму (рис. 2.13) збільшується, що характерне для хемосорбції [44].

Для проведення моделювання експериментальних ізотерм адсорбції важких металів модифікованим наносорбентом, що тестується у роботі, були обрані моделі Ленгмюра, Фрейдліха, Тьомкіна і Дубініна-Радушкевіча, лінійні форми яких згідно з [44, 45] представлені у табл. 2.10. У табл. 2.10 містяться також результати розрахунків констант обраних моделей ізотерм сорбції. З табл. 2.10 видно, що жодна експериментальна ізотерма не описується моделлю Ленгмюра: одержані лінійні залежності у відповідних координатах з досить високими коефіцієнтами апроксимації, але вільний член в рівняннях ліній тренду від'ємний, що протирічить його фізичному змісту як зворотній величині ємності моношару. Непідпорядкованість експериментальних ізотерм

моделі Ленгмюра може бути пов'язана з S-типом ізотерм, а також, вірогідно, з енергетичною неоднорідністю поверхні адсорбенту та можливістю взаємодії між частинками адсорбату в поверхневому шарі адсорбенту.

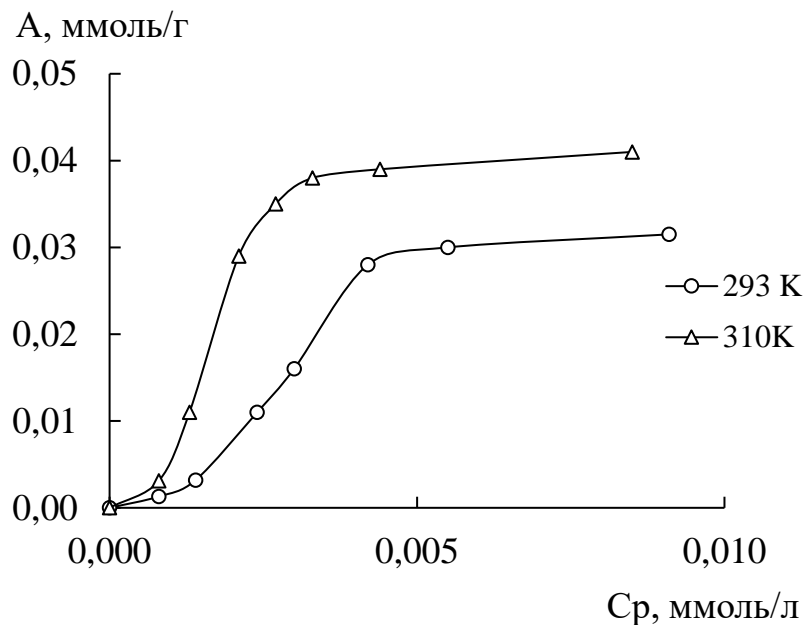


Рис. 2.12. Ізотерми сорбції U(VI) модифікованим наносорбентом. рН розчинів 8, доза сорбенту 0,8 г/л, час контакту 180 хв, температура 293 і 310 К.

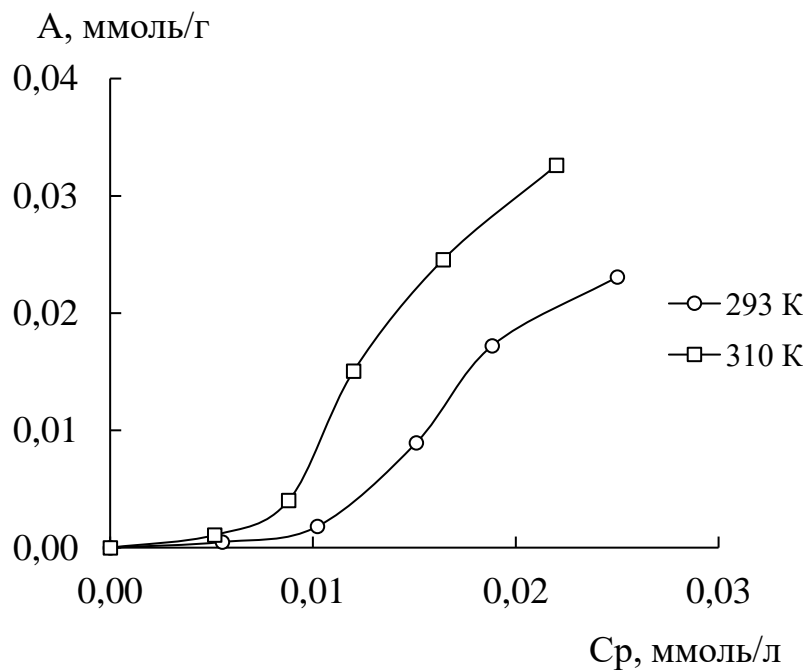


Рис. 2.13. Ізотерми сорбції Pb(II) модифікованим наносорбентом. рН розчинів 8, доза сорбенту 0,8 г/л, час 180 хв, температура 293 і 310 К.

Таблиця 2.10

Моделювання ізотерм сорбції важких металів модифікованим сорбентом з розчинів з рН 8

Параметри моделі	Pb(II)		U(VI)		Cd(II)	Hg(II)
	293 К	310 К	293 К	310 К	310 К	310 К
<b>Модель Ленгмюра</b> $\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot \beta} \cdot \frac{1}{C_p}$						
Не описує експериментальні ізотерми						
Рівняння лінії тренда	y =15,19·x - 761,49	y=6,32x - 365,29	y=0,71x - 157,6	y=0,29x - 76,37	y=11,94x - 433,47	y=1,21x - 112,15
$R^2$	0,9458	0,9371	0,9851	0,9106	0,9285	0,9511
<b>Модель Фрейндліха</b> $\ln A = \ln K_{\Phi p.} + \frac{1}{n} \cdot \ln C_p$						
$1/n$	2,76	2,48	1,91	1,80	2,46	1,74
$K_{\Phi p.}$ , ммоль <sup>(1-1/n)</sup> л <sup>(1/n)</sup> /г	761, 89	567,42	987,4	1521,4	150,02	93,7
$R^2$	0,9752	0,9602	0,9956	0,9502	0,8915	0,9326
<b>Модель Дубініна-Радушкевича</b> $\ln A = \ln A_{ДР} - \frac{[RT \ln(1+1/C_p)]^2}{E^2}$						
$A_{ДР}$ , моль/г	23,0	11,0	0,69	0,40	5,72	0,04
$E$ , кДж/моль	6,99	7,82	9,42	10,69	7,67	10,21
$R^2$	0,9755	0,9652	0,9831	0,9047	0,9012	0,8901
<b>Модель Тьомкіна</b> $A = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C$						
$b_T \cdot 10^{-7}$ , Дж·г/моль <sup>2</sup>	12,2	8,57	12,2	12,9	8,74	8,59
$K_T \cdot 10^{-4}$ , л/моль	2,20	61,7	2,20	327,1	2,61	64,7
$R^2$	0,8530	0,9967	0,9092	0,9536	0,9187	0,9535

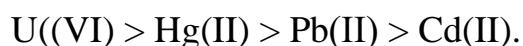
Експериментальні ізотерми адсорбції можуть бути описані моделями Фрейндліха, Тьомкіна і Дубініна-Радушкевича (табл. 2.10). Найкращі результати (максимальні значення  $R^2$ ) одержані при застосуванні моделі Фрейндліха, яку вживають [44] для опису процесу адсорбції на енергетично



неоднорідній поверхні адсорбенту. Значення коефіцієнту неоднорідності поверхні ( $1/n$ ) більші за 1 (табл. 2.10), тобто  $n < 1$ , що відповідає підвищенню енергії взаємодії адсорбент-адсорбат по мірі заповнення поверхні і характеризує хімічний характер сорбційної взаємодії [44]. Розраховано величини констант Фрейдліха (табл. 2.10), які характеризують відносну щодо певного адсорбату адсорбційну здатність адсорбенту [44].

Чисельні значення характеристичної енергії сорбції ( $E$ ), розраховані за моделлю Дубініна-Радушкевича (табл. 2.10), для більшості досліджуваних систем більші за 8 кДж/моль, що вказує на йонообмінний механізм сорбції [44].

Модель Тьомкіна (табл. 2.10) дещо гірше за модель Фрейдліха описує експериментальні ізотерми сорбції важких металів модифікованим наносорбентом, що тестується, хоча також справедливе для опису адсорбції на гетерогенній поверхні адсорбенту. Розрахунки за моделлю Тьомкіна показали (табл. 2.10), що коефіцієнт  $b_T$ , пов'язаний з теплотою адсорбції, майже однаковий (8,57-8,74)  $10^7$  Дж·г/моль<sup>2</sup> для адсорбції Pb(II), Cd (II) і Hg (II) при 310 К та (12,2-12,9)  $10^7$  Дж·г/моль<sup>2</sup> для адсорбції Pb(II) при 293 К і U(VI) при 293 і 310 К. Вищі значення коефіцієнту  $b_T$  у випадку сорбції урану пов'язані, ймовірно, з наявністю додаткових груп у складі сорбату (U=O), здатних взаємодіяти з активними центрами на поверхні адсорбенту шляхом утворення координаційних і водневих зв'язків, що і призводить до збільшення коефіцієнту  $b_T$  і, відповідно, теплоти адсорбції. Чисельні значення констант адсорбційної рівноваги  $K_T$  узгоджуються із зробленими раніше висновками про адсорбційну здатність модифікованого наносорбенту щодо важких металів, що вивчаються, яка зменшується у ряду:



а також про вплив температури на адсорбцію Pb(II) і U(VI), і підтверджують висновок про хемосорбційну взаємодію сорбатів із сорбентом.

Оскільки за фізичним змістом [44]  $K_T$  є константами адсорбційної рівноваги, їх чисельні значення були використані для термодинамічних параметрів сорбції, таких як вільна енергія Гібса сорбції ( $\Delta G_{сорб.}^0$ ):

$$\Delta G_{сорб.}^0 = -RT \ln K, \quad (2.6)$$

зміна ентальпії в процесі сорбції ( $\Delta H_{сорб.}^0$ ):

$$\Delta H_{сорб.}^0 = R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{K_2}{K_1} / (T_2 - T_1) \quad (2.7)$$

зміна ентропії системи в процесі сорбції ( $\Delta S_{сорб.}^0$ ):

$$\Delta S_{сорб.}^0 = \frac{\Delta H_{сорб.}^0 - \Delta G_{сорб.}^0}{T} \quad (2.8)$$

Розрахунки термодинамічних параметрів сорбції важких металів модифікованим наносорбентом з використанням констант рівноваги моделі Тьомкіна наведено у табл. 2.11.

Таблиця 2.11

Термодинамічні параметри сорбції важких металів модифікованим сорбентом з розчинів з рН 8

Термодинамічні параметри	Pb(II)		U(VI)		Cd(II)	Hg(II)
	293 К	310 К	293 К	310 К	310 К	310 К
$\Delta G_{сорб.}^0$ , кДж/моль	-24,36	-34,36	-24,36	-38,66	-26,21	-34,48
$\Delta H_{сорб.}^0$ , кДж/моль	148,1		222,2		-	-
$\Delta S_{сорб.}^0$ , кДж/(моль К)	0,59	0,59	0,84	0,84	-	-

Розрахунки термодинамічних параметрів сорбції вказують на самочинність перебігу процесу сорбції, ендотермічність процесу та збільшення розупорядкованості систем після сорбції, вочевидь, внаслідок

випиття молекул води з поверхні адсорбенту, що призводить зменшення упорядкованої структури води.

### 2.7. Оптимізація умов сорбції

Заключний етап роботи полягав в узагальненні одержаних в ході виконання роботи результатів, визначенні оптимальних умов проведення сорбційного вилучення важких металів модифікованим наносорбентом і проведенні експерименту при оптимальних умовах дослідів. Результати випробувань для початкової концентрації металу в розчині 2,5 мг/л наведено у табл. 2.12.

Таблиця 2.12

Результати випробувань модифікованого наносорбенту для вилучення важких металів за оптимальних умов сорбції

Умови сорбції	<b>Pb(II)</b>	<b>U(VI)</b>	<b>Cd(II)</b>	<b>Hg(II)</b>
Температура, К	310	310	310	310
pH	8	8	8	8
Доза сорбенту, г/л	1,0	0,4	0,8	0,8
Час контакту фаз, хв	180	180	240	180
$C_0(\text{Me}^{2+})$ , мг/л	2,5	2,5	2,5	2,5
<b>Ефективність виведення важких металів</b>				
Ступінь сорбції, %	88	99	75	96
Залишкова концентрація металу, мг/л	0,3	0,025	0,625	0,1

З табл. 2.12 видно, що модифікований наносорбент, що тестувався у роботі, найбільш доцільно використовувати для виведення урану і ртуті. В цих випадках досягається високий ступінь сорбції (96-99%) і найменша залишкова концентрація металів. Сорбент, що тестується, досить ефективно (на 75-88%) вилучає плумбум і кадмій, але залишкова концентрація металів значно більша (0,3-0,625 мг/л). Вочевидь, слід провести додаткові дослідження щодо

оптимізації умов сорбції цих металів даним сорбентом, а також удосконалити склад та фізико-хімічні характеристики наносорбенту для його подальших випробувань.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено доцільність використання модифікованого наносорбенту на основі діоксидів силіцію та цирконію (IV) для виведення важких металів на прикладі Pb(II), Cd(II), Hg(II) і U(VI) з модельних розчинів.
2. Досліджено вплив рН розчинів, дози модифікованого наносорбенту, часу контакту фаз та температури на ефективність та кінетику сорбції важких металів.
3. Визначено оптимальні умови процесу сорбції для вилучення важких металів з розчинів, що містили 2,5 мг металу в літрі: температура 310 К; рН 8; доза сорбенту, г/л: 0,4 (U), 0,8 (Cd, Hg), 1,0 (Pb); час контакту фаз 180 хв (U, Pb, Hg) і 240 хв (Cd). За цих умов можна вилучити 99% урану, 96% ртуті, 88% свинцю і 75% кадмію.
4. Здійснено моделювання кінетичних кривих за допомогою сучасних кінетичних моделей (псевдопершого і псевдодругого порядку та Словича) та дифузійних моделей (зовнішньої дифузії, Думбвальда-Вагнера, Вебера-Морріса). Встановлено, що кінетика сорбції підпорядковується моделі псевдодругого порядку; реалізується змішано-дифузійний механізм процесу.
5. Проведено аналіз та моделювання експериментальних ізотерм сорбції важких металів модифікованим наносорбентом. Встановлено, що ізотерми сорбції відносяться до S-типу, описуються моделями Фрейндліха, Дубиніна-Радускевича та Тьомкіна. Результати розрахунків констант моделей свідчать про хемосорбційний характер сорбції на енергетично неоднорідній поверхні сорбенту з певним внеском йонного обміну в механізм процесу.
6. Здійснено розрахунки термодинамічних параметрів сорбції, які вказують на самочинність перебігу процесу сорбції ( $\Delta G_{\text{сорб.}}^0 = -24,36 \div -38,66$  кДж/моль), ендотермічність процесу ( $\Delta H_{\text{сорб.}}^0 = 148,1-222,2$  кДж/моль) та збільшення розупорядкованості систем після сорбції  $\Delta S_{\text{сорб.}}^0 = 0,58-0,84$  Дж/(моль К).

7. Список публікацій здобувача другого (магістерського) рівня вищої освіти Р.А. Родивилової:

1. Перлова О. В., Дзязько Ю.С., **Родивилова Р.А.**, Мартовий І.С., Карімова М.Е., Пальчик О.В. Вилучення урану з сірчаноокислих розчинів волокнистим поліамфолітом ФІБАН АК-22, модифікованим SnO<sub>2</sub>. Вплив рН розчинів // VI Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (5 жовтня 2022 року). Матеріали конференції. – Житомир: Видавець ПП «Євро-волинь», 2022. – С. 89-90.
2. Перлова О. В., Мартовий І. С., **Родивилова Р. А.**, Карімова М.Е. Очищення техногенних та стічних вод від урану (VI) і торію (IV) //XIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Вода в харчовій промисловості». – Одеса, 2022. – С.72-73.
3. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., **Rodyvylova R.A.**, Palchik A.V. Fibrous polymer sorbents modified with nanoparticles of hydrated tin (IV) oxide for removal of anionic U(VI) compounds from aqueous solutions // Abstract book International research and Practice conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2022), Lviv, Ukraine, 25-27 August 2022. – Lviv, 2022. - P.74.
4. Перлова О.В., Овчаренко А.О., **Родивилова Р. А.**, Карімова М.Е. Моделювання ізотерм сорбції скандію та ітрію цирконій-кремнеземним сорбентом// VII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (19 квітня 2023 року). Матеріали конференції. – Житомир: Видавець ПП «Євро-волинь», 2023. – С. 131-132.
5. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., **Rodyvylova R.A.**, Palchik A.V., Karimova M.E. Composite sorbent based on fibrous anion exchange polymer containing nanoparticles of hydrated Sn (IV) oxide: water purification from U(VI) compounds // Abstract book International research and Practice conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2023), Bukovel, Ukraine, 16-19 August 2023. – Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2023. - P.41.
6. Perlova O., Dzyazko Yu., Danilov M., **Rodyvylova R.**, Rusetskii I., Kolbasov G. Sorption of U(VI) ions on nanocomposites based on zirconium compounds containing partially unzipped carbon nanotubes. Effect of the solution concentration and temperature / Springer Proceedings in Physics. (Scopus) .2024. *In Press*

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Семчук Я., Савчук Л. Екологічні проблеми гірничопромислових комплексів. *Науково-технічний журнал*. 2015. Т. 1, № 15. С. 104.
2. Ahluwalia S. S., Goyal D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*. 2007. Vol. 98, № 12. P. 2243–2257.
3. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B. B., Beeregowda K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*. 2014. Vol. 7, № 2. P. 60–72.
4. Мусінкевич І. В. Вплив важких металів на навколишнє середовище та організм людини [Електронний ресурс]. Матеріали XLIX науково-технічної конференції підрозділів ВНТУ, Вінниця, 27-28 квітня 2020 р. Електрон. текст. дані. 2020. – Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/all-ebmd/all-ebmd-2020/paper/view/9800>.
5. Saikat M., Arka J.C., Abu M.T., Talha B.E., Firzan N., Ameer K., Abubakr M.I., Mayeen U.K., Hamid O. , Fahad A.A., Jesus S.-G. Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Science*. 2022. Vol. 34, №. 3. 101865.
6. Duruibe J. O., Ogwuegbu M. O. C., Ekwurugwu J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*. 2007. Vol. 2, № 5. P. 112–118.
7. Okereafor U., Makhatha M., Mekuto L., Uche-Okereafor N., Sebola T., Mavumengwana V. Toxic Metal Implications on Agricultural Soils, Plants, Animals, Aquatic life and Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020. Vol. 17, № 7. P. 2204.
8. Трахтенберг І.М., Дмитруха Н.М., Луговський С.П., Чекман І.С., Купрій В.О., Дорошенко А.М. Свинець – небезпечний полютант. Проблема стара і нова. *Український журнал сучасних проблем токсикології*. 2015. Т. 3, № 71. С. 14–24.

- 
9. Іванова В. П. Концентрування та вилучення іонів важких металів із води : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01. Київ, 2019. 239 с.
10. Samuel C., Venkataraman S.K., Naveensubramaniam N.V., Kanimozhi V., Arbaaz M.S., Stacey S., Anusha J., Choudhary R., Lvov V., Tovar G. I., Senatov F., Koppala S., Swamiappan S., Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects on human: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2022. Vol. 7. № 2. P. 100094.
11. Sodhi K. K., Mishra L. C., Singh C. K., Kumar M. Perspective on the heavy metal pollution and recent remediation strategies. *Current Research in Microbial Sciences*. 2022. Vol. 3. P. 100166.
12. Briffa J., Sinagra E., Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*. 2020. Vol. 6. № 9. e04691
13. Water Security: Monograph. Mykolajiv: PMBSNU Bristol: UWE, 2016. 308 p.
14. Буцяк Г.А., Швед О.В., Губрій З.В., Буцяк В.І. Особливості екосорбції ентеросорбентом за токсичного навантаження важкими металами. *Chemistry, technology and application of substances*. 2020. Т. 3, № 2. С. 86–92.
15. Тарасенко Ю., Геращенко И., Картель Н. Энтеросорбция как метод выведения из организма тяжелых металлов и радионуклидов. *Поверхность*. 2014. Т. 6. № 21. С. 110–121.
16. Fatullayeva S., Tagiyev D., Zeynalov N. A review on enterosorbents and their application in clinical practice: removal of toxic metals. *Colloid and interface science communications*. 2021. Vol. 45. P. 100545.
17. Gerashchenko I.I. Physicochemical aspects of therapeutic effect of enterosorbents (theoretical research). *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2018. Vol. 9. № 4. P. 373–382.
18. Mikhalovsky S., Voytko O., Demchenko V., Demchenko P. Enterosorption in the treatment of heavy metal poisoning. *Chemistry journal of moldova*. 2021. Vol. 16. № 2. P. 9–27.
19. Beltcheva M, Metcheva R, Topashka-Ancheva M, Popov N, Teodorova S, Heredia-Rojas J.A, Rodríguez-de la Fuente A.O, Rodríguez-Flores L.E. Zeolites



- 
- versus lead toxicity. *Journal of bioequivalence & bioavailability*. 2015. Vol. 7, № 1. P. 12-29
20. Wang R., Liang R., Dai T.-t., Chen J., Shuai X., Liu C. Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: a review. *Trends in food science & technology*. 2019. Vol. 91. P. 319–329.
21. Rybachuk V., Ruban O., Krasnopyorova A., Yuhno G. Studying the influence of the natural zeolite tablets manufacturing technology on sorbtion kinetic of long-living  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  radionuclides and  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  heavy metals from water solution in vitro. *ScienceRise: pharmaceutical science*. 2018. №. 2 (12). P. 37–42.
22. Jandosov, J.; Alavijeh, M.; Sultakhan, S.; Baimenov, A.; Bernardo, M.; Sakipova, Z.; Azat, S.; Lyubchyk, S.; Zhylybayeva, N.; Naurzbayeva, G.; et al. Activated carbon/pectin composite enterosorbent for human protection from intoxication with xenobiotics Pb(II) and sodium diclofenac. *Molecules*. 2022. Vol. 27, № 7. P. 2296.
23. Baimenov A.Z., Fakhradiyev I.R., Berillo, D.A., Saliev T., Mikhalovsky S.V., Nurgozhin, T.S., Inglezakis V.J. Synthetic amphoteric cryogels as an antidote against acute heavy metal poisoning. *Molecules*. 2021. Vol. 26, № 24. P. 7601.
24. Kalinin I.V. Efficiency of aluminosilicates for reducing heavy metals in rat tissues. *Fiziologichnyĭ zhurnal*. 2017. Vol. 63. № 5. P. 41–49.
25. Inorganic Chemistry / Ed. by P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong. New York, London: Oxford University Press, 2010.
26. Загальна хімія: підручник / Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М., Голуб О.А.; за ред. О.А. Голуба. К.: Вища шк., 2009. 471 с.
27. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М. Атомиздат. 1979. 192 с.
28. Sylva R. N.; Brown P. L. The hydrolysis of metal ions. Part 3. Lead(II). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1980. Vol. 9. P. 1577–1581.
29. Cruywagen J. J., Van De Water, R. F. The hydrolysis of lead(II). A potentiometric and enthalpimetric study. *Taiunra*. 1993. Vol. 40. № 7. P. 1091-1095.

- 
30. Barysz M., Leszczyński J., Bilewicz A. Hydrolysis of the heavy metal cations: Relativistic effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. Vol. 6. P. 4553-4557.
31. Handbook of Chemistry and Physics. Ed. by David R. Lide. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
32. Vasiliu M., Peterson K. A., Gibson J. K., Dixon D. A. Reliable Potential Energy Surfaces for the Reactions of H<sub>2</sub>O with ThO<sub>2</sub>, PaO<sub>2</sub><sup>+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, and UO<sub>2</sub><sup>+</sup>. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2015 V. 119(46), P. 11422–11431.
33. Gapel G., Cormelis R., Caruso J. A., Crews H., Neumann K. G. Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health. Chichester, UK : Wiley, 2005. P. 509-563.
34. Ярошенко Н. А. Ильин В. Г. Солюбилизационные композиции для темплатного синтеза мезопористых сорбентов. *Журн. прикл. химии*. 2004. Т. 77. № 11. С. 1787-1794.
35. Трофименко С.И. Цыба Н.Н., Ярошенко Н.А. Новый эффективный метод темплатного синтеза мезопористого Zr,Si-сорбента. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2009. Т. 7. № 3. С. 887-891.
36. Yaroshenko N.A. Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A. Sorption of Uranium Compounds by Zirconium-Silica Nanosorbents. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. № 6. P. 849-855.
37. Перлова Н.О. Сорбція сполук урану (VI) з водних розчинів синтетичними іонами . Дис. ... канд. хім. наук. Київ, 2017. 178 с.
38. Сандел Е. В. Колориметрические методы определения следов металлов. М. : Мир, 1964. 902 с.
39. Varinder K., Ashok K., Neelam V. Rao A. L. J. Derivative spectrophotometry for determination of zinc(II) and cadmium(II) using diphenylcarbazone in presence of Triton X-100. *Indian Journal of Chemistry*. 2007. V. 46. № 9. P. 1432-1436.
40. Саввин С. Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М. : Атомиздат, 1966. 256 с.
41. Czech N., Friese B., Umland F. Asymmetrically substituted diphenylcarbazones as chelate formers. *Anal. Chim. Acta*. 1980. Vol. 121. P. 275-279.

- 
42. Lucas E., Decker S., Khaleel A., Seitz A., Fultz S., Ponce A., Li W., Carnes C., Klabunde K. J. Nanocrystalline Metal Oxides as Unique Chemical Reagents/Sorbents. *Chem. Eur. J.* 2001. V. 7. №. 12. P. 2505-2510.
43. Stefaniak A. Abbas Virji B. M., Harvey C. J., Sbarra D. C., Day G. A., Hoover M. D. Influence of artificial gastric juice composition on bioaccessibility of cobalt- and tungsten-containing powders. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 2010. Вип. 213, № 2. С. 107–115.
44. Солдаткіна Л. М. Адсорбенти та адсорбційні процеси (очистка природних та стічних вод). Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. 100 с.
45. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М. : Химия, 1988. 464 с.