

АДСОРБЦІЯ КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ НАНОРОЗМІРНОГО МАГНЕТИТУ

Н.В. Кусяк¹, О.М. Камінський¹, А.Л. Петрановська², П.П. Горбик²

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка
вул. В.Бердичівська, 40, Житомир, 10008, Україна

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Досліджено адсорбційні властивості нанорозмірного магнетиту щодо катіонів важких металів. Проаналізовано вплив модифікування поверхні магнетиту γ -АПТЕС на ступінь вилучення катіонів металів.

Вступ

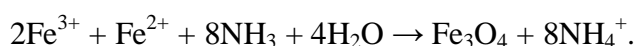
Унікальні фізико-хімічні властивості, притаманні наночастинкам внаслідок розмірних ефектів і квантових явищ, є об'єктом інтенсивних досліджень. Серед таких властивостей особливе місце належить магнітним, оскільки існують чіткі відмінності між їх проявом у об'ємних магнітних речовин та відповідними ансамблями наночастинок [1]. Однією із сфер застосування синтезованих магнітних наноконструкцій є одержання адсорбційних бар'єрів для катіонів важких металів [2–6]. Перевагою таких адсорбентів, на відміну від немагнітних, є те, що володіючи високою сорбційною ємністю, вони можуть керуватись магнітним полем. Їх застосування суттєво спрощує загальний адсорбційний процес, оскільки стадія відокремлення відпрацьованого сорбенту може бути замінена магнітною сепарацією. Серед речовин, що надають магнітних властивостей синтезованим матеріалам, важливе місце належить магнетиту.

У відділі наноматеріалів Інституту хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка розроблено методики одержання поліфункціональних магнітокерованих наноконструкцій на основі магнетиту [7, 8]. Шляхом модифікування поверхні магнетиту можна підвищити адсорбційну ємність та селективність синтезованих конструкцій. Зокрема, синтезовано магніточутливі наноконструкції $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ПАА}$ [9]. Для амінометилування мінеральних носіїв широко використовують такий модифікатор, як γ -амінопропілтриетоксисилан (γ -АПТЕС) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ [10]. Як свідчать літературні дані, іммобілізація γ -амінопропілсилоксану (γ -АПС) на поверхні носія підвищує адсорбційну ємність мінералів щодо органічних та неорганічних речовин, зокрема катіонів важких металів. В роботі [11] досліджено адсорбцію Cu(II) на магнетиті, модифікованому γ -АПС та глутаральдегідом. Встановлено, що адсорбційна рівновага настає через 15 хв, а максимальний ступінь вилучення відповідає рН розчину 4,0–5,3. Досліджено можливість повторного використання конструкції.

Метою даної роботи було дослідження адсорбційних властивостей магнетиту щодо катіонів важких металів, зокрема Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , а також впливу модифікування його поверхні γ -АПС на адсорбційну ємність наноконструкції щодо вказаних катіонів.

Експериментальна частина

Для синтезу магнетиту використовували метод Елмора:



Синтезовані магнітні частинки округлої форми мали розмір 20–30 нм і питому поверхню 90,0–180 м²/г (визначено за тепловою десорбцією аргону). Стабілізацію магнетиту проводили олеїною кислотою, кількість якої для різних зразків визначали за їх питомою поверхнею. Одержаний золь осаджували в магнітному полі. Методами рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі ДРОН-4-07 ідентифікована фаза Fe₃O₄ (рис.1), вивчені магнітні властивості магнетиту. Модифікацію поверхні наночастинок магнетиту γ-АПС у толуолі здійснено рідиннофазним методом. γ-АПС перед модифікуванням витримували над молекулярними ситами та очищували від олігомерів перегонкою його у вакуумі.

Магнетит для модифікування, який також одержували співосадженням солей Fe⁺² і Fe⁺³ гідроксидом амонію, перед модифікуванням витримували в 10% розчині γ-АПС в толуолі протягом 8 год. Центрифугували, промивали толуолом, ацетоном і висушували при кімнатній температурі (20°C). Кількість реакційноздатних аміногруп в модифікованих зразках магнетиту визначали по реакції з 2, 4-пентандіоном в сухому піридині. Вона складала 60% від загальної кількості аміногруп. ІЧ-Фур'є-спектри реєстрували на спектрометрі "Perkin Elmer". Смуги поглинання 1052 і 1108 см⁻¹ відповідають утворенню полімерної структури, оскільки на поверхні магнетиту відбувається гідролітична поліконденсація молекул модифікатора з утворенням полімерної структури прищепленого шару модифікатора (рис. 2).

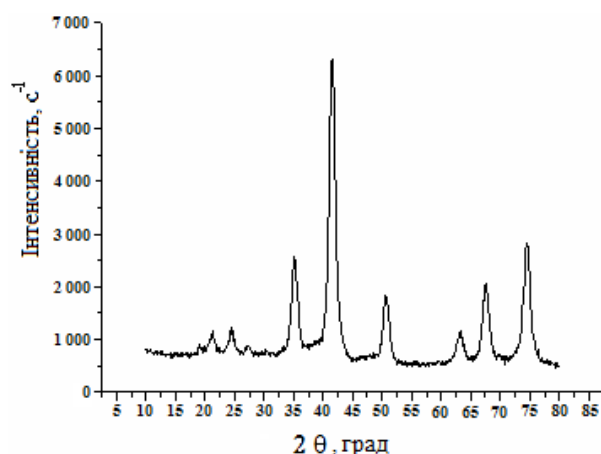


Рис. 1. Дифрактограма зразка вихідного магнетиту.

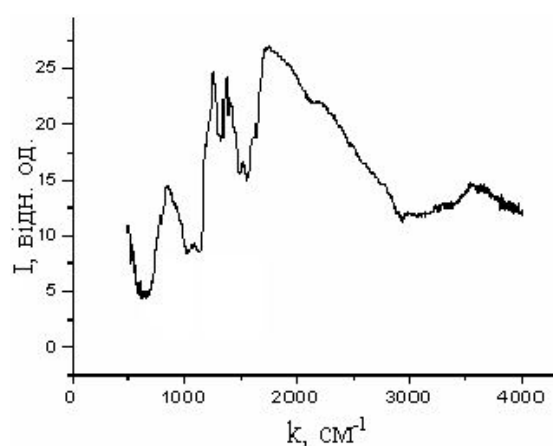
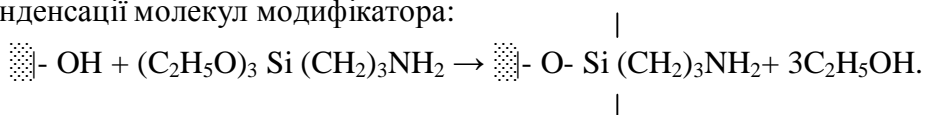


Рис. 2. ІЧ-Фур'є спектр наноконкомпозиту Fe₃O₄/γ-АПС.

В результаті модифікування поверхня магнетиту набуває основних властивостей за рахунок щеплення γ-амінопропільних груп. На поверхні магнетиту відбувається реакція поліконденсації молекул модифікатора:



Дослідження ізотерм адсорбції катіонів важких металів поверхнею магнетиту. Розчини катіонів Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Cd²⁺ з концентраціями від 10⁻³ до 1 ммоль/л готували із стандартних водних розчинів нітратних солей. Адсорбцію здійснювали у статичному режимі при рН = 7,1 за кімнатної температури. рН-потенціометричні вимірювання проводили на приладі І-160М. До 0,1 г сорбенту додавали 15 мл розчину солі відповідної концентрації і струшували протягом 3 год, потім розчин відфільтровували. Адсорбційну ємність (А) на поверхні вихідного та модифікованого магнетиту визначали вимірюванням концентрації катіонів металів в розчинах до і після адсорбції із застосуванням атомно-абсорбційного методу за допомогою спектрофотометра С - 115 М у полум'яній суміші ацетилен-повітря.

Вимірювання проводили при довжинах хвиль 324,7 нм – для Cu^{2+} , 283,3 нм – для Pb^{2+} , 228,8 нм – для Cd^{2+} , 240,7 нм – для Co^{2+} . Досліджували кінетичні закономірності адсорбції катіонів металів на нанорозмірному магнетиті, а також вплив зміни рН розчинів, для чого готували буферні розчини Cu^{2+} (0,11 ммоль/л) та Pb^{2+} (0,067 ммоль/л) з рН від 4 до 11.

Ємність сорбенту A (ммоль/г) розраховували за формулою

$$A = (C_0 - C_p) \cdot 10^{-3} \cdot V/m,$$

де C_0 і C_p – концентрація вихідного розчину та розчину після сорбції (ммоль/л), V – об'єм розчину (мл), m – наважка сорбенту (г). На основі одержаних результатів побудовані початкові ділянки ізотерм сорбції катіонів та обчислені параметри, що характеризують адсорбцію за рівнянням Ленгмюра.

Результати та обговорення

Одержані експериментальні результати свідчать про адсорбційну активність поверхні магнетиту щодо катіонів Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} (рис. 3). Константи A_{max} , отримані з відповідних ізотерм адсорбції, для досліджених композитів при 298 К знаходяться в межах $1,25 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г для Cu^{2+} , $3,1 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г для Pb^{2+} , $7,2 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г для Cd^{2+} та $8,6 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г для Co^{2+} . Середнє значення ступеня вилучення катіонів знаходиться в межах 87% для Cu^{2+} , 93% – Pb^{2+} , 50% – Cd^{2+} та 30% – Co^{2+} . При збільшенні концентрації розчинів ступінь вилучення закономірно зменшується. Найкраще адсорбується Pb^{2+} , найгірше – Co^{2+} . Механізми адсорбції будуть вивчені нами в подальшому.

Кількість використаної олеїнової кислоти як стабілізатора під час синтезу високодисперсного магнетиту також впливає на адсорбцію катіонів. Так, зразки магнетиту, під час синтезу яких використовували підвищену кількість олеїнової кислоти, мають дещо вищу адсорбційну ємність щодо катіонів Pb^{2+} , Cu^{2+} , що, очевидно, пов'язано із зростанням дисперсності синтезованого магнетиту. Аналіз отриманих кінетичних даних свідчить, що основна частина Pb^{2+} адсорбується за перші 2 год, тоді як адсорбція Cu^{2+} здійснюється протягом 3 год (рис. 4).

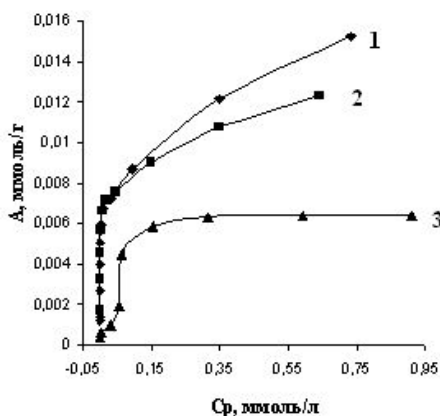


Рис. 3. Ізотерми адсорбції іонів Pb^{2+} (1), Cu^{2+} (2) та Cd^{2+} (3) Fe_3O_4 .

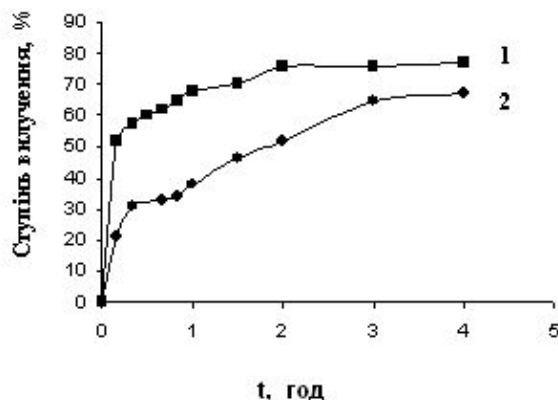


Рис. 4. Кінетика вилучення катіонів Pb^{2+} (1) та Cu^{2+} (2) магнетитом.

При дослідженні впливу рН розчину на адсорбційні показники Fe_3O_4 встановлено, що вилучення Pb^{2+} на магнетиті краще відбувається в діапазоні рН 6,5–8 (90–95%), тоді як зменшення або підвищення рН розчинів зменшує адсорбційні можливості синтезованого магнетиту (рис. 5). Щодо адсорбції Cu^{2+} , то ступінь вилучення цього катіону поступається попередньому, хоча вплив зміни рН має аналогічний характер, що і

для Pb^{2+} . Так, магнетит максимально (на 85%) вилучає Cu^{2+} з розчину зі значенням рН 7-8, при рН = 10,3 – на 76%, а при рН 4,2 лише на 19%.

Ізотерми адсорбції катіонів Pb^{2+} , Cu^{2+} та Cd^{2+} на магнетиті з модифікованою γ -АПС поверхнею представлені на рис. 6.

Кінетичні дослідження свідчать, що основна частина катіонів на Fe_3O_4/γ -АПС адсорбується вже за перші 40 хв. Експериментальні дані вказують на зростання адсорбційної ємності магнетиту щодо катіонів після модифікування його поверхні активними аміногрупами. Так, A_{max} для Pb^{2+} , Cu^{2+} та Cd^{2+} зростає до 0,048, 0,072 та 0,011 ммоль/г відповідно. Крім того, варто відзначити, що на Fe_3O_4 найкраще серед досліджуваних катіонів адсорбується Pb^{2+} , тоді як на Fe_3O_4/γ -АПС найкраще поглинається Cu^{2+} , що, можливо, пов'язано із утворенням на поверхні модифікованого магнетиту стійких комплексів міді за участю аміногруп.

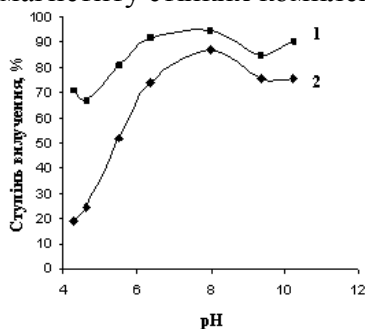


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення катіонів Pb^{2+} (1) та Cu^{2+} (2) магнетитом від рН розчину.

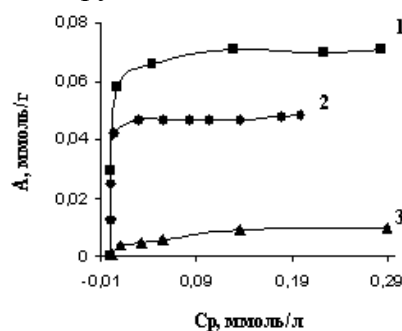


Рис. 6. Ізотерми адсорбції катіонів Cu^{2+} (1), Pb^{2+} (2) та Cd^{2+} (3) на Fe_3O_4/γ -АПС.

Висновки

Методом співосадження з розчинів синтезовано магнетит, рідиннофазним методом здійснено модифікування його поверхні γ -АПС у толуолі. Досліджено адсорбційні властивості Fe_3O_4 та Fe_3O_4/γ -АПС щодо катіонів важких металів, зокрема Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} . Експериментальні дані свідчать про адсорбційну активність поверхні як вихідного, так і модифікованого магнетиту стосовно досліджених катіонів. Утворення на поверхні Fe_3O_4 активних NH_2 груп призводить до зростання адсорбційної ємності магніточутливих нанокompatитів, особливо у випадку Cu^{2+} .

Попередні результати свідчать про перспективність застосування магніточутливих нанокompatитів як адсорбентів катіонів важких металів. В подальшому планується пошук шляхів оптимізації умов синтезу та модифікування поверхні нанокompatитів з метою покращення експлуатаційних параметрів магніточутливих адсорбентів.

Література

1. Shpak A.P., Gorbyk P.P. Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications. – Dordrecht Heidelberg London New York: Springer, 2009. – 425 p.
2. Tanwar K. S., Petitto S.C. Fe(II) adsorption on hematite (0 0 0 1) // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 2009. – V. 73, N 15. – P. 4346–4365.
3. Uheida A., Salazar A.G., Björkman E. Fe_3O_4 and γ - Fe_2O_3 nanoparticles for the adsorption of Co^{2+} from aqueous solution // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – V. 298, N 2. – P. 501–507.
4. Wang Y. H., Lin S.H., Juang R.S. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents // J. Hazard. Mater. – 2003. – V. 102, N 2–3. – P. 291–302.

5. Ren Y., Zhang M., Zhao D. Synthesis and properties of magnetic Cu(II) ion imprinted composite adsorbent for selective removal of copper // *Desalination*. – 2008. – V. 228, N 1–3. – P. 135–149.
6. Benjamin M. M., Leckie J. O. Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide // *J. Colloid Interface Sci.* – 1981. – V. 83, N 2. – P. 410–418.
7. Шпак А.П., Горбик П.П., Чехун В.Ф., Гречко Л.Г. Наноконтрополимеры медико-биологического назначения на основе ультрадисперсного магнетита // *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур*. – 2007. – Т. 2. – С. 10–45.
8. Семко Л.С., Сторожук П.П., Горбик П.П. Магнітні наноконтрополимери Fe₃O₄/SiO₂ та імуносорбенти на їх основі // *Хімія, фізика і технологія поверхні*. – 2009. – № 15. – С. 311–319.
9. Сторожук Л.П. Синтез та властивості полі функціональних магніточутливих Автореф. дис... канд. хім. наук: 01.04.18/НАН України. Ін-т хімії поверхні. – 2007. – 21 с.
10. Бондарь Л.А., Абрамов Н.В., Мищенко В.Н., Горбик П.П. Синтез и свойства композитов магнетит – полиаминопропилсилоксан // *Коллоид. журн.* – 2010. – Т. 72, № 1. – С. 3–7.
11. Ozmen M., Can K. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles // *Desalination*. – 2010. – V. 254. – P. 162–169.
12. Петрухин О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. – Москва: Химия, 1987. – 248 с.

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНОГО МАГНЕТИТА

Н.В. Кусяк¹, О.М. Каминский¹, А.Л. Петрановская², П.П. Горбик²

¹*Житомирский государственный университет имени Ивана Франко
ул. Б. Бердичевская, 40, Житомир, 10008, Украина*

²*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Исследованы адсорбционные свойства наноразмерного магнетита по отношению к катионам тяжелых металлов. Проанализировано влияние модифицирования поверхности магнетита γ-АПТЭС на степень извлечения катионов металлов.

ADSORPTION OF HEAVY METAL CATIONS ON THE SURFACE OF NANOSIZED MAGNETITE

N.V. Kusyak¹, O.M. Kaminskiy¹, A.L. Petranovska², P.P. Gorbyk²

¹*Ivan Franko Zhytomyr State University*

40 V. Berdychevska Str., Zhytomyr, 10008, Ukraine, nkusyak@ukr.net

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

The adsorption properties of nanosized magnetite concerning cations of heavy metals are studied. The influence of surface modification of magnetite of γ-APTES on the extraction degree of metal cations is analyzed.