

УДК 544.723.23  
УКПП  
№ держреєстрації № 0116U005240  
Інв. №

**Міністерство освіти і науки України**  
Сумський державний університет (СумДУ)  
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2;  
тел/факс (0542) 33 40 49; e-mail: achornous@sci.sumdu.edu.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Проректор з наукової роботи,  
д-р фіз-мат. наук, професор

\_\_\_\_\_ А.М.Чорноус

ЗВІТ  
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ  
СОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ ЗА УЧАСТЮ ПРИРОДНИХ ТА  
СИНТЕТИЧНИХ МІНЕРАЛІВ  
(остаточний)

Науковий керівник НДР  
канд. техн. наук, доцент

С.Б. Большаніна

2021

Рукопис закінчено 20 квітня 2021 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ, протокол від \_\_.\_\_.2021 № \_\_

**СПИСОК АВТОРІВ**

Керівник НДР, к. т. н. ст. викладач	_____	С.Б. Большаніна (розд.1,3)
	2010.04.20.	
к. т. н., доцент, доцент	_____	І.Г. Воробйова (розд. 2)
	2021.04.20.	

## РЕФЕРАТ

**Звіт про НДР:** 44 с., 14 рис., 5 табл., 61 джерело.

АДСОРБЦІЯ, АКТИВАЦІЯ, ГІДРОКСИПАТИТ, ІОНИ ЦИНКУ,  
МІНЕРАЛИ, МЕХАНІЗМ АДСОРБЦІЇ

**Об'єкт дослідження** - процеси адсорбції з водних середовищ іонів важких металів, природним та синтетичними мінералами

**Мета роботи** – полягала у вивченні адсорбційних властивостей природних та синтетичних мінералів стосовно іонів важких металів з метою створення біосумісних матеріалів для медицини та ефективних добавок для процесів водопідготовки.

**Методи дослідження** - дослідження морфології проводили з використанням растрової електронної мікроскопії. Фазовий склад мінералів вивчали на дифрактометрі «ДРОН 4-07». Експериментальні дослідження проводили також із застосуванням методів фотоколориметрії, титриметрії, математичного моделювання та статистичної обробки отриманих результатів з використанням пакетів програм Microsoft Excel

Проведені дослідження адсорбції іонів цинку на глинистих мінералах, показали, що швидкість адсорбції залежить від температури та активації глини. Збільшення адсорбції спостерігається при збільшенні температури та при лужній активації глини. Досліджено процес поглинання іонів цинку капсулами на основі гідроксиapatиту в оболонці альгінату. Встановлено значний вплив на швидкість адсорбції іонів цинку капсулами гідроксиapatиту має температура. Адсорбційна ємність природного і синтетичного мінералів значно відрізняються. Синтетичний мінерал виявляє кращі адсорбційні властивості.

За результатами НДР опублікована монографія у виданні Elsevier Materials for Biomedical Engineering: Hydrogels and Polymer-based Scaffolds 1st Edition, 2 статті, що обліковуються базою Scopus і 26 публікацій у вітчизняних виданнях.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	5
1 МЕТА І ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	7
1.1 Методи дослідження .....	7
2. АНАЛІЗ СИТУАЦІЇ З ПРЕДМЕТУ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	9
3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	13
3.1 Дослідження адсорбційних процесів іонів цинку на природних глинистих мінералах .....	13
3.1.1 Експериментальна частина .....	13
3.1.2 Результати та їхнє обговорення .....	16
3.2. Вивчення кінетичних особливостей адсорбції іонів цинку капсулами гідроксиapatиту в альгінатній оболонці .....	21
3.2.1 Синтез гідроксиapatиту .....	21
3.2.2 Результати експериментальних досліджень .....	23
ВИСНОВКИ .....	35
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ .....	37

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Адсорбційні процеси надзвичайно широко поширені в живій і неживій природі, в техніці і на виробництві. Явище адсорбції відомо дуже давно. Такі природні мінерали, як пісок і глини, здавна використовували для очищення води. В 1785 році Ловиц відкрив явище адсорбції вугіллям в рідкому середовищі, докладно дослідив його і запропонував використовувати вугілля для очищення лікарських препаратів, спирту, органічних сполук. Також було доведено здатність активованого вугілля, завдяки його пористості, очищати забруднену воду і робити її придатною для вживання. Пористі матеріали природного та синтетичного походження і в наш час широко використовуються в якості сорбентів для вирішення різних завдань в техніці, біотехнології, медицині, охороні довкілля. Широкий спектр областей застосування вимагає створення спеціалізованих сорбентів.

Представниками природних сорбентів є доступні і дешеві природні глинисті мінерали - строкаті глини. Для таких матеріалів характерна розвинена питома поверхня, значна поглинальна здатність, і крім того, вони здатні покращувати свої адсорбційні властивості при їх модифікуванні. Тому для використання їх в якості сорбентів необхідно докладно вивчити їх властивості та адсорбційні характеристики.

Високі адсорбційні здатності виявляють також і багато мінералів синтетичного походження. Одним з таких адсорбентів, що часто використовується для заміщення кісткової тканини, є гідроксиапатит (ГА)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Він має високу сорбційну ємність по відношенню до важких металів, низьку розчинність в воді, високу стабільність по відношенню до окислювачів і відновників, біосумісність. Порошки та гранули на основі ГА успішно використовуються у фільтрах, для вилучення іонів різних металів з розчинів. Однак не тільки для процесів очищення можна використовувати здатність до адсорбції синтезованих мінералів. Адсорбція певних іонів чи молекул поверхнею гідроксиапатиту надає мінералу специфічних

властивостей, що дозволяє більш активно використовувати його в медицині в якості біокомпозиту. У зв'язку з цим актуальним стає завдання створення біологічно сумісного нанокомпозиту з заданими властивостями, які можна модулювати за рахунок адсорбційних властивостей його поверхні. Порівняння адсорбційних характеристик різних мінералів, як природного, так і синтетичного походження дозволить прогнозувати їх властивості і області застосування.

## 1. МЕТА І ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Мета роботи полягає у вивченні адсорбційних властивостей природних та синтетичних мінералів стосовно іонів важких металів з метою створення активних біосумісних матеріалів для медицини та достатньо ефективних добавок для процесів водопідготовки.

Для досягнення зазначеної мети необхідно вирішити такі завдання:

- дослідити структуру, мінералогічний та хімічний склад використовуваних мінералів з метою прогнозування їх сорбційної здатності;
- вивчити особливості адсорбції іонів важких металів (цинку) отриманими сорбентами, ідентифікувати експериментальні дані теоретичним моделям адсорбції та встановити значення констант в рівняннях ізотерм адсорбції;
- встановити можливість підвищення сорбційної ємності природних глинистих порід за рахунок застосування хімічної активації;
- встановити поверхневу активність одержаних синтетичних сорбентів для подальшого їх використання в якості біоматеріалів з контрольованим вивільненням антибактеріальних компонентів та лікарських засобів.

**Предмет дослідження** – закономірності адсорбції з водних середовищ іонів **важких металів, природним** та синтетичними мінералами.

### 2.1 Методи дослідження

Дослідження морфології проводили з використанням оптичної мікроскопії (Karl Zeiss Primo Star, Germany) і растрової електронної мікроскопії (PEMMA-102, "SELMI", Україна). Елементний склад зразків отриманих після адсорбції цинку досліджували методом рентгенівського мікроаналізу. Фазовий склад досліджений на дифрактометрі «ДРОН 4-07» (НВП «Буревісник», РФ в режимі на відображення (геометрія Брега-Брентано) з використанням  $\text{Cu K}\alpha$  випромінювання, довжина хвилі –  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , нікелевий  $\beta$ -фільтр). Параметри роботи генератора: прискорює напруга 40 кВ,

струм трубки - 20 мА. Реєстрація велася в безперервному режимі зі швидкістю  $1^\circ/\text{хв}$  в діапазоні кутів  $2\theta$   $10^\circ$ – $60^\circ$ . Дані обробляли за допомогою програмного пакета DIFWIN-1 (ТОВ «Еталон-ТЦ»). Кристалічні фази ідентифікували згідно картотеці JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Для визначення концентрації іонів  $\text{Zn}^{2+}$  в досліджуваних зразках використаний серійний комплекс атомної адсорбції КАС-120.1 (ВАТ "Selmi", м Суми, Україна) призначений для визначення концентрації хімічних елементів в рідких пробах різного складу і походження з дволучевої спектрофотометром С-115-М1.

В якості вихідного зразка використаний розчин з відомою концентрацією (0,2 Н) іонів  $\text{Zn}^{2+}$ . Визначення іонів цинку проводили при використанні атомізації в полум'ї пропан-повітря в режимі емісії без розведення зразків.

Експериментальні дослідження проводили також із застосуванням методів фотоколориметрії, титриметрії, математичного моделювання та статистичної обробки отриманих результатів з використанням пакетів програм Microsoft Excel, Digimizer 3.0.5.0, Harvard ChartXL 3.0.



## 2. АНАЛІЗ СИТУАЦІЇ З ПРЕДМЕТУ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сьогодні адсорбція становить основу багатьох промислових операцій і наукових досліджень. Найбільш важливі з них - очищення, виділення і розділення різних речовин, адсорбційна газова і рідинна хроматографія. Адсорбція є важливою стадією гетерогенного каталізу і корозії. Дослідження поверхні тісно пов'язані з розвитком напівпровідникової техніки, медицини, будівництва та військової справи. Адсорбційні процеси відіграють ключову роль при виборі стратегії захисту навколишнього середовища. Адсорбція належить до числа складних масообмінних процесів і пов'язана з процесами взаємодії, що відбуваються на поверхні поділу фаз між молекулами адсорбату и поверхнею адсорбенту. При цьому сили, що діють на межі поділу фаз можуть мати як фізичну, так і хімічну природу [1]. Вважають, що при фізичній адсорбції, сили що утримують молекули адсорбату незначні, мають ван-дер-вальсову природу і майже не змінюють структуру задіяних молекул. При хімічній адсорбції сили, які утримують молекули на поверхні значно більші і здатні змінювати електронну структуру, склад і властивості не тільки молекул адсорбату, але і адсорбенту. У випадку протікання адсорбції за фізичним механізмом, швидкість процесу буде визначатися процесами дифузії молекул до поверхні адсорбенту. Тому встановлення рівноваги має відбуватися достатньо швидко. Вважають, що сорбція іонів металів слоїстими силікатами та іншими адсорбентами може відбуватися на різних типах місць на поверхні мінералів. Утримання іонів цинку на монтморилоніті може відбуватися завдяки адсорбції на заряджених загострених місцях та нерівностях глинистих частинок. Але можливий і процес, пов'язаний із іонообміном, при якому ключову роль відіграють обмінні катіони, що зв'язані з нестехіометричними ізоморфними заміщеннями, розташованими на базальних поверхнях мінералів [2-3]. У цьому випадку можна говорити про протікання хімічної сорбції, при якій процес відбувається більш повільно з певною швидкістю, яка збільшується при збільшенні температури відповідно рівнянню Арреніуса:

$$v = v_0 e^{-E_{\text{акт}}/RT}$$

Вивчення процесів адсорбції не можливо без побудови ізотерм адсорбції, що дають важливу інформацію щодо взаємодії адсорбент – адсорбат, уявлення про особливості встановлення рівноваги процесу, максимальну ємність адсорбенту. Також необхідно зрозуміти механізм та кінетику адсорбції, оскільки дослідження адсорбційної кінетики та механізму є в решті решт є необхідною умовою для конструювання технологічних апаратів та розробки технологічних режимів ведення процесу [4]. У зв'язку з цим актуальним є встановлення механізму та особливостей процесу поглинання іонів цинку з водних розчинів поверхнею глинистих мінералів, а також доцільність використання процесу активації глинистих сорбентів для збільшення їх адсорбційної ємності. Найбільш відомі своїми сорбційними властивостями, щодо іонів важких металів є природні алюмосилікати – цеоліти, бентонітові і монтморилонітові глини [5-7]. Слід зазначити, що розповсюдження таких мінералів досить обмежено, а використання їх в різних технологіях постійно зростає. Замінити популярні сорбенти можуть природні або модифіковані глини, що містять певний відсоток цих мінералів разом із домішками інших глинистих порід (каолінит, гідрослюда та ін) [8-10]. Вони мають низьку собівартість, доступність і широке розповсюдження по всій території. Однак такі сорбенти мають змінний як хімічний, так і мінералогічний склад і не визначені сорбційні властивості. Для покращення здатності таких порід до адсорбції іонів важких металів з водних розчинів відомі процеси їх модифікування – кислотної чи лужної активації [11].

У той же час, разом із природними мінералами, здатність до адсорбції виявляють і синтетичні мінерали. Одним з таких адсорбентів, що часто використовують для заміщення кісткової тканини, є гідроксиапатит (ГА)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА).

Він володіє високою сорбційною ємністю по відношенню до актиноїдів і важких металів, низьку розчинність в воді, високу стабільністю по відношенню до окислювача і відновників [12]. Нанокристалічний ГА перевершує активоване вугілля по адсорбції іонів  $Zn^{2+}$  на 420% [13]. Порошки та гранули на основі ГА успішно використовуються у фільтрах, для вилучення іонів різних металів з розчинів [14-15]. Ху і ін. [16] встановили максимальну сорбційну ємність ГА по відношенню до іонів  $Cd^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  складову 0.592 і 0.568 ммоль / г, відповідно. При цьому ефективність видалення Zn (II) з водних розчинів становить 98% при рН = 6-8 [17], а механізми сорбції переважно включають: іонний обмін, розчинення / осадження і утворення комплексів на поверхні [18].

Серед матеріалів на основі ГА найбільш перспективні мікрогранули на основі гідроксиapatиту в оболонці альгінату, які можуть містити чинники зростання кісткової тканини і білки [19], різні лікарські засоби [20], антибактеріальні компоненти [21] для їх контрольованого вивільнення. Так іони  $Zn^{2+}$ , що входять до складу композитного матеріалу, не тільки сприяють гелеутворенню, але володіють антибактеріальними властивостями, і також необхідні для метаболізму кісткової тканини. Крім того, вони мають остеостимулюючий ефект, збільшують міцність кісток і перешкоджають їх пошкодженню [22].

У зв'язку з цим актуальним є вивчення процесів, пов'язаних з насиченням гідроксиapatиту іонами цинку. Процес впровадження іонів  $Zn^{2+}$  в кристалічну решітку мінералу можна проводити при формуванні мікрогранул ГА безпосередньо в 0,1 М розчині  $ZnSO_4$ , завдяки утворенню оболонки альгінату цинку з подальшим старінням в цьому ж розчині. Однак, попередніми дослідження [23] було встановлено, що адсорбційне насичення іонами цинку з водних розчинів вже готових капсул ГА в альгінатній оболонці більш ефективно.

Виходячи з вище сказаного, метою досліджень стало встановлення кінетичних характеристик і механізму процесу адсорбції капсулами ГА іонів

цинку з водних розчинів. Окрім того, не дивлячись на те, що в літературі описані результати вивчення адсорбційної ємності глинистих мінералів по відношенню до іонів важких металів, але дослідження адсорбційних характеристик природних глин змінного складу щодо іонів цинку обмежені та потребують більш детального вивчення.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 3.1 Дослідження структури та складу використовуваних глинистих сорбентів.

##### 3.1.1 Експериментальна частина

У якості сорбентів застосовували доступні і дешеві природні глинисті мінерали - строкаті глини Сумських родовищ, що зустрічаються на підвищеннях рельєфу і залягають під пісками полтавського ярусу. Потужність пластів строкатих глин коливається від 1 – 2 до 20 м. Для таких матеріалів характерна розвинена питома поверхня, значна поглинальна здатність, і крім того, вони здатні покращувати свої адсорбційні властивості при їх модифікуванні. В якості сорбенту використовували зразки глинистих порід з родовища біля с. Кровне Сумської області, де залягає сіра пластична глина, що має характеристики представлені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад зразку глини

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Вміст в глині, %	62,96	1,00	16,88	10,22	0,98	0,82	0,28	0,26	0,01	0,22

Для підвищення адсорбційної здатності природної глини проводили її лужну та кислотну активацію. Методика проведення активації включала тривалий контакт (4 години) глини при перемішуванні з концентрованими розчинами хлоридної кислоти чи лугу (NaOH), при нагріванні до температури 95-100<sup>0</sup>C відповідно наведеним методикам [24].

Як показав рентгенофазовий аналіз (рис. 1.) фракції 0,01 – 0,001 мм зразку природної глини, та зразку цієї ж глини, що піддали лужній активації, проведений на автоматизованому дифрактометрі ДРОН - 4 – 07, показав

наявність в зразках двох фаз. Основною фазою є кварц, JCPDS 86-1629. Друга фаза – монтморилоніт, JCPDS 29-1499. Дифрактограми зразків, наведені на рис. 1, вказують на погіршення кристалічності кварцу у випадку зразка *б* у порівнянні з *а*. Слід зауважити, що співвідношення інтенсивностей групи піків, що лежать в діапазоні  $67^{\circ}$ - $69^{\circ}$ , змінюється на таке, що відповідає еталону, тобто картці  $\text{SiO}_2$ . Суттєвих змін у випадку монтморилоніту не спостерігається, хоча його кристалічність дещо покращується.

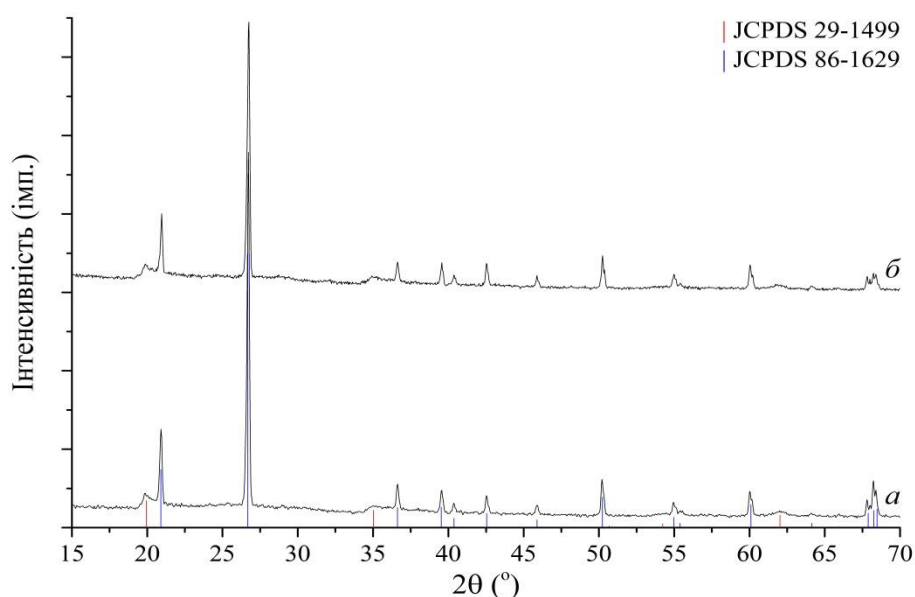


Рисунок 1 – Дифрактограми зразків глинистого мінералу:  
а - природний, б - після лужної активації

Для обох зразків була проведена оцінка розмірів кристалітів за формулою Шерера у вибраних площинах, результати якої наведено в Таблиці 1.

$$L = \frac{\lambda}{B \cos \theta},$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (0,154 нм),  
 $B$  – інтегральна ширина піка,  
 $\theta$  – кут дифракції.

Таблиця 2 – Розміри кристалітів за Шерером

Зразок	Розміри кристалів монтморилоніту, нм		Розміри кристалів кварцу, нм	
	(1 0 1)	(1 0 7)	(1 0 0)	(1 0 1)
Природна глина	18,4	10,1	46,7	51
Модифікована лугом	23,5	13,5	53	50,7

Для фази монтморилоніту відбувається збільшення розмірів кристалітів у випадку модифікованого лугом зразка глини у порівнянні з природною глиною, що певним чином корелює з картиною дифракції. Розміри кристалітів кварцу збільшуються у площині (1 0 0) та майже не змінюються у (1 0 1). Така поведінка, беручи до уваги зміни, що спостерігаються на дифрактограмі, може бути обумовлена вдосконаленням структури монтморилоніту після обробки лугом.

Процес адсорбції досліджували в умовах ідеального перемішування при сталій температурі. Наважки адсорбентів перемішували з модельним розчином цинк сульфату (при співвідношенні твердої і рідкої фази Т:Р= 1:10) з концентрацією іонів  $Zn^{2+}$  від 0,05 до 0,5 моль-екв/л. в термостатованому апараті при температурі 285 К. Час контакту встановлювали таким, щоб досягнути встановлення рівноваги процесу - 30 хвилин. Суспензію фільтрували і визначали вміст іонів цинку у фільтраті методом комплексометричного титрування відповідно стандартній методиці. Показник адсорбції розраховували за формулою (1):

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V \cdot m_{\text{екв}Zn^{2+}} \cdot 1000}{m_{\text{адсорбента}}}, \quad (1)$$

де  $C_0$  – вихідна концентрація адсорбату в моль-екв/л,

$C$  – рівноважна концентрація адсорбату в моль-екв/л,

$V$  – об'єм розчину адсорбату в л;

$m_{\text{еквZn}^{2+}}$  – маса еквівалентна Zn;

$m$  – маса адсорбенту в г,

$A$  – показник адсорбції, мг/г.

Для характеристики швидкості процесу настання адсорбційної рівноваги досліджували графічну залежність кількості адсорбованих іонів цинку від температури ( $a_c = f(T)$ ) при сталій концентрації іонів цинку в розчині. Матеріали, обладнання, методика визначення показника адсорбції та співвідношення контактуючих фаз лишали сталими, концентрація іонів  $\text{Zn}^{2+}$  в розчині була незмінною 0,05 моль-екв/л, температуру підтримували 285 К і 328 К. Час контакту змінювали від 1 до 30 хвилин.

### 3.1.2 Результати та їхнє обговорення

Як впливає з експериментальних досліджень кислотна активація майже не впливає на збільшення показника адсорбції іонів цинку (рис. 2, графік 2).

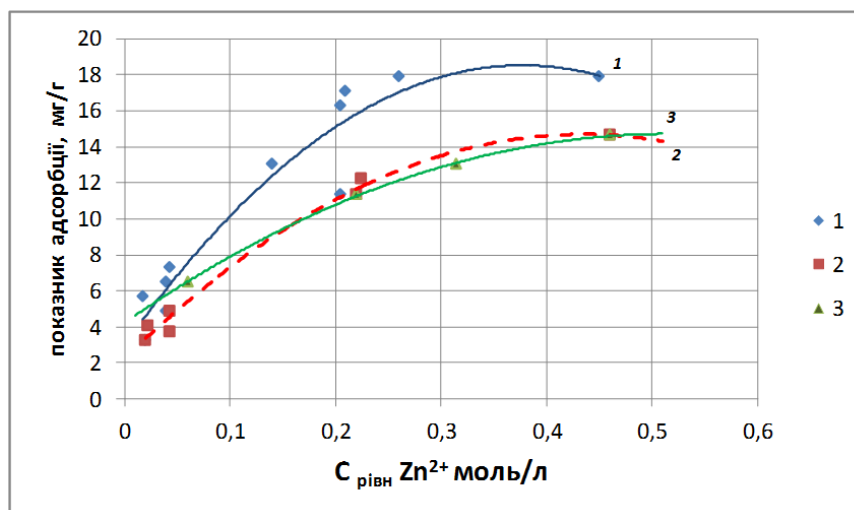


Рисунок 2 – Вплив активації на адсорбційну активність глини:

1 – глина після лужної активації; 2 – глина після кислотної активації;

3 – не активована природна глина



Ймовірною причиною того, що кислотна активація не змінила адсорбційні властивості модифікованого зразка глини, є руйнування глинистої складової, представленою монтморилонітом. Такий процес супроводжується збільшенням кількості кварцу, який не сприяє зростанню адсорбційної активності глинистого сорбенту. Тому, в цілому адсорбційна ємність не змінюється, відносно природного зразку глинистого мінералу. Лужна активація, (рис. 2, графік 1) навпаки збільшує адсорбційну ємність глини порівняно з неактивованою та кислотномодифікованою. Показник адсорбції досягає 18 мг/г при температурі 285 К. Причиною такого явища є дифузія іонів  $\text{Na}^+$  в структуру глинистого мінералу, що супроводжується витисненням з проміжних шарів монтморилоніту обмінних катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  [25]. Як підкреслювалось в роботі [26] результатом процесу лужної модифікації є часткова трансформація ламелярної структури в пористу, цеолітної природи. Модифікований таким чином глинистий мінерал, здатний в більшій мірі вступати в іонообмінний процес, і замінювати іони натрію на іони цинку з розчину. Одержання сорбенту, що виявив підвищену адсорбційну активність внаслідок лужної активації, вимагає більш ретельного вивчення характеристик процесу адсорбції іонів  $\text{Zn}^{2+}$  з розчину за його участю.

Результаті експериментальних досліджень вивчення швидкості процесу настання адсорбційної рівноваги при сталій концентрації іонів цинку в розчині представлені на рис. 3. При температурі термостату 285 К (рис. 3, графік 2) рівновага процесу адсорбції на природному не модифікованому глинистому зразку встановлюється достатньо швидко вже на 10 хвилині контакту, що свідчить про переважно фізичний механізм сорбції.

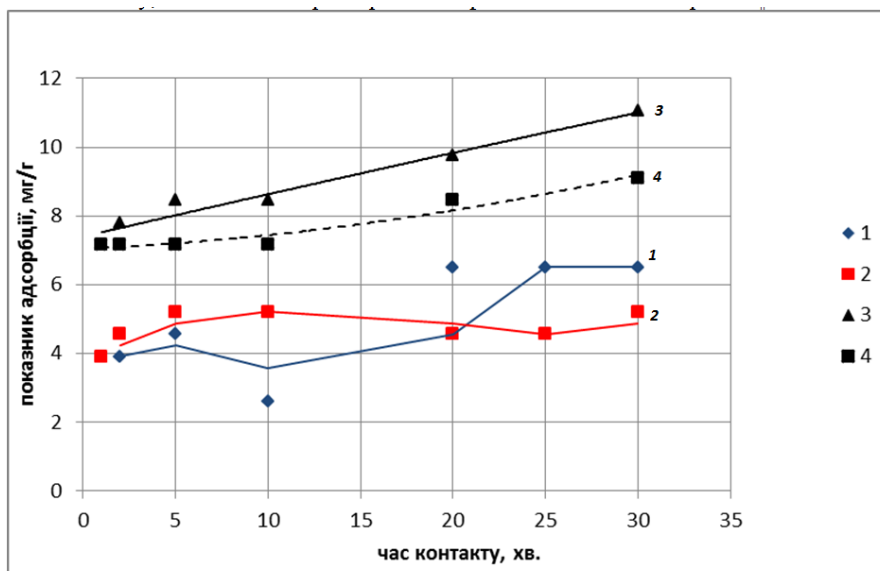
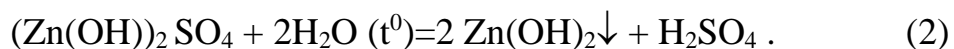


Рисунок 3 – Вплив температури на швидкість процесу адсорбції іонів цинку на активованих лугом (3, 4) і природних (1, 2) глинистих зразках при температурах 285 К (2, 3) і 328 К (1, 4)

Інша залежність спостерігається при температурі в термостаті 328 К. Графік має мінімум показника адсорбції, та зростання його при більш тривалому контакті. Пояснити такий вид кривої можна, якщо на даному сорбенті поглинання іонів відбувається за двома механізмами фізичним і хімічним. Тоді, при підвищених температурах графік залежності ( $a_c = f(T)$ ) буде мати певний мінімум, що відповідає встановленню рівноваги на етапі фізичної адсорбції, і її зменшення при збільшенні часу контакту при підвищеній температурі. За результатами досліджень [27] процес адсорбції іонів цинку на монтморилоніті відноситься до ендотермічних реакцій ( $\Delta H_{\text{адс}} = +7,39$ ). Отже, відповідно принципу Ле Шательє при підвищеній температурі показник адсорбції має збільшуватися, що ми і спостерігаємо (рис. 3, графік 1, 3). Збільшенню показника адсорбції при підвищенні температури сприяє паралельне осадження гідроксидів цинку з розчину внаслідок гідролізу солі. При підвищених температурах процес гідролізу може відбуватися не тільки за першим ступенем, але і до утворення і випадіння в осад на глинисту основу гідроксидів цинку  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$  (рівняння 1, 2):



Для характеристики кінетики процесу, важливими є визначення константи швидкості реакції та встановлення порядку реакції хімічної взаємодії іонів цинку з поверхнею глинистого мінералу. Відомі кінетичні моделі базуються на уявленнях про псевдо – перший та псевдо - другий порядки реакцій. В різних джерелах надаються відомості, щодо можливості опису порядку реакції адсорбції іонів цинку на глинах, як за псевдо - першим, так і за псевдо - другим порядком [28-30].

З метою встановлення кінетичних характеристик адсорбції на одержаному лужномодифікованому зразку глини, досліджували процес адсорбції при сталій температурі, але при різних модельних концентраціях цинк сульфату в розчині. Методика експерименту лишалася сталою, так само, як і методика визначення іонів цинку у фільтраті. Для визначення порядку реакції та констант швидкості при температурі 293 К, будували графік залежності зміни концентрації іонів цинку у фільтраті при вихідних концентраціях іонів  $\text{Zn}^{2+}$  в модельних розчинах 0,14 та 0,525 моль-екв/л для температури 293 К.

Результат визначення константи швидкості та порядку реакції графічним способом представлений на рис 6.

Таблиця 3 – Дані для визначення константи швидкості реакції та порядку реакції при температурі в термостаті 293 К

Час, хв.	$C_{Zn^{2+}}^0$ МОЛЬ-ЕКВ/Л)	$C_{Zn^{2+}}$ (МОЛЬ- ЕКВ/Л) рівноважна	Показник адсорбції А ММОЛЬ/Г	Показник адсорбції А МГ/Г	$\ln A$ (ММОЛЬ/Л)
1	0,525	0,485	0,4	13	-0,916
2	0,525	0,48	0,45	14,625	-0,799
5	0,525	0,48	0,45	14,625	-0,799
10	0,525	0,47	0,55	17,875	-0,598
20	0,525	0,458	0,675	21,938	-0,393
1	0,14	0,115	0,25	8,125	-1,386
2	0,14	0,11	0,3	9,75	-1,204
5	0,14	0,108	0,325	10,5625	-1,124
10	0,14	0,105	0,35	11,375	-1,050
20	0,14	0,095	0,45	14,625	-0,799

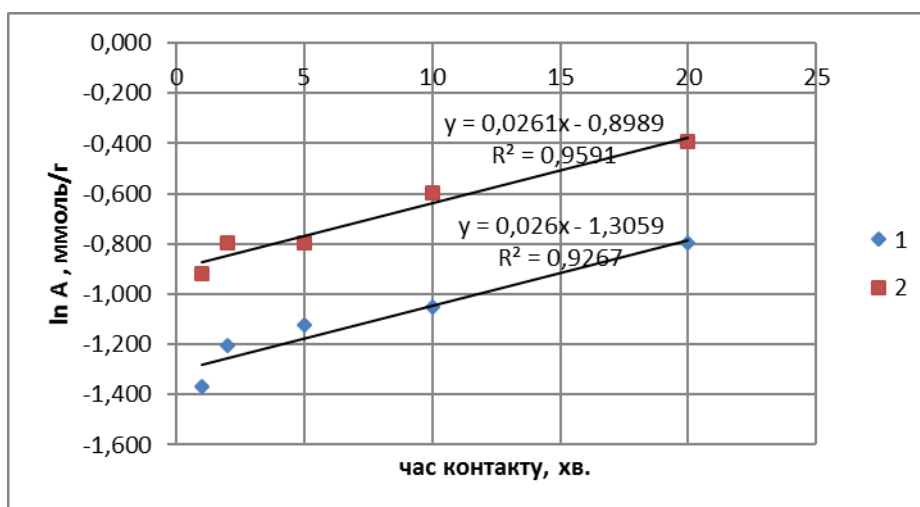


Рисунок 4 – Визначення константи швидкості реакції та порядку реакції графічним способом:

1 –  $C^0$  ( $Zn^{2+}$ ) 0,14 моль-екв/л; 2 –  $C^0$  ( $Zn^{2+}$ ) 0,525 моль-екв/л.

З даних, представлених в табл. 3, можна зробити висновки щодо збільшення показника адсорбції на активованих глинах при збільшенні вмісту

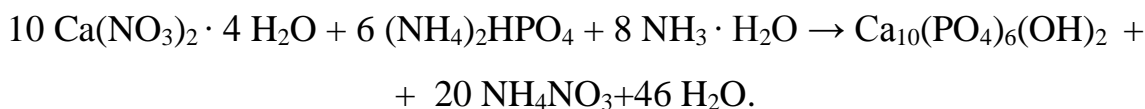
іонів цинку у вихідному розчині. Найбільший показник адсорбції досягається при часі контакту 20 хвилин при вмісті іонів цинку у вихідному розчині 0,525 моль-екв/л і дорівнює 21-22 мг/г. Як видно з графіків (рис. 4) константи швидкості реакції, що визначаються рівняннями лінії тренда (коефіцієнти достовірності мають достатньо високі значення ( $R^2(1) = 0,93$ ;  $R^2(2) = 0,96$ )) до залежності  $\ln(C) = f(t)$  мають однакові значення  $k = 0,026 \text{ c}^{-1}$ . Схожість значень констант швидкостей реакцій підтверджує з достатньою достовірністю вказують на перший порядок реакції взаємодії, і ще раз доводить хімічний механізм адсорбції іонів цинку на модифікованому глинистому зразку.

### **3.2. Вивчення кінетичних особливостей адсорбції іонів цинку капсулами гідроксиapatиту в альгінатній оболонці**

#### **3.2.1 Синтез гідроксиapatиту**

Реактиви для синтезу гідроксиapatиту  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  кваліфікації «ч.д.а.» вітчизняного виробництва, розчиняли у воді для отримання вихідного розчину із співвідношенням  $\text{Ca/P} = 1,67$  з концентраціями 0,1 моль/л ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) та 0,06 моль/л ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ). Регулювання рН здійснювали додаванням по краплям 5% розчину аміаку у воді.

Синтез ГА здійснювали відповідно наступному рівнянню реакції:



Свіжоприготовлений ГА змішували у співвідношенні 1 : 1 з водними розчинами альгінату (%): 0,44 (зразок №1), 1,124 (зразок №2), 0,75% (зразок №3) для отримання композитних мікрогранул. Отриману суміш по краплях додавали в 0.2 Н розчин  $\text{CaCl}_2$  для утворення мікрогранул в оболонці альгінату Са. Експериментальне обладнання для формування мікрогранул показана на

рис. 5. Отримані мікрогранули були тричі промиті дистильованою водою з наступним зануренням в розчини  $ZnSO_4$ :

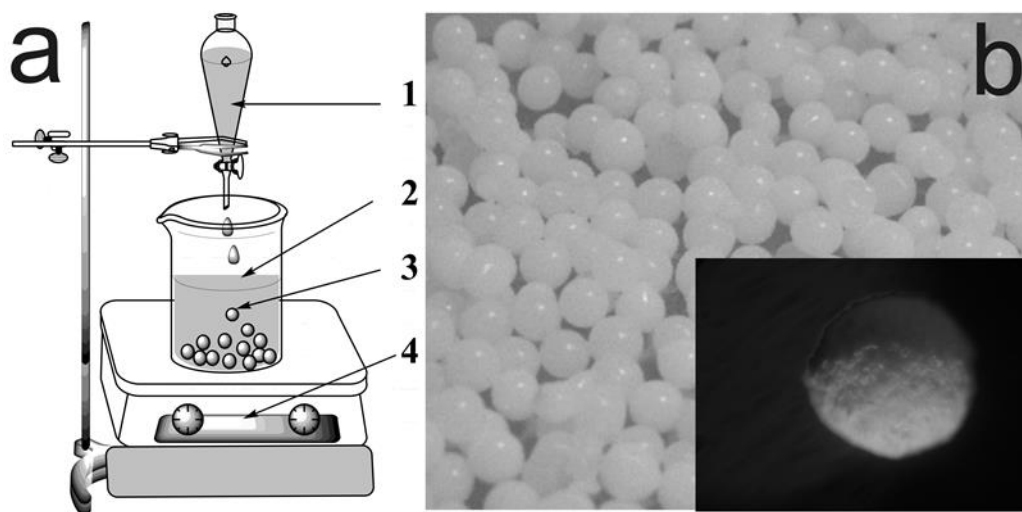


Рисунок 5 – а) Установка для отримання ГА-Alg мікрогранул: 1) розчин альгінату змішаний з свіжоприготованим ГА, 2) 0.2 Н розчин  $CaCl_2$ , 3) утворення мікрогранул ГА-Alg, 4) магнітна мішалка; б) Загальний вигляд мікрогранул ГА-Alg отриманих в 0.2Н розчині  $CaCl_2$  (1б) і оптична морфологія отриманої гранули

Для характеристики швидкості адсорбції досліджували графічну залежність показника адсорбції (маса (мг) адсорбованих  $Zn^{2+}$  1 г капсул адсорбенту) від температури і часу контакту при встановленій концентрації іонів цинку в розчині. Процес адсорбції досліджували при періодичному струшуванні суміші при постійній температурі. Наважку адсорбентів змішували з модельним розчином цинк сульфату (при співвідношенні твердої і рідкої фази Т: Р = 1:10) з концентрацією іонів  $Zn^{2+}$  0,2 і 0,5 моль-екв / л в термостатованому апараті при температурі 289 К і 309 К. час контакту змінювали від 1 до 24 годин. Суспензію фільтрували і визначали вміст іонів цинку в фільтраті методом комплексонометрического титрування відповідно до стандартної методики.

Паралельно визначення іонів цинку проводилися на однопроменевому атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115-М1 (виробництво «Selmi», Україна) з метою отримання коректних результатів, що враховують адсорбцію і десорбції двовалентних іонів на поверхні капсул ГА. Показник адсорбції розраховували за формулою:

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V \cdot m_{\text{еквZn}^{2+}} \cdot 1000}{m_{\text{адсорбента}}},$$

- де  $C_0$  - вихідна концентрація  $\text{Zn}^{2+}$  в моль-екв / л,  
 $C$  - рівноважна концентрація  $\text{Zn}^{2+}$  в моль-екв / л,  
 $V$  - об'єм вихідного розчину  $\text{ZnSO}_4$  в л;  
 $m_{\text{еквZn}^{2+}}$  - маса еквівалентна Zn;  
 $m$  - маса адсорбенту в г,  
 $A$  - показник адсорбції, мг / г.

### 3.2.2 Результати експериментальних досліджень

Результати експериментальних досліджень по вивченню швидкості процесу адсорбції при постійній концентрації іонів цинку в розчині представлені в таблиці 4 і на рис. 6. Дані наведені для різних видів капсул - адсорбентів, що відрізняються змістом альгінату. Процес адсорбції проводили при температурах 289 К і 309 К.

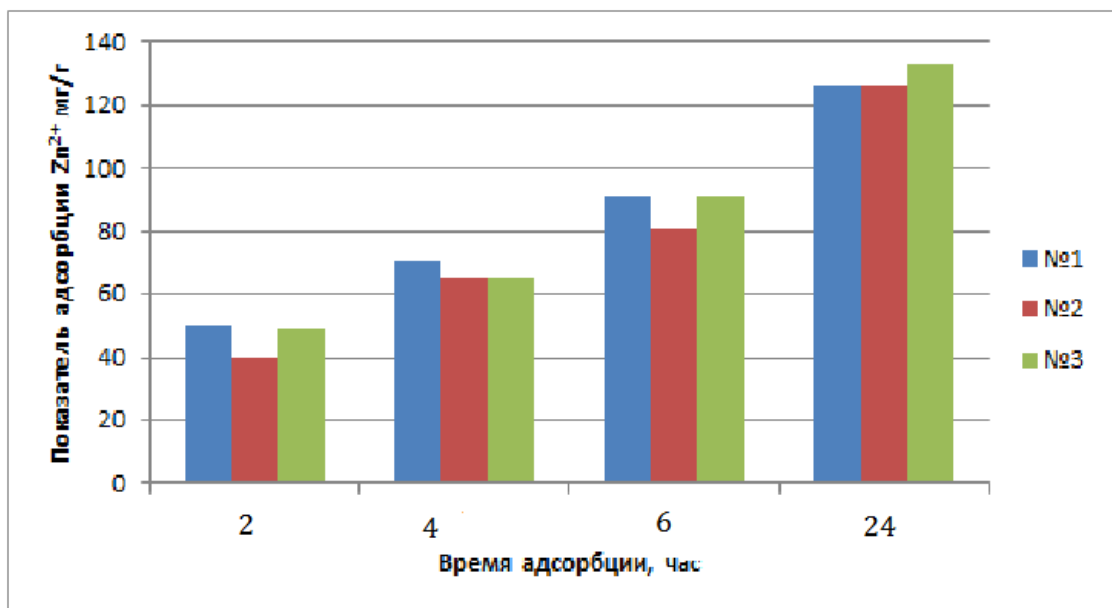


Рисунок 6 – Швидкість адсорбції іонів  $Zn^{2+}$  капсулами з різним вмістом альгінату (зразки №1, №2, №3) з розчину  $ZnSO_4$  ( $C_m = 0,5$  моль / л) при температурі 309К

Дані, наведені в табл. 4 і на рис. 6 показують, що на швидкість адсорбції практично не впливає зміст альгінату в капсулах гідроксиапатиту. По завершенню процесу і настанню рівноваги в системі через 24 години розбіжності практично відсутні. Даний факт свідчить про пріоритет гідроксиапатиту як адсорбенту в складі капсул і про його першорядну роль в даному процесі. Тому вивчення швидкості і знаходження константи швидкості процесу поглинання іонів цинку капсулами гідроксиапатиту, проводили за усередненими даними, отриманими як на адсорбенті №1 - капсулах, що містять 0,44% альгінату, так і на адсорбенті №2, що містять 1,124% альгінату. Результати наведені в табл. 4 і на рисунках 7 і 8.

З представлених в таблиці даних випливає, що на швидкість адсорбції істотно впливає температура. На одному і тому ж адсорбенті при постійній концентрації іонів цинку в розчині показник адсорбції зростає в 3-4 рази при збільшенні температури на  $20^0$  С (рис. 7).



Таблиця 4 – Показники адсорбції іонів  $Zn^{2+}$  з розчину на капсулах гідроксиапатиту (ГА)

Т, К	Час, год.	Концентрація іонів $Zn^{2+}$ $C_{Zn^{2+}}^0$ в вихідному розчині, моль-екв/л	Концентрація $Zn^{2+}$ $C_{Zn^{2+}}$ в фільтраті після адсорбції, моль-екв/л		Показник адсорбції іонів цинку капсулами ГА, мг/г	
			зразки капсул		зразки капсул	
			№1	№2	№1	№2
289	1	0,2	0,123	0,123	5,04	5,04
	2	0,2	0,116	0,116	10,08	10,08
	3	0,2	0,103	0,113	20,16	12,60
	12	0,2	0,053	0,052	59,46	59,96
	24	0,2	0,052	0,052	60,47	60,47
309	1	0,2	0,101	0,102	22,17	21,16
	2	0,2	0,076	0,081	41,32	37,79
	3	0,2	0,071	0,078	45,35	39,81
	12	0,2	0,042	0,046	68,02	65,00
	24	0,2	0,039	0,042	70,54	68,02
309	1	0,5	0,268	0,271	42,83	40,31
	2	0,5	0,232	0,239	70,54	65,50
	3	0,5	0,206	0,219	90,70	80,62
	12	0,5	0,158	0,161	128,49	125,97
	24	0,5	0,158	0,158	128,49	128,49

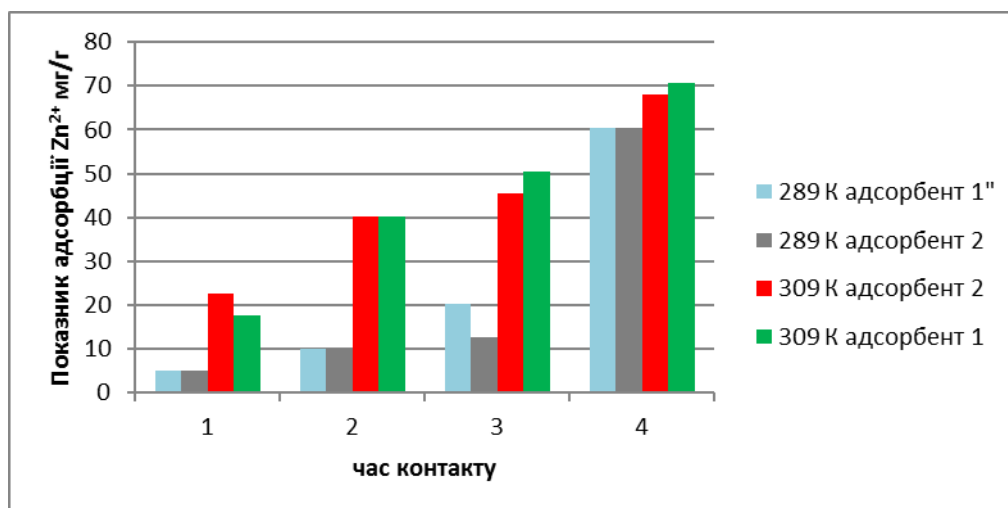


Рисунок 7 – Вплив температури на швидкість процесу адсорбції капсулами ГА іонів цинку з розчинів з  $C_0$  - вихідної концентрацією  $Zn^{2+}$  0,2 моль-екв / л

Як показано на рис. 7 при тривалому контакті розчину і адсорбентів підвищення температури практично не збільшує показник адсорбції. Це

свідчить про настання насичення поверхні адсорбенту, і в цьому випадку температура, збільшуючи швидкість цього процесу, не змінює адсорбційну ємність гідроксиapatиту. Спостерігається також зменшення ефективності процесу адсорбції при збільшенні концентрації солі  $ZnSO_4$  в розчині. Так при концентрації вихідного розчину 0,2 моль-екв / л поглинається близько 70% всіх іонів цинку, а в розчинах з концентрацією 0,5 моль-екв / л тільки 50%, що також є наслідком насичення енергетично неоднорідних, активних ділянок на поверхні адсорбентів іонами цинку. Незначні відхилення швидкості адсорбції при однакових температурах спостерігалися на зразках капсул (адсорбент 1 і адсорбент 2), однак були неістотними. На графіку (рис. 8) представлена залежність усереднених значень показника адсорбції іонів цинку капсулами при різному часі контакту.

Як видно з представлених залежностей до 12 години настає практично повне насичення гранул іонами цинку. При цьому максимальне значення показника адсорбції перевищує 120 мг іонів цинку на 1 г капсул гідроксиapatиту, що свідчить про досить високу адсорбційну ємності гідроксиapatиту в капсульній формі як адсорбенту.

Як видно з представлених залежностей до 12 години настає практично повне насичення гранул іонами цинку. При цьому максимальне значення показника адсорбції перевищує 120 мг іонів цинку на 1 г капсул гідроксиapatиту, що свідчить про досить високу адсорбційну ємності гідроксиapatиту в капсульній формі як адсорбенту.

Морфологія і елементний склад адсорбентів після адсорбції ними цинку представлена на рис. 9.

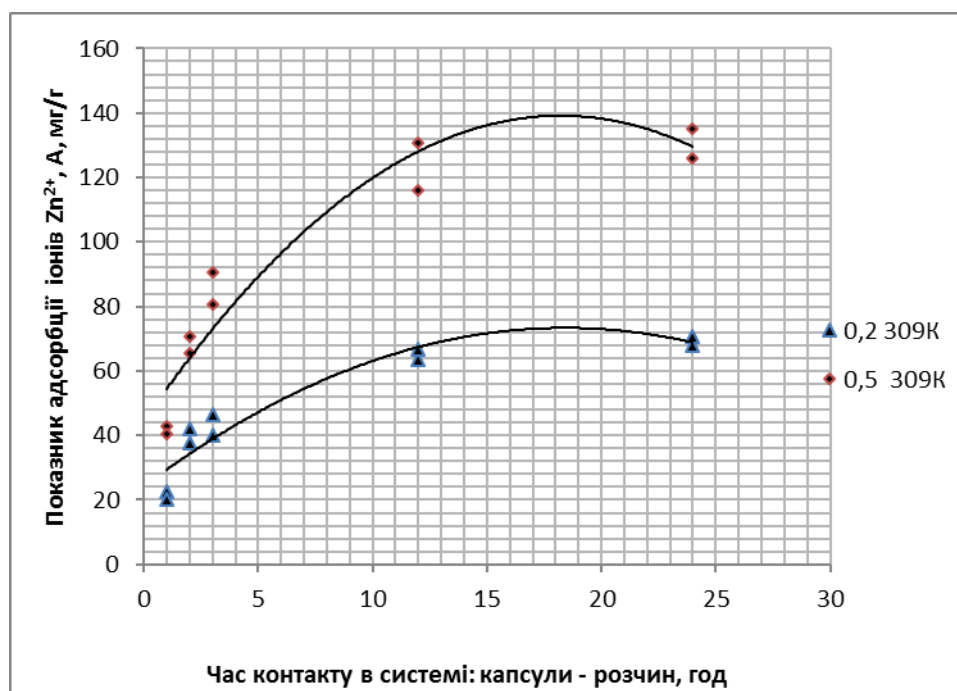


Рисунок 8 – Залежність показника адсорбції іонів  $Zn^{2+}$  капсулами ГА при температурі 309 К з розчинів з різними вихідними концентраціями  $Zn^{2+}$  (0,2 і 0,5 моль-екв / л)

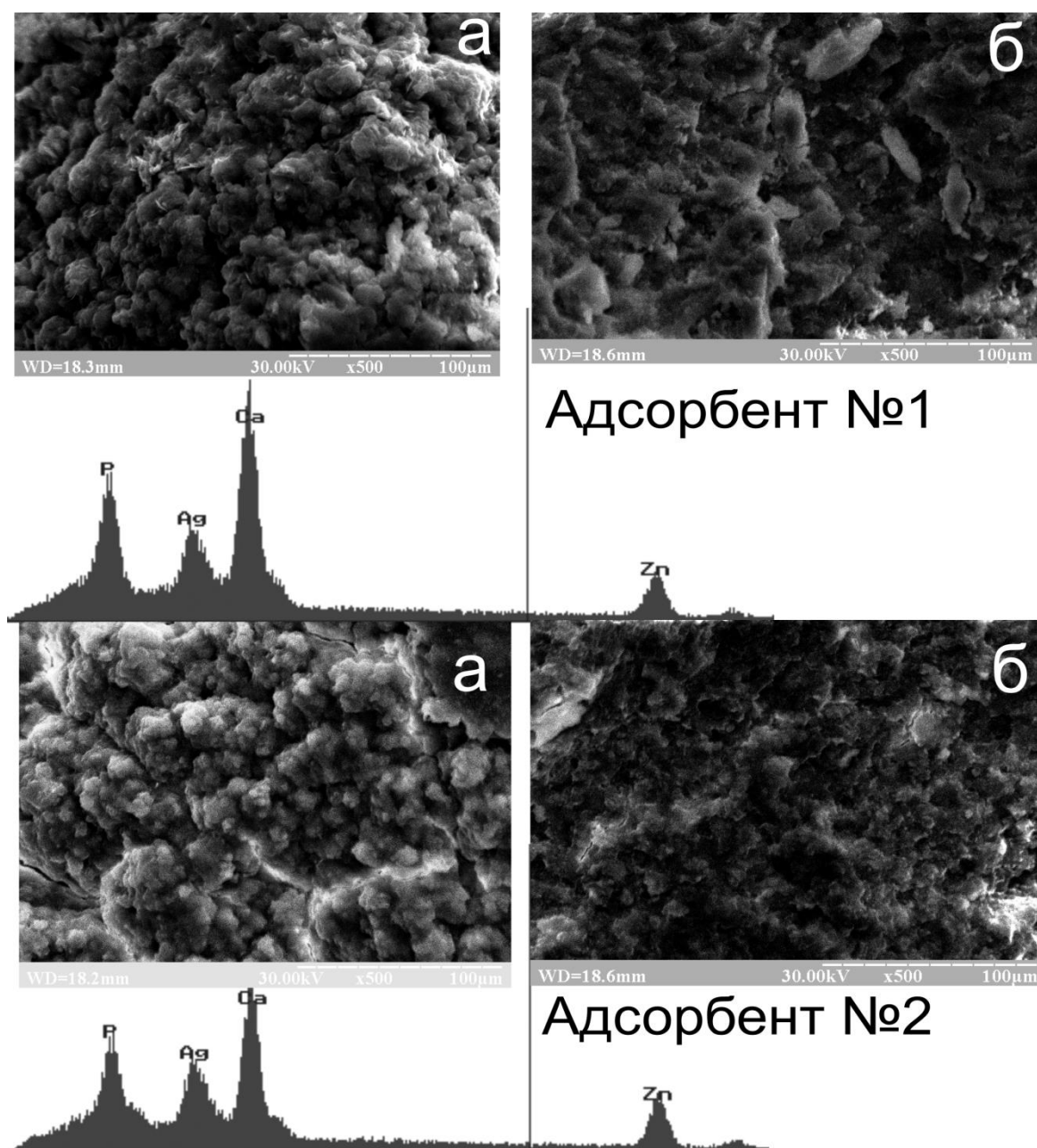


Рисунок 9 – Елементний аналіз і морфологія поверхні адсорбентів після адсорбції цинку: а) поверхня мікрогранули б) зріз мікрогранули (при збільшенні x 500)

Елементний аналіз показав, що цинк присутній не тільки на поверхні мікрогранули але і в зрізі, що підтверджує адсорбцію гідроксиапатитом.

Методом рентгенівської дифрактометрії (рис.10) встановлено, фазовий склад мікрогранул представлений гідроксиапатитом, при знаходженні в складі адсорбентів 1 і 2 альгінату кристалличность ГА зменшується.

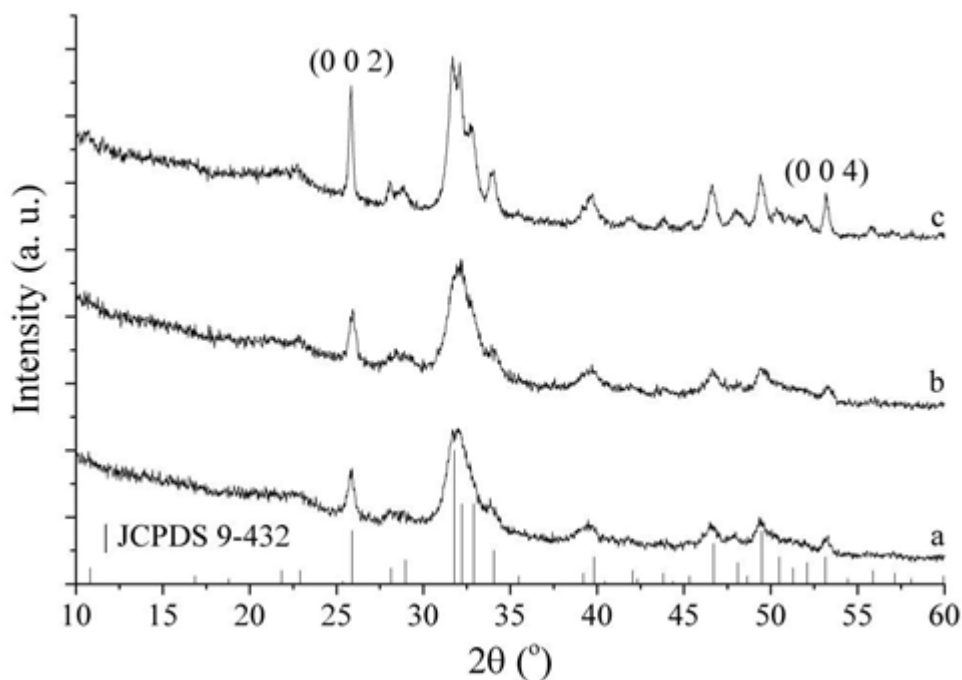


Рисунок 10 – Дифрактограми мікрогранул адсорбентів:  
а) №1 і б) №2 отриманих в 0,2 Н розчині  $\text{CaCl}_2$ , с) ГА

Деякі дослідження, присвячені механізму взаємодії  $\text{Zn}(\text{II})$  з ГА, вказують на можливий іонообмінний характер [31]. Гідроксиапатит відомий своєю здатністю іммобілізувати величезна кількість іонів металів як завдяки реакції іонного обміну на поверхні, так і співосадження малорозчинних фаз фосфатів металів. На думку авторів [32-33] адсорбція іонів цинку пов'язана зі взаємодією з поверхневими Р-ОН групами гідроксиапатиту, що супроводжується витісненням іонів  $\text{H}^+$ . Для підтвердження даного процесу на капсулах ГА був проведений контроль рН розчинів, до і після адсорбції. Зауважимо, що спочатку гідроксиапатит був промитий до нейтрального середовища, а вихідний розчин цинк сульфату з концентрацією 0,2 моль-екв/л мав рН = 5,69. Приготована суспензія з розчину  $\text{ZnSO}_4$  і ГА вже через 10 хв після інтенсивного перемішування мала рН = 5,13. Через годину

контакту рН суспензії змінився незначно і відповідав рН = 5,07. Тенденції в зміні рН представлені на рис. 11.

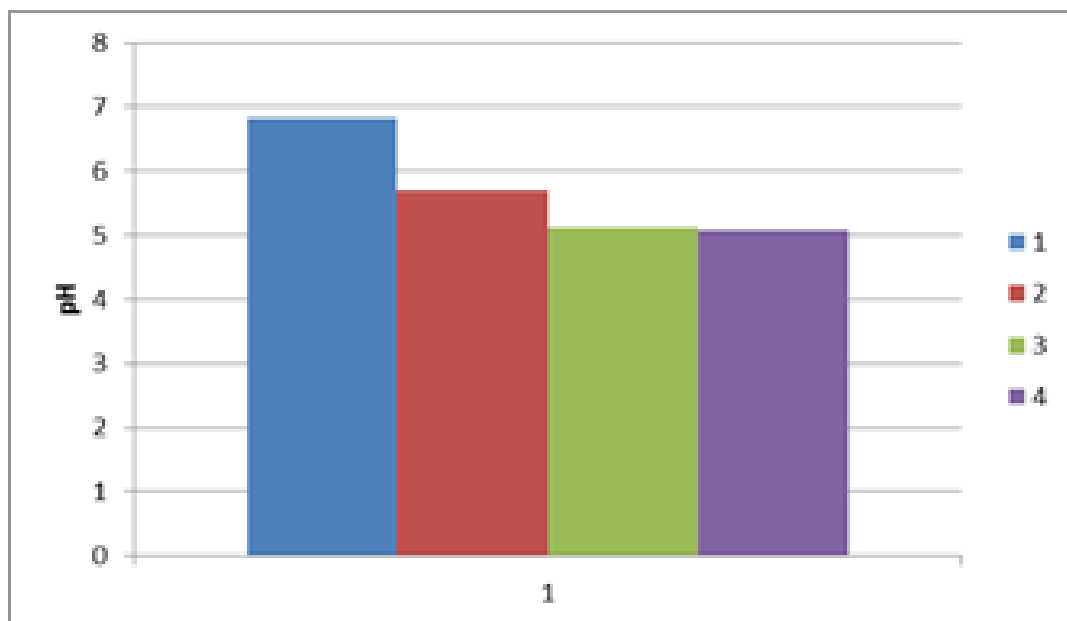


Рисунок 11 – Показники кислотності середовища вихідного розчину солі, водної суспензії ГА і фільтратів після закінчення адсорбції:

- 1 - рН водної суспензії ГА; 2 - рН розчину ZnSO<sub>4</sub> (C<sub>N</sub> = 0,2 моль-екв / л);  
3 - рН фільтрату через 10 хв адсорбції; 4 - рН фільтрату через 60 хв адсорбції

Таким чином, як впливає з даних рН на рис. 11, дійсно, при адсорбції іонів цинку капсулами ГА спостерігається деяке підкислення розчинів. Концентрація H<sup>+</sup> збільшується з  $2,04 \cdot 10^{-6}$  в вихідному розчині сульфату цинку (рН = 5,69) до  $8,51 \cdot 10^{-6}$  в фільтраті після адсорбції (рН = 5,07), що відповідає збільшенню іонів водню в 4 рази. Ці дослідження свідчать, що сорбція Zn (II) призводить до вивільнення протона з поверхні  $\equiv\text{P}(\text{OH})$  вузлів ГА в водний розчин. Це дає підставу говорити про поверхневий іонообмінний процес за участю іонів водню.

У водному бреді при рН нижче нульового заряду відбувається поглинання протонів поверхневими групами  $[\equiv\text{P}=\text{O}]$  гідроксиапатиту, що призводить до протонуванням цих груп з подальшим заміщенням іонів H<sup>+</sup> цих груп на Zn<sup>2+</sup> (рис. 12).

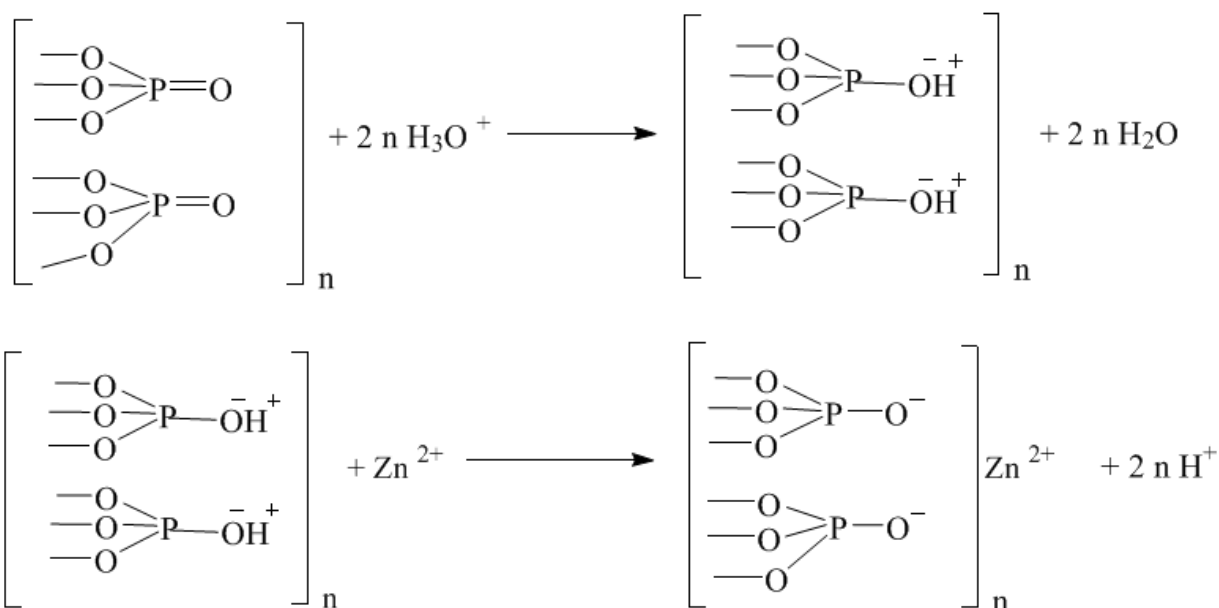


Рисунок 12 – Схема протонирования поверхневих [ $\equiv\text{P}=\text{O}$ ] груп ГА і подальшої взаємодії з іонами цинку

Внесок в процес адсорбції іонів  $\text{Zn}^{2+}$  гідроксиапатитом вносять і обмінні іони  $\text{Ca}^{2+}$ . Їх витіснення іонами  $\text{Zn}^{2+}$  обумовлено утворенням менш розчинних фаз на поверхні ГА за участю іонів  $\text{Zn}^{2+}$ . Процес схематично можна представити так:



Досліджуючи процеси адсорбції іонів цинку на капсулах ГА були проведені порівняльні аналізи на вміст двовалентних іонів в фільтратах, що отримали після контакту з адсорбентами. Одержані дані свідчать про змішаний характер адсорбції. Аналізи фільтрату вказують на зменшення іонів цинку в розчині більш ніж в 3 рази. Однак, поява в розчині іонів кальцію в незначних кількостях (1/4 від адсорбованих іонів цинку), свідчить про іонний

обмін, що відбувається при адсорбції. Заміщення поверхневих катіонів відбувається при розміщенні Zn в позиції Ca. Співвідношення між кількостями іонів цинку, іммобілізованими на поверхні, і іонами кальцію, витісненими з поверхневих шарів, представлена на діаграмі (рис. 13).

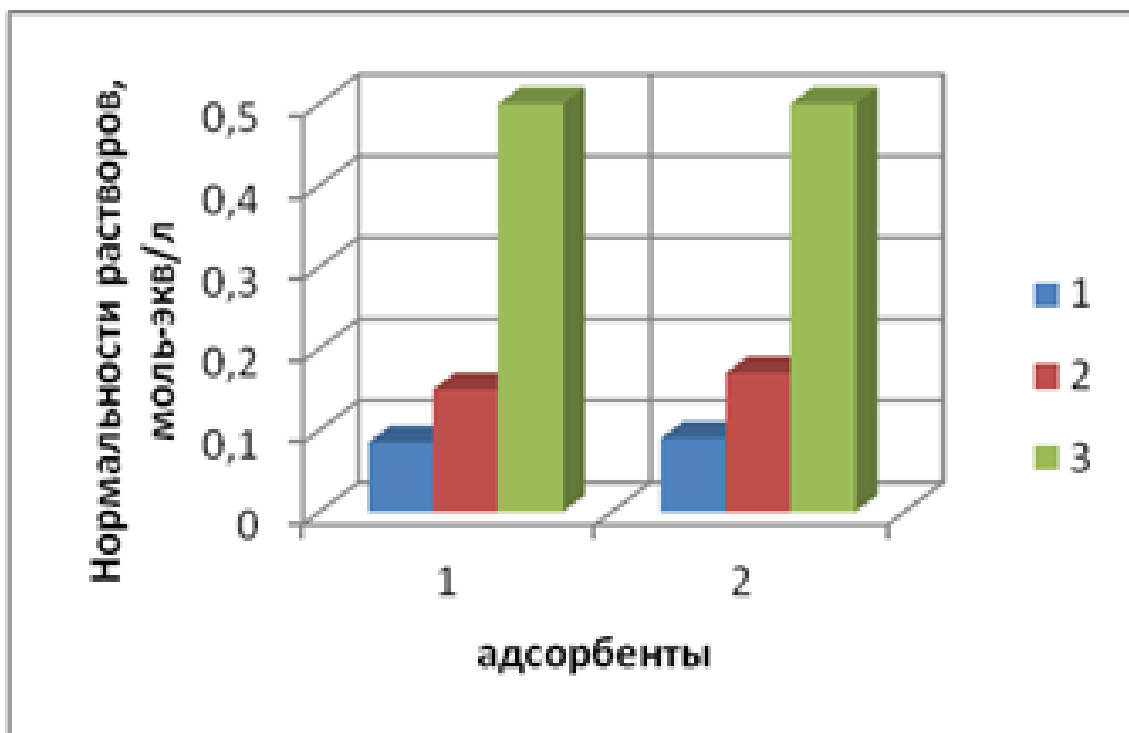


Рисунок 13 – Нормальність (моль-екв / л) вихідного розчину (3) і фільтратів (1,2) по вміст іонів цинку і кальцію після адсорбції на адсорбенті 1 і адсорбенті 2: 1 - вміст в фільтраті іонів  $C_N$  ( $Ca^{2+}$ ); 2 - вміст в фільтраті іонів  $C_N$  ( $Zn^{2+}$ ); 3 - вміст у вихідному розчині іонів  $C_N$  ( $Zn^{2+}$ ) = (0,5 моль-екв / л)

Дані, представлені на діаграмах (рисунок 11 і 13) свідчать про іонообмінному механізмі адсорбції, який пов'язаний із заміщенням іонів кальцію і водню на цинк. Однак, зазначені іонообмінні процеси в повному обсязі забезпечують адсорбційної взаємодії в системі. Певний внесок в процес інкорпорації іонів цинку в структуру ГА, на наш погляд, пов'язаний з утворенням малорозчинних сполук (хопейт ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ )) на поверхні з фосфатними групами гідроксиапатиту [34]. При цьому осадження цинку у



вигляді нерозчинних гідроксидів мало ймовірно, через кислій реакції середовища розчинів.

З метою знаходження кінетичних констант і визначення порядку реакції досліджували швидкість процесу при однаковій температурі в розчинах з різними вихідними концентраціями  $Zn^{2+}$ . Для експериментів використовували вихідні концентрації  $Zn^{2+}$  0,2 і 0,5 моль-екв / л. Температуру підтримували 309 К, час контакту змінювали від 1 до 12 годин. Результати представлені в табл. 5 і на рис. 14.

Таблиця 5 – Дані для розрахунку константи швидкості процесу поглинання іонів цинку капсулами гідроксиапатиту

Температура, К	Час, год	$C_{Zn^{2+}}^0$ (вихідний.) (моль-екв/л)	Показник адсорбції $A_{Zn^{2+}}$ (мг/г)		$\ln A,$	
			Адсорбен т 1	Адсорбент 2	Адсорбе нт 1	Адсорбент 2
309	1	0,2	22,17	21,16	3,099	3,052
	2	0,2	41,32	37,79	3,721	3,632
	3	0,2	45,35	39,81	3,814	3,684
	6	0,2	60,33	58,91	4,100	4,076
	12	0,2	68,02	65,00	4,220	4,174
	1	0,5	42,83	40,31	3,757	3,697
	2	0,5	70,54	65,50	4,256	4,182
	3	0,5	90,70	80,62	4,508	4,390
	6	0,5	99,35	96,12	4,599	4,566
	12	0,5	128,49	125,97	4,856	4,836

Для знаходження константи швидкості реакції обмежилися терміном 12 годин. Дане припущення доречно, так як в подальшому суттєвих змін в показнику адсорбції не відбувається. Для знаходження константи швидкості використаний графічний метод визначення і побудований графік залежності  $\ln(A)$  показника адсорбції іонів цинку з розчину (мг / г) від часу процесу. Результати представлені на Рис.14.

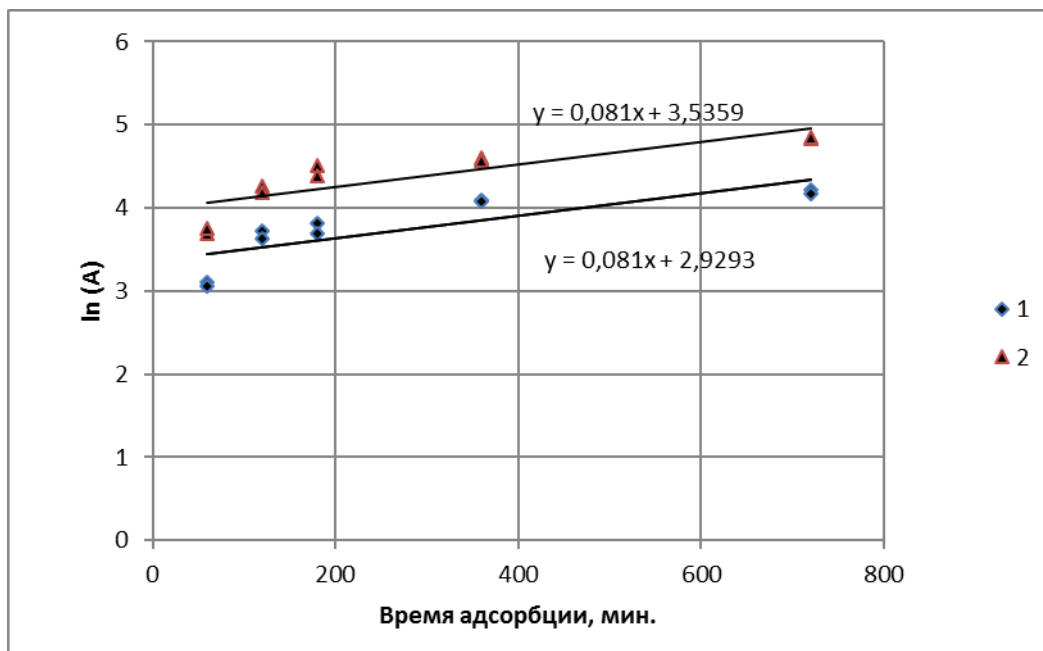


Рисунок 14 – Графік для знаходження кінетичних констант процесу поглинання іонів цинку з розчинів: 1 -  $C_0$  ( $Zn^{2+}$ ) 0,2 моль-екв / л; 2 -  $C_0$  ( $Zn^{2+}$ ) 0,5 моль-екв / л.) капсулами гідроксиapatиту

З графіка, представленого на рис.14, і по рівняннях ліній тренда до залежностей  $\ln$  показника адсорбції від часу -  $\ln A(t)$ , випливає, що даний процес має хімічну природу і може бути описаний псевдопершим порядком реакції. З ліній тренда, до представлених залежностей можна визначити константу швидкості поглинання іонів цинку капсулами гідроксиapatиту. Вона має однакові значення як для процесів адсорбції, що протікають в 0,2 н, так і в 0,5 н розчинах  $ZnSO_4$  і їй відповідає значення  $k = 0,081 \text{ хв}^{-1}$  (з рівнянь ліній тренда). Знайдена константа дозволить розрахувати показник адсорбції і час для максимального насичення капсул іонами цинку з розчинів з різними концентраціями цього іона.

## ВИСНОВКИ

1. Проведені дослідження кінетики адсорбції іонів цинку на глинистих мінералах – строкатих глинах, що містять монтморилоніт, показали, що швидкість встановлення рівноваги процесу адсорбції залежить від температури та активації глини.

2. Збільшення показника адсорбції спостерігається при збільшенні температури та при лужній активації глини. Покращення адсорбційних властивостей пов'язано як зі зміною структури глинистих мінералів при лужній активації (збільшення розмірів кристалітів та удосконалення структури монтморилоніту), так і з механізмом процесу адсорбції. Встановлений псевдо перший порядок реакції та визначена константа швидкості доводять наявність хімічної взаємодії в процесі адсорбції.

3. Вивчено механізм процесу поглинання іонів цинку капсулами на основі гідроксиapatиту в оболонці альгінату. Показано, що вміст альгінату не впливає на адсорбційну ємність капсул, отже, весь процес протікає на поверхні гідроксиapatиту і пов'язаний з можливим проникненням в його структуру даного іона. Певний внесок у цей процес можуть надавати іонообмінні заміщення позицій кальцію в поверхневих шарах, проте як показали аналізи, цей внесок незначний. Швидше за все, відбувається проникнення іона цинку за дефектами в кристалічній решітці мінералу і зв'язування його нестехіометричними зв'язками в структурі з утворенням малорозчинних сполук цинку з фосфатними групами гідроксиapatиту за рахунок їх протонування в кислому середовищі.

4. Значний вплив на швидкість адсорбції іонів цинку капсулами гідроксиapatиту надає температура. При збільшенні температури на 20°C швидкість процесу зростає в 3-4 рази. Це підтверджує хімічний характер досліджуваних процесів. Однак температура не збільшує адсорбційну ємність капсул і при однакових вихідних концентраціях показник адсорбції іонів

цинку має близькі значення. Максимальна адсорбційна ємність капсул по відношенню до іонів цинку більше 120 мг / г.

5. Вивчення кінетичних особливостей процесу в системі: розчин  $Zn^{2+}$  - капсули ГА, показав, що цей хімічний процес може бути описаний псевдопервого порядком з певною константою швидкості  $k = 0,081 \text{ хв}^{-1}$ .

6. Адсорбційна ємність природного і синтетичного мінералів значно відрізняються. Синтетичний мінерал виявляє кращі адсорбційні властивості. Найбільший показник адсорбції до іонів цинку на природному мінералі монтморилонітової природи дорівнює 21-22 мг/г, а максимальна адсорбційна ємність капсул на основі синтетичного гідроксиapatиту більше 120 мг/г при однакових концентраціях іонів цинку в розчинах ( $0,5 \text{ моль/екв л } Zn^{2+}$ ).

## СПИСОК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Inglezakis and Pouloupoulos 2006, Dojčanský and Longauer 2000, Bartovská and Šisková 2005, Lux et al. 2006
2. B. Öztop, T. Shahwan Modification of a montmorillonite–illite clay using alkaline hydrothermal treatment and its application for the removal of aqueous Cs<sup>+</sup> ions // Journal of Colloid and Interface Science 295 (2006) 303–309.
3. F. Helferrich, Ion Exchange, McGraw–Hill, New York, 1962.
4. F. Arias and T.K. Sen, “Removal of Zinc Metal Ion (Zn<sup>2+</sup>) from Its Aqueous Solution by Kaolin Clay Mineral: A Kinetic and Equilibrium Study,” Colloids and Surfaces A: Vol. 348, 2009, pp. 100-108.
5. F. Barbier, G. Duc, M. Petit-Ramel, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface, Colloids Surf. A 166 (2000) 153–159.
6. R. Naseem, S.S. Tahir, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, Water Res. 35 (16) (2001) 3982–3986.
7. A. Kapoor, T. Viraraghavan, Use of immobilized bentonite in removal of heavy metals from wastewater, J. Environ. Eng. 124 (10) (1998) 1020–1024.]
8. М.С. Мальований, С.Б. Большанина, В.Д. Дудченко. Дослідження ізотерми адсорбції іонів Fe<sup>2+</sup> на природних глинистих мінералах Сумської області // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності, № 6, 2006.– С. 17 – 21.
9. С.Б. Большанина, І.Г. Воробйова, Н.М. Гловин, М.С. Мальований. Дослідження здатності глинистих сорбентів до адсорбції іонів цинку//Вісник КрНУ ім. М. Остроградського. Випуск 3/2013(80). С.203-206.
10. С.Б. Большанина, Г.М. Гурець, Д.С. Балабуха, Д.В. Міляєва Очищення стічних вод гальванічних виробництв сорбційними методами // Науковий журнал "Екологічна безпека"№ 1/2014 (17) . – С. 114–118.
11. Мальований М.С. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами: монографія / М.С. Мальований, І.М. Петрушка. – Львів: Вид-во Львівської політехніки,2012. – 180 с.

12. A. Krestou, A. Xenidis, D. Panias, Mechanism of aqueous uranium(VI) uptake by hydroxyapatite *Miner. Eng.* 17 (2004) 373-381.
13. C. Stötzel, F.A. Müller, F. Reinert, F. Niederdraenk, J.E. Barralet, U. Gbureck, Ion adsorption behaviour of hydroxyapatite with different crystallinities. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 74 (2009) 91–95.
- 14 A. Aklil, M. Mouflih, S. Sebti, Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 112 (2004) 183–190.
15. J. Reichert, J.G.P. Binner An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1231–1241.
16. Y.P. Xu, F.W. Schwartz, S.J. Traina, Sorption of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on hydroxyapatite surfaces, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1472–1480.
17. H. Tanaka, M. Futaoka, R. Hino, K. Kandori, T. Ishikawa, Structure of synthetic calcium hydroxyapatite particles modified with pyrophosphoric acid. *J. Colloid Interface Sci.* 283 (2005) 609.
18. M. Srinivasan, C. Ferraris, T. White, Cadmium and lead ion capture with three dimensionally ordered macroporous hydroxyapatite, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7054–7059.
19. W. Xiao, H. Fu, M. N. Rahaman, Yonxing Liu, B. Sonny Bal, Hollow hydroxyapatite microspheres: A novel bioactive and osteoconductive carrier for controlled release of bone morphogenetic protein-2 in bone regeneration. *Acta Biomaterialia* 9 (2013) 8374–8383.
20. J. Zhang, Q. Wang, A. Wang, In situ generation of sodium alginate/hydroxyapatite nanocomposite beads as drug-controlled release matrices. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 445–454.
21. J. Kolmas, E. Groszyk, and D. Kwiatkowska-Róhycka, Substituted Hydroxyapatites with Antibacterial Properties. Review Article. Hindawi Publishing Corporation *BioMed Research International* Volume 2014, Article ID 178123, 15 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2014/178123>.

22. J.R. Guerra-López et al. Synthetic hydroxyapatites doped with Zn(II) studied by X-ray diffraction, infrared, Raman and thermal analysis/ *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 81 (2015) 57–65.
23. Yanovska A.A., Bolshanina S.B., Soni A.K. Adsorption of Zn<sup>2+</sup> ions by alginate-hydroxyapatite microspheres/ II Ukrainian-Polish scientific conference "Membrane and Sorption processes and technologies". Abstracts / Editors: Sobczuk H., Vakuliuk P. - Kyiv: NaUKMA, 2015. - P. 240-242.
24. Комаров В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. Минск, «Наука и техника», 1970, стр. 320.
25. Raúl Fernández, Jaime Cuevas, Urs K. Mäder Modeling experimental results of diffusion of alkaline solutions through a compacted bentonite barrier. // *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 1255–1264.
26. B. Öztop, T. Shahwan Modification of a montmorillonite–illite clay using alkaline hydrothermal treatment and its application for the removal of aqueous Cs<sup>+</sup> ions // *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (2006) 303–309.
27. Lin, S.H., and Juang, R.S., “Heavy metal removal from water by sorption using surfactantmodified montmorillonite”, *J. Hazard. Mater*, B 92, 315–326, 2002.
- 28 Y.S. Ho,G. McKay A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents *Process Safety and Environmental Protection*. Volume 76, Issue 4, November 1998, Pages 332-340
29. Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*. Volume 34, Issue 5, July 1999, Pages 451-465.
30. Karima Bellir ,Mossaab Bencheikh Lehocine &Abdeslam-Hassen Meniai. Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite, *Desalination and Water Treatment* Volume 51, 2013 - Pages 5035-5048
31. Matsunaga, H. Murata, T. Mizoguchi, A. Nakahira Mechanism of incorporation of zinc into hydroxyapatite. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 2289-2293.

32. B. Sandrine, N. Angea, B. Didier, C. Eric, S. Patrick, Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatite: equilibria and kinetic process. *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 443-446.
33. Y. Xu, F.W. Schwartz, S.J. Traina, Sorption of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on hydroxyapatite surfaces, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1472-1480.
34. R.R. Sheha Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites. *Journal of Colloid and Interface Science* 310 (2007) 18–26.
35. *Materials for Biomedical Engineering: Hydrogels and Polymer-based Scaffolds 1st Edition*// Edited by Alina-Maria Holban and Alexandru Grumezescu, Elsevier, 2019 - 562 p. *Yanovska, Bolshanina*.
36. Yanovska G.O., Bolshanina S.B., Kuznetsov V.M. Formation of hydroxyapatite coatings with addition of chitosan from aqueous solutions by thermal substrate method F 1-F 4 DOI: 10.21272/jes.2017.4(2).f1
37. Soni A.K., Yanovska A.A., Bolshanina S.B. Adsorption of  $Zn^{2+}$  ions by alginate hydroxyapatite microspheres / II Ukrainian-Polish scientific conference "Membrane and Sorption processes and technologies". Abstracts / Editors: Sobczuk H., Vakuliuk P. - Kyiv: NaUKMA, 2015. - P. 240-242.
38. A.A. Yanovska, S.B. Bolshanina, A.S. Stanislavov, V.N. Kuznetsov, A.B. Mospan, V.Yu. Illiashenko, Yu.V. Rogulsky, Ya.V. Trofimenko, S.N. Danilchenko. Synthesis and characterization of copper-loaded hydroxyapatite-alginate microspheres // *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2017. V. 8. N 4. P. 400-409.
39. Yanovska A., Pshenychnyi R., Bolshanina S., Husak Ye., Korniienko V., Holubnycha V. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Composite Materials Loaded with ZnO Nanoparticles // 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties '2019 Odesa, Ukraine, 15-20 Sept. 2019 - P. 02BA22-1.
40. Большанина С.Б., Івченко В.Д., Аблєєва І.Ю. Дослідження ефективності адсорбційного вилучення іонів Феруму із розчинів з різною кислотністю // *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 2, 2014 рік.



41. С.Б. Большанина, Г.М. Гурець, Д.С. Балабуха, Д.В. Міляєва. Очищення стічних вод гальванічних виробництв сорбційними методами// Науковий журнал "Екологічна безпека" № 1/2014 (17).
42. Большанина С.Б., Міляєва Д.В. Строкати глини в адсорбційному очищенні стічних вод від іонів цинку / інтернет-конференція ХНУГХ ім. А. Н. Бекетова «Вода. Екологія. Суспільство». - 2014.
43. С.Б. Большанина, І.Г. Воробйова, Н.М. Гловин, М.С. Мальований. Дослідження здатності глинистих сорбентів до адсорбції іонів цинку // Вісник КрНУ ім. М. Остроградського. Випуск 3/2013(80). С.203-206.
44. С.Б. Большанина, В.Д. Івченко, И.Г. Воробьева Застосування адсорбції іонів  $Fe^{3+}$  та  $Fe^{2+}$  глинистими мінералами в природоохоронних технологіях / Актуальні проблеми дослідження довкілля / V Міжнародна наукова конференція 23-25 травня 2013, Суми, 2013, т.2 — С.267-270.
45. С.Б. Большанина, В.Д. Івченко, И.Ю. Матюшенко Вплив кислотності середовища на процес видалення іонів  $Fe^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  з водних розчинів мінеральними сорбентами / IV Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/ Ecology), 25-27 вересня, 2013. Збірник наукових статей.- Вінниця: Видавництво-друкарня ДІЛО, 2013.-552 с.
46. Большанина С.Б., Івченко В.Д., Яновська Г.О. Кінетика адсорбційних процесів на глинистих мінералах / V-й всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology - 2015), 23-26 вересня, 2015. Збірник наукових праць. - Вінниця: ТОВ "Нілан-ЛТД", 2015. - 280 с., С. 158.
47. И.Г. Воробьева, С.Б. Большанина. Сорбционная способность яблочного пектина по отношению к ионам цинка / Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии: материалы международной научнопрактической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / редкол.: Л.М. Миронович (отв. ред.) [и др.]; Юго-Зап. гос. ун-т., ЗАО "Университетская книга", Курск, 2015. 255 с. - С. 159-162.
48. Большанина С.Б., Чубур В.С., Умнік І.В. Вплив температури на швидкість процесу адсорбції з водних розчинів на твердих сорбентах /Сучасні технології

у промисловому виробництві: матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій (м. Суми, 14-17 квітня 2015 р.): у двох частинах / редкол. О.Г. Гусак, В.Г. Євтухов. - Суми: Сумський державний університет, 2015. - Ч. 1. - С. 103.

49. Кириченко О.М. Активація глинистих сорбентів у технологіях адсорбційного очищення стоків / Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій (м. Суми, 14-17 квітня 2015 р.): у двох частинах / редкол. О.Г. Гусак, В.Г. Євтухов. - Суми: Сумський державний університет, 2015. - Ч. 1. - С. 104.

50. Марченко Л.І., Коцура Н.М., Хаба А.П., Пархоменко О.С. Температурний фактор сорбційної активності глинистих мінералів / Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій (м.Суми, 14-17 квітня 2015 р.): у двох частинах / редкол. О.Г. Гусак, В.Г. Євтухов. - Суми: Сумський державний університет, 2015. - Ч. 1. - С. 105.

51. Большанина С.Б., Яновская А.А., Кузнецов В.Н., Роговский Ю.В., Станиславов А.С., Ильяшенко В.Ю., Сони А.К. Адсорбция ионов цинка капсулами гидроксипатита в альгинатной оболочке. Изучение кинетики / Научно-виробничий журнал "Хімічна промисловість України" № 2 (133), 2016, с. 3-11.

52. Воробьева И.Г., Чубур В.С., Умник И.В. Синтез гранулированных биоматериалов на основе альгината и гидроксипатита с добавлением ионов серебра / Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій (м. Суми, 18-

21 квітня 2017 р.): у двох частинах / редкол. О.Г. Гусак, В.Г. Євтухов. - Суми: Сумський державний університет, 2017. - Ч.1. - С. 127.

53. Яновська Г.О., Кириченко О.М., Руденко К.О., Руденко К.О., Голубов В.І. Утворення плівок на основі альгінату натрію, желатину та фурациліну з додаванням іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  / Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій (м.Суми, 18-21 квітня 2017 р.): у двох частинах / редкол. О.Г. Гусак, В.Г. Євтухов. - Суми: Сумський державний університет, 2017. - Ч.1. - С. 128.

54. A.A. Yanovska, S.B. Bolshanina, A.S. Stanislavov, V.N. Kuznetsov, A.B. Mospan, V.Yu. Illiashenko, Yu.V. Rogulsky Synthesis and characterization of Cu loaded hydroxyapatite - alginate microspheres / Матеріали Всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика і технологія поверхні» і семінару «Наноструктуровані біосумісні / біоактивні матеріали» – Київ, 2017. – 190 с., с.173

55. Yanovska A., Nahornyi D., Bolshanina S., Stanislavov A. Hydroxyapatite Coatings For Dental Implants. // Матеріали першої міжуніверситетської науково-практичної конференції з міжнародною участю «Сучасний стан та перспективи біомедичної інженерії» 26-27 квітня 2017 року, м. Київ, Україна. Журнал біомедична інженерія №5 С.15-16.

56. Данилов Д.В., Большаніна С.Б. Сорбція йонів  $\text{Ag}^+$  гранульованими матеріалами гідроксиапатит-альгінат / Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма V Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції (м. Суми, 17–20 квітня 2018 р.) / редкол. О.Г. Гусак, І.В. Павленко. - Суми: Сумський державний університет, 2018. - С. 248.

57. Сидоренко Я.Л., Шнуренко І.О., Яновська Г.О. Синтез дентальних паст на основі гідроксиапатиту та натрію альгінату / Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма V Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції (м. Суми, 17–20 квітня 2018 р.) /

редкол. О.Г. Гусак, І.В. Павленко. - Суми: Сумський державний університет, 2018. - С. 249 - 250.

58. Мосьпан А.Б., Яновська Г.О. Дослідження сорбційної активності гранульованих біоматеріалів по відношенню до йонів цинку та купруму / Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма V Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції (м. Суми, 17 – 20 квітня 2018 р.) / редкол. О.Г. Гусак, І.В. Павленко. - Суми: Сумський державний університет, 2018. - С. 251.

59. S.B. Bolshanina, A.A. Yanovska, I.G. Vorobiova, V.D. Ivchenko, A.G. Ableyev. Adsorption of silver ions by hydroxyapatite-alginate microspheres// Proceedings of Ukrainian Conference with International participation. "Chemistry, Physics and Technology of Surface" – Kyiv, 2018. – P 174.

60. G.O. Yanovska, S.B. Bolshanina, V.D. Ivchenko, Y.L. Sydorenko, L.M. Ponomarova. SORPTION PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE-BASED COMPOSITES IN ALGINATE SHELL // Колективна монографія «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future» - під ред. докт. хім. наук Ю.С. Дзязько, канд. хім. наук Т.В. Пліско, М.О. Чабан — 88 с.

61. A. Yanovska, D. Nahornyuy, V. Ivchenko, D. Gusiev, S. Bolshanina. Formation of nanoporous bioactive coatings by anode oxidation method // Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, physics and technology of surface» and Workshop «Metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications» – Kyiv, 2019. – P.209.