

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ  
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО

**КОБИЛІНСЬКА НАТАЛЯ ГРИГОРІВНА**

УДК: 544.7; 543.4; 543.5

**КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ПРИНЦИПИ СТВОРЕННЯ СОРБЦІЙНИХ  
МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ АНТРОПОГЕННИХ  
ЗАБРУДНЮВАЧІВ ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ**

02.00.11 – колоїдна хімія  
21.06.01 – екологічна безпека

**РЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

**КИЇВ – 2026**

Дисертацією є кваліфікаційна наукова праця оформлена для наукової доповіді.

Робота виконана у відділі аналітичної та радіохімії Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України.

**Офіційні опоненти:**

докторка хімічних наук, старший науковий співробітник

**Романова Ірина Вікторівна**

Інститут сорбції та проблем ендоекології

Національної академії наук України

Завідувачка відділу, відділ сорбції і тонкого неорганічного синтезу

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

**Затовський Ігор Вікторович**

Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка

Національної академії наук України

провідний науковий співробітник,  
відділ фізико-хімічної геомеханіки

докторка хімічних наук, професорка

**Костенко Єлизавета Євгенівна**

Навчально-науковий інститут харчових технологій

Національного університету харчових технологій,

професорка кафедри харчової хімії

Захист відбудеться «21» січня 2026 року о 14-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: бульв Акад. Вернадського 42, м. Київ, 03142, Україна.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: бульв Акад. Вернадського 42, м. Київ, 03142 та на сайті: <http://iccwc.org.ua/disertatsii.html>.

Автореферат розіслано «19» грудня 2025 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01

доктор хімічних наук

\_\_\_\_\_ О.В. Зуй

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Колоїдно-хімічні явища відіграють ключову роль у технологіях очищення водних ресурсів від екотоксикантів, оскільки в основі більшості технологічних процесів (коагуляція, флоатація, сорбція тощо) лежать міжфазні взаємодії у багатокомпонентних дисперсних системах. Сорбційні процеси є одними з найбільш ефективних методів не лише для очищення водних середовищ від екотоксикантів, а й для концентрування та розділення речовин з метою вилучення цінних компонентів. На сьогодні для розв'язання цих завдань запропоновано широкий спектр сорбентів: синтетичні іоніти, активоване вугілля, високодисперсні кремнеземи, шаруваті подвійні гідроксиди, магнетит- та біочарвмісні наноккомпозити, графен тощо. Проте як традиційні, так і новітні матеріали мають суттєві обмеження, що перешкоджають забезпеченню високої селективності та ефективності при вилученні слідових кількостей забруднювачів у складних природних і техногенних матрицях. Наприклад, свого часу сорбенти на основі діоксиду кремнію, особливо ті, що мають мезопорувату впорядковану структуру, як-от SBA-15, виступили перспективною альтернативою полімерним іонітам, завдяки їхній розвиненій питомій площі поверхні, термічній та хімічній стійкості, високим масообмінним характеристикам, а також можливості поверхневого та структурного контролю для ефективного вилучення екотоксикантів. Однак, залишається низка невирішених питань, таких як оптимізація умов синтезу зі збереженням впорядкованої структури, високої сорбційної здатності та селективності для спрямованого вилучення та розділення як катіонних, так і аніонних форм металів, а також органічних забруднювачів. Навіть для різнопланово досліджених сорбентів, як-от шаруваті подвійні гідроксиди, залишаються недостатньо висвітленими деякі аспекти: не з'ясовано вплив текстурних параметрів та ступеня кристалічності гідроталькитів на їхні сорбційні властивості; не встановлена чітка кореляція між вмістом та природою функціональних груп та механізмом вилучення цільових іонів металів, а також можливість їх використання для вилучення органічних забруднювачів.

Серед інноваційних напрямків дизайну сорбентів на окрему увагу заслуговують магнітокеровані композитні матеріали, які поєднують високу сорбційну ємність із можливістю швидкого та ефективного вилучення з розчину після використання, що робить їх надзвичайно привабливими для селективного концентрування та вилучення широкого класу сполук, в т.ч. екотоксикантів. Незважаючи на значну увагу, приділену цьому класу матеріалів у літературі, залишаються невирішеними ключові питання, що стосуються їх використання у магнітній твердофазній екстракції, зокрема, необхідно вдосконалити такі аспекти, як забезпечення низької агломерації, високої магнітної сприйнятливості в поєднанні з гідролітичною стабільністю в реальних умовах застосування, а також розробка методів ефективного елюювання сорбату з можливістю подальшого кількісного визначення. Таким чином, розробка наукових підходів щодо спрямованого одержання та регулювання сорбційних властивостей дисперсних фаз на основі різних класів матеріалів дасть можливість комплексно дослідити ключові колоїдно-хімічні закономірності, необхідні для розробки методології

ефективної очистки водних середовищ від екотоксикантів. Впровадження високодисперсних сорбентів, синтезованих на основі цих закономірностей, сприятиме не лише покращенню якості водних ресурсів, а й створенню надійних систем моніторингу антропогенних забруднювачів у об'єктах довкілля.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота є частиною наукових досліджень, що виконувалися в межах ряду державних програм, науково-дослідних тем та міжнародних проєктів:

а) науково-дослідних тем Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАНУ: «Аналітичні системи для вилучення і концентрування токсичних компонентів з водних середовищ та розробка гібридних методів моніторингу їх якості» (№ д/р 0122U000150); «Поліфункціональні сорбенти та їх композити для видалення радіонуклідів та важких металів з різноманітних водних середовищ» (№ д/р 0123U101044); «Розробка методології аналізу і засобів контролю органічних і неорганічних мікрокомпонентів-забруднювачів водних систем» (№ д/р 0117U000015); Київського національного університету імені Тараса Шевченка: «Супрамолекулярні ансамблі в розчині і на поверхні твердих матриць, квантові точки і люмінесцентні реагенти спрямованої дії в хімічному аналізі» (№ д/р 0118U001125); «Новітні оптичні, електрохімічні і супрамолекулярні наноструктуровані сенсорні системи для екоаналітичних та медикобіологічних цілей» (№ д/р 0116U002557).

б) Міжнародних та вітчизняних наукових проєктів: «Розробка фармацевтичної композиції біофлавоноїдів з флеботонічними та протизапальними властивостями» (№ д/р 0121U108090); Українсько-Індійський проєкт «Створення нових органо-неорганічних гібридних матеріалів як сорбентів для очищення стічних вод від іонів важких металів» (№ М/10-2020); FP7-PEOPLE-2010-IRSES № 269099 «Fabrication of particles with photo receptors: bio-analytical application such as controlled drug delivery»; FP7-PEOPLE-2009-IRSES «Sol-gel materials synthesis and characterization for optical sensing».

**Мета і задачі дослідження.** Мета роботи полягає у розробці науково-методологічних засад створення функціоналізованих сорбційних матеріалів на основі високодисперсного активованого вугілля, мезопористого діоксиду кремнію, шаруватих подвійних гідроксидів і їх магніточутливих нанокомпозитів для селективного сорбційного вилучення, концентрування та визначення широкого спектру як неорганічних, так і органічних сорбатів, в т.ч. антропогенних забруднювачів довкілля, а також встановлення колоїдно-хімічних закономірностей, за допомогою яких в ході синтезу або функціоналізації різних матриць можна було б одержувати сорбенти з заданою будовою і властивостями.

Для досягнення поставленої мети слід було вирішити наступні **завдання**:

- з'ясувати взаємозв'язки між природою компонентів при одержанні моно- та поліфункціоналізованих гібридних органо-неорганічних сорбентів на основі діоксиду кремнію, функціоналізованих амінопропільними, четвертинними амонійними, етилендіамінтриацетатними, алкіл- та фенілсульфоновими, фосфоновими групами з основними колоїдно-хімічними характеристиками (дисперсність, пористість, площа поверхні тощо) сорбційних матеріалів.

- використовуючи встановлені закономірності, розробити загальні підходи до створення сорбентів, які характеризуються високою селективністю до  $3d$  та  $4f$  елементів у катіонній та аніонній формі (в т.ч. екотоксикантів), та високими величинами сорбційної ємності, що забезпечує відтворювані результати при їх селективному вилученні та розділенні з багатокомпонентних водних розчинів (модельних, природних, технологічних тощо);
- на основі встановлених колоїдно-хімічних закономірностей для діоксиду кремнію визначити оптимальні умови одержання селективних високодисперсних магнітних нанокомпозитів за технологією «ядро-оболонка», функціоналізованих  $N,O$ - та  $P,O$ -вмісними групами (в т.ч. комплексоутворюючими), що характеризуються підвищеною хімічною стійкістю у широкому діапазоні рН та високими сорбційними і кінетичними параметрами, що дозволить їх ефективно застосовувати у магнітній твердофазній екстракції;
- провести комплексне дослідження впливу ключових факторів (методу одержання, співвідношення компонентів тощо) на структурно-сорбційні характеристики сорбентів на основі шаруватих подвійних гідроксидів та їх магнітних нанокомпозитів; дослідити поверхневі явища при їх використанні у вилученні екотоксикантів неорганічного (насамперед,  $^{234,235,238}\text{U}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) та органічного (ібупрофен, диклофенак натрію тощо) походження з водних розчинів;
- запропонувати новітні підходи до одержання та активації пористих вуглецевих сорбентів різної дисперсності (порошки, сфери, гранули) та генезу для ефективного сорбційного вилучення та концентрування низки органічних сорбатів у газоподібних та водних дисперсійних середовищах, включаючи фармацевтичні препарати (антибіотики тетрациклінового ряду, ібупрофен та йопамідол), барвники, алкалоїди та їх похідні;
- визначити умови десорбції сорбатів з поверхні одержаних сорбентів з метою їх концентрування та багаторазового використання в процесах екомоніторингу;
- дослідити колоїдно-хімічні аспекти керування процесами структуроутворення, морфології та стабілізації наночасток  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  тощо;
- розробити та узагальнити науково-методологічні підходи використання функціоналізованих сорбентів різного генезу в технологіях очищення та моніторингу об'єктів довкілля щодо екотоксикантів.

*Об'єкт дослідження:* сорбційні процеси, що відбуваються на міжфазних межах функціоналізованих сорбентів різного генезу при вилученні неорганічних ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  та  $\text{MnO}_4^-$  іонів) та органічних (фармацевтичних препаратів, барвників, пестицидів, розчинників, консервантів, тощо) сполук в т.ч. екотоксикантів, в багатокомпонентних дисперсійних середовищах, зокрема водних; контроль та дієві засоби керування цими процесами.

*Предмет дослідження:* колоїдно-хімічні властивості сорбентів на основі мезопористого діоксиду кремнію, шаруватих подвійних гідроксидів та їх магнітокерованих нанокомпозитів, а також високодисперсного мезопористого вугілля та умови їх одержання.

*Методи дослідження.* Серію синтезованих функціоналізованих сорбційних матеріалів досліджували методами елементного аналізу ( $C, H, N$  та  $S$ ); електронної

мікроскопії (ТЕМ та СЕМ); рентгенофазового аналізу (РФА), ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням, низькотемпературної ад/десорбції азоту, твердотільної ЯМР-спектроскопії на ядрах  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  та  $^{31}\text{P}$ , рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, електрокінетичного потенціалу ( $\xi$ -потенціалу) методом електрофоретичного розсіювання світла, рН- та кондуктометричного титрувань. Магнітні властивості магнетиту досліджували за допомогою вібраційного магнетометра. Термічні властивості досліджували методами термогравіметрії, а також термогравіметричного аналізу з мас-спектрометричним детектуванням. *Методи детектування сорбатів:* Спектрофотометрія в УФ та видимій областях, електронна спектроскопія дифузійного відбиття, флуоресцентний аналіз, атомно-абсорбційний аналіз, оптична емісійна та мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-ОЕС), газова та високоефективна рідинна хроматографія.

#### **Наукова новизна отриманих результатів.** У роботі вперше:

- з'ясовано вплив умов синтезу, природи матриці, складу та будови функціонального шару матеріалів на основі діоксиду кремнію різного генезу на протолітичні і комплексоутворюючі властивості; встановлено критерії селективності сорбційного вилучення  $3d$ - та  $4f$ -іонів металів за рахунок їх комплексоутворення та іонного обміну; на прикладі фосфонових кислот встановлено підсилення кислотних та іонообмінних властивостей іммобілізованих груп (кислотних та основних) при золь-гель синтезі впорядкованих мезопористих сорбентів;

- застосовано колоїдно-хімічні принципи у системному аналізі умов одержання та вивченні сорбційних властивостей мезопористого діоксиду кремнію з іммобілізованими сульфо-, аміно-, фосфоновими, етилендіамінтриацетатними та іншими групами по відношенню до процесів вилучення, концентрування та визначення  $3d$ - та  $4f$ -елементів в катіонній та аніонній формі, а також фармацевтичних препаратів у водах різних джерел;

- запропоновано механізм сорбційного вилучення іонів перехідних металів моно- та біфункціональними N-вмісними мезопористими кремнеземними матеріалами. Показано, що іони  $3d$ -металів вилучаються сорбуються на поверхні кремнезему з утворенням внутрішньосферних комплексів, стійкість яких змінюється у відповідності до основних положень теорії жорстких та м'яких кислот і основ Пірсона;

- знайдено оптимальне співвідношення магнетит/гідроталькіт, при якому магнітні наноккомпозити зберігають магнітні властивості та залишаються слабкоагломерованими, демонструючи при цьому високі сорбційні характеристики. Показано, що магнітні наноккомпозити, одержані у присутності наночасток  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , характеризуються більшою міжплощинною відстанню порівняно з аналогами, отриманими за їх відсутності.

- встановлено, що вилучення ібупрофену та диклофенаку з водних розчинів шаруватими подвійними гідроксидами переважно відбувається не через іонообмінний механізм, оскільки політотипія бруситоподібних шарів, яка зумовлена умовами одержання матеріалів, суттєво обмежує доступність міжшарового простору для об'ємних аніонів фармацевтичних препаратів;

- для знезараження та сорбційного очищення водних середовищ запропоновано використання моно- та полідисперсних наночастинок, в т.ч.

магнітних, одержаних методами «зеленої» хімії, які характеризуються контрольованою морфологією, низькою схильністю до агломерації та різною дисперсністю.

—Показана можливість регулювання селективності мезопористих вуглецевих сорбентів до органічних екотоксикантів шляхом варіювання компонентів суміші при активації азотною кислотою та перекисом водню, що дозволяє регулювати вміст та співвідношення кисневмісних груп, підвищувати гідрофільність, збільшувати питому площу поверхні та нівелювати вплив мікропористості на сорбційне вилучення антибіотиків тетрациклінового ряду з водних розчинів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено та узагальнено підходи до одержання гібридних органо-неорганічних високодисперсних мезопористих сорбентів на основі діоксиду кремнію з керованими сорбційними характеристиками, що досягається як хімічною модифікацією поверхневого шару, так і *'one pot'* методом, шляхом варіювання вмісту структуроутворюючої поверхнево-активної речовини, природи кремнієвого прекурсор, а також природи та концентрації функціональних силанів, що дозволяє спрямовано одержувати сорбенти з наперед заданими властивостями та використовувати їх як селективні або групові сорбенти.

Розроблено інноваційну процедуру сорбційного розділення катіонів 4f-елементів у присутності перехідних металів, яка базується на комплексному використанні моно- та біфункціональних Р,О- та N,О-вмісних мезопористих кремнеземних сорбентів, які забезпечують відтворювані результати при застосуванні у модельних та технологічних водних розчинах.

Показано, що моно- та біфункціональні матеріали на основі мезопористого діоксиду кремнію типу SBA-15, з іммобілізованими амінопропільними, етилендіамінтриацетатними та четвертинними амонійними групами, можуть бути використані як для сорбційного концентрування та визначення перехідних металів у катіонній та аніонній формах, так і для створення систем їх моніторингу в природних водах з метою оцінки та прогнозування екологічного стану водних об'єктів.

Встановлено, що багатошарове покриття магнітного ядра діоксидом кремнію за технологією «ядро-оболонка» дозволяє одержувати слабоагломеровані магнітні наноккомпозити, що функціоналізовані етилендіамінтриацетатними групами, які характеризуються високими ємнісними параметрами, гідролітичною стійкістю у широкому інтервалі рН та здатні до регенерації протягом не менше, ніж п'яти циклів. З використанням даних наноккомпозитів у магнітній твердофазній екстракції розроблено методику визначення іонів перехідних металів у природних водах, що дозволило підвищити чутливість та розширити концентраційні інтервали їх визначення методом ІЗП-ОЕС.

Розроблено методологію одержання економічно доцільних вуглецевих сорбентів із агровідходів. Встановлено, що попередня обробка вторинної сировини органічними розчинниками є експресним методом, який, нарівні з кислотно-лужною активацією, дозволяє отримати сорбенти з розвиненою пористою структурою та високими сорбційними ємностями щодо низки органічних екотоксикантів. Запропонований підхід спрямований на комплексне

вирішення двох екологічно важливих проблем: утилізацію агровідходів та отримання ефективних сорбентів для очищення водних ресурсів.

Показано, що гранульовані хімічно активовані мезопористі вуглецеві матеріали ефективно застосовуються у сорбційному розділенні тетрациклінових антибіотиків з водних розчинів, тоді як їх мікророзмірні аналоги сферичної морфології, які характеризуються високими масообмінними показниками, механічною стабільністю та розвиненою площею поверхні, є перспективними не лише для застосування у рідких, але й у газоподібних дисперсійних середовищах, зі збереженням потенціалу до регенерації.

**Особистий внесок здобувача** полягає у розвитку наукового напрямку, обґрунтуванні ідеї, виборі об'єктів дослідження, плануванні та проведенні експерименту, критичному аналізі літератури, а також аналізі та узагальненні отриманих результатів, одержаних як особисто, так і у співавторстві з ін. дослідниками. Написання наукових статей та тез доповідей, а також підготовка виступів на конференціях виконані здобувачем особисто або при його безпосередній участі.

Здобувач вдячний за наукові дискусії, цінні поради та зауваження проф. Х.Р. Гарсія, проф. С. Гарсія Гранда та проф. М. Діас-Гарсія (Університет Ов'єдо, Іспанія), чл.-кор. НАН України В. Зайцеву (Ріо-де-Жанейро, Бразилія). Обговорення окремих результатів досліджень здійснено з зав. відділом, проф. Г.М. Пшинко (Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАНУ). При інтерпретації даних ЯМР та рентгенофазового аналізу брали участь С. Хайнаков та О. Хайнакова (Ов'єдо, Іспанія). Атомно-абсорбційні вимірювання розчинів проводили у співпраці з с.н.с. В.Я Демченком (Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України). Експерименти з дослідження мезопористих кремнеземних сорбентів було виконано з проф. Б. Тріпіані (Нью-Делі, Індія), проф. Г. Сейсенбаєвою, проф. В. Кесслером та с.н.с. О. Дударко (Шведський університет сільськогосподарських наук, Швеція) та опубліковано у співавторстві. Синтез та дослідження впорядкованих мезопористих вуглецевих матеріалів проведено спільно з В. Гердою та проф. Ж. Фрессар (Університет П'єра та Марії Кюрі, Франція). Одержання та дослідження вуглецевих матеріалів для вилучення фармацевтичних препаратів здійснено у співпраці з проф. А. Баптіста де Карвалью та асис. А. Местре (Університет Лісабону, Португалія). Дослідження біосинтезованих наноматеріалів здійснено у співпраці з науковою групою зав.лаб., д.б.н. Н.А. Матвеєвої (Інститут клітинної біології та генетики НАНУ).

Частина досліджень було проведено за участю аспірантки Т.С. Губецької (Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАНУ). В окремих дослідженнях брали участь студенти-дипломники вищих навчальних закладів: Л. Гончарова, В. Капуїн, Б. Шнайдер, О. Зосімчук, Г. Ахмед та Н. Мосійчук.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи були представлені на конференціях: Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" (Kyiv, **2024**); 24<sup>th</sup> IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2024) (Gijón, **2024**); 2024 IEEE 14<sup>th</sup> International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (IEEE NAP-2024) (Riga, Latvia, **2024**); Kyiv Conference on Analytical Chemistry: Modern

Trends 2024 (Kyiv, 2024); International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2024) (Uzhhorod, Ukraine, 2024); V Міжнародна науково-практична конференція «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки» (Київ, 2024); 11<sup>th</sup> International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2023), (Bukovel, Ukraine, 2023); Twenty third annual conference - YUCOMAT 2022, Twelfth world round table conference on sintering - XII WRTCS 2022 (Herceg Novi, Montenegro, 2022); International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2022) (Lviv, Ukraine, 2022); Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface" (Kyiv, Ukraine, 2022); 1<sup>st</sup> International Conference on Experimental Sciences and Biotechnology (Mugla, Turkey, 2021); 7<sup>th</sup> International Conference NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects (Kharkiv, Ukraine, 2021); I International Scientific Conference «Current Problems of Chemistry, Materials Science and Ecology» (Луцьк, Україна, 2021); Advances in Functional Materials (AFM 2021) (Korea, 2021); 6<sup>th</sup> International Conference Nanobiophysic: fundamental and applied aspects (Kyiv, 2019); XX Euroanalysis-2019 (Istanbul, 2019); 8<sup>th</sup> International Conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection (CESEP'19), (Alicante, Spain, 2019); 41<sup>a</sup> Reunión Ibérica de Adsorción - 3<sup>er</sup> Simposio Iberoamericano de Adsorción (Gigón, Spain, 2018); International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 2017); Nanomaterials Applied to Life Sciences (Gijón, Spain, 2017); Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference (ANNIC-2016) (Barcelona, Spain, 2016).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано **59** наукових праць, з них **35** наукових статей, серед яких **32** статті опубліковано у міжнародних іноземних рейтингових журналах, що відносяться до квантилів Q1 (**19** статей), Q2 (**7** статей) та Q3 (**6** статей) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank, інші – у наукових фахових виданнях України, а також тези **24** доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

**Обсяг і структура дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Дисертаційна робота викладена на **694** сторінках друкованого тексту, містить **155** таблиць і **420** рисунків.

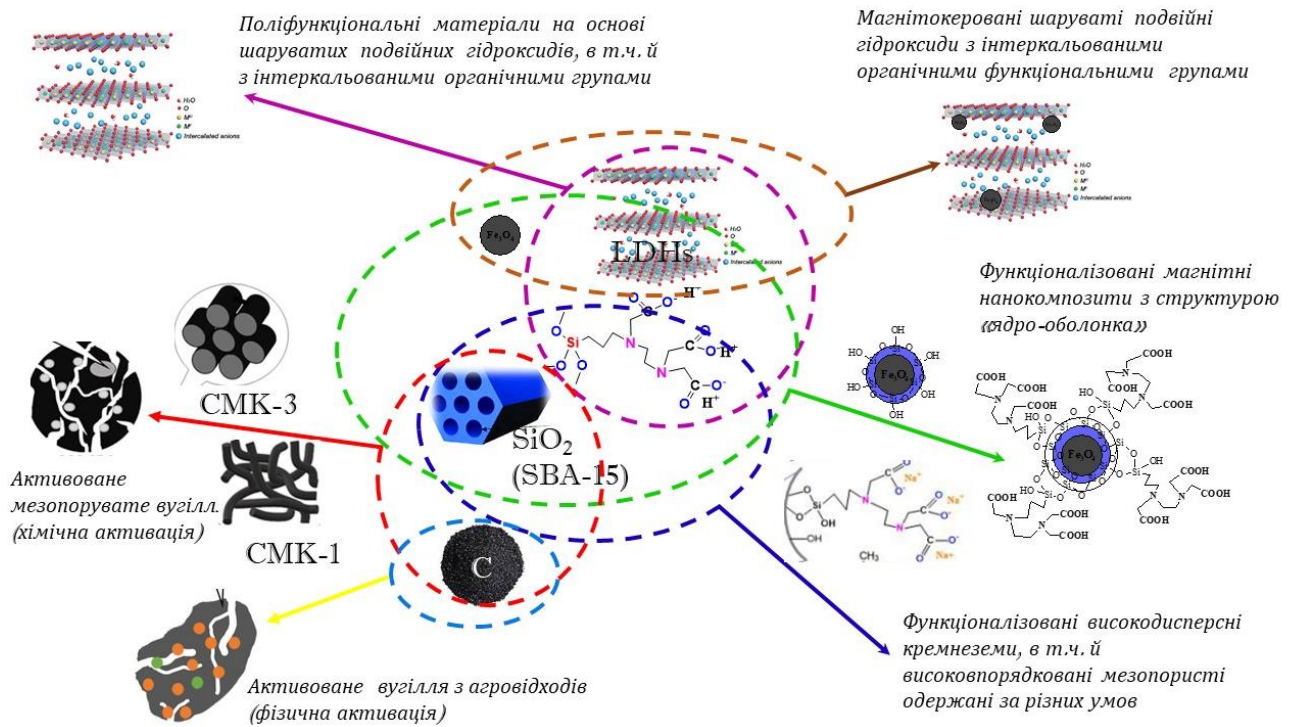
## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано вибір тематики дослідження, сформульовано мету та задачі дослідження, представлено наукову новизну одержаних результатів та їх практичне значення, наведено дані щодо апробації результатів дисертаційної роботи та особистий внесок здобувача.

Дисертацією є **сукупність наукових статей** за науковою тематикою, у яких висвітлено детальний аналіз стану наукової проблеми та запропоновано її експериментальне вирішення на основі проведених досліджень, які представлені в опублікованих працях.

Дисертація складається з шести розділів, в яких вивчено сорбційні процеси в дисперсних системах, що характеризуються не лише різною природою дисперсної

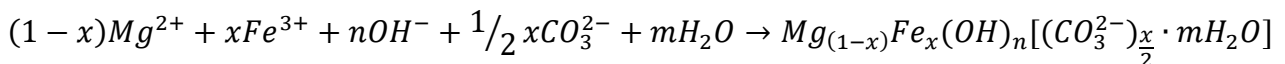
фази (високодисперсний діоксид кремнію, шаруваті подвійні гідроксиди та наноккомпозити на їх основі, а також вуглецеві матеріали), а, головним чином, складом поверхневих шарів функціоналізованих *P,O*-, *S,O*- та *N,O*-вмісними групами (**Рис. 1**).



**Рис. 1.** Схема створення функціоналізованих високодисперсних сорбентів з контрольованим дизайном поверхні.

У першому розділі представлено результати дослідження особливостей структуроутворення функціоналізованих шаруватих подвійних гідроксидів (*Ni,Fe*- та *Mg,Fe-LDHs*) та їх застосування у сорбційному очищенні водних розчинів різного складу від катіонних і аніонних форм радіонуклідів, а також деяких органічних забруднювачів фармацевтичного походження. Для ефективного зв'язування екотоксикантів різного генезу методом співосадження прекурсорів і за гідротермальних умов одержано сорбенти з різним співвідношенням структуроутворюючих елементів та складом міжшарового простору, що містять неорганічні аніони ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , тощо).

Синтез зразків *Mg,Fe-LDHs* проводили співосадженням прекурсорів з різним співвідношенням катіонів у реакційній суміші та термостатуванні відповідно до реакції:



Процедура синтезу вносить свої корективи в структуроутворення шаруватих матеріалів шляхом появи дефектів, що проявляється у появі асиметричних спотворень в області середніх кутів дифракції ( $2\theta=10-55^\circ$ ). Для  $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$  доведено існування двох політипів надгрупи гідроталькиту, перший з яких має ромбодричну симетрію (*пироаурит*), а другий — гексагональну (*сьогреніт*) з різними схемами чергування шарів (**Рис. 2**), які відрізняються параметрами елементарних комірок **a** та **c** для гексагональної



Розмір кристалітів одержаних матеріалів розрахований за допомогою формули Дебая-Шеррера знаходився в діапазоні від 11,4 до 39,4 нм (Табл. 1). При цьому відбувається зменшення кристалітів зі зростанням співвідношення  $Mg^{2+}/Fe^{3+}$ , що може бути пов'язано зі зменшенням зв'язку між шарами.

Відповідно до даних СЕМ (Рис. 4), зразки  $Mg,Fe-LDHs$  демонструють гетерогенні тривимірні структури, частинки матеріалів мають характерну для піроауриту пластинчасту будову і накопичуються в напрямку  $c$ , утворюючи пухкі агломерати, які мають більш відкриту поверхню. Зі збільшенням співвідношення  $Mg^{2+}/Fe^{3+}$  дисперсність частинок зменшується на фоні збільшення їх сипучості. Діаметр частинок становить 1-100  $\mu m$ , товщина – біля 100 нм.

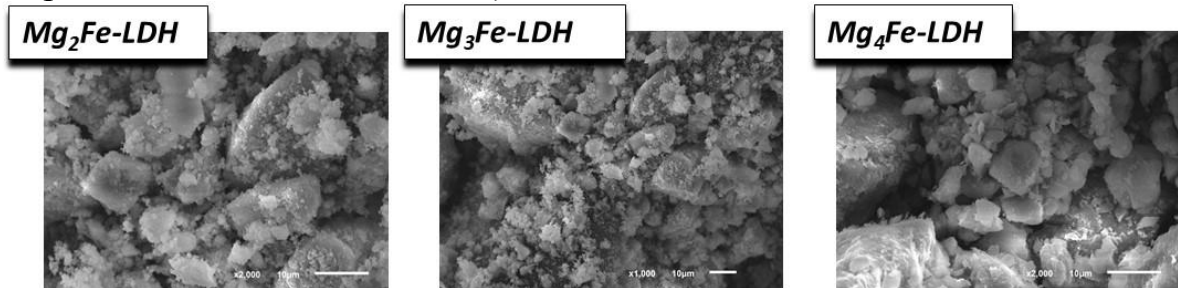


Рис. 4. СЕМ зображення  $MgFe-LDHs$  з різним співвідношенням  $Mg^{2+}/Fe^{3+}$

Якісний та кількісний склад отриманих зразків встановлено, відповідно, за даними енергодисперсійного рентгенівського спектроскопічного аналізу та атомно-абсорбційних вимірювань, відповідно. Отримана задовільна відповідність між заданим співвідношенням  $Mg^{2+}/Fe^{3+}$  у вихідних реакційних сумішах і експериментально встановленим у кінцевих продуктах, що свідчить про повноту осадження гідроксидів металів під час синтезу.

Досліджено вплив рН розчину на вилучення ібупрофену за допомогою серії отриманих матеріалів в діапазоні стабільності шаруватої будови матеріалів. Найбільш ефективно вилучення ібупрофену відбувається в нейтральних та слабоосновних розчинах. Для  $Mg_2Fe-LDHs$  та  $Mg_3Fe-LDHs$  у вузькій області рН (7,0 ÷ 8,0) спостерігається практично повне вилучення аналіту, що свідчить про високу селективність зазначених матеріалів по відношенню до аніонних форм ібупрофену. В той же час відомо, що аніони  $CO_3^{2-}$  міцно утримуються в міжшаровій області і їх дуже важко замінити іншими аніонами за допомогою простих іонообмінних процесів. Крім того, висока сорбційна здатність  $Mg_2Fe-LDH$  при рН<sub>0</sub> (6,7 або ~7,0) може бути пов'язана як з утворенням залізовмісних комплексів з органічними молекулами переважно на поверхні, а не у міжшаровому просторі, так і з генеруванням водневих зв'язків ібупрофену з гідроксильними групами бруситоподібних шарів матриці.

Сорбційні властивості одержаних  $Mg,Fe-LDHs$  по відношенню до ібупрофену за ізотермічних умов та рН розчину ~7,5, зростає зі збільшенням початкової концентрації сорбату. У відповідності до класифікації Гільса одержані експериментальні ізотерми сорбції можна віднести до  $L$ -типу, що характерно у випадку високого ступеня спорідненості сорбенту до сорбату. Математична обробка експериментальних ізотерм сорбції згідно моделей Ленгмюра та Фрейндліха в координатах їх лінійних форм (Табл. 2) вказує на те, що ізотерми краще описуються з використанням моделі Ленгмюра, що вказує на енергетичну

однорідність сорбційних центрів одержаних матеріалів і може бути результатом електростатичної взаємодії з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів сорбенту та комплексоутворення за участю катіонних центрів сорбентів.

**Таблиця 2.** Параметри лінеаризованих форм ізотерм сорбції ібупрофену на одержаних  $Mg_4Fe-LDHs$  за моделями Фрейндліха та Ленгмюра

Сорбент	pH <sub>0</sub>	Рівняння Фрейндліха			Рівняння Ленгмюра		
		$K_F$ , мг <sup>1-1/n</sup> л <sup>1/n</sup> /г	1/n	R <sup>2</sup>	$K_L$ , л/мг	$q_{\infty}$ , мг/г	R <sup>2</sup>
$Mg_2Fe-LDHs$	7,0	0,99	0,50	0,9350	42,62	0,42	0,9941
$Mg_3Fe-LDHs$	7,0	1,62	0,66	0,9275	22,72	0,51	0,9812
$Mg_4Fe-LDHs$	7,5	1,14	0,52	0,8907	26,40	0,46	0,9893

Примітка:  $K_F$  та  $K_L$  – константи Фрейндліха та Ленгмюра, відповідно;  $q_{\infty}$  – смність моношару;  $R$  – коефіцієнт кореляції.

Тим не менш, при збільшенні співвідношення  $Mg^{2+}/Fe^{3+}$  від 2 до 4 та відповідному зменшенні позитивного заряду бруситоподібного шару відбувається незначне збільшення ефективності вилучення органічних молекул. Сорбційні дослідження показали, що сорбційна ємність була найвищою (158,84 мг/г) для  $Mg_4Fe-LDHs$ , що лише на 5 % більше, ніж для  $Mg_2Fe-LDHs$ . Таким чином, різні способи укладання октаедричних шарів шаруватих подвійних гідроксидів можуть призвести до утворення дефектів шаруватої структури й зменшення доступу органічного аніону до міжшарового простору, що підтверджено рентгенофазовим аналізом синтезованих  $Mg.Fe-LDHs$  (Табл. 1).

Вплив методу синтезу та співвідношення реагентів у реакційній суміші на структуроутворення та сорбційні властивості сорбентів. Більш розширені дослідження проведено для низки гідроталькітоподібних матеріалів, що містять дво- та тризарядні катіони Ni(II) та Fe(III) у структурі бруситоподібних шарів з різним мольним співвідношенням Ni(II)/Fe(III), які одержані методом співосадження та гідротермального синтезу.

Показано, що використовуючи різні умови синтезу (температура, тривалість термічної обробки, pH реакційної суміші і т.д) осадженням з водного розчину за гідротермальних умов отримано гомогенні фази шаруватих подвійних гідроксидів (які відповідають гексагональній (де  $a = b \neq c$ ) структурі  $Ni_{0.75}Fe_{0.25}(CO_3)_{0.125}(OH)_2 \cdot 0.38H_2O$  (JCPDS №40–0215) та їх нанорозмірні магнітні оксидні сполуки зі структурою шпінелі. Показано, що в залежності від методу синтезу можна одержати часточки від 50 нм до 500 нм з різною механічною та хімічною стійкістю.

Сорбційні властивості одержаних матеріалів оцінювали за сорбцією органічних (диклофенаку натрію) та неорганічних (іони  $UO_2^{2+}$ ) модельних сорбатів. Сорбцію досліджували при pH водного розчину, що відповідає оптимальним умовам вилучення відповідної сполуки. Визначено кінетичні параметри сорбції. Встановлено, що сорбція диклофенаку натрію на одержаних сорбентах протікає в змішаному дифузійному режимі. Проаналізовано ізотерми сорбції диклофенаку натрію одержані в статичних умовах на синтезованих сорбційних матеріалах і показано, що у дослідженому концентраційному інтервалі при pH = 7,5 вони задовільно описуються моделлю Ленгмюра й

досягають граничних значень сорбції 106,96 мг/г для  $Ni_2Fe-LDHs_{160/3}$  та 111,2 мг/г для  $Ni_4Fe-LDHs_{160/2}$ , які значно вищі порівняно з їх оксидними похідними зі структурою шпінелі, але поступаються іншим описаним в літературі сорбентам.

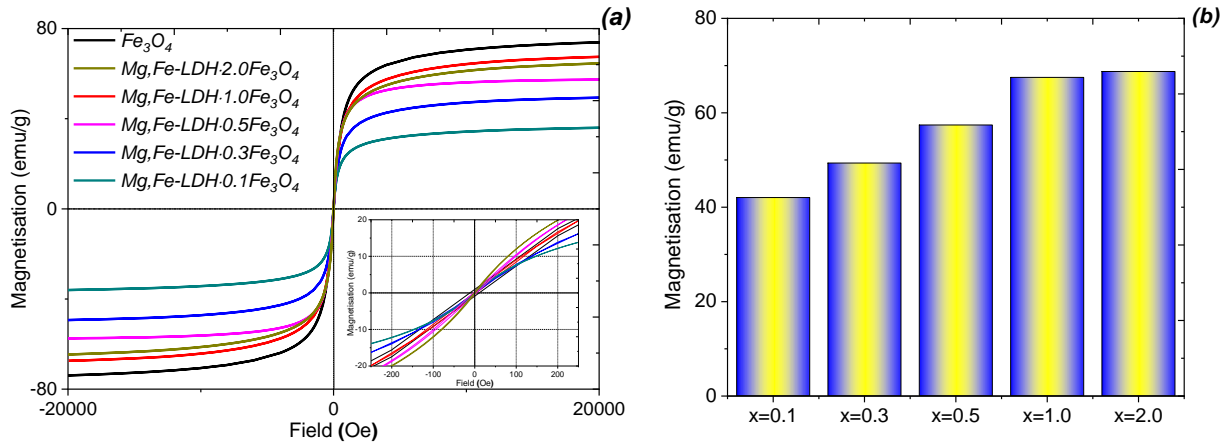
Встановлено, що високі значення сорбції іонів U(VI) досягаються вже протягом перших 20-30 хв, а сорбційна рівновага встановлюється у системі «розчин-сорбент» через 1 год. Швидкість вилучення U(VI) на початковому етапі пов'язана з кількістю доступних активних центрів сорбентів, число яких з часом зменшується, що призводить до уповільнення процесу вилучення в часі. Крім того, вилучення іонів U(VI) досліджуваними  $Ni_3Fe-LDHs$  здійснюється за рахунок їх електростатичної взаємодії з зарядженою поверхнею, а також реакції комплексоутворення сорбованих іонів з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів сорбенту, хоча й осадження на поверхні сорбентів підтверджено рентгенівськими дослідженнями.

У другому розділі наведено результати дослідження поліфункціональних властивостей бінарних нанокompatитів на основі  $Mg,Fe$ -шаруватих подвійних гідроксидів з різним вмістом наночастинок магнетиту ( $Mg,Fe-LDH \cdot xFe_3O_4$  ( $x = 0 - 2.0$ )) і для порівняння – магнітних  $Ni,Fe$ -шаруватих подвійних гідроксидів ( $Fe_3O_4/Ni,Fe-LDH$ ) та немодифікованого  $Fe_3O_4$ , а також сорбційних властивостей магнітних нанокompatитів  $Zn,Al$ -шаруватих подвійних гідроксидів ( $Zn,Al-LDHs$ ), інтеркальованих органічними комплексоутворюючими лігандами  $Zn,Al-LDH$  та їх вихідних форм, як складових даного композиційного сорбенту, що містять аналогічні функціональні групи (ЕДТА та цитратні групи), придатних для сорбційного очищення водних середовищ різного хімічного складу від радіонуклідів та органічних екотоксикантів.

Вплив вмісту магнітної складової нанокompatитів шаруватих подвійних гідроксидів на структуроутворюючі та сорбційні властивості. Розроблено загальні підходи одержання бінарних нанокompatитів  $Mg,Fe-LDHs$  та наночасток магнетиту, які включають: *in situ* вирощування подвійних гідроксидів  $Mg,Fe-LDHs$  з мольним співвідношенням  $Mg^{2+}/Fe^{3+} = 3$ , включення магнітокерованого компоненту до складу композиту методом ультразвукового імпрегнування та показана принципова можливість і перспективність їх застосування для магнітної твердофазної екстракції фармацевтичних препаратів з водних розчинів.

Дифрактограми магнітних нанокompatитів підтверджують утворення як фази гідроталькиту, так і магнетиту зі структурою шпінелі. Показано, що поверхневі функціональні групи вихідних шаруватих подвійних гідроксидів відіграють ключову роль у формуванні магнітних композитів. Гексагональна пластинчаста морфологія зразків  $Mg,Fe-LDH$  і  $Mg,Fe-LDH \cdot xFe_3O_4$  підтверджена даними ПЕМ. Для нанокompatитів  $Mg,Fe-LDH \cdot 2.0Fe_3O_4$  є характерною висока агломерація наночастинок магнетиту, яка порушує їх дисперсність та шарувату структуру. Нанокompatити, синтезовані у присутності наночасток  $Fe_3O_4$ , характеризуються більшою міжплощинною відстанню порівняно з шаруватими сорбентами, отриманими у їх відсутності магнетиту. Варіюючи вміст  $Fe_3O_4$  та тривалість синтезу, одержані гібридні магнітні нанокompatити, що вирізняються високими ступенями структурованості та магнітними параметрами до 67.5 Ам<sup>2</sup>/кг (Рис. 5). За оптимальних умов отримано слабоагломеровані магнітні шаруваті

наноконізити, які є механічно стабільними з відтворюваними суперпарамагнітними властивостями при дії зовнішнього магніту NdFeB для  $Mg,Fe-LDH-xFe_3O_4$  з  $x = 0 - 1,0$ .



**Рис. 5.** Криві намагнічування при 300 К (а) та залежність намагніченості наноконізитів  $Mg,Fe-LDH-xFe_3O_4$  ( $x = 0$  до 2,0) від вмісту  $Fe_3O_4$  (b) у їх складі.

На прикладі диклофенаку натрію показана можливість застосування магнітних наноконізитів для сорбційного вилучення органічних екоотоксикантів. Для з'ясування механізму сорбції систематично вивчено різні фактори впливу (концентрація, рН і час) на сорбційні властивості конізитів. Крім того, для запобігання вторинному забрудненню під час застосування сорбентів здійснювався моніторинг вивільнення іонів металів із матриці конізиту. Здатність магнітних наноконізитів сорбувати диклофенак зростала зі збільшенням рН розчину. При 25°C і рН = 7,5 максимальна сорбційна ємність для  $Mg,Fe-LDH-0,1Fe_3O_4$  і  $Mg,Fe-LDH-0,3Fe_3O_4$  становила, відповідно, 153,2 мг/г (0,48 ммоль/г) і 143,2 мг/г (0,45 ммоль/г), відповідно, що не перевищує для вихідного  $Mg,Fe-LDHs$  (158,1 мг/г). Синтезовані сорбційні матеріали демонструють вищі значення величин сорбції щодо диклофенаку натрію, ніж сорбенти на основі гідроталькиту, що описані в літературі. Ізотерма сорбції аніонів диклофенаку описується рівнянням Ленгмюра. Згідно з даними кінетичної моделі Вебера-Моріса, сорбція органічних забруднювачів відбувається переважно на зовнішній поверхні шаруватих сорбентів. З іншого боку, кінетичні дані сорбції для даного сорбату добре описуються моделлю псевдо-другого порядку.

Результати порошкової рентгенівської дифракції у поєднанні з даними ІЧ-спектроскопії показують, що сорбція органічних молекул на отриманих високодисперсних матеріалах відбувається за допомогою електростатичних та коніпсоутворюючих процесів, без помітних реакцій іонного обміну. Крім того, після 3 циклів регенерації магнітні наноконізити зберігають впорядковану структуру та дисперсність з високим ступенем намагніченості.

Застосування  $Zn,Al-LDHs$  та їх магнітних наноконізитів з інтеркальованими органічними коніпсонами для вилучення радіонуклідів з водних середовищ різного складу. Рентгенівські дифрактограми  $Zn,Al-LDHs$  зі співвідношенням  $Zn(II)/Al(III) = 2 : 1$ , а також інтеркальованих ЕДТА ( $Zn,Al-LDH/EDTA$ ) та цитрат-аніоном ( $Zn,Al-LDH/Cit$ ), отримані в діапазоні кутів подвійного відображення  $5 \div 80^\circ$ . Аналіз дифрактограм  $Zn,Al-LDH/Cit$  та його

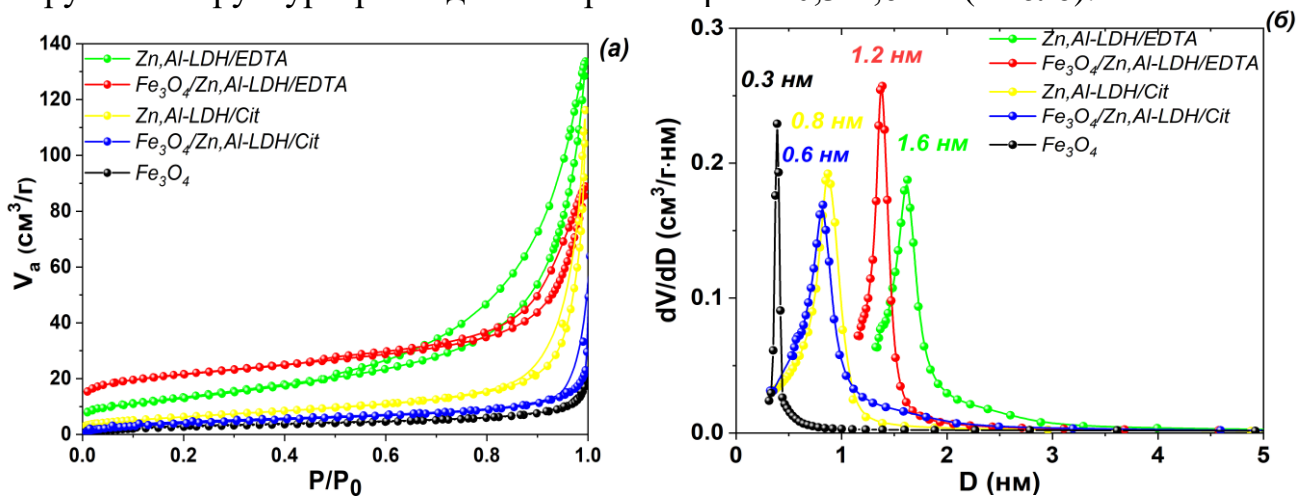
магнітного нанокompозиту виявив наявність дифракційних піків фази ZnO, утворення якої є результатом побічної реакції:  $2\text{ZnCl}_2 + 2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COOH})_3 + 6\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} + 9\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$ . З порошкових дифрактограм карбонатних форм *Zn,Al-LDHs*, цитратних та етилендіамінтетраацетатних, а також їх відповідних магнітних нанокompозитів – *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-LDH/Cit* та *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-LDH/EDTA* встановлено, що після заміщення карбонатних міжшарових аніонів на цитратні спостерігається зсув базальних рефлексів 7,64 Å та 3,814 Å, 7,59 та 3,78 Å (табл. 3) у бік менших кутів подвійного відбиття. Одержані нанокompозити *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-LDH/Cit* та *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zn,Al-LDH/EDTA* демонструють суперпарамагнітні властивості, хоча їх намагніченість насичення нижча, ніж у чистого магнетиту, що пояснюється наявністю діамгнітного компонента.

**Таблиця 3.** Основні фізичні характеристики отриманих зразків.

Параметр	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Zn,Al-LDHs	Zn,Al-LDH/Cit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Zn,Al-LDH/Cit	Zn,Al-LDH/EDTA	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Zn,Al-LDH/EDTA
2θ	(003)	-	13.4	7.2	7.15	6.1
	(006)	-	27.2	14.5	14.4	12.3
	(009)	-	40.1	21.8	21.5	19.4
D*, нм	7.1	-	-	12.1	-	11.1
d, нм	6-8	-	24.7-82.4	14.5-22.1	12.7-14.4	12.8-25.6
S, м <sup>2</sup> /г	11.70	-	91.60	52.18	127.69	116.08
D <sub>пор</sub> , нм	0.3	-	0.80	0.61	1.59	1.22
M <sub>S</sub> , Ам <sup>2</sup> /кг	66.16	-	-	20.05	-	18.06
H <sub>C</sub> , Oe	2.2	-	-	1.5	-	1.4
C <sub>L</sub> , ммоль/г	-	-	0.040	0.028	0.029	0.015
pH <sub>pzc</sub>	-	-	8.53	6.91	6.93	7.34

Примітки. D\* – розмір кристаліту, який розраховано за рівнянням Дебая-Шеррера.

Ізотерми ад/десорбції N<sub>2</sub> для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> належать до I типу за класифікацією IUPAC, в той час як решта – відповідають IV типу та демонструють характерну петлю гістерезису типу H3, що вказує на приналежність цих матеріалів до шаруватих структур з розподілом пор в інтервалі 0,3-1,6 нм (Рис. 6).



**Рис. 6.** Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції N<sub>2</sub> (а) та розподіл пор за розмірами (б) одержаних зразків.

Порівняно з високовпорядкованими шаруватими гідроксидами, магнітні нанокompозити на їх основі характеризуються суттєво меншою пористістю.

Зменшення питомої поверхні та пористості є прямим наслідком інкапсулювання магнетиту в міжшаровий простір.

Досліджено сорбційні властивості одержаних шаруватих матеріалів, в т.ч. магнітокерованих, щодо іонів  $UO_2^{2+}$  в широкій області рН розчину. Оптимальне рН сорбції іонів  $UO_2^{2+}$  на  $Zn,Al-LDH/Cit$  та  $Fe_3O_4/Zn,Al-LDH/Cit$  межах рН 4.5-8.0, з максимумом при рН 7.0, але не перевищує 60%. На відміну від цього,  $Zn,Al-LDH/EDTA$  та  $Fe_3O_4/Zn,Al-LDH/EDTA$  досягають кількісного вилучення іонів  $UO_2^{2+}$  при рН 6,0-8,0. Значення граничної сорбції  $U(VI)$  згідно рівняння Ленгмюра при рН=7,5 зменшується у ряду:  $Zn,Al-LDH/EDTA$  (131,2 мг/г) >  $Fe_3O_4/Zn,Al-LDH/EDTA$  (81,1 мг/г) >  $Zn,Al-LDHs/CO_3 \sim Fe_3O_4$  >  $Fe_3O_4/Zn,Al-LDH/Cit$  (21,6 мг/г) >  $Zn,Al-LDH/Cit$  (50,2 мг/г). Таким чином, інтеркаляція  $Zn,Al-LDHs$  хелатуючими EDTA-групами суттєво збільшує величину сорбції щодо катіонів  $UO_2^{2+}$  порівняно з  $Zn,Al-LDH/Cit$ . Показано, що вилучення іонів  $UO_2^{2+}$  функціоналізованими сорбентами відбувається за рахунок комплексоутворення у міжшаровому просторі та електростатичних взаємодій з групами структуроутворюючих елементів бруситоподібних шарів. Катіони ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ),  $HCO_3^-$  та гумати, типові для природних вод, практично не впливали на вилучення іонів  $UO_2^{2+}$  з водних середовищ.

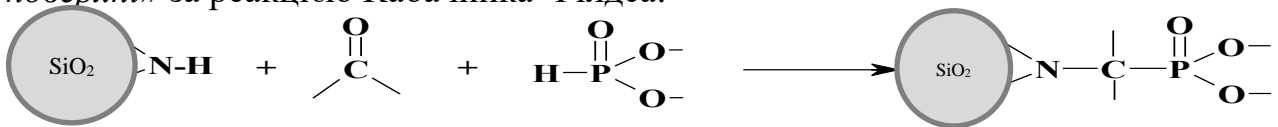
Встановлено, що іонів  $UO_2^{2+}$  ступінь вилучення  $Fe_3O_4/Zn,Al-LDH/EDTA$  з природних та стічних вод досягає 95,8-99,9 %. Показано, що висока ефективність  $Fe_3O_4/Zn,Al-LDH/EDTA$  обумовлена міцним зв'язуванням іонів  $UO_2^{2+}$  з EDTA групами з міжшарового простору, що повністю корелює зі стійкістю відповідних комплексів та забезпечує просту та недорогу стратегію застосування сорбентів для дезактивації радіонуклідів зі стічних вод.

*Вплив природи і складу структуроутворюючих бруситоподібних шарів на сорбційні властивості магнітних наноконкомпозитів.* На прикладі наноконкомпозитів карбонатних форм шаруватих подвійних гідроксидів  $Ni^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  різного складу ( $Fe_3O_4/Ni_2Fe-LDH$  та  $Fe_3O_4/Ni_3Fe-LDH$ ) з  $Fe_3O_4$  продемонстровано, що присутність комплексоутворюючих іонів забезпечує збільшення ступеня вилучення іонів  $UO_2^{2+}$  з водних розчинів і розширює оптимальний діапазон рН взаємодії з сорбатом. Встановлено, що граничні значення сорбції  $UO_2^{2+}$  для  $Fe_3O_4/Ni_2Fe-LDH$  та  $Fe_3O_4/Ni_3Fe-LDH$  збігаються в межах похибки методу визначення. Сорбція вказаного радіонукліду на даних сорбентах відбувається як за рахунок утворення міцних поверхневих залізовмісних комплексів  $UO_2^{2+}$ , так і в результаті зв'язування з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів, в той час як реакцію іонного обміну аніонних форм  $UO_2^{2+}$  в міжшаровому просторі не було підтверджено рентгенівськими дослідженнями, на відміну від осадження на поверхні. Крім того, ймовірним є механізм вилучення  $UO_2^{2+}$  у результаті ізоморфного заміщення іонів  $UO_2^{2+}$  на  $Ni^{2+}$  у складі наноконкомпозитів.

У **третьому розділі** описано сорбційні процеси та поверхневі явища на межі поділу фаз моно- та мультифункціональних високодисперсних кремнеземів, які одержані в одну стадію за реакціями гідролітичної поліконденсації з відповідними прекурсорами (тетраетоксисилану та  $Na_2SiO_3$ ) і кремнеземів з ковалентно іммобілізованими  $\gamma$ -амінопропільними, четвертинними амонійними,

етилендіамінтриацетатними, алкіл- та фенілсульфоновими, фосфоновими та амінофосфоновими групами. Проаналізовано і систематизовано основні фактори, що впливають на сорбційні властивості одержаних гібридних органо-неорганічних сорбентів при розділенні багатокомпонентних сумішей (*d*- та *f*-елементів) у водних дисперсійних середовищах.

*Вплив складу та будови аморфних кремнеземів, функціоналізованих Р,О- та N,О-вмісними групами, на сорбційні властивості.* Для надання кремнеземним матеріалам високої спорідненості до багатозарядних іонів ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , і т.д.), а також покращення їх економічної привабливості у реакційну суміш вводили Р,О-вмісні комплексоутворюючі групи. Оскільки кремнійорганічні сполуки, що містять фосфонові групи, нестійкі, закріплення на поверхні неорганічних матриць Р,О-вмісних комплексонів проводили методом прямого силанізування з використанням Р,О-вмісних етерних силанів, наприклад, діетилфосфатоетилтриетокси силану (ДФТЕС) або методом «збирання на поверхні» за реакцією Кабачника-Філдса:



В результаті проходження реакції на поверхні  $\text{SiO}_2$  утворюються амінометилфосфонові або амінодифосфонові групи, особливістю яких є амфотерність, яка регулюється кислотністю дисперсного середовища.

Дослідженнями фізико-хімічних методами поверхневих явищ на межі поділу фаз синтезованих Р-вмісних кремнеземних матеріалів встановлено, що вміст цільових фосфонових груп залежить від концентрації закріплених аміногруп та їх розподілу у поверхневому шарі. Кластерний розподіл  $\text{NH}_2$ -груп на поверхні та їх водневі зв'язки з силанольними групами знижують ефективність синтезу до 78%). Максимальна концентрація амінофосфонових груп досягається на кремнеземах з розвиненою площею поверхні та пористістю. Імобілізація фосфонових груп на поверхні силікагелю призводить до суттєвих змін їх протолітичних та сорбційних властивостей у порівнянні з аналогами у розчині.

Для зменшення впливу кремнеземної матриці на протолітичні та сорбційні властивості закріплених груп, а також поліпшення їх текстурних параметрів (пористість, питома площа поверхні, дисперсність, доступність функціональних груп) здійснено «one-pot» золь-гель синтез матеріалів типу SBA-15 з кремнієвих прекурсорів та функціоналізуючих силанів за реакцією поліконденсації. Досліджено і узагальнено особливості впливу основних компонентів реакційної суміші при синтезі моно- та біфункціоналізованого кремнеземів на основі SBA-15 з функціональними групами: етилендіамінтриацетатними (ED3A), фосфоновими ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) та амінопропільними ( $-\text{NH}_2$ ). Утворення найбільш впорядкованої гексагональної структури типу SBA-15 (*P6mm*) з ED3A-групами (SBA/ED3A), можливе лише при мольному співвідношенні  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{RSi(OAlk)}_3$  у складі золю 10 : 1 та 20 : 1 і з вмістом функціональних груп 0,33 ммоль/г у кінцевому мезопористому продукті (Табл. 4), тоді як використання двох силанізуючих реагентів дозволило синтезувати впорядковані матеріали з високими концентраціями Р,О-вмісних функціональних груп (1,27 ммоль/г).

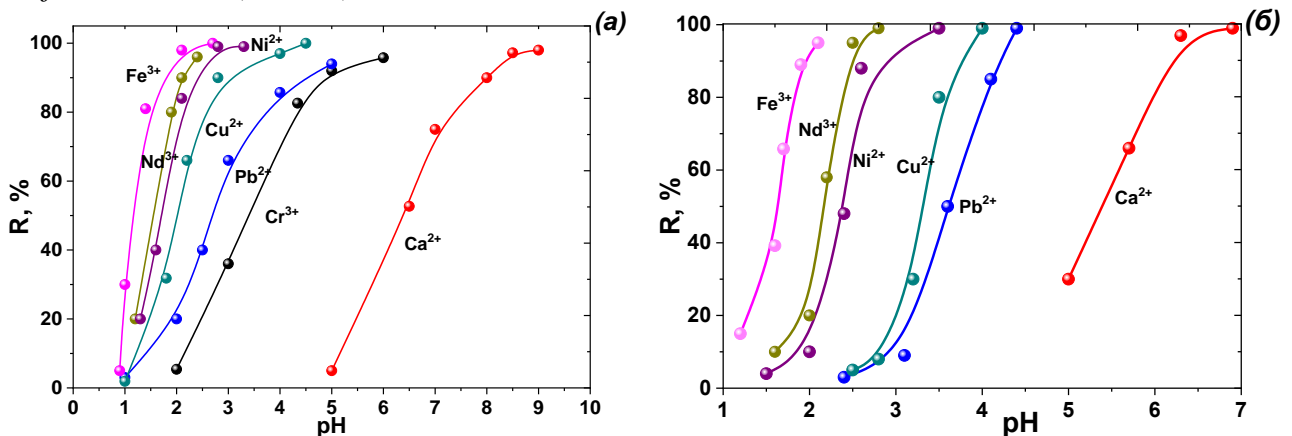
**Таблиця 4.** Кількісні структурно-сорбційні характеристики та концентрація закріплених функціональних груп мезопористих високодисперсних порошків

Зразок	Функціональна група (L)	Ізотерми ад/десорбції N <sub>2</sub>				рН-метрія
		S <sub>БЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>зар</sub> , см <sup>3</sup> /г	<sup>1</sup> d, нм	<sup>2</sup> d, нм	C <sub>L</sub> , ммоль/г
SBA-15	-ОН	616	0,73	5,6	5,7	-
SBA/ED3A	-EDTA	733	1,00	6,6	6,0	0,33
SBA/NH <sub>2</sub>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	700	0,99	6,6	6,0	0,11
SBA/ED3A/NH <sub>2</sub>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> /-EDTA	710	1,03	6,6	8,2	0,10/0,32
SBA/ED3A/PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	-PO(OH) <sub>2</sub> /-EDTA	633	0,97	6,6	8,0	1,27/0,35

Примітка. Розраховано методами: 1 - Баррета-Джойнера-Халенда (ВЛН) та 2- теорією функціоналу густини (DFT).

На пористість отриманих сорбентів впливає природа та концентрація структуруючого темплату (P123) в реакційній суміші, а золі, які утворилися при синтезі, складаються з первинних частинок і їх старіння та сушка визначають морфологію дисперсної фази. Мезопористі частинки, одержані при кислотному гідролізі кремнієвого прекурсору, мають високу дисперсність (близько 200 нм), і складаються з первинних частинок розміром 5-10 нм. Зразки з впорядкованою гексагональною структурою продемонстрували незворотні ізотерми адсорбції/десорбції IV типу згідно з класифікацією IUPAC із S-подібною (H1-типу) петлею капілярно-конденсаційного гістерезису в діапазоні парціального тиску від 0,55 до 0,80 з рівномірним та вузьким розподілом пор за розмірами від 5,7 до 8,2 нм (Табл. 4). Збільшення структурно-сорбційних параметрів, таких як площа поверхні та загальний об'єм пор функціоналізованих зразків порівняно з немодифікованим SBA-15, вказує на структуру матеріалів з відкритими порами та розвиненою площею поверхні, що зменшує дифузійні ефекти та, відповідно, сприяє ефективному сорбційному вилученню екотоксикантів.

Сорбційні характеристики синтезованих моно- (SBA/ED3A) та біфункціональних (SBA/ED3A/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) мезопористих матеріалів всебічно вивчені. Зокрема, досліджено вплив рН у діапазоні 1,0–9,0 на ефективність вилучення 3d та 4f елементів (Рис. 7).



**Рис. 7.** Вилучення іонів металів SBA/ED3A (а) та SBA/ED3A/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (б) у залежності від рН розчину (умови: C(M) = 150 мг/л, V = 20 мл, m = 0,05 г).

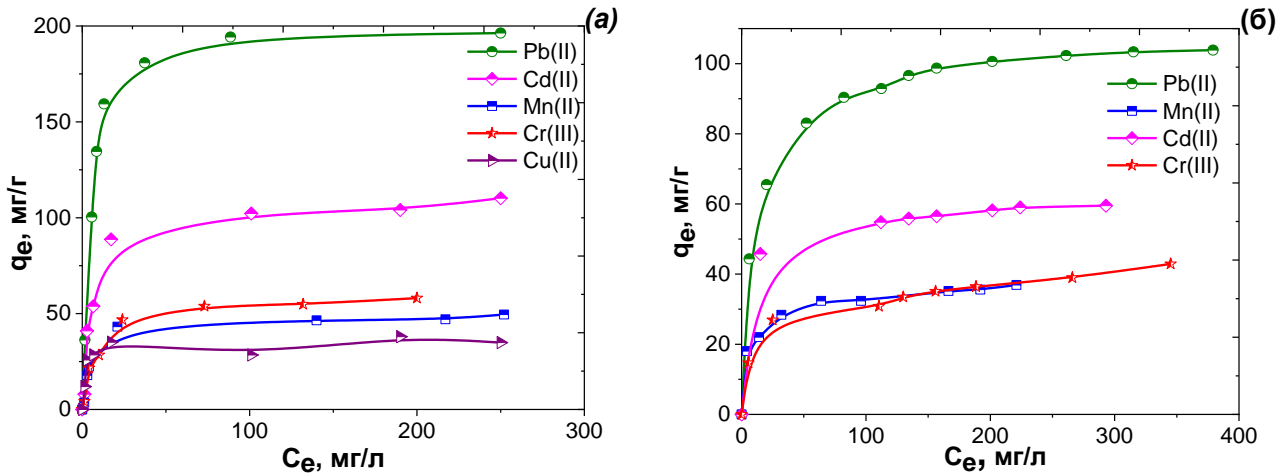
Іони Fe<sup>3+</sup> кількісно вилучаються з розчину сорбентами SBA/ED3A та SBA/ED3A/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> при рН < 2,0, тоді як вилучення з розчинів матричних іонів,

таких як Ca(II), можна досягти лише з розчину при  $\text{pH} > 7,5$ . Кількісне вилучення іонів  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$  за допомогою *SBA/ED3A* з розчину при  $\text{pH} 2,0$  становить, відповідно, 90%, 50% та 20% (**Рис. 7а**), тоді як у випадку *SBA/ED3A/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>* ці іони продемонстрували незначну сорбцію за вищевказаних умов (**Рис. 7б**). Також помічено, що іони  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Nd}^{3+}$ , як і  $\text{Dy}^{3+}$ , не можуть бути селективно розділені за даних умов із використанням цього сорбенту. Майже всі досліджувані катіони кількісно вилучаються з розчинів у діапазоні  $2,5 < \text{pH} < 5,0$  за допомогою *SBA/ED3A/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>*.

Для всіх одержаних функціональних матеріалів на основі SBA-15 отримано максимальні величини сорбції щодо ряду металів в оптимальних умовах за даними ізотерм сорбції з індивідуальних розчинів. Помічено, що ефективність сорбції іонів металів нефункціоналізованого SBA-15 була найнижчою серед випробуваних сорбентів, незважаючи на розвинену питому площу поверхні та наявність значної кількості силанольних груп у внутрішніх каналах мезопор. Функціоналізація SBA-15 N,O-вмісними групами (зразки *SBA/ED3A/NH<sub>2</sub>* та *SBA/ED3A*) сприяє збільшенню сорбційної здатності до іонів перехідних металів порівняно з немодифікованим SBA-15. Встановлено, що сорбційна ємність *SBA/ED3A* становить 0,60 ммоль/г для  $\text{Fe}^{3+}$ , 0,40 ммоль/г для іонів  $\text{Ni}^{2+}$ , 0,35 ммоль/г для  $\text{Pb}^{2+}$ , 0,39 ммоль/г для  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,32 ммоль/г для  $\text{Nd}^{3+}$  та 0,34 ммоль/г для  $\text{Dy}^{3+}$ . Серед поліфункціональних матеріалів *SBA/ED3A/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>* має вищу сорбційну здатність щодо цільових багатозарядних іонів, ніж інші сорбенти, де селективно вилучаються  $\text{Nd}^{3+}$  та  $\text{Dy}^{3+}$  в присутності іонів  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$ , і для якого заважаючий вплив спостерігається лише при надлишку  $\text{Fe}^{3+}$ . Цей ефект може бути пояснено тим, що найбільш стійкі комплекси з P-вмісними лігандами утворюють високозарядні іони лантаноїдів. Ізотерми сорбції досліджених сорбатів на *SBA/ED3A/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>* описуються рівнянням Ленгмюра, а граничні значення величин сорбції пропорційні концентрації поверхневих груп.

Десорбція іонів металів органічними оксикислотами та 0,1 М розчинами мінеральних кислот з *SBA/ED3A/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>* неефективна, що вказує на високу стійкість поверхневих комплексів з багатозарядними іонами. Кількісної десорбції досягнуто 1 М  $\text{HNO}_3$  або 0,1 М ЕДТА. Величини сорбції *SBA/ED3A/PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>* залишаються відтворюваними протягом десяти циклів "сорбція-десорбція".

*Вплив природи кремнієвих прекурсорів на текстурні та сорбційні властивості гібридних N-вмісних мезопористих кремнеземів.* Варіюючи співвідношення реагуючих силанів і природу кремнійвмісних прекурсорів одержані сорбенти з різною концентрацією поверхневих груп, значенням питомої поверхні, пористістю і, відповідно, різними сорбційними властивостями. Для здешевлення мезопоруватих матеріалів більш доцільно використовувати неорганічну сіль кремнієвої кислоти, зокрема  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (*SBA/ED3A/NH<sub>2</sub>*). Застосування ТЕОС у сильнокислому середовищі при одержанні *SBA/ED3A* сприяє збільшенню діаметра пор до 9 нм. Очевидно, збільшення діаметра пор і структурованості матеріалу до полегшує доступ молекул сорбату до функціональних груп не лише на поверхні, але в її об'ємі матеріалу. Як модельні сорбати для мезопористих сорбентів *SBA/ED3A/NH<sub>2</sub>* та *SBA/ED3A* в межах  $\text{pH} 4,5\text{--}5,0$  було обрано іони перехідних металів (**Рис. 8**).



**Рис. 8.** Ізотерми сорбції на *SBA/ED3A* (а) та *SBA/ED3A/NH<sub>2</sub>* (б) іонів  $\text{Cd}^{2+}$  (рН 5,8);  $\text{Cr}^{3+}$  (рН 4,5),  $\text{Mn}^{2+}$  (рН 5,5) та  $\text{Pb}^{2+}$  (рН 6,0) (умови:  $m=0,05$  г;  $V=25$  мл).

Ізотерми сорбції показують, що обидва сорбенти є високоефективними при низьких концентраціях металів (Рис. 8). Очевидно, що біфункціоналізація (*SBA/ED3A/NH<sub>2</sub>*) підвищує спорідненість сорбенту до даних сорбатів. Згідно з ізотермами сорбції для *SBA/ED3A* величина сорбції становить близько 185,6 мг/г для  $\text{Pb}^{2+}$ , 111,2 мг/г для  $\text{Cd}^{2+}$ , 57,7 мг/г для  $\text{Cr}^{3+}$  та 49,4 мг/г для  $\text{Mn}^{2+}$ . Доведено, що ці функціональні групи мають рівномірний розподіл на поверхні каналів мезопор і утворюють комплекси складу  $M:L = 1:1$ . Отже, утворення таких комплексів з N-вмісними групами на поверхні SBA-15 є більш сприятливим, ніж складу  $M : L = 1 : 2$ , що свідчить про рівномірний розподіл і значну віддаленість між собою даних функціональних груп.

Загальні ряди селективності сорбентів *SBA/ED3A* та *SBA/ED3A/NH<sub>2</sub>* щодо досліджуваних катіонів мають такий вигляд:  $\text{Cr}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \sim \text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Cr}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ , відповідно. Отримані ряди спорідненості добре узгоджуються з теорією «жорстких і м'яких кислот і основ» Пірсона, адже іони  $\text{Cr}^{3+}$  з високим зарядом і малим радіусом є різновидом сильної жорсткої кислоти, що може міцно зв'язуватись із жорсткою основою – O-вмісними центрами ED3A-груп. Крім того, для мезопористих сорбентів серії, що включає *SBA/ED3A* та *SBA/ED3A/NH<sub>2</sub>* одним з чинників селективності є й стабільність утворюваних комплексів, зумовлена дією хелатного ефекту.

*Застосування функціоналізованих кремнеземів для визначення органічних забруднювачів у водних розчинах.* На прикладі антибіотиків тетрациклінового ряду показана принципова можливість і перспективність використання кремнеземів, функціоналізованих ED3A- та алкілсульфоновими групами щодо їх концентрування, вилучення з подальшим флуоресцентним визначенням. Оптимізовано умови утворення гетеролігандних комплексів у фазі сорбентів, що дають змогу збільшити інтенсивність їх флуоресцентного випромінювання. За рахунок цього підвищується чутливість та селективність визначення без ефекту гасіння флуоресценції. В результаті розроблені методики твердофазно-флуоресцентного визначення антибіотиків тетрациклінового ряду у питних та бутильованих водах, які за метрологічними характеристиками не поступаються відомим з літературних джерел.

У четвертому розділі проаналізовано і систематизовано основні фактори, що впливають на сорбційні властивості магнітокерованих нанокompatитів із різним функціональним шаром, одержаних за технологією «ядро-оболонка» по відношенню до неорганічних та органічних екотоксикантів природного та антропогенного походження. Розроблено широкий спектр селективних сорбентів з магнітними властивостями для очищення водних джерел від екотоксикантів.

Магніточутливі нанокompatити, функціоналізовані хелатуючими групами, в аналізі природних вод. З метою створення сорбентів для магнітокерованого твердофазного концентрування іонів важких металів з водних розчинів одержано нанокompatитні орґанофункціоналізовані матеріали по технології «ядро-оболонка» з моно- та мультишаровим покриттям магнітного ядра. Синтез магнітних нанокompatитів з іммобілізованими групами ЕДЗА ( $Fe_3O_4/SiO_2/ED3A$ ) є багатостадійним процесом, що включаю підготовку нанорозмірного магнетиту з щільною кремнеземною оболонкою, використовуючи концентровані етанольні розчини ТЕОС у лужному середовищі та ковалентне закріплення ЕДЗА-груп до утвореного шару  $SiO_2$  за реакцією силанізації (Рис. 9).

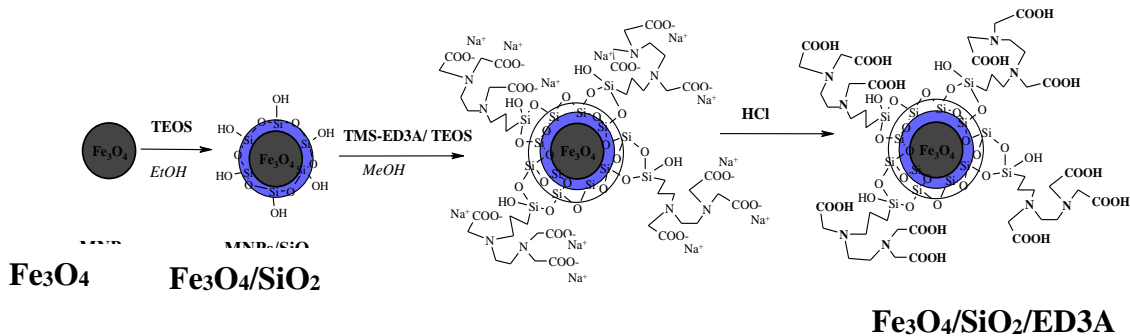
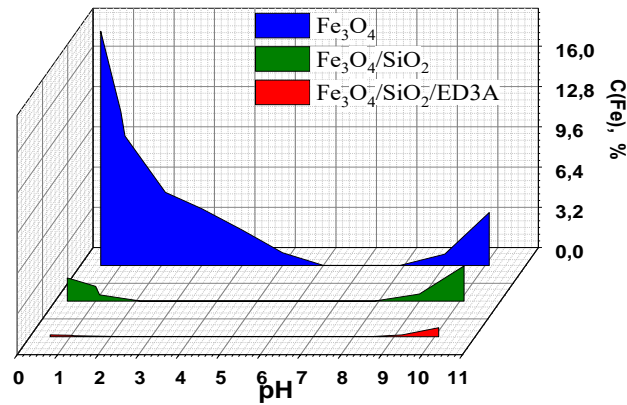


Рис. 9. Поетапний синтез сорбенту  $Fe_3O_4/SiO_2/ED3A$ .

Одержаний сорбент охарактеризований методами ІЧ-спектроскопії, РФА та елементного аналізу, ТЕМ та СЕМ з використанням методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Встановлено, що зразок  $Fe_3O_4/SiO_2/ED3A$  характеризується розміром кристалітів 8–10 нм та товщиною оболонки  $SiO_2$  у межах 2–3 нм. За даними елементного аналізу концентрація груп на поверхні нанокompatиту становить 0,52 ммоль/г. Час магнітної сепарації нанокompatитів за допомогою неодимового магніту з 50 мл розчину не перевищує 5 с.

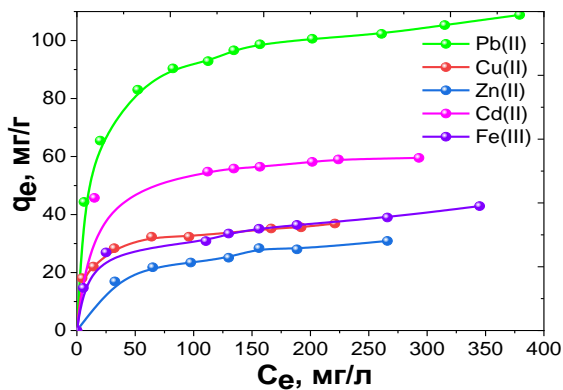
Відомо, що наночастинки  $Fe_3O_4$  схильні до окиснення та демонструють чутливість до зниження рН розчину, що неминуче призводить до зміни їх фазового складу і, як наслідок, до зміни магнітних властивостей сорбційного матеріалу. З метою оцінки впливу кислотності середовища на стабільність магнітних сорбентів проведено порівняльні випробування немодифікованого  $Fe_3O_4$  та зразків нанокompatиту, синтезованих за технологією «ядро-оболонка»: з одношаровим ( $Fe_3O_4/SiO_2$ ) та пошаровим ( $Fe_3O_4/SiO_2/ED3A$ ) покриттям магнітного ядра. Застосування магніточутливого нанокompatиту, одержаного методом багатшарового кремнеземного покриття, значно підвищує хімічну стабільність сорбційного матеріалу в кислому середовищі порівняно зі зразком  $Fe_3O_4/SiO_2$  (Рис. 10), а також демонструє переваги відносно відомих аналогів, описаних у літературі.



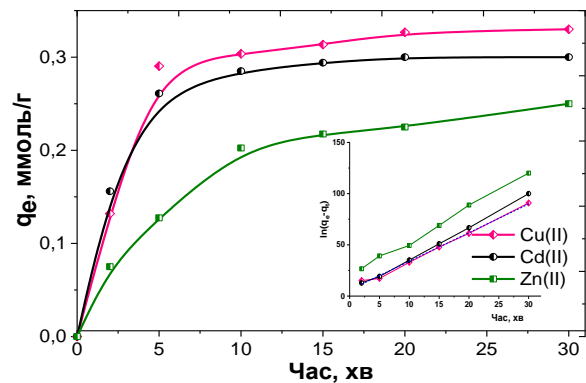
**Рис. 10.** Вплив рН на стабільність магнітних зразків через 24 години контакту фаз.

Сорбційні властивості  $Fe_3O_4/SiO_2/ED3A$  досліджено на прикладі концентрування слідових кількостей іонів перехідних металів. Для досліджених іонів металів з підвищенням рН спостерігається збільшення вилучення на  $Fe_3O_4/SiO_2/ED3A$ . Краще за інші  $Fe_3O_4/SiO_2/ED3A$  вилучає  $Fe^{3+}$  та  $Cr^{3+}$ , але до іонів  $Cd^{2+}$  та  $Pb^{2+}$  також має спорідненість. Вилученню  $Fe^{3+}$  в інтервалі рН 1-1,5 не заважають усі досліджені метали, а його зв'язування відбувається у катіонній формі. Іони  $Cu^{2+}$  та  $Pb^{2+}$  кількісно вилучаються при рН=2-4, а помітне вилучення  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  відбувається при рН > 4. Максимальна сорбція іонів  $Cu^{2+}$  спостерігається при рН 3.5 (без утворення гідросокомплексів у розчині). Проте,  $Fe^{3+}$  в присутності інших іонів не заважає вилученню  $Cu^{2+}$  та  $Zn^{2+}$ , а іони  $Cd^{2+}$  мають конкурентний вплив на сорбцію іонів  $Zn^{2+}$ .

За величиною рН<sub>50</sub>, що характеризує стійкість комплексів у фазі сорбентів, спорідненість іонів металів до  $Fe_3O_4/SiO_2/ED3A$  прослідковується у ряду:  $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} \approx Pb^{2+} > Cd^{2+} \approx Zn^{2+} > Cr^{3+}$ . Дана послідовність корелює з аналогічною залежністю для комплексних сполук металів з ЕДТА у розчині.



**Рис. 11.** Ізотерми сорбції іонів  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  та  $Zn^{2+}$  на  $Fe_3O_4/SiO_2/ED3A$  при рН 3,5 (Cu, Cd), 5,5 (Pb), 2,5 (Fe) і 4,5 (Zn).



**Рис. 12.** Кінетика сорбції іонів  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  на  $Fe_3O_4/SiO_2/ED3A$  при кімнатній температурі.

Неспецифічна сорбція іонів металів на  $Fe_3O_4/SiO_2$  є незначною. Ізотерми сорбції досліджених іонів на  $Fe_3O_4/SiO_2/ED3A$  відносяться до L-типу (**Рис. 11**) і при низьких концентраціях металів мають лінійну ділянку в області Генрі, що свідчить про високу спорідненість наноконкомпозита до іонів даних металів. Відповідно до ізотерм, максимальна сорбційна ємність становить ~0,58 ммоль/г

(36,9 мг/г) для  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,52 ммоль/г (108,8 мг/г) для  $\text{Pb}^{2+}$ , 0,47 ммоль/г (30,9 мг/г) для  $\text{Zn}^{2+}$ , 0,77 ммоль/г (42,9 мг/г) для  $\text{Fe}^{3+}$  та 0,53 ммоль/г (59,5 мг/г) для  $\text{Cd}^{2+}$ . Відмінності в максимальній ємності досліджуваних іонів металів, найімовірніше, обумовлені різною стійкістю комплексів з ЕДЗА-групами на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ED3A}$  у відповідності до констант стійкості комплексів металів в розчині. Пропорційність значень максимальної сорбційної ємності та концентрації функціональних груп сорбенту (0,53 ммоль/г) вказує на утворення комплексів з еквімолярним співвідношенням  $M : L$ , аналогічно реакціям з ЕДТА у розчині. Таким чином, хемосорбція іонів металів на  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ED3A}$  відбувається внаслідок комплексоутворення з функціональними ЕДЗА-групами.

Час встановлення сорбційної рівноваги іонів металів на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  становить щонайменше 15 хв з ефективністю видалення 75-80%, на відміну від  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ED3A}$ , де за 5 хв досягається майже 99,5% вилучення  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$ . Швидка сорбція пояснюється високою проникністю пористої кремнеземної оболонки, яка прискорює дифузію іонів металів в функціональному шарі. Кінетика сорбції описується моделлю псевдо-другого порядку (Рис. 12).

Зразок  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ED3A}$  не сорбує іони металу з розчину при  $\text{pH} \leq 1,0$ , тому для елювання іонів металу використовували 0,1-1,0 М  $\text{HNO}_3$ . Сорбційна здатність сорбенту практично не змінювалася після його регенерації, а процес сорбції/десорбції повторювався не менше шести циклів. Можна припустити, що щільна оболонка з  $\text{SiO}_2$  та міцний ковалентний зв'язок між функціональною групою та поверхнею  $\text{SiO}_2$  забезпечує стабільність наноконструктури і, відповідно, збереження його сорбційної ємності в регенераційних циклах.

Розроблена гібридна методика визначення іонів металів методом ІЗП-ОЕС за допомогою їх концентрування  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ED3A}$  дозволяє визначати метали у діапазоні концентрацій від 0,1 до 200  $\mu\text{г/л}$ . Коефіцієнти кореляції ( $R^2$ ) для градувальних залежностей катіонів  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  були близькими до 1 ( $R^2=0,99991-0,99973$ ). LOD та LOQ для іонів важких металів (за  $3\sigma$  та  $10\sigma$  критерієм) становить, відповідно, від 0,06 до 0,76  $\mu\text{г/л}$  та від 0,18 до 2,28  $\mu\text{г/л}$ .

**Таблиця 5.** Результати визначення перехідних металів у зразках природної води після їх попереднього концентрування на  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ED3A}$  методом ІЗП-ОЕС ( $V_{\text{пробу}}=200$  мл,  $m=50$  мг,  $V_{\text{елюенту}}=2$  мл,  $\text{pH}_{\text{десорб}}=1.0$ ).

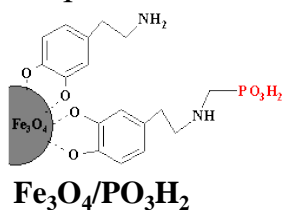
Проба води	Введено, мг/л	Знайдено, $\mu\text{г/л}$							
		$\text{Cd}^{2+}$	R, %	$\text{Cu}^{2+}$	R, %	$\text{Pb}^{2+}$	R, %	$\text{Cr}^{3+}$	R, %
Водопрі дна	0	<LOQ	-	$1.8 \pm 0.3$	-	<LOQ	-	<LOQ	-
	5	$5.2 \pm 0.4$	104.0	$6.7 \pm 0.3$	98.0	$5.7 \pm 0.4$	114.0	$4.8 \pm 0.3$	96.0
	20	$20.1 \pm 0.6$	100.5	$21.2 \pm 0.5$	97.0	$20.3 \pm 0.4$	101.5	$20.4 \pm 0.2$	102.0
Річкова (Дніпро, Україна)	0	<LOQ	-	$7.8 \pm 0.5$	-	<LOQ	-	$1.3 \pm 0.4$	-
	10	$9.7 \pm 0.2$	97.0	$17.8 \pm 0.2$	100.5	$10.8 \pm 0.5$	108.0	$11.5 \pm 0.4$	102.1
Озерна (Вирлища Київ, Україна)	0	< 0.05	-	$5.5 \pm 0.02$	-	$0.5 \pm 0.2$	-	<0.2	-
	5	$4.7 \pm 0.4$	94.0	$10.6 \pm 0.1$	102.0	$5.9 \pm 0.6$	108.0	$4.9 \pm 0.2$	98.0
	20	$19.9 \pm 0.6$	99.5	$25.8 \pm 0.8$	101.5	$20.9 \pm 0.7$	102.0	$19.7 \pm 0.1$	98.5

Магнітну твердофазну екстракцію з використанням  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ED3A}$  в поєднанні з ІЗП-АЕС була застосована для визначення слідових кількостей іонів

$Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  та  $Cr^{3+}$  у пробах водопровідної, річкової та озерної води (**Табл. 5**). Дослідження природних вод проводили методом «введено-знайдено». В озерній та річковій воді були виявлені неорганічні забруднювачі, концентрація яких нижча, ніж ГДК для джерел питного водопостачання (ДСТУ(4808:2007)). Висока селективність та відтворюваність (96,0–102,1 %), які забезпечуються розробленою методикою в поєднанні з методом ІЗП-ОЕС, свідчить про її придатність для кількісного визначення іонів перехідних металів у природних водах.

З метою створення сорбентів для магнітного твердофазного концентрування іонів  $4f$ -елементів (на прикладі  $Eu^{3+}$ ) синтезовано нанокompозити з іммобілізованими на поверхні  $Fe_3O_4$  похідними фосфонової кислоти. При цьому для закріплення аміногруп та запобігання агрегації наночастинок застосовувалися два підходи:  $Fe_3O_4$  покривали самоорганізованим моношаром похідного допаміну або створювали шар з іммобілізованими амінопропільними групами ( $Fe_3O_4/SiO_2/NH_2$ ) за методом Штобера. В процесі подальшого фосфорилування за реакцією Кабачника-Філдса одержано магнітні нанокompозити:  $Fe_3O_4/PO_3H_2$  та  $Fe_3O_4/SiO_2/PO_3H_2$ . Останній композит отримано за технологією «ядро-оболонка».

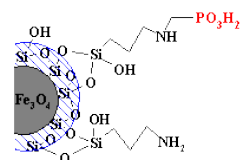
Показано, що функціоналізація  $P,O$ -вмісними групами через самоорганізований моношар похідного допаміну суттєво не впливає на середній розмір вихідних наночастинок магнетиту ( $10,5 \pm 3,0$  нм) та їхні текстурні параметри (**Рис. 13**). Водночас, за даними РФА встановлено, що модифікування наночастинок  $Fe_3O_4$ , попередньо активованих допаміном, за реакцією Кабачника-Філдса супроводжується формуванням побічних кристалічних фаз. Питомою площею поверхні частинок  $Fe_3O_4$  ( $S_{BET} = 43$  м<sup>2</sup>/г) внаслідок покриття кремнеземною оболонкою збільшується в 4,3 рази, що вказує на утворення поруватого шару на поверхні  $Fe_3O_4/SiO_2/NH_2$  ( $d_{пор} = 2,1$  нм;  $V_{пор} = 0,84$  см<sup>3</sup>/г).



$$C_L = 0,50 \text{ ммоль/г;}$$

$$d = 11,2 \text{ нм;}$$

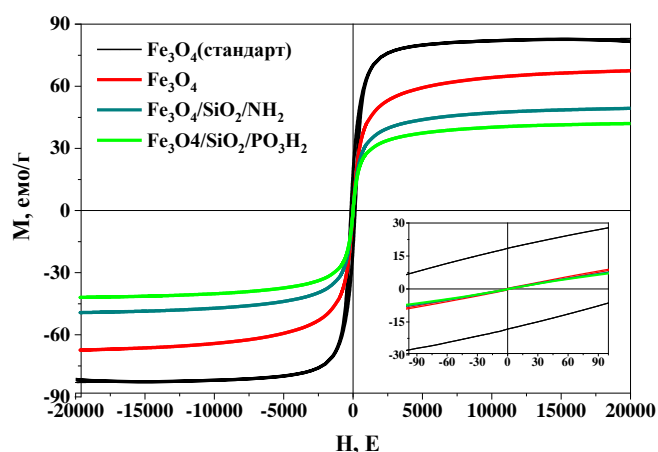
$$S_{BET} = 90 \text{ м}^2/\text{г;}$$



$$C_L = 0,45 \text{ ммоль/г;}$$

$$d = 13,1 \text{ нм;}$$

$$S_{BET} = 205 \text{ м}^2/\text{г;}$$

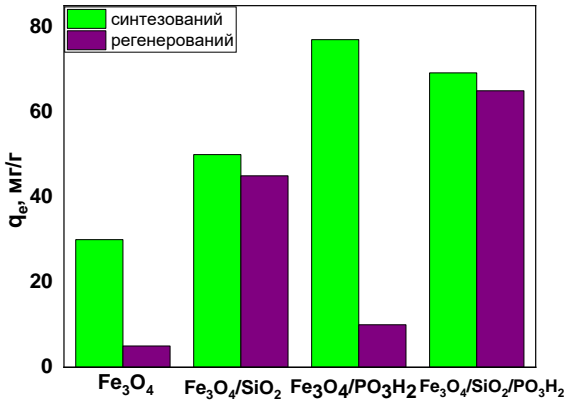


**Рис. 13.**  $P,O$ -вмісні магнітні нанокompозити та їх криві намагніченості.

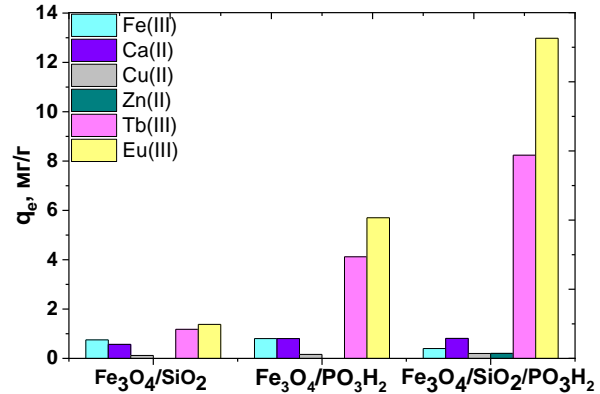
Величина намагнічування  $Fe_3O_4$  в процесі модифікування знижується від 67,5 до 42,0 Ам<sup>2</sup>/кг для  $Fe_3O_4/SiO_2/PO_3H_2$ , а близькі до нуля значення залишкового намагнічування та коерцитивності (0,2 Ам<sup>2</sup>/кг, 2,0 Е) вказують на їх суперпарамагнітні властивості (**Рис. 13**). Отже, відносно висока питома площа поверхні  $Fe_3O_4/SiO_2/PO_3H_2$  в поєднанні із суперпарамагнітними властивостями та

гідролітичною стійкістю нанокompозиту є передумовою його потенційного використання як ефективного сорбенту для магнітної твердофазної екстракції.

Для синтезованих Р-вмісних магнітних сорбентів досліджено сорбцію іонів  $\text{Eu}^{3+}$  не лише з індивідуальних розчинів (Рис. 14), а й в присутності заважаючих іонів, в тому числі рідкісноземельних елементів (Рис. 15).



**Рис. 14.** Максимальна сорбційна ємність магнітних нанокompозитів щодо іонів  $\text{Eu}^{3+}$  до та після регенерації 1 М розчином  $\text{HCl}$



**Рис. 15.** Селективність вилучення  $\text{Eu}^{3+}$  магнітними нанокompозитами з різною функціоналізацією поверхні в умовах конкурентної сорбції при  $\text{pH}=6,5$

Найвища сорбційна ємність у модельних розчинах по  $\text{Eu}^{3+}$  досягнута для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PO}_3\text{H}_2$ , а у присутності конкуруючих іонів – для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PO}_3\text{H}_2$  (Рис. 14). Встановлено, що двозарядні катіони практично не впливають на величину сорбції нанокompозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PO}_3\text{H}_2$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PO}_3\text{H}_2$  щодо цільових катіонів 4f-елементів. Очевидно, це пояснюється тим, що тризарядні катіони 4f-металів утворюють значно стабільніші комплекси з фосфоновими групами, ніж двозарядні. Крім того, це підтверджує переважно комплексоутворюючий, а не іонообмінний, механізм взаємодії іонів металів з ковалентно закріпленими функціональними фосфоновими групами ( $\text{H}_3\text{L} + \text{M} \rightarrow \text{MH}_{(3-x)}\text{L} + x\text{H}^+$ , де  $x=1; 2$ ).

Встановлено, що значення  $K_d$  для  $\text{Eu}^{3+}$  в присутності інших іонів становить понад  $10^5$  мл/г (Табл. 6), що свідчить про високу ефективність  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PO}_3\text{H}_2$  та селективність щодо  $\text{Eu}^{3+}$ . В оптимальних умовах сорбції значення коефіцієнта селективності перевищує 12 у парі з  $\text{Tb}^{3+}$ , та для інших досліджених катіонів – більше 160, що свідчить про високий потенціал сорбентів при селективному вилученні рідкісноземельних елементів з багатокompонентних сумішей.

**Таблиця 6.** Коефіцієнти розподілу та селективності отриманих магнітних сорбентів до  $\text{Eu}^{3+}$  та ряду іонів металів у водному розчині.

Зразок	$K_d \cdot 10^3$ , мл/г					$K_{\text{Eu}^{3+}/\text{M}}$			
	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	9.83	1.58	2.86	3.05	0.40	6.22	3.44	3.22	24.58
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PO}_3\text{H}_2$	40.38	5.22	2.87	4.03	0.50	7.44	14.07	10.02	80.76
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PO}_3\text{H}_2$	101.25	7.86	1.41	4.03	0.62	12.88	71.81	25.12	163.3

Ступінь десорбції  $\text{Eu}^{3+}$  у разі використання 0,05 М розчину  $\text{HCl}$  становить лише  $\sim 60\%$ , а при застосуванні 0,1 М  $\text{HCl}$  досягається практично кількісна (99,0%) десорбція. При повторному використанні магнітних сорбентів величина

сорбції  $Fe_3O_4/SiO_2/PO_3H_2$  практично не змінюється, тоді як зменшення сорбції  $Eu^{3+}$  на 86% для зразку, некритого захисним шаром ( $Fe_3O_4/PO_3H_2$ ), зумовлене хімічною нестабільністю  $Fe_3O_4$  у кислому середовищі під час регенерації сорбенту.

Питанню розробки загальних підходів до керування процесами структуроутворення і стабілізації дисперсних систем на основі наночастинок шляхетних металів (Ag, Pd, Au) та слабкоагломерованих магнітних наночастинок феритів ( $MFe_2O_4$ , де  $M = Co, Ni$  та  $Fe$ ) зі структурою шпінелі, а також їх застосуванню для сорбційного очищення від катіонних та аніонних форм неорганічних токсикантів водних середовищ присвячено **п'ятий розділ**.

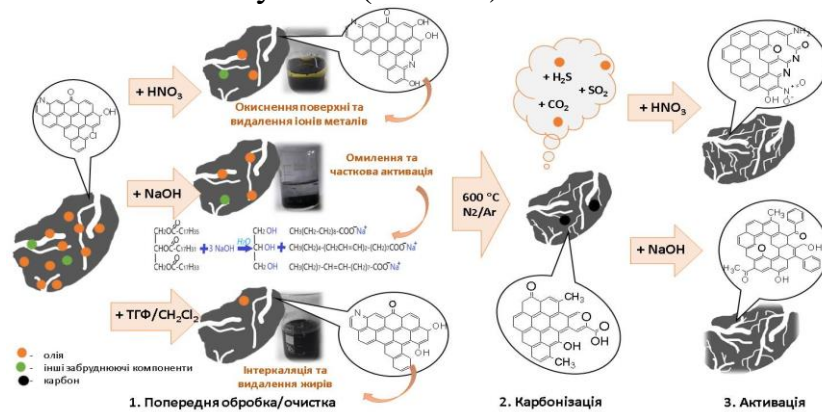
Магнітні наночастинки зі структурою шпінелі одержували методом «зеленого» синтезу із суміші  $FeCl_3/FeSO_4/CoCl_2$ , використовуючи етанольні екстракти «бородатих» коренів *Artemisia tilesii L.* Оцінено вплив хімічного складу та відновлювальної активності етанольних екстрактів на морфологію, розподіл розмірів та інші особливості одержаних наночастинок. Сферичні частки  $Fe_3O_4$  у мікронному діапазоні було одержано при використанні екстракту контрольної лінії «бородатих» коренів. Водночас, при застосуванні 70% етанольного екстракту трансгенних коренів спостерігається формування магнітних наночастинок поліедричної морфології (зокрема, кубічної, стержневої та гексагональної) із розподілом за розміром від 2 до 30 нм. Синтезовані магнітні наночастинки мають низьку агрегацію та добре диспергуються у водному середовищі, ймовірно, завдяки їх стабілізації біоактивними компонентами, присутніми у вихідному екстракті коренів. Усі досліджені зразки продемонстрували високі магнітні характеристики (намагніченість насичення 42,0-72,9 Ам<sup>2</sup>/кг) з незначною коерцитивною силою (~0,02-0,29 Е) для наночастинок магнетиту, що вказує на суперпарамагнітну поведінку. Одержані наночастинки були використані для сорбційного вилучення неорганічних забруднювачів в катіонній ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) та аніонній ( $AsO_3^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$  та  $PO_4^{3-}$ ) формах з водних розчинів. При рН = 6,7 спостерігається найбільш ефективно сорбційне вилучення  $AsO_3^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$  зі зразками магнетиту з кубічною морфологією (~150 мг/г).

У **шостому** розділі досліджено особливості процесів сорбції органічних забруднювачів (фармацевтичних препаратів, барвників, тощо) та колоїдних наночастинок на вуглецевих матеріалах різних дисперсій (порошок, сфери, гранули) та пористості (непористі (біо- та есідчари) та мезопористі (СМК-1, СМК-3, тощо).

*Пористі вуглецеві сорбенти для вилучення органічних барвників, одержані з вторсировини.* Продемонстровано декілька аспектів: (1) придатність агровідходів та вторсировини щодо можливості одержання сорбентів на основі карбону, (2) обґрунтування та оптимізація методології одержання активованого вугілля з розвиненою поверхнею та пористістю, (3) досліджено вплив пористості та поверхневих груп на сорбційні властивості по відношенню до органічних барвників.

Відповідно до даних елементного аналізу агровідходи після індустріальної переробки багаті на вуглець (~80%), що дає підстави вважати їх забрудненим біочаром. Для поліпшення гідрофільності поверхні та сорбційних характеристик біочарів з відходів лушпиння соняшнику двох видів (олійного (SF-Small) та

харчового (SF-Huge)) на початковому етапі підготовки зразків застосовували обробку органічними розчинниками (тетрагідрофуран, дихлорметан, гексан), мінеральними кислотами та лугами (**Рис. 16**).



**Рис. 16.** Загальна схема приготування активованого вугілля з вторсировини

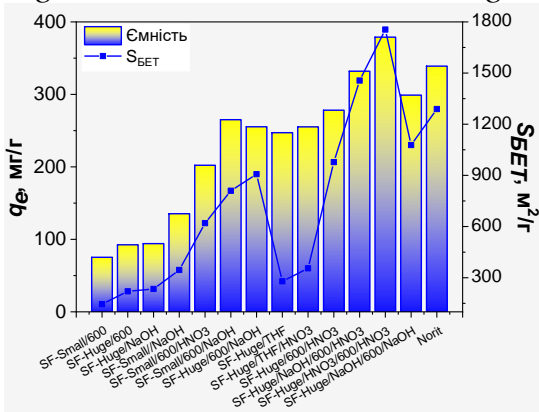
Концентрована азотна кислота агресивно взаємодіє з біочаром, й протягом години відбувається практично повна функціоналізація поверхні N,O-вмісними групами, а також повне очищення біочару від домішок неорганічного походження, що призводить до підвищення гідрофільності. Подібного ефекту також досягнуто при обробці біочару розчином NaOH (20%) протягом 3 год, а тетрагідрофуран ефективно вилучає олії та розчинні у ньому домішки з біочару, покращуючи його змочуваність і насипну густину. Для одержання активованого вугілля використовували високотемпературну карбонізацію (600°C) в інертній атмосфері з наступною активацією. Активоване вугілля, одержане хімічною активацією (**Рис. 16**), характеризується набором мікро- та мезопор (до 9 нм) та розвиненою питомою площею поверхні (до 1755 м<sup>2</sup>/г) (**Табл. 7**).

**Таблиця 7.** Склад і сорбційні параметри одержаного активованого вугілля

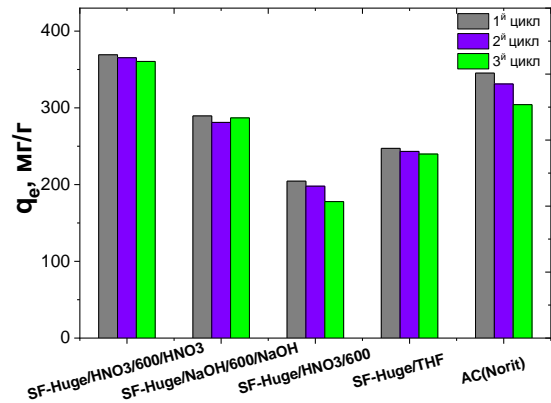
Зразок	Елементний аналіз				Ізотерми ад/десорбції N <sub>2</sub>			
	C (%)	H (%)	S (%)	N (%)	S <sub>БЕТ</sub> (м <sup>2</sup> /г)	V <sub>заг</sub> (см <sup>3</sup> /г)	V <sub>мікро</sub> (см <sup>3</sup> /г)	V <sub>мезо</sub> (см <sup>3</sup> /г)
SF-Small/600/HNO <sub>3</sub>	75.3	1.6	1.0	2.5	620	0.303	0.201	0.102
SF-Small/600/NaOH	72.8	1.5	0.7	3.6	810	0.421	0.301	0.120
SF-Huge/600/NaOH	-	-	-	-	907	0.524	0.400	0.124
SF-Small/HNO <sub>3</sub> /600/HNO <sub>3</sub>	75.8	1.7	-	2.6	1579	0.752	0.191	0.561
SF-Huge/600/HNO <sub>3</sub>	77.7	1.8	-	2.1	-	-	-	-
SF-Huge/HNO <sub>3</sub> /600/NaOH	-	-	-	-	1718	1.063	0.428	0.635
SF-Huge/NaOH/600/NaOH	-	-	-	-	1078	0.603	0.454	0.159
SF-Huge/HNO <sub>3</sub> /600/HNO <sub>3</sub>	74.6	1.7	-	3.8	1755	0.687	0.449	0.238
SF-Huge/NaOH/600/NaOH	81.4	1.7	-	1.1	1290	0.674	0.458	0.216

Сорбційні властивості серії одержаних вуглецевих матеріалів як потенційно дешевих сорбентів протестовано на модельному барвнику – метиленовому синьому (МС), **Рис. 17**. Величини сорбції барвника на активованому вугіллі значно вищі, ніж на його вихідних зразках, що обумовлено наявністю в АС кисневмісних функціональних груп, що забезпечують високу спорідненість до гідрофільного тіазинового барвника. Величини максимальної сорбційної ємності зразків по відношенню до МС знаходяться в діапазоні від 70 до 370 мг/г і

зростають у наступному порядку:  $SF\text{-}Small/600 < SF\text{-}Huge/600 < SF\text{-}Small/600/HNO_3 < SF\text{-}Huge/THF < SF\text{-}Huge/600/NaOH \approx SF\text{-}Huge/THF/HNO_3 < SF\text{-}Huge/NaOH/600/HNO_3 < SF\text{-}Huge/NaOH/600/NaOH < SF\text{-}Huge/HNO_3/600/HNO_3$ .



**Рис. 17.** Зв'язок між питомою площею поверхні та величиною сорбції вуглецевих сорбентів (умови:  $C(МС)=150$  мг/л;  $t=12$  год,  $pH=6,0$ ).



**Рис. 18.** Величина сорбції одержаних сорбентів за МС при багаторазовому використанні (умови:  $C(HCl)=1,0$  моль/л;  $V=20$  мл;  $m=50$  мг).

Найвищу величину сорбції досягнуто на зразку  $SF\text{-}Huge/HNO_3/600/HNO_3$  з найбільшою питомою площею поверхні та значною часткою мезопор (Табл. 7).  $SF\text{-}Huge/THF$  та  $SF\text{-}Huge/THF/HNO_3$  демонструють неочікувано високу сорбційну ємність за МС, незважаючи на відносно низьку питому площу поверхні (Рис. 17), що може бути пов'язане з інтеркаляцією барвника між шарами активованого вугілля. Додаткова активація зразка азотною кислотою ( $SF\text{-}Huge/THF/HNO_3$ ) несуттєво збільшує сорбційну ємність (з 247,1 до 255,2 мг/г) при значному збільшенні питомої поверхні (від 272 до 355 м<sup>2</sup>/г). Одержані дані показують, що відходи біомаси соняшнику можуть бути перетворені в активоване вугілля з високою сорбційною здатністю до МС (370 мг/г), яка є співмірна з сорбційними параметрами комерційно доступного активованого вугілля.

Недорогі матеріали з відходів соняшнику можуть бути ефективними сорбентами для вилучення органічних забруднювачів з водних розчинів. На основі скринінгового тесту чотири зразки ( $SF\text{-}Huge/THF$ ,  $SF\text{-}Huge/600/HNO_3$ ,  $SF\text{-}Huge/NaOH/600/NaOH$  та  $SF\text{-}Huge/HNO_3/600/HNO_3$ ) були обрані як найбільш перспективні для подальших досліджень. Встановлено, що сорбенти витримують 3 цикли сорбції/десорбції (Рис. 18), а їх терморегенерація (300°C, 10 хв) ефективніша за кислотну обробку, що підтверджено ІЧ-спектрами та термогравіметричним аналізом.

*Мезопористі вуглецеві сорбенти: вплив умов синтезу на дисперсність та властивості.* При термічній карамелізації органічного прекурсора (цукроза), імпрегнованого в канали мезопор діоксиду кремнію типу SBA-15 та MCM-48, з подальшою карбонізацією в інертному середовищі та видаленні кремнеземної матриці у спиртовому розчині лугу отримано порошкоподібні мезопористі вуглецеві матеріали з великими поверхнями (до 1800 м<sup>2</sup>/г) та системою каналів мезопор з високим ступенем впорядкування типу СМК-1 та СМК-3.

На прикладі наночастинок шляхетних металів (Pd, Au і т.д.), інкорпорованих у мезопористу вуглецеву матрицю, продемонстровано їх потенційне застосування

в каталізі та енергозберігаючих технологіях. Однак, застосування дрібнодисперсних вуглецевих сорбентів в сорбційних процесах з водних розчинів є обмеженим через труднощі, пов'язані з розділенням фаз, що призводить до збільшення тривалості аналізу та втрат сорбенту.

Мезопористі гранульовані вуглецеві матеріали одержували з СМК-1 та СМК-3 шляхом додавання полістиролу (або дивінілбензолу) з відповідним відпалом в інертному середовищі (*Рис. 19*).



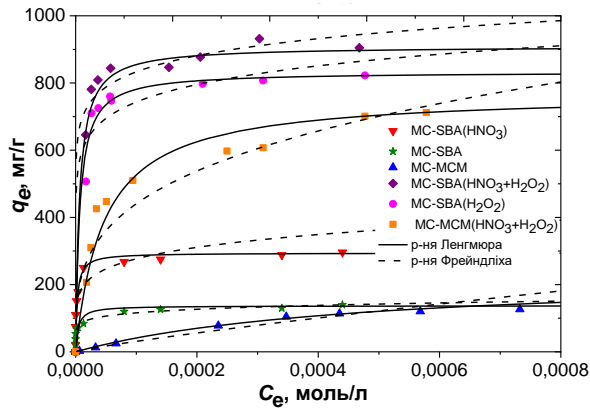
**Рис. 19.** Схема одержання гранульованого мезопористого вугілля.

Структурно-сорбційні параметри мезопористого вугілля легко регулювали активацією зразків за рахунок зміни умов карбонізації та швидкості подачі водяної пари при фізичній активації, а також кількістю  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$  та їх суміші, як хімічних активаторів (*Табл. 8*). При активації  $H_2O_2+HNO_3$  утворюється матеріал з найбільшою питомою поверхнею ( $2340 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та значним об'ємом пор. Збільшена кількість  $H_2O_2$  в суміші спричиняє збільшення об'єму пор сорбенту, хоча при цьому механічна стійкість та дисперсність знижується.

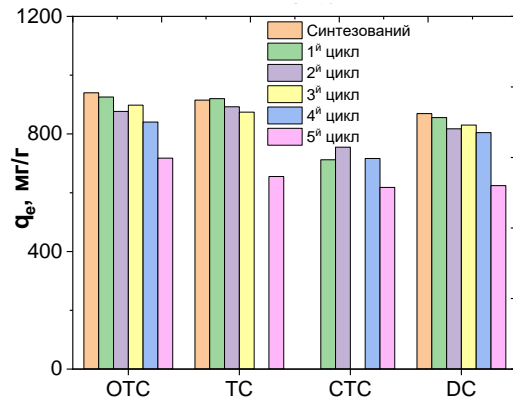
**Таблиця 8.** Структурно-сорбційні характеристики вихідних матриць та похідних вуглецевих матеріалів.

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}$ ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	$V_{\text{заг}}$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	$V_{\text{мікро}}$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	$V_{\text{мезо}}$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	$V_{\text{макро}}$ ( $\text{см}^3/\text{г}$ )	D (нм)
<i>Темплат</i>						
MCM-48	1420	1.35	0.10	1.09	0.16	3.15
SBA-15	1093	1.14	0.03	1.03	0.08	3.80
<i>Фізична активація (900 °C)</i>						
MC-MCM	1800	1.14	0.10	0.96	0.05	3.12
MC-SBA	1720	1.09	0.09	1.56	0.04	4.50
<i>Хімічна активація</i>						
MC-SBA( $HNO_3$ )	1760	1.34	0.11	1.18	0.05	4.00
MC-SBA( $H_2O_2$ )	2020	2.38	0.10	2.19	0.09	4.84
MC-SBA( $HNO_3+H_2O_2$ )	2340	2.51	0.09	2.35	0.07	6.61
MC-SBA( $HNO_3+2H_2O_2$ )	2180	2.73	0.10	2.47	0.16	5.81
MC-MCM( $HNO_3+H_2O_2$ )	1890	2.18	0.10	2.04	0.04	5.51

Детально вивчено сорбційні властивості одержаних вуглецевих сорбентів по відношенню до антибактеріальних препаратів (тетрациклін (ТС), хлортетрациклін (СТС), окситетрациклін (ОТС) та доксициклін (ДС)). З аналізу ізотерм сорбції (*Рис. 20*) з'ясовано механізм взаємодії сорбент-сорбат при сталому рН та можливості регенерації одержаних сорбентів на прикладі зразку MC-SBA( $H_2O_2+HNO_3$ ) (*Рис. 21*).



**Рис. 20.** Ізотерми сорбції ТС на мезопористих вуглецевих матеріалах ( $m=10$  мг;  $V=20$  мл;  $t=12$  год;  $T=20$  °С;  $pH=7,0$ ;  $C(TC)=200-400$  мг/л).



**Рис. 21.** Сорбційна ємність MC-SBA( $H_2O_2+HNO_3$ ) до антибіотиків тетрациклінового ряду ( $pH 7,0$ ) та при регенерації

При низьких рівноважних концентраціях (до 0,01 ммоль/л) ізотерми подібні для більшості сорбентів (*Рис. 20*), а сорбційна спорідненість до ТС для всіх отриманих матеріалів зростає в наступному порядку: MC-MCM < MC-SBA < MC-SBA( $HNO_3$ ) < Norit (471 мг/г) < MC-MCM( $HNO_3+H_2O_2$ ) < MC-SBA( $H_2O_2$ ) < MC-SBA( $HNO_3+H_2O_2$ ). Основним видом взаємодій, що обумовлюють процес сорбції, є дисперсійні сили між  $\pi-\pi^*$  електронами графеноподібних доменів вуглецевих матеріалів та ароматичними кільцями ТС. Висока пористість активованих вуглецевих матеріалів за рахунок хімічної активації (90% пор з  $d > 4$  нм, *Табл. 8*) полегшує безперешкодний доступ сорбату до активних центрів сорбенту й зменшує час встановлення сорбційної рівноваги з 20 хв до 10 хв. Кінетична модель псевдодругого порядку для опису сорбції ТС на мезопористих вуглецевих зразках більш доречно. Ізотерми сорбції ТС переважно описуються моделлю Ленгмюра ( $R^2 > 0,93$ ), ніж Фрейндліха, за винятком MC-MCM (*Табл. 9, Рис. 20*). Аналіз сорбційних даних з використанням моделі Ленгмюра свідчить, що величина  $K_L$ , яку співвідносять з сорбційною активністю центрів поверхні, значно вища для активованих зразків, ніж вихідних матеріалів. Величини максимальної сорбційної ємності, які відповідають практично повному заповненню поверхневого моношару, є значно вищими для активованих зразків й для MC-SBA( $H_2O_2+HNO_3$ ) вона становить 909,09 мг/г.

**Таблиця 9.** Параметри лінеаризації ізотерм сорбції ТС на мезопористих вуглецевих сорбентах за моделями Ленгмюра та Фрейндліха

Модель	Параметр	MC-SBA ( $HNO_3$ )	MC-MCM	MC-SBA	MC-SBA ( $H_2O_2$ )	MC-SBA ( $H_2O_2+HNO_3$ )
Ленгмюра	$K_L$ (л/мг)	377,78	2,15	243,33	150,00	157,14
	$q_m$ (мг/г)	294,12	232,56	136,99	833,33	909,09
	$R^2$	0,9994	0,9398	0,9975	0,9998	0,9990
Фрейндліха	$K_F$ (мг/г)	1288,84	76267,33	371,30	1829,50	1753,73
	$1/n$	0,1671	0,8473	0,1263	0,0978	0,0808
	$R^2$	0,8745	0,9857	0,9660	0,5903	0,7522

Встановлено, що МС-SBA( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) має різну сорбційну здатність до антибіотиків тетрациклінового ряду (*Рис. 21*). Величини максимальної сорбційної ємності за однакових експериментальних умов зменшуються у ряду:  $\text{OTS} \approx \text{ТС} > \text{ДС} > \text{СТС}$ . Ймовірно, даний феномен обумовлено різницею у  $\text{pK}_a$  антибіотиків тетрациклінового ряду: значення  $\text{pK}_a^{\text{ТС}} = \text{pK}_a^{\text{OTS}} = 3,31$ , тоді як  $\text{pK}_a$  доксицикліну є найвищим ( $\text{pK}_a^{\text{ДС}} = 3,55$ ). Крім того, гідрофільність доксицикліну нижча, ніж у тетрацикліну та окситетрацикліну, що полегшує сорбцію на поверхні активованого вугілля з найбільшою кількістю О-вмісних груп на стінках мезопор. Як результат, зразки мезопористого активованого вугілля мають більш високу максимальну сорбційну ємність щодо ОТС та ТС, ніж до ДС. Сорбційна ємність суттєво залежить від пористості сорбенту, об'єм пор має перевищувати розміри молекул сорбату для досягнення оптимальної сорбції (*Табл. 8*).

*Вплив дисперсності та пористості вуглецевих матеріалів на їх сорбційні властивості в рідких та газоподібних дисперсних середовищах.* З метою підвищення ефективності розділення фаз та збільшення дисперсності сорбентів синтезовано мезопористе активоване вугілля із застосуванням впорядкованих мезопористих кремнеземів (SBA-15 та МСМ-48), як темплатів, при імпрегнуванні з подальшою карамелізацією і карбонізацією цукрози в присутності полістиролу. Отримані вуглецеві матеріали ( $\text{C}_{\text{сфер}}$ ) характеризуються сферичною формою (0,45–0,50 мм) і високою механічною та хімічною стабільністю. Для детального дослідження сорбентів до та після активації водяною парою при температурі 800 °С ( $\text{AC}_{\text{сфер}}$ ) застосовано комплекс методів: низькотемпературну ад/десорбцію  $\text{N}_2$ , рентгенівську фотоелектронну спектроскопію та ІЧ-спектроскопію. Встановлено, що пористість одержаного вуглецевого сорбенту переважно зумовлена мезопорами (*Табл. 10*).

**Таблиця 10.** Структурно-сорбційні характеристики пористих вуглецевих матеріалів за даними ізотерм низькотемпературної ад/десорбції азоту

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}, \text{м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{заг}}, \text{см}^3/\text{Г}$	d, нм	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{мікро}}, \text{см}^3/\text{Г}$
$\text{AC}_{\text{сфер}}$	1680	1.19	5.2	0.83	0.34
$\text{C}_{\text{сфер}}$	1330	1.03	5.1	0.78	0.21

За результатами титриметричних досліджень встановлено, що поверхневий шар одержаних вуглецевих матеріалів містить протолітично-активні карбоксильні групи (0,15–0,18 ммоль/г) та гідроксильні групи, а також широкий спектр інших кисневмісних функціональних груп. Показано, що при сорбційному вилученні забруднюючих компонентів з рідкого розчину сферичним вуглецевим сорбентом міліметрового розміру участь у процесі бере лише його зовнішня поверхня. Водночас, при вилученні токсичних газоподібних сорбатів активним є весь об'єм зерна сорбентів.

## ВИСНОВКИ

На основі проведених систематичних досліджень розроблено наукові засади цілеспрямованого одержання селективних функціоналізованих сорбційних матеріалів з контрольованим дизайном міжфазної поверхні на основі мезопористого діоксиду кремнію, шаруватих подвійних гідроксидів та їх магнітокерованих нанокомпозитів, а також вискодисперсного мезопористого вугілля для прогнозованого й ефективного сорбційного вилучення, концентрування та визначення широкого спектру неорганічних та органічних сорбатів, переважна більшість із яких є антропогенні забруднювачі об'єктів довкілля. Сформульовано практичні рекомендації щодо застосування розроблених сорбентів для очищення багатокомпонентних дисперсійних середовищ (зокрема, водних), що дозволить ефективно запобігати й усувати забруднення довкілля та є важливим етапом у вирішенні наукової проблеми екологічної безпеки для підвищення якості водних систем та їх моніторингу.

1. Методами рентгенівської дифракції, ІЧ-спектроскопії та електронної мікроскопії вивчено особливості одержання та структуроутворення гомогенних фаз карбонатних форм шаруватих подвійних гідроксидів  $Mg^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  з різним співвідношенням компонентів у реакційній суміші. На основі аналізу умов синтезу матеріалів, впорядкування та співвідношення металів бруситоподібного шару, а також політипії кристалічної структури зроблена оцінка їх сорбційних властивостей щодо фармпрепаратів (на прикладі ібупрофену). Встановлено, що ізотерми сорбції ібупрофену на синтезованих сорбентах при  $pH = 7,0$  описуються рівнянням Ленгмюра, а гранична величина сорбції до ібупрофену не залежить від співвідношення  $Mg^{2+}/Fe^{3+}$  й, відповідно, розмірів міжшарового простору через взаємодію сорбату з поверхневими гідроксильними групами бруситоподібних шарів, в т.ч. шляхом утворення комплексів з структуроутворюючими катіонами сорбенту.

2. Використовуючи різні методи синтезу (зокрема, співосадження та гідротермальний метод), було визначено оптимальні умови одержання магнітокерованих матеріалів на основі  $Mg,Fe$ - та  $Ni,Fe$ -шаруватих подвійних гідроксидів. Показано, що варіювання вмісту магнетиту та тривалості синтезу дозволяє одержати гібридні магнітні нанокомпозити з високим ступенем структурованості та намагніченості (до  $67.5 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ ), а також відтворюваними суперпарамагнітними властивостями (наприклад, для  $Mg,Fe-LDH \cdot xFe_3O_4$  з  $x = 0-1,0$ ). Показано, що при високому вмісті магніточутливої складової у нанокомпозитах спостерігається значна агломерація наночастинок магнетиту, яка порушує як їхню дисперсність, так і впорядкованість бруситоподібних шарів носія, а також суттєво знижує їхні величини сорбції щодо сорбатів як органічної, так і неорганічної природи. Встановлено, що селективність вилучення катіонів  $UO_2^{2+}$  із багатокомпонентних розчинів шаруватими подвійними гідроксидами та їх магнітокерованими похідними, функціоналізованих комплексоутворюючими групами, залежить від комплексоутворюючої здатності та концентрації закріплених лігандів, а також від фазового складу та структурованості матриці.

3. Розроблено науково-методологічні підходи до створення органо-мінеральних сорбентів на основі мезопористого діоксиду кремнію типу SBA-15,

які шляхом регулювання умов синтезу (співвідношення компонентів, природи функціоналізуючого агенту, прекурсору) забезпечують спрямоване керування структурно-сорбційними параметрами матеріалів, пористість (5,6-8,0 нм), питома площа поверхні (420-750 м<sup>2</sup>/г) та підвищення їх сорбційної ємності (до 2 ммоль/г) у поєднанні з селективністю по відношенню до іонів перехідних металів. Встановлено, що моно- та мультифункціональні сорбенти з іммобілізованими амінопропільними, етилендіамінтриацетатними та четвертинними амонійними групами можуть ефективно використовуватися як для сорбційного вилучення, концентрування та визначення перехідних металів у катіонній та аніонній формах (Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> тощо), так і для створення систем моніторингу зазначених металів у природних водах з метою оцінки та прогнозування екологічного стану водних об'єктів.

4. Показано, що кремнеземні сорбенти з іммобілізованими Р,О-вмісними (які є переважно О-донорними лігандами) в поєднанні з комплексоутворюючими N,О-вмісними групами, демонструють високу спорідненість до катіонів 4f елементів, що забезпечує їх ефективне використання для селективного розділення низки рідкісноземельних елементів та їх вилучення з багатоконпонентних розчинів, навіть у присутності надлишку заважаючих одно- та двозарядних катіонів.

5. Розроблено нові ефективні магнітні нанокompозити, функціоналізовані Р,О- та N,О-вмісними групами, зокрема зі структурою «ядро-оболонка» на основі високодисперсного магнетиту та діоксиду кремнію. Встановлено, що процес функціоналізації амінофосфоновими групами не позначився на дисперсності наночасток магнетиту (10,5±3,0 нм), а питома площа поверхні (43 м<sup>2</sup>/г) при утворенні самоорганізованого функціонального поверхневого шару та оболонки SiO<sub>2</sub> збільшується, відповідно, у 2 та 5 разів. Одержані функціоналізовані нанокompозити є суперпарамагнітними та демонструють високі значення питомої намагніченості на рівні 55,1 Ам<sup>2</sup>/кг, що є необхідною умовою для їх успішного застосування у магнітній твердофазній екстракції. Доведено, що, на відміну від функціонального шару з допаміновим лігандом, щільна оболонка з діоксиду кремнію на наночастинках магнетиту забезпечує повне та ефективне вилучення рідкісноземельних елементів, зокрема Eu<sup>3+</sup>, а також демонструє високу селективність у присутності лужноземельних та 3d-металів. Визначено вплив типових макрокомпонентів природних вод на ефективність та селективність даних сорбентів при вилученні іонів рідкісноземельних елементів.

6. Запропоновано магнітні нанокompозити з моно- та полішаровим покриттям за технологією «ядро-оболонка», які модифіковані N,О-вмісними функціональними групами, для селективної магнітної твердофазної екстракції широкого спектру катіонів 3d металів та хлорорганічних пестицидів з водних розчинів мультикомпонентного складу. Знайдено оптимальне співвідношення магнетит/SiO<sub>2</sub>, що забезпечує стабільність функціоналізованих магнітних нанокompозитів у широкому інтервалі рН зі збереженням високих значень питомої намагніченості (~44,0-48,0 А·м<sup>2</sup>/кг). Встановлено, що катіони Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup> та гумінові кислоти практично не впливають на сорбційне вилучення екотоксикантів із водних розчинів за допомогою розроблених нанокompозитів. Розроблену методологію випробувано при аналізі модельних та природних

об'єктів. Встановлено, що за метрологічними характеристиками вона не поступається описанам у літературі, а за вибірковістю та простотою виконання переважає більшість із них. Крім того, показана ефективність магніточутливих нанокompозитів, функціоналізованих хелатоутворюючими групами, протягом п'яти послідовних циклів сорбції/десорбції цільових сорбатів.

7. Методом «зеленого» синтезу з етанольного екстракту «бородатих» коренів одержано наночастинки феритів ( $MFe_2O_4$ , де  $M = Co, Ni$  та  $Fe$ ). Встановлено, що визначальними факторами для їх спрямованого синтезу є метод екстракції та біологічно-активні компоненти екстрактів рослинної сировини, що дозволяє отримати слабкоагломеровані наночастинки різної морфології та дисперсності: сферичної (8–11 нм), стрижнеподібної (15–24 нм) та кубічної (14–24 нм). Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, одержані магнітні наночастинки мають кристалічну будову зі структурою шпінелі без домішок інших кристалічних фаз, водночас, детектується аморфна складова, що походить від біологічно-активних компонентів екстрактів. Одержані наночастинки є слабоагломерованими й характеризуються вузьким розподілом за розміром з підвищеними параметрами пористості (до 1,6–2,1 нм) та розвиненими площами поверхні (до 115 м<sup>2</sup>/г). Встановлено, що синтезовані за даним методом наночастинки магнетиту є суперпарамагнетиками з низькою намагніченістю насичення (~0,02–0,29 А·м<sup>2</sup>/кг), тоді як ферити кобальту є феромагнетиками (~35,5–50,3 А·м<sup>2</sup>/кг).

8. На прикладі катіонів перехідних металів ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) та аніонів ( $AsO_3^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) запропоновано використання магнітних наноматеріалів, одержаних методами «зеленої хімії», як ефективних сорбентів для селективного вилучення екотоксикантів з водних середовищ. Доведено перевагу застосування несферичних біосинтезованих наночастинок  $Fe_3O_4$ , висока сорбційна здатність яких обумовлена надлишковою енергією на кутах та ребрах полієдрів, а також локалізацією біологічно активних сполук у поверхневому шарі, що забезпечує не лише стабілізацію наночастинок, а й створення специфічних центрів сорбції з високою селективністю до цільових сорбатів. Крім того, *in vitro* дослідження фітотоксичності з використанням екстрактів модельних рослин (*Cichorium intybus L.* та *Lactuca sativa L.*) доводить безпечність синтезованих сорбційних матеріалів щодо їх потенційного застосування у реальних біосистемах.

9. Розроблено ефективні сорбенти на основі мезопористих вуглецевих матеріалів для вилучення екотоксикантів органічної природи на прикладі антибактеріальних препаратів тетрациклінового ряду. Дані сорбенти одержані при використанні мезопористих молекулярних сит типу SBA-15 та MCM-41, як матриць. Ґрунтуючись на даних рентгенофазового аналізу та ізотерм сорбції/десорбції азоту встановлено, що хімічна активація цих сорбентів еквімолярною сумішшю  $H_2O_2 + HNO_3$  призводить до утворення сорбентів з високою площею поверхні (2340 м<sup>2</sup>/г) та сприяє зростанню загальної кількості активних центрів сорбату. Встановлено, що експериментальні ізотерми сорбції описуються моделлю Ленгмюра, а гранична сорбційна ємність щодо тетрацикліну становить 909 мг/г, що значно перевищує показники відомих аналогів за цим параметром.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Статті, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. **Kobylynska, N.** Single-stage separation and quantitation of anionic and cationic forms of transition metals from environmental water using organo-functionalized ordered mesoporous silica. *Chem. Eng. J. Adv.*, **2025**, 100741 [Q1].
2. Fedorchuk, O.; Usov, D.; **Kobylynska, N.** Carrageenan-functionalized mesoporous silica for preconcentration and determination of 1,4-dioxane in surfactants, washing and cosmetic products by gas chromatography, *Microchem. J.*, **2024**, 207, 112153 [Q1] (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, одержання сорбентів та їх характеристикація, проведення досліджень, написання статті*).
3. Hubetska, T.S.; Khainakova, O.A.; **Kobylynska, N.G.** Sorptive removal of pharmaceuticals from aqueous solutions using Ni(II),Fe(III)-layered double hydroxides and their ferromagnetic oxides, *Ukr. Chem. J.*, **2024**, 90 (8), 56-80 (*Особистий внесок здобувача: концепція та методологія досліджень, одержання сорбентів та їх характеристикація, проведення досліджень та їх аналіз, написання статті*).
4. Hubetska, T.S.; Demchenko, V.Y.; **Kobylynska, N.G.** Surface engineering: binary Mg,Fe-LDH·xFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for improved magnetic solid-phase extraction of pharmaceuticals from aqueous solution, *Mater Adv*, **2024**, 5, 8145-8163 [Q1] (*Особистий внесок здобувача: концепція та методологія досліджень, одержання сорбентів, аналіз результатів, написання статті*).
5. Hubetska, T.S.; Demchenko, V.Y.; **Kobylynska, N.G.** Chemical design of Mg(II)/Fe(III)-layered double hydroxides and their sorption properties toward ibuprofen, *Theor. Exp. Chem.*, **2024**, 60 (1), 64–75 [Q3] (*Особистий внесок здобувача: концепція досліджень, одержання сорбентів та їх характеристикація, аналіз експериментальних результатів, написання статті*).
6. Hubetska, T.S.; Demchenko, V.Ya.; **Kobylynska N.G.** Adsorptive removal of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by Ni(II)/Fe(III)-layered double hydroxides and its magnetic nanocomposites, *Theor. Exp. Chem.*, **2023**, 59 (5), 364–376 [Q3] (*Особистий внесок здобувача: концепція досліджень, одержання сорбентів та їх характеристикація, аналіз експериментальних результатів, написання статті*).
7. **Kobylynska, N.**; Dudarko, O.; Gładysz-Płaska, A.; Tertykh, V.; Majdan, M. Optimal synthesis of novel phosphonic acid modified diatomite adsorbents for effective removal of Uranium(VI) ions from aqueous solutions. *Materials*. **2023**, 16 (15), 5263 [Q2] (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, одержання сорбентів та їх характеристикація, аналіз результатів, написання статті*).
8. Matvieieva, N.; Bessarabov, V.; Khainakova, O.; Duplij, V.; Bohdanovych, T.; Ratushnyak, Ya.; Kuzmina, G.; Lisovyi, V.; Zderko, N.; **Kobylynska, N.** Cichorium intybus L. “hairy” roots as a rich source of antioxidants and anti-inflammatory compounds. *Heliyon*, **2023**, 9 (3), e14516 [Q1] (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення досліджень, аналіз експериментальних результатів, написання статті*).
9. Hubetska, T.S.; Demchenko, V.Ya.; **Kobylynska N.G.** Sorbents based on the Ni,Fe-layered double hydroxides and its magnetic nanocomposites for deactivation and preconcentration of Cs(I) and Sr(II) ions from aqueous solutions. *Ukr. Chem. J.*, **2023**,

89 (10), 100-123 (Особистий внесок здобувача: концепція та методологія досліджень, одержання сорбентів та їх характеристика, аналіз експериментальних результатів, написання статті).

**10. Kobylinska, N.;** Klymchuk, D.; Khaynakova, O.; Duplij, V.; Matvieieva, N. Morphology-controlled green synthesis of magnetic nanoparticles using extracts of 'hairy' roots: Environmental application and toxicity evaluation. *Nanomaterials*, **2022**, *12* (23), 4231 [Q1] (Особистий внесок здобувача: постановка задачі дослідження, одержання та дослідження сорбентів, аналіз результатів, написання статті).

**11. Kobylinska, N.;** Puzyrnaya, L.; Pshinko, G. Magnetic nanocomposites based on Zn,Al-LDH intercalated with citric and EDTA groups for the removal of U(VI) from environmental and wastewater: synergistic effect and adsorption mechanism study, *RSC Adv.*, **2022**, *12* (50), 32156–32172 [Q2] (Особистий внесок здобувача: розроблено концепцію роботи, проведено характеристикацію сорбентів, аналіз експериментальних результатів, написання статті).

**12. Kobylinska, N.G.;** Kessler, V.G.; Seisenbaeva, G.A.; Dudarko, O.A. *In situ* functionalized mesoporous silicas for sustainable remediation strategies in removal of inorganic pollutants from contaminated environmental water. *ACS Omega*, **2022**, *7* (27), 23576–23590 [Q1] (Особистий внесок здобувача: постановка задачі дослідження, одержання сорбентів та їх характеристика, проведення досліджень їх сорбційних властивостей, аналіз результатів, написання статті).

**13. Kobylinska N.G.,** Puzyrnaya L.M., Pshinko G.M. Layered double hydroxides as promising adsorbents for water remediation based on radioactive pollutions (*Review*), *Theor. Exper. Chem.* **2022**. *58* (4), 201-218 [Q3] (Особистий внесок здобувача: проведено аналіз і узагальнення літературних даних, написання статті).

**14. Hubetska, T.S.;** Mestre, A.S.; **Kobylinska, N.G.;** Carvalho, A.P. Steam activation of acid-chars for enhanced textural properties and pharmaceuticals removal. *Nanomaterials*, **2022**, *12* (19), 3480 [Q1] (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі, аналіз експериментальних результатів, написання статті).

**15. Dudarko, O.;** **Kobylinska, N.;** Kessler, V.; Seisenbaeva, G. Recovery of rare earth elements from NdFeB magnet by mono- and bifunctional mesoporous silica: Waste recycling strategies and perspectives, *Hydrometallurgy*, **2022**, *210*, 105855 [Q1] (Особистий внесок здобувача: запропоновано методологію та концепцію досліджень, вивчено селективну сорбцію металів, інтерпретовано одержані експериментальні результати, написання статті).

**16. Kobylinska, N.;** Klymchuk, D.; Shakhovsky, A.; Khainakova, O.; Ratushnyak, Y.; Duplij, V.; Matvieieva N. Biosynthesis of Magnetite and Cobalt Ferrite Nanoparticles using Extracts of 'Hairy' Roots: Preparation, Characterization, Estimation for Environmental Remediation and Biological Application. *RSC Adv.*, **2021**, *11* (43), 26974-26987 [Q1] (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, одержання та характеристика наночасток, проведення сорбційних досліджень, аналіз експериментальних результатів, написання статті).

**17. Hubetska, T.S.;** **Kobylinska, N.G.;** García, J.R. Sunflower biomass power plant by-products: Properties and its potential for water purification of organic pollutants. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2021**, *157*, 105237 [Q1] (Особистий внесок здобувача:

постановка задачі, інтерпретовано дані фізичних методів, проведення та обробка сорбційних експериментів, написання статті)

**18. Kobylinska, N.;** Dudarko, O.; Kessler, V.; Seisenbaeva, G.A. Enhanced removal of Cr(III), Mn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution by N-functionalized ordered silica. *Chem. Afr.*, **2021**, 4, 451–461 [Q3] (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення сорбційних досліджень, аналіз експериментальних результатів, написання статті).

**19. Dudarko, O.A.;** **Kobylinska, N.;** Mishra, B.; Kessler, V.G.; Tripathi, B.P.; Seisenbaeva, G.A. Facile strategies for synthesis of functionalized mesoporous silicas for the removal of rare-earth elements and heavy metals from aqueous systems. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2021**, 315, 110919 [Q1] (Особистий внесок здобувача: постановка, проведення та аналіз сорбційних досліджень, узагальнення експериментальних результатів, участь у написанні статті).

**20. Kobylinska, N.;** Shakhovskiy, A.; Khainakova, O.; Klymchuk, D.; Avdeeva, L.; Ratushnyak, Y.; Duplij, V.; Matvieieva N. 'Hairy' root extracts as source for 'green' synthesis of silver nanoparticles and medical applications. *RSC Adv.*, **2020**, 10, 39434. [Q1] (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі, проведення хроматографічних досліджень, характеристика наночасток, узагальнення експериментальних результатів, написання статті)

**21. Hubetska, T.S.;** **Kobylinska, N.G.;** García Menendez J.R. Application of Hydrophobic Magnetic Nanoparticles as Cleanup Adsorbents for Pesticide Residue Analysis in Fruit, Vegetable, and Various Soil Samples. *J. Agric. Food Chem.* **2020**, 68 (47), 13550–13561 [Q1] (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, одержання та характеристика сорбентів, аналіз експериментальних результатів, написання статті).

**22. Hubetska, T.;** **Kobylinska, N.;** García, J.R. Efficient adsorption of pharmaceutical drugs from aqueous solution using a mesoporous activated carbon. *Adsorption*, **2020**, 26 (2), 251-266 [Q2] (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, одержання та активація сорбентів, проведення та обробка сорбційних експериментів, написання статті).

**23. Kobylinska, N.G.;** Dudarko, O.A.; Melnyk, I.V.; Seisenbaeva, G.A.; Kessler V.G. Luminescence performance of Cerium(III) ions incorporated into organofunctional mesoporous silica. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2020**, 305, 110331 [Q1] (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі, проведення досліджень, аналіз літератури та експериментальних даних, написання статті).

**24. Kostenko, L.S.;** **Kobylinska, N.G.;** Khainakova, O.; Garcia-Granda S. Advanced core-shell EDTA-functionalized magnetite nanoparticles for rapid and efficient magnetic solid phase extraction of heavy metals from water samples prior to the multi-element determination by ICP-OES. *Microchim. Acta.* **2020**, 187, 289 [Q1] (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, одержання та функціоналізація наночастинок магнетиту, проведення та обробка сорбційних експериментів, участь у написанні статті).

**25. Hubetska, T.;** Khainakova, O.; **Kobylinska, N.G.;** García J.R. Spherical mesoporous carbon adsorbents for sorption, concentration, and extraction of nicotine and other components of cigarette smoke. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, **2019**, 55 (3),

423–432 [Q2] (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, одержання та активація сорбентів, проведення та обробка сорбційних експериментів, написання статті*).

26. Shnayder, B.A.; Levchyk, V.M.; Zui, M.F.; **Kobylynska, N.G.** Hybrid organosilica coatings for solid phase microextraction: highly efficient adsorbents for determination of trace parabens. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, **2019**, 55 (4), 657–666 [Q2] (*Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі, одержання та характеристизація плівкових покриттів, аналіз даних, написання статті*).

27. Kotok, V.A.; Kovalenko, V.L.; Zima, A.S.; Kirillova, E.A.; Burkov, A.A.; **Kobylynska, N.G.**; Khranilov, Yu.P. Optimization of electrolyte composition for the cathodic template deposition of Ni(OH)<sub>2</sub>-based electrochromic films on FTO glass, *ARN J. Eng. Appl. Sci.*, **2019**, 14 (2), 344–353 [Q2] (*Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі, проведення досліджень та їх аналіз, участь у написанні статті*).

28. Kostenko, L.; **Kobylynska, N.**; Khainakov, S.; Garcia-Granda, S. Magnetite Nanoparticles with Aminomethylenephosphonic Groups: Synthesis, Characterization and Uptake of Europium(III) Ions from Aqueous Media. *Microchim. Acta*, **2019**, 186 (7), 474 [Q1] (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, одержання та функціоналізація наночастинок магнетиту, проведення та обробка сорбційних експериментів, написання статті*).

29. Hubetska, T.S.; Krivtsov, I.; **Kobylynska, N.G.**; Garcia Menendez, J.R. Hydrophobically Functionalized Magnetic Nanocomposite as a New Adsorbent for Preconcentration of Organochlorine Pesticides in Water Solution. *IEEE Magn. Lett.*, **2018**, 9 (11), 159–164 [Q2] (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь у експериментальних дослідженнях, написання статті*).

30. **Kobylynskaya, N.G.**; Khainakova, E.A.; Diaz-Garcia, M.E.; Zaitsev, V.N. Nanocomposites based on magnetite modified by chelate groups for a solid-phase concentration of heavy-metal ions from aqueous solutions. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, **2017**, 53, 675–684 [Q2] (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, одержання та характеристизація сорбентів, дослідження сорбційних властивостей матеріалів, написання статті*).

31. Fedorchuk, O.I.; **Kobylynska, N.G.**; Zaitsev, V.N. Headspace gas chromatographic determination of 1,4-dioxane with adsorption preconcentration on silica modified with λ-carrageenan. *J. Anal. Chem.*, **2017**, 72(3), 295–302 [Q3] (*Особистий внесок здобувача: синтез сорбентів та їх характеристизація, аналіз експериментальних результатів, написання статті*).

32. Goncharova, L.A.; **Kobylynska, N.G.**; Díaz-Garcia, M.E.; Zaitsev, V.N. Solid-phase luminescence determination of tetracycline in bottled water using chemically modified silica. *J. Anal. Chem.*, **2017**, 72(7), 724–733 [Q3] (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез та характеристизація зразків, аналіз експериментальних даних, написання статті*).

33. Savchuk, M.O.; Litsis, O.O.; Znovjyak, K.O.; Sliva, T.Y.; **Kobylynskaya, N.G.**; Shishkina, S.V., Dyakononko, V.V., Amirkhanov, V.M. Transition metal complexes of 2,6-bis(imidazol-2-yl)pyridine and its aliphatic derivative. *Polyhedron*, **2017**, 133 (5),

162-168 [Q2] (Особистий внесок здобувача: проведення дослідження складу та будови комплексів, аналіз результатів, участь у написанні статті).

34. Telbiz G.M., Gerda V.I., **Kobylynska N.G.**; Zaitsev V.M., Fraissard J. Studies of hydrogen sorption on mesoporous Carbon composite modified with adsorbed Palladium. *NATO Sci. Peace Secur. C: Environ. Secur.*, **2011**, 2, 499-508 [Q4] (Особистий внесок здобувача: синтез вуглецевих зразків та наночасток, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).

35. Zaitsev, V.N.; Kostenko, L.S.; **Kobylynskaya, N.G.** Acid–Base Properties of Silica-Based Ion-Exchanger Having Covalently Bonded Aminodi(Methylphosphonic) Acid. *Anal. Chim. Acta.* **2006**, 565 (2), 157–162 [Q1] (Особистий внесок здобувача: участь у постановці досліджень, синтез та дослідження протолітичних властивостей сорбентів, участь у написанні статті).

**Тези наукових доповідей, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

36. Hubetska, T.; Demchenko, V.; **Kobylynska, N.** Synthesis and crystal chemistry of hydrotalcite-supergroup Mg,Fe–layered double hydroxide materials and their performance in the pharmaceuticals removal. *Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”*, Kyiv, Ukraine, 29-30 May **2024**, P. 30.

37. Hubetska T., Demchenko V., **Kobylynska N.** Synthetic Mg,Fe–layered double hydroxide materials: synthesis, crystal structure and adsorption mechanism study. *The 24<sup>th</sup> IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2024)*, Gijón, Spain, 8-11 July **2024**, Submission number: 371.

38. Hubetska, T.; Demchenko, V.; **Kobylynska, N.** Rapid and efficient removal of diclofenac sodium from aqueous solution via binary Mg,Fe-LDH/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites. *The 24<sup>th</sup> IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2024)*, Gijón, Spain, 8-11 July **2024**, Submission number: 392.

39. Hubetska, T.; Demchenko, V.; **Kobylynska, N.** Environmental insight into efficient removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> loaded Mg,Fe-LDH nanocomposites. *2024 IEEE 14<sup>th</sup> International Conference “Nanomaterials: Applications&Properties” (IEEE NAP-2024)*, Riga, Latvia, 8-13 September **2024**, ID 1147.

40. Dudarko, O.; **Kobylynska, N.** Phosphonic acid Treated Natural Diatomite as Low-cost Adsorbent for the Removal of U(VI) ions from aqueous solution, *Kyiv Conference on Analytical Chemistry: Modern Trends 2024*, Київ, Україна, 16–18 жовтня **2024**, С. 125.

41. Hubetska, T.; Demchenko, V.; **Kobylynska, N.** Self-assembled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg,Fe-LDH colloidal nanocomposites with enhanced adsorption and photocatalytic activity. *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2024)*, , Uzhhorod, Ukraine, 21-24 August **2024**, P. 250.

42. **Кобилінська Н.Г.** Аналітичні індикаторні системи для вилучення та концентрування іонів U(VI) з водних середовищ та розробки сорбційно-спектроскопічних методик для моніторингу їх якості. *VI Міжнародна конференція «Перспективи впровадження інновацій у атомну енергетику»*, Київ, Україна, 26-27 вересня **2024**, С. 157-160.

**43.** Garcia Garcia, S.; Hubetska, T.; **Kobylinska, N.**; Garcia-Granda, S. Biosynthesized magnetic nanoparticles: eco-friendly adsorbents for effective water purification. *V Міжнародна науково-практична конференція «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки»*, Київ, Україна, 14-15 листопада **2024**, С. 125.

**44.** Duplij, V.; Kharchuk, M.; **Kobylinska, N.**; Matvieieva, N. Peculiarities of silver nanoparticles synthesized using *Artemisia vulgaris* “hairy” root extracts. *11<sup>th</sup> International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2023)*, Ivano-Frankivsk region, Bukovel, Ukraine, 16- 19 August **2023**, P. 286.

**45.** **Kobylinska, N.**; Klymchuk, D.; Shakhovsky, A.; Ratushnyak, Y.; Duplij, V.; Matvieieva, N. Comparative assessment of chemically and ‘green’ synthesized magnetic nanoparticles and their use for removal of pollutants. *Twenty third annual conference - YUCOMAT 2022, Twelfth world round table conference on sintering - XII WRTCS 2022*, Herceg Novi, Montenegro, August 29 – September 2, **2022**, P.S.III.D.6.

**46.** Hubetska, T.S.; Demchenko, V.Ya.; **Kobylinska, N.G.** Mg/Fe layered double hydroxides-based adsorbents for removal of inorganic toxicants commonly found in aquatic environments. *Twenty third annual conference - YUCOMAT 2022, Twelfth world round table conference on sintering - XII WRTCS 2022*, Herceg Novi, Montenegro, August 29 – September 2, 2022, P.S.I.A.2.

**47.** **Kobylinska, N.G.**; Kharchuk, M.; Duplij, V.P.; Matvieieva, N.A. ‘Green’ synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Artemisia vulgaris* ‘hairy’ root extracts as reducing agents. *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022)*, Lviv, Ukraine, 25-27 August **2022**, P. 49.

**48.** Hubetska, T.S.; Demchenko, V.Y.; **Kobylinska, N.G.** Effect of Mg(II)/Fe(III) molar ratio on the structure and adsorptive removal of LDH-based composites. *Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface"*, Kyiv, Ukraine, 19-20 October **2022**, P. 92.

**49.** **Kobylinska, N.**; Hubetska, T.; Garcia, J. Integrated approach for development of environmentally friendly technologies for treatment of industrial by-product wastes and obtainment of low-cost adsorbents. *1<sup>st</sup> International Conference on Experimental Sciences and Biotechnology*, Mugla, Turkey, 8-12 September **2021**, P. 57.

**50.** **Kobylinska, N.**; Klymchuk, D.; Matvieieva, N. Study of Magnetic Nanoparticles Synthesized by Wormwood “Hairy” Root Extracts. *7<sup>th</sup> International Conference NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects*, Kharkiv, Ukraine, 4–8 October **2021**, P. 71.

**51.** Кареліна, А.; **Кобилінська, Н.**; Дударко, О. N-вмісні мезопористі кремнеземи типу SBA-15 для сорбційного вилучення важких металів у катіонних та аніонних формах з водного розчину. *I International Scientific Conference "Current Problems of Chemistry, Materials Science and Ecology"*, Луцьк, Україна, 12–14 травня **2021**, С. 162-163.

**52.** **Kobylinska, N.**; Klymchuk, D.; Podhaietska, Yu.; Matvieieva N. Effective «green» synthesis of iron oxide nanoparticles using *Artemisia* “hairy” root extracts with

high reducing power. *Advances in Functional Materials (AFM 2021)*, Jeju, Korea, 15-17 February **2021**, Abstract ID: 365, P. 271.

**53.** Matvieieva, N.; Khainakova, O.; **Kobylinska, N.G.**; Klymchuk, D. "Green" synthesis of magnetic nanoparticles using *Artemisia vulgaris* "hairy" root extracts. *6<sup>th</sup> International Conference Nanobiophysic: fundamental and applied aspects*, Kyiv, Ukraine, 1-4 October, **2019**, P. 16.

**54.** Hubetska, T.S.; **Kobylinska, N.G.**; García, J.R. Optimization of QuEChERS procedure by hydrophobic magnetic nanocomposites for residual OCPs determination coupled with GC-MS. *XX Euroanalysis-2019*, Istanbul, Turkey, September 1-5, **2019**, 211404.

**55.** Hubetska, T.S.; Mestre, A.S.; **Kobylinska, N.**; García, J.R.; Carvalho, A.P. Superactivated carbons synthesized by steam activation of acid-chars for pharmaceuticals removal. *8<sup>th</sup> International Conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection (CESEP'19)*, Alicante, Spain, 20-24 October **2019**, S10-1.

**56.** Hubetska, T.; **Kobylinska, N.**; García J.R. Efficient adsorption of pharmaceutical drugs in aqueous solution using a mesoporous activated carbon. *41<sup>a</sup> Reunión Ibérica de Adsorción - 3er Simposio Iberoamericano de Adsorción*. Gijón, Spain, 5-7 September **2018**, P53 (1-4).

**57.** Kostenko, L.S.; **Kobylinska, N.G.**; Garcia-Menendez, J.R.; Zaitsev, V.M. Magnetic nanocomposites with grafted N-aminometylenephosphonic groups as a preconcentration phase of metal ions. *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017)*, Chernivtsi, Ukraine, 23-26 August **2017**, P. 417.

**58.** Hubetska, T.S.; **Kobylinska, N.**; Krivtsov, I.; García, J.R. Different approaches to the solid-phase extraction of pollutants from water and food products. *Nanomaterials Applied to Life Sciences (NALS)*, Gijón, Spain, 13-15 December **2017**, P. 94.

**59.** **Kobylinska, N.**; Khaynakova, O.; Zaitsev, V.; Diaz-Garcia, M.E. Native fluorescence determination of tetracycline residues in milk products followed by silica-coated magnetic nanoparticles. *Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference (ANNIC-2016)*, Barcelona, Spain, 9-11 November **2016**, P 159.

## АНОТАЦІЯ

*Кобилінська Н.Г.* Колоїдно-хімічні принципи створення сорбційних матеріалів для вилучення антропогенних забруднювачів об'єктів довкілля. – Кваліфікаційна наукова праця оформлена для наукової доповіді.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальностями: 21.06.01 «Колоїдна хімія» та 21.06.01 «Екологічна безпека». – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2026.

Дисертація присвячена розробці системного підходу до цілеспрямованого регулювання сорбційних властивостей на прикладі функціоналізованих матеріалів на основі мезопористого діоксиду кремнію, шаруватих подвійних гідроксидів та їх магнітокерованих наноконкомпозитів, а також високодисперсного мезопористого вугілля для визначення та вилучення органічних та неорганічних сполук, в т.ч. екотоксикантів об'єктів довкілля. В основу роботи покладено

розвиток колоїдно-хімічних уявлень про механізм сорбційних процесів при вилученні радіонуклідів ( $^{234,235,238}\text{U}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ), та інших органічних (фармацевтичних препаратів, барвників, хлорорганічних пестицидів, розчинників, консервантів, тощо) та неорганічних сорбатів ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  та  $\text{MnO}_4^-$  іонів), в т.ч екотоксикантів, з водних розчинів різного складу (модельних, природних, стічних, технологічних і т.д.). Всебічно проаналізовано вплив широкого спектру параметрів на структурно-сорбційні характеристики одержаних матеріалів, що дозволяє отримувати відтворювані структури та є важливим для створення високоселективних і ефективних функціональних сорбентів на їх основі. Досліджено закономірності впливу умов синтезу, хімічного та структурного складу моно- і мультифункціоналізованих матеріалів на їх сорбційні властивості при вилученні органічних і неорганічних сполук, більшість з яких є забруднювачами у водах різного складу. Ефективність одержаних матеріалів з закріпленими етилендіамінтриацетатними, фосфоновими, амінопропільними та сульфогрупами, як сорбентів, підтверджена їх високою сорбційною ємністю та селективністю до катіонів  $3d$ - та  $4f$ - металів, швидким встановленням рівноваги та здатністю до регенерування. Розроблені гібридні методики визначення та концентрування органічних та неорганічних забруднювачів з використанням розроблених сорбентів методами спектрофотометрії, люмінесценції та атомно-абсорбційних, хроматографічних методів детектування екотоксикантів у фазі сорбенту та у розчині. Усі одержані сорбенти апробовані при аналізі питних, природних вод, ґрунтів і повітря різного складу. Розроблені методики забезпечують визначення органічних та неорганічних сорбатів, більшість з яких є антропогенними забруднювачами природних вод на рівні ГДК й є важливим етапом у вирішенні наукової проблеми з колоїдної хімії в рамках екологічної безпеки.

*Ключові слова:* сорбція, шаруваті подвійні гідроксиди, діоксид кремнію, магнетит, активоване вугілля, поверхневі явища, селективність, ступінь вилучення, екотоксиканти, очистка вод.

## SUMMARY

*Kobylinska N.* – Colloid-chemical principles for the development of sorption materials for the removal of anthropogenic pollutants from the environmental compartments. – Qualification scientific work for scientific report.

Dissertation for Doctor of Sciences degree in the specialties: 21.06.01 "Colloid Chemistry" and 21.06.01 "Environmental Safety". – A.V. Dumansky Institute of Colloidal and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2026.

This thesis is dedicated to comprehensive investigation into the development and application of advanced sorbent materials for the effective removal of environmental pollutants. The research focuses on a systematic approach to tailoring the sorption properties of functionalized materials, specifically those based on silicon dioxide, layered double hydroxides (LDHs), and activated carbon. These materials are meticulously modified to enhance their ability to detect and eliminate a wide array of

toxicants from diverse environmental matrices. The foundation of this work lies in the advancement of fundamental physicochemical principles governing sorption mechanisms. The study delves into the intricate processes involved in the removal of radionuclides, including  $^{234,235,238}\text{U}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , as well as various inorganic compounds such as  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{MnO}_4^-$  ions from aqueous solutions. These solutions encompass a broad spectrum of compositions, ranging from synthetic models to complex natural, industrial wastewater, and technological solutions. A thorough exploration of the influence of numerous parameters on the structural and sorption characteristics of the synthesized materials is conducted. This systematic analysis enables the production of reproducible structures, a critical factor in the design of highly selective and efficient functional adsorbents. The research meticulously examines the correlations between synthesis conditions, chemical composition, and structural attributes of both mono- and polyfunctionalized materials and their respective adsorption capabilities in removing organic and inorganic contaminants from various aqueous environments. The performance of the synthesized materials, incorporating ethylenediaminetriacetate, phosphonic, aminopropyl, and sulfo functional groups, is rigorously evaluated. Their performance as adsorbents is validated by their exceptional sorption capacities, high selectivity towards  $3d$ - and  $4f$ -cations, rapid attainment of equilibrium, and excellent reusability. Furthermore, the dissertation encompasses the development of sophisticated analytical methodologies for the precise determination and preconcentration of organic and inorganic pollutants. These methodologies leverage the unique properties of the synthesized adsorbents in conjunction with a suite of analytical techniques, including spectrophotometry, luminescence, atomic absorption spectroscopy, and chromatography, facilitating the detection of ecotoxicants both in the solid sorbent phase and in the aqueous solution. The practical applicability of the developed adsorbents is demonstrated through their comprehensive testing in the analysis of drinking water, natural water bodies, soil samples, and air samples of varying compositions. The analytical methods developed within this research achieve the detection of organic and inorganic pollutants at concentrations meeting or exceeding maximum permissible level (MPL) standards. This work represents a significant contribution to the field of colloid chemistry and plays a pivotal role in addressing critical environmental safety challenges.

*Key words:* Sorption, layered double hydroxides, silicon dioxide, magnetite, activated carbon, functional layer, selectivity, removal efficiency, eco-toxicants, water purification.