

Еліна ЯНОВСЬКА, канд. хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0001-8674-7874

e-mail: e.yanovska@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Ірина САВЧЕНКО, д-р хім. наук, проф.

ORCID ID: 0000-0002-2269-4280

e-mail: irassavchenko@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Марія АНТОНЕЦЬ, студ.

e-mail: masha.antonets@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

НОВИЙ ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ З АДСОРБОВАНИМ КОПОЛІМЕРОМ 8-МЕТАКРИЛОКСИХІНОЛІН-5-СУЛЬФОКИСЛОТИ ТА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ: СИНТЕЗ І СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ІОНІВ Cu(II), Cd(II) ТА Pb(II)

Вступ. Унаслідок активних бойових дій у ході російсько-української війни територія України забруднюється величезною кількістю токсичних металів. Тому проблема очищення від них, зокрема водних об'єктів, ще довго матиме критичне значення для збереження екосистем і національної безпеки нашої країни. Адсорбція є одним з найбільш економічно привабливих та екологічно сприятливих способів видалення різноманітних забруднень зі стічних вод, а полімер-неорганічні адсорбенти широко застосовуються у процесах очищення стічних вод від барвників та іонів токсичних металів. З метою підвищення їхньої ефективності щодо надлишкової кількості іонів токсичних металів на поверхні поруватих неорганічних матриць доцільно закріплювати полімери, які мають у своєму складі групи, активні до участі у процесах комплексоутворення як ліганди. Присвячена синтезу полімер-неорганічного композитного матеріалу на основі силікагелю з адсорбованим кополімером 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти та метилметакрилату, дослідженню його фізико-хімічних і сорбційних властивостей щодо іонів Cu(II), Cd(II) та Pb(II).

Методи. Факт іммобілізації кополімеру на поверхні силікагелю підтверджували шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів і термограм синтезованого композиту та вихідного силікагелю. За результатами термогравіметричного аналізу встановлювали стадії термодеструкції закріпленого кополімеру та розраховували масову частку іммобілізованого кополімеру у складі синтезованого композиту. З використанням термогравіметричного аналізу, об'єднаного ІЧ-спектроскопією, були зроблені припущення про склад продуктів термодеструкції адсорбованого кополімеру. Зміни параметрів поверхні силікагелю після модифікації обраним кополімером встановлювали з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Геометричну форму розташування кополімеру на поверхні силікагелю дослідили за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. Дослідження сорбційної активності синтезованого композиту щодо іонів Cu(II), Pb(II), та Cd(II) проводили у статичному режимі сорбції з розчинів нітратів без додавання буферних розчинів.

Результати. За результатами термогравіметричного аналізу розрахована масова частка іммобілізованого кополімеру у складі синтезованого композиту, яка становить $20,0 \pm 0,5$ мас.%. На основі аналізу фотографій сканувальної електронної мікроскопії поверхні синтезованого композиту можна стверджувати, що іммобілізований кополімер вкриває переважну частину поверхні силікагелю тонкою плівкою. Встановлено, що сорбційна ємність синтезованого композиту підвищується у порівнянні з вихідним силікагелем щодо іонів Cu(II) 3,8 разів, щодо іонів Cd(II) – у понад три рази, щодо іонів Pb(II) – у майже у 10 разів.

Висновки. Унаслідок адсорбції попередньо синтезованого кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти з метилметакрилатом на поверхні мезопоруватого силікагелю отримано новий полімер-неорганічний композитний матеріал. Зміни значень питомої площі поверхні, середнього діаметру й об'єму пор, отримані шляхом комп'ютерної обробки даних ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту різними методами, свідчать про те, що модифікація поверхні силікагелю цим кополімером не впливає на структуру його поверхні, а лише знижує її поруватість. Виявлено, що заміна нітро- та азогруп у складі адсорбованого кополімеру на сульфогрупи приводить до поліпшення сорбційних властивостей стосовно іонів Cd(II), але до погіршення щодо іонів Cu(II).

Ключові слова: адсорбція, кополімер, композит, сорбційна ємність.

Вступ

Сучасний світ має справу з деградацією навколишнього природного середовища внаслідок суттєвого антропогенного впливу. Забруднення води є однією з найбільших загроз як для існування біосфери, так і для здоров'я людей. Швидка індустріалізація і глобалізація є причинами того, що стічні води містять токсичні іони Феруму, Хрому, Мангану, Плюмбуму, Алюмінію, Титану тощо, а також залишки нітратів, сульфатів, фосфатів, пестицидів, пластику, барвників і багатьох різноманітних органічних сполук. (Junaid et al., 2022; Katare et al., 2022; Sathya et al., 2022).

Для видалення іонів важких металів та інших антропогенних забруднювачів використовуються різні методи очищення стічних вод: іонний обмін (Dabrowski et al., 2004), мембранне фільтрування та розділення (Zinadini et al., 2014), електрохімічні методи (Du et al., 2014), хімічне осадження й окиснення (Zhuang et al., 2014; Wang et al., 2003), фотокаталітична деградація та відновлення (Kumar, & Rao 2017; Sun et al., 2013; Bhang, & Ray, 2022), адсорбція. Проте остання залишається одним з найбільш економічно привабливих та екологічно сприятливих способів видалення різноманітних забруднень зі стічних вод, зокрема завдяки можливості регенерації та

повторного використання речовин після процесу їхньої десорбції (Ye et al., 2019).

Полімеровмісні адсорбенти широко застосовуються у процесах очищення й регенерації стічних вод, у забезпеченні виробничих замкнених циклів водопостачання. Розрізняють адсорбенти з іммобілізованими полімерами на неорганічних носіях і ті, у яких неорганічні речовини нанесені на полімерні матриці. Як неорганічні матриці полімеровмісних композитів усе більше використовують екологічно чисті матеріали: поруваті природні мінерали різної хімічної природи, зокрема глини, целюлозні відходи виробництв і побічні продукти сільського господарства, наприклад, клітковину порожніх плодів олійної пальми, рисове лушпиння, кукурудзяні качани та шкаралупу плодів багатьох рослин тощо (Joseph et al., 2019; Grishkewich et al., 2017; Kanmani et al., 2017; Wang et al., 2016).

Іммобілізація на поверхні поруватих неорганічних матриць поліфункціональних полімерів, які можуть одночасно виявляти як іонообмінні властивості, так і здатність до участі у комплексоутвірних процесах, підвищує ефективність застосування останніх як сорбентів для токсичних іонів перехідних металів. До таких поліфункціональних полімерів можна віднести поліелектроліти з четвертинним атомом Нітрогену в боковому (полікатиони) або в головному ланцюзі (полііонени), зокрема такі, як полігексаметиленгуанідін, його похідні, поліанілін, поліакрилова кислота тощо (Яновська та ін., 2023). Проте в цих полімерів іонообмінні властивості значно переважають над комплексоутвірними, тому сорбенти на їхній основі можуть вилучати зі стічних вод переважно аніонні форми багатовалентних металів (молібдати, вольфрамати, хромати та дихромати тощо) або кислотні залишки мінеральних кислот (зокрема нітрати, фосфати, арсенати) і характеризуються низькою сорбційною здатністю щодо катіонів перехідних металів. Тому актуальним залишається пошук композитних матеріалів, до складу яких входять полімери із суто комплексоутвірними властивостями, які здатні вилучати катіонні форми токсичних металів шляхом їхнього комплексоутворення з активними (аміно-, азо-, оксохіноліновими, піридиновими, меркапто-, сульфо- тощо) групами у складі іммобілізованих на твердій поверхні полімерів (Яновська, Савченко, & Кичкирук, 2022; Yaponvska et al., 2023).

Для прояснення питання щодо ефективності використання полімер-неорганічних матеріалів як сорбентів щодо токсичних катіонів перехідних металів попередньо необхідно встановити кореляції між хімічною природою іммобілізованого полімеру (хімічною активністю структурних ланок полімеру щодо участі у процесах комплексоутворення), способом закріплення полімеру, геометричною формою його розміщення на твердій поверхні, що суттєво впливає на доступність активних до комплексоутворення центрів іммобілізованого полімеру, і його адсорбційною здатністю щодо певних катіонних форм металів. З цієї метою доцільно спочатку закріплювати полімери, що здатні до комплексоутворення, на поруватих неорганічних матеріалах з добре вивченими (відомими) параметрами поверхні та мінімальною сорбційною здатністю щодо обраних катіонів перехідних металів. До таких матриць можна віднести зокрема мезопоруваті силікагелі (Savchenko et al., 2023).

У роботах (Savchenko et al., 2024a; Savchenko et al., 2024b) нами показано, що адсорбція та *in situ* іммобілізація полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну на поверхні силікагелю (SiO_2)-AzoQN) приводить до

зростання сорбційної ємності синтезованого композиту щодо іонів Cu(II) та Fe(III) порівняно з вихідним силікагелем. Ця стаття присвячена синтезу, дослідженню будови поверхні та сорбційних властивостей щодо іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} полімер-неорганічного композиту на основі силікагелю з адсорбованим кополімером 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти та метилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:3.

Методи

Синтез полімер-неорганічного композиту (скорочено – SiO_2]-PQS-MMA) здійснили шляхом адсорбції заздалегідь синтезованого кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти з метилметакрилатом на поверхні силікагелю. Для цього у три стадії синтезували 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоту: спочатку шляхом сульфонування олеумом 8-гідроксихіноліну за температури 0–5 °C було отримано 8-гідроксихінолін-5-сульфокислоту, яка на другій стадії, після розчинення у ТГФ у присутності триетиламіну, нагрівалась з метакриловим ангідридом за температури 60 °C протягом 8 годин до утворення триетиламонієвої солі. Далі кислотність охолодженого до 0 °C водного розчину цієї солі підвищували сульфатною кислотою до pH 3–4, унаслідок чого випав білий осад 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти.

Кополімеризацію 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти з метилметакрилатом у вихідному молярному співвідношенні 1:3 і бензоїл пероксидом як ініціатора проводили в диметилформаміді (ДМФА) за температури 80 °C згідно з такою методикою:

9.4 г (0.0325 моль) 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти та 9.6 г метилметакрилату (0.0961 моль) помістили у круглодонну тригорлу колбу, крізь яку був пропущений аргон, додали 180 мл ДМФА і 190 мг бензоїл пероксиду (10 % від маси мономерів). Далі реакційну суміш інтенсивно перемішували за температури 80 °C протягом трьох днів, контролюючи зміни методом ЯМР, а саме – зникнення сигналів протонів 6.42 (s, 1H), 6.00 (s, 1H) подвійного метакрилатного зв'язку. Після відсутності змін у спектрі ЯМР реакційну суміш без охолодження вилили у 1 л 2-пропанолу. Отриманий осад відфільтрували та промили 2-пропанолом.

Маса кополімеру склала 12 г (вихід продукту при цьому становив 63 %).

Адсорбцію синтезованого кополімеру на поверхні силікагелю здійснили так:

3 г (8-метакрилокси)хінолін-5-сульфокислота)-ко-(метилметакрилат)-1:3 розчинили у метанолі за температури кипіння розчинника й додали 9,3 г силікагелю. Суміш нагрівали на масляній бані до 60 °C і залишали на ніч з перемішуванням на магнітній мішалці. Після чого випарили суміш на ротормному випарювачі за температури 60 °C.

Як порувата неорганічна основа композиту використовувався силікагель фірми Merck з діаметром часточок 0,2–0,5 мм, характеристики поверхні якого наведені в табл. 1.

ІЧ-спектри вихідного та модифікованого кополімером силікагелю реєстрували на ІЧ-спектрометрі "Spectrum BX" (Perkin Elmer, Німеччина) у ділянці 500–4000 cm^{-1} у таблетках KBr.

Термічну стійкість та особливості термічного розкладу адсорбованого на поверхні силікагелю кополімеру досліджували шляхом термогравіметричного аналізу. Дослідження проводили з використанням аналізатора "STA 449 Jupiter F1" (Netzsch, Німеччина) за таких робочих умов: швидкість нагрівання 10 K/хв, динамічна атмосфера синтетичного повітря 50 мл/хв, діапазон

температур 30–1000 °С, маса зразка ~14 мг, сенсорна термопара типу S. Як еталон використовувався порожній тигель з Al_2O_3 .

Газоподібні продукти, що виділяються під час термічного розкладання адсорбованого кополімеру, аналізували за допомогою ІЧ-спектрометра "Tensor 27" (Brucker, Німеччина), підключеного до "STA 449 Jupiter F1". ІЧ-спектри записували у спектральному діапазоні 600–4000 cm^{-1} із 16 скануваннями на спектр з роздільною здатністю 4 cm^{-1} .

Морфологію поверхні вихідного силікагелю та синтезованого композиту досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопу "SEM LEO 1430 VP" (Carl Zeiss, Німеччина). Значення питомої площі та середній діаметр пор поверхні силікагелю до й після адсорбції кополімеру розраховували за даними ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту з використанням програмного забезпечення сорбтометра "ASAP 2420 V1.01" (Micromeritics, США). Перед вимірюванням проводили дегазацію зразків за 100 °С протягом 24 год.

Сорбційні властивості SiO_2 -PQS-MMA щодо іонів Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) та Fe(III) досліджували у статичному режимі. Водночас 0,1 г композиту протягом доби контак-

тував із 25 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів різних концентрацій за постійного механічного струшування. Рівноважні концентрації іонів металів фіксували атомно-абсорбційним методом. Робочі розчини нітратів обраних металів для проведення досліджень сорбційних властивостей модифікованого силікагелю готували з наборів "Стандартних зразків розчинів" цих солей (виробництва ФХІ імені А. В. Богатського НАН України, м. Одеса) на фоні 1 М HNO_3 з концентраціями 1 і 10 мг/мл.

Рівноважну концентрацію іонів металів визначали атомно-абсорбційним методом. Атомно-абсорбційні вимірювання проводили з використанням полум'яного атомно-абсорбційного спектрофотометра "Сатурн" (Україна) у полум'ї суміші "повітря – пропан – бутан". Довжини хвиль вимірів становили: для Купруму – 324.7 нм, Кадмію – 228.8 нм, Плюмбуму – 283.3 нм, а ширина щілини дорівнювала 0.5 см. Розрахунки рівноважних концентрацій у розчині проводили методом порівняння інтенсивностей їхніх ліній у спектрі з інтенсивністю ліній стандартних розчинів. Для цього готували стандартні розчини з концентраціями металів 0,1–1,5 мкг/мл.

Результати

Схема адсорбції кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти з метилметакрилатом на поверхні силікагелю показана на рис. 1.

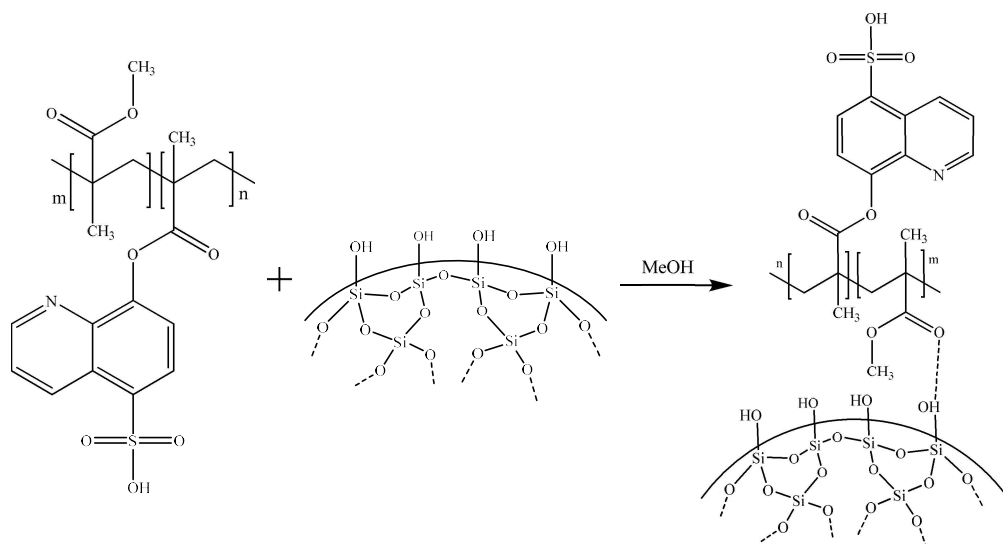


Рис. 1. Схема адсорбції кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти з метилметакрилатом на поверхні силікагелю

Факт закріплення обраного кополімеру на поверхні силікагелю підтверджували шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів синтезованого кополімеру, вихідного силікагелю та синтезованого композиту (див. рис. 2). З рис. 2 бачимо, що найбільш інформативними щодо підтвердження присутності у поверхневому шарі силікагелю кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти з метилметакрилатом є ділянка спектра (крива 2) від 1300 до 2900 cm^{-1} , наявні у якій смуги поглинання можна інтерпретувати так:

- смуги поглинання при 2852, 2921 cm^{-1} найвірогідніше відповідають валентним коливанням C-H у CH_2 -групі;
- смугу поглинання при 1729 cm^{-1} можна віднести до валентного коливання зв'язку C=O;
- смуга поглинання при 1387 cm^{-1} , яка найвірогідніше відповідає деформаційному коливанню C-H у CH_3 -групі.

Ці смуги поглинання в ІЧ-спектрі композиту SiO_2 -PQS-MMA присутні і у спектрі кополімеру, тому можуть

бути доказом його присутності в поверхневому шарі силікагелю.

З метою встановлення закономірностей термічної деструкції адсорбованого кополімеру та визначення його масової частки у складі композиту був проведений термогравіметричний аналіз синтезованого композиту та вихідного силікагелю. Одержані термограми зображені на рис. 3 і 4. Як бачимо з рис. 4, максимальна термодеструкція іммобілізованого кополімеру відбувається в температурному проміжку 225–600 °С. Загальна втрата маси композиту при цьому становить $24,5 \pm 0,5$ мас. %, тоді як загальну втрату маси вихідного силікагелю в цьому температурному інтервалі можна оцінити в $4,5 \pm 0,5$ мас. % (див. рис. 3). Отже, масова частка кополімеру у складі композиту SiO_2 -PQS-MMA становить $20 \pm 0,5$ мас. %.

Для з'ясування того, на які сполуки відбувається термічний розпад адсорбованого на поверхні силікагелю

кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти з метилметакрилатом, був проведений термогравіметричний аналіз композиту SiO_2 –PQS-MMA, об'єднаний з ІЧ-спектроскопією газоподібних продуктів його термодеструкції. Термограма композиту SiO_2 –PQS-MMA, об'єднана з

ІЧ-спектром, у 3D-форматі наведена на рис. 5, а. Також був отриманий набір ІЧ-спектрів продуктів термодеструкції композиту за різних температур у проміжку 225–600 °С, один із яких (при 400 °С) наведений на рис. 5, б.

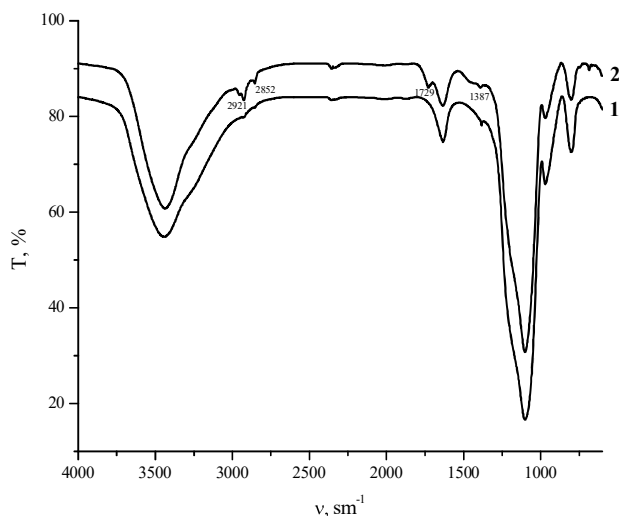


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідного силікагелю (крива 1) і синтезованого на його основі композиту SiO_2 –PQS-MMA (крива 2)

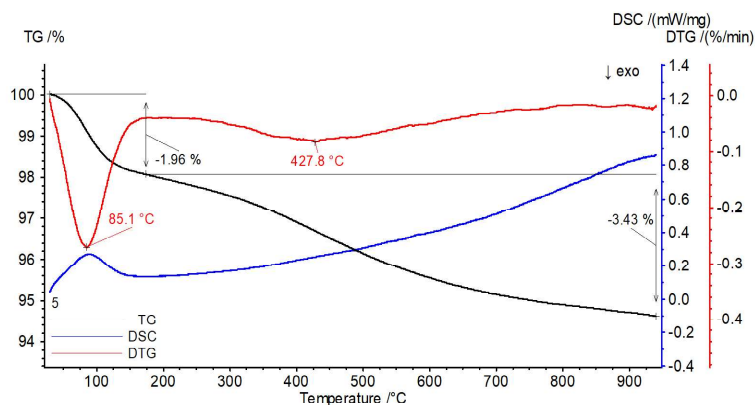


Рис. 3. Термограма вихідного силікагелю

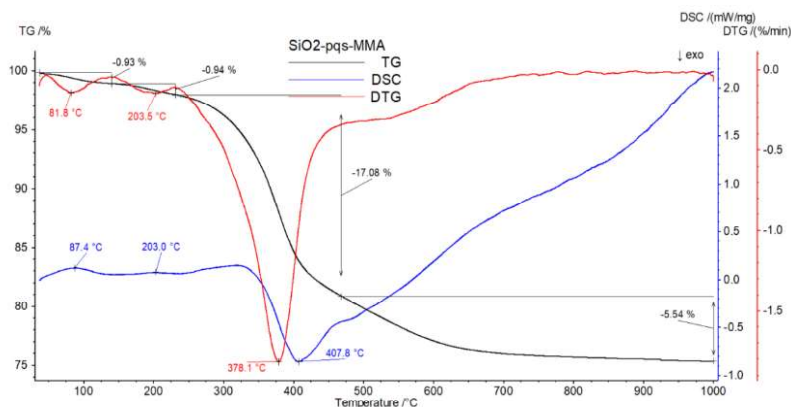


Рис. 4. Термограма композиту SiO_2 –PQS-MMA

Як бачимо з рис. 5, б, у ІЧ-спектрі присутні смуги поглинання в ділянці 3700–3500 cm^{-1} , які можна віднести до валентних коливань зв'язків О–Н у складі води; смуга великої інтенсивності за 2360 cm^{-1} , яка може належати до асиметричних коливань зв'язків С–О у молекулі вуглекислого газу; коливання за 2175 cm^{-1} і в ділянці 2100 cm^{-1}

можуть бути віднесені до валентних коливань зв'язків О–N коливань у молекулах N_2O та NO .

Для дослідження параметрів поверхні силікагелю після адсорбції кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти та метилметакрилату застосовувався метод низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту.

Отримані ізотерми адсорбції-десорбції азоту для вихідного силікагелю і синтезованого композиту зображені на рис. 6. Подібність одержаних ізотерм адсорбції-десорбції азоту дозволяють стверджувати, що адсорбція обраного кополімеру загалом не вплинула на структуру поверхні силікагелю.

Шляхом комп'ютерної обробки одержаних ізотерм адсорбції-десорбції азоту різними методами були отримані та порівняні значення питомої площі поверхні силікагелю та синтезованого композиту. Значення середнього діаметру й об'єму пор розраховувались із діаграм

розподілу розмірів пор поверхні вихідного силікагелю та синтезованого композиту $\text{SiO}_2\text{]-PQS-MMA}$ з використанням методу BJH. Отримані значення параметрів поверхні вихідного силікагелю та синтезованого композиту наведені в табл. 1. Згідно з даними табл. 1, питома площа поверхні силікагелю та середній об'єм пор після адсорбції кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти та метилметакрилату зменшилися приблизно в 1,5 раза, а середній діаметр пор зріс незначним чином, що є логічним наслідком модифікації поруватої поверхні силікагелю непоруватим кополімером.

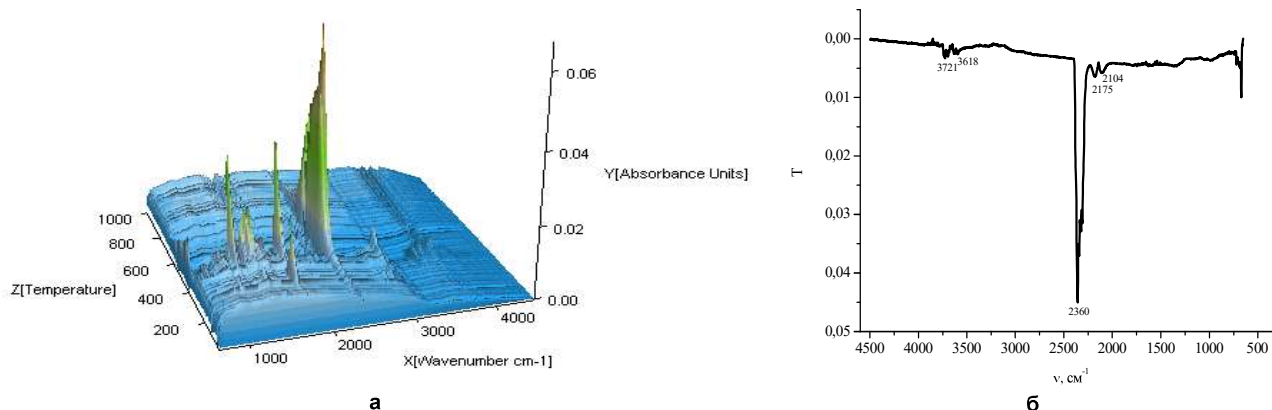


Рис. 5. Термограма композиту $\text{SiO}_2\text{]-PQS-MMA}$, об'єднана з ІЧ-спектром, у 3D-форматі (а) та ІЧ-спектр газоподібних продуктів термодеструкції композиту за 400 °С (б)

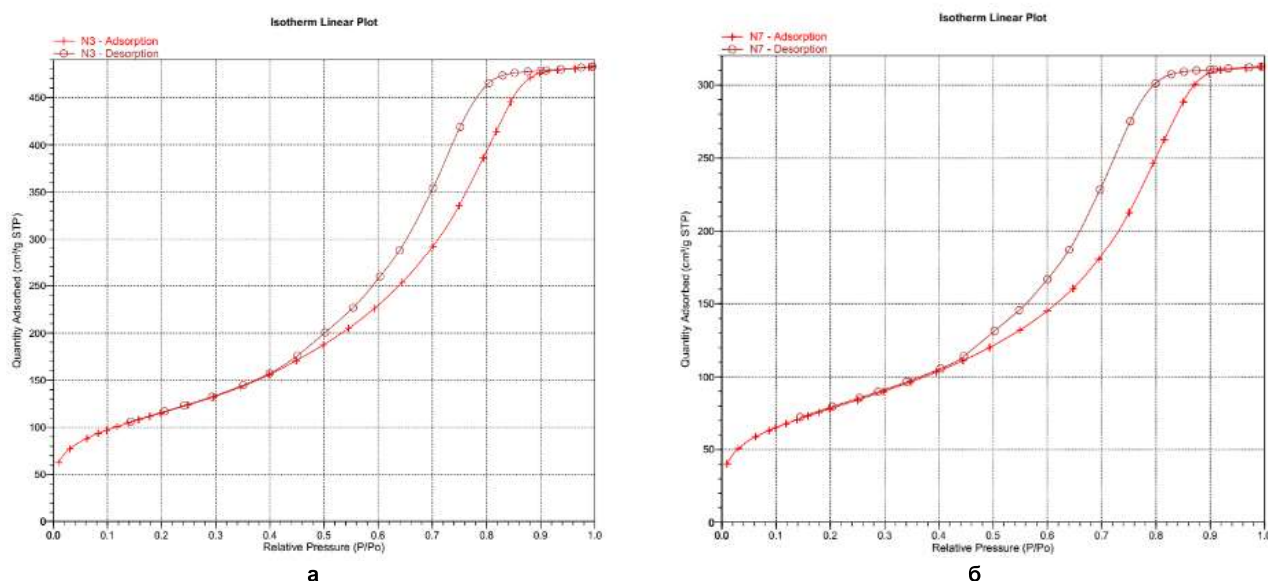


Рис. 6. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту вихідного силікагелю (а) і синтезованого композиту $\text{SiO}_2\text{]-PQS-MMA}$ (б)

Таблиця 1

Порівняння параметрів поверхні силікагелю та композиту $\text{SiO}_2\text{]-PQS-MMA}$

Зразок	Питома площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$			Середній об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Середній діаметр пор, нм
	За ізотермою	БЕТ	Langmuir		
Вихідний силікагель	447	463	687	0,686	5,92
Композит $\text{SiO}_2\text{]-PQS-MMA}$	274	285	426	0,483	6,77

Морфологію поверхні силікагелю після модифікації кополімером 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти з метилметакрилатом дослідили методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ). СЕМ-фотографії поверхні вихідного силікагелю та синтезованого композиту наведено на рис. 7, а–г. Унаслідок порівняння СЕМ-фото

вихідного силікагелю та $\text{SiO}_2\text{]-PQS-MMA}$ за однакового збільшення можна стверджувати, що кополімер вкриває переважну частину поверхні силікагелю тонкою плівкою.

Дослідження сорбційної здатності $\text{SiO}_2\text{]-PQS-MMA}$ щодо іонів Cu(II) , Cd(II) і Pb(II) проводили у статичному режимі аналогічно (Savchenko et al., 2023; Savchenko et al.,

2024а) Вибір іонів Cd(II) і Pb(II) для дослідження сорбційної здатності синтезованого композиту враховував їхню токсичність і високу спорідненість щодо сульфуро- та оксигеновмісних лігандів. Сорбційні властивості SiO₂]–PQS-MMA щодо іонів Cu(II) досліджували з метою прояснення питання про те, як уведення додаткової сульфогрупи вплине на комплексотвірну активність оксихіноліну у складі кополімеру.

Унаслідок проведених досліджень для кожного з іонів була отримана ізотерма сорбції з водних розчинів нітратів (без додаткового додавання будь-яких буферів). Приклади ізотерм для іонів Pb(II) і Cd(II) наведені на рис. 8 та 9 відповідно. Як слід з рис. 8 і 9, обидві ізотерми мають подібну форму, близьку до першого типу (хемосорбції), що може свідчити про однотиповий механізм сорбції іонів Pb(II) і Cd(II), і дозволяють оцінити значення сорбційної ємності синтезованого композиту щодо цих токсичних іонів.

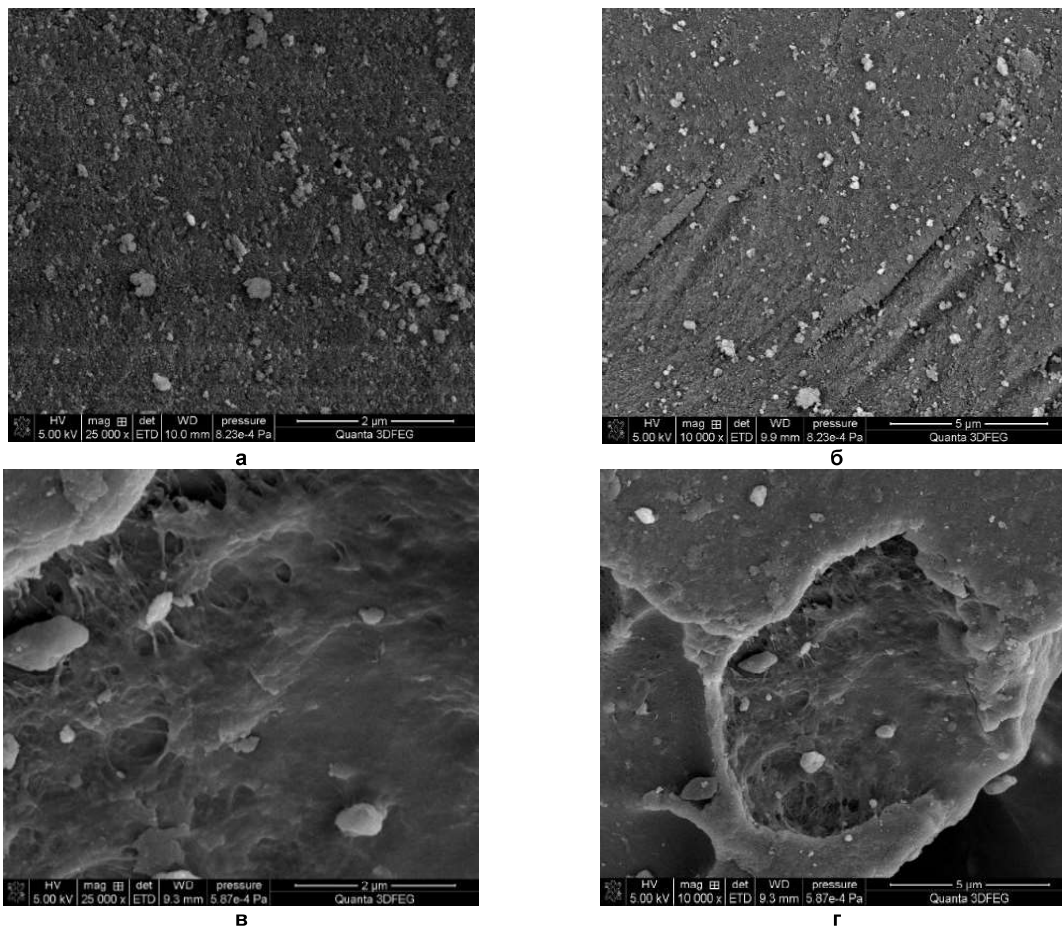


Рис. 7. СЕМ-фото поверхні вихідного силікагелю (а, б) і композиту SiO₂]–PQS-MMA (в, г)

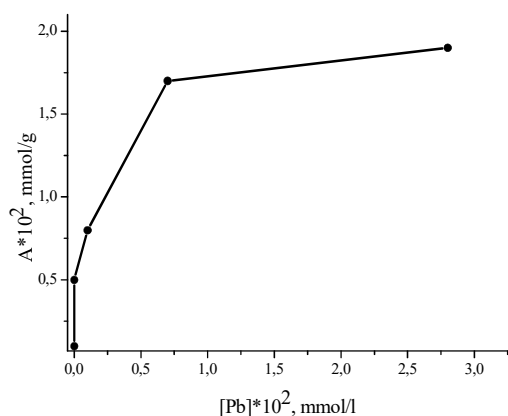


Рис. 8. Ізотерма сорбції іонів Pb(II) на поверхні композиту SiO₂]–PQS-MMA з водних розчинів нітратів (без додавання буферних розчинів) у статичному режимі, час сорбції – 1 доба

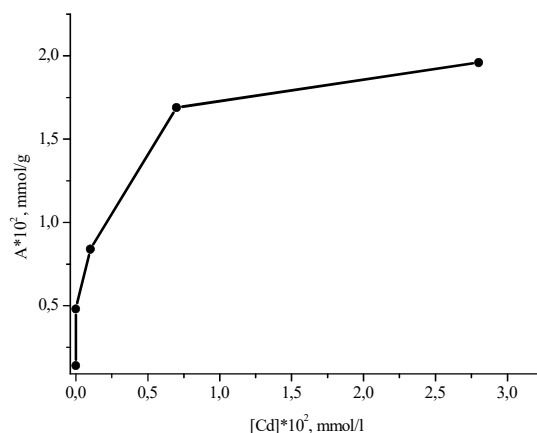


Рис. 9. Ізотерма сорбції іонів Cd(II) на поверхні SiO₂]–PQS-MMA з водних розчинів нітратів (без додавання буферних розчинів) у статичному режимі, час сорбції – 1 доба

Значення сорбційної ємності щодо іонів Cu(II), Cd(II) і Pb(II) вихідного силікагелю та синтезованого на його основі композиту SiO₂–PQS-MMA наведені в табл. 2. Відповідно до даних цієї таблиці, сорбційна ємність синтезованого композиту підвищується порівняно з вихідним силікагелем щодо іонів Cu(II) у 3,8 раза, щодо іонів

Cd(II) – у понад три рази, щодо іонів Pb(II) – майже в 10 разів. Практично однакові значення сорбційної ємності SiO₂–PQS-MMA щодо іонів Pb(II) і Cd(II) наводять на думку про те, що вони визначаються концентрацією активних до участі в комплексоутворенні сульфогруп у складі адсорбованого на поверхні силікагелю кополімеру.

Таблиця 2

Порівняння сорбційної ємності щодо іонів Cu(II), Cd(II) і Pb(II) вихідного силікагелю та композиту SiO₂–PQS-MMA

Іон	Сорбційна ємність, ммоль/г	
	Вихідний силікагель	композит SiO ₂ –PQS-MMA
Cu(II)	0,006	0,023
Cd(II)	0,006	0,020
Pb(II)	0,002	0,019

Проте, введення у склад адсорбованого на поверхні силікагелю кополімеру сульфогруп замість нітро- та азогруп призводить до погіршення сорбційних властивостей щодо іонів Cu(II), а саме: до дуже малої сорбційної здатності у SiO₂–PQS-MMA щодо мікроконцентрацій цих іонів у вихідних розчинах, відсутності кількісної сорбції в усьому вивченому концентраційному проміжку іонів Cu(II) і до зменшення сорбційної ємності з 0,029 ммоль/г у силікагелю з адсорбованим полімером з азо-, нітро- та оксихіноліновими групами (SiO₂–AzoQN-MMA) до 0,023 ммоль/г для SiO₂–PQS-MMA (Savchenko et al., 2024b).

Дискусія і висновки

Метод фізичної фіксації полімеру на поверхні неорганічного носія полягає в осадженні (адсорбції) заздалегідь синтезованих макромолекул полімеру з розчину та є найбільш простим у синтезі полімер-неорганічних композитів. Водночас відбувається закріплення полімеру на твердій поверхні носія за рахунок утворення водневих чи π-π зв'язків, дії електростатичних і ван дер Ваальсових сил тощо. Цим методом доцільно на позитивно зарядженій поверхні неорганічної матриці фіксувати негативно заряджені полімери. Тоді полімер тримається на твердій поверхні переважно за рахунок електростатичних сил.

Унаслідок адсорбції попередньо синтезованого кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти з метилметакрилатом на поверхні мезопоруватого силікагелю отримано новий полімер-неорганічний композитний матеріал. Адсорбований кополімер найвірогідніше тримається на поверхні силікагелю не лише за рахунок фізичних взаємодій, а й за рахунок водневих зв'язків між гідроксигрупами поверхні силікагелю та електронегативними атомами молекул кополімеру (оксигену, нітрогену, сульфору).

Присутність ряду смуг поглинання в ділянці 1300–2900 см⁻¹ у ІЧ-спектрі композиту SiO₂–PQS-MMA, що характерні для синтезованого кополімеру, можуть бути доказом його присутності в поверхневому шарі силікагелю.

Аналіз ІЧ-спектрів газоподібних продуктів термодеструкції композиту SiO₂–PQS-MMA засвідчує остаточний терморозпад адсорбованого кополімеру на воду та вуглекислий газ із домішками N₂O та NO. Сульфогрупи при цьому найімовірніше розпадаються з утворенням SO₂.

Зміни значень питомої площі поверхні, середнього діаметру й об'єму пор, отримані шляхом комп'ютерної обробки даних ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту різними методами, свідчать про те, що модифікація поверхні силікагелю даним кополімером не впливає на структуру його поверхні, а лише знижує її поруватість. Аналіз СЕМ-фото поверхні синтезованого композиту дозволяє стверджувати, що іммобілізований кополімер вкриває переважну частину поверхні силікагелю тонкою плівкою. Водночас очевидно зменшується поруватість його поверхні, але залишається незмінною структура. Отже, методи СЕМ

і низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту демонструють узгоджені результати.

Отримані експериментальні дані дозволяють зробити попередній висновок про те, що підвищення сорбційної ємності синтезованого композиту щодо іонів Cu(II), Pb(II) і Cd(II) порівняно з вихідним силікагелем відбувається внаслідок проходження процесів комплексоутворення цих металоіонів з іммобілізованими молекулами кополімеру.

Внесок авторів: Еліна Яновська – концептуалізація, методологія, написання (оригінальна чернетка); Ірина Савченко – концептуалізація, написання (перегляд і редагування); Марія Антоненко – формальний аналіз.

Подяка. Автори висловлюють щирі подяки Даріушу Стерніку, викладачу кафедри хімії Люблінського університету імені Марії Склодовської-Кюрі, Республіки Польща, за термогравіметричні дослідження та СЕМ-фото поверхні композиту.

Джерела фінансування. Це дослідження не отримало гранту від установ у публічному, комерційному або некомерційному секторах.

Список використаних джерел

- Яновська, Е., Савченко, І., Вретік, Л., & Кичирук, О. (2023). Полімер-неорганічні наноконкомпозити на основі кремнеземів і природних мінералів України для очищення стічних вод від іонів токсичних металів. ВПЦ "Київський університет".
- Яновська, Е., Савченко, І., & Кичирук, О. (2022). Порівняння сорбційних властивостей щодо іонів токсичних металів органомінеральних композитів на основі вермикульту з *in situ* іммобілізованих та адсорбованих полі[8-оксихінолінметакрилатом]. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 13, 289–300. <https://doi.org/10.15407/hftp.13.03.289>
- Bhargi, B. K., & Ray, S. K. (2022). Synthesis of Cu Nanoparticles in a Chitosan Entrapped Copolymer Matrix for Photocatalytic Reduction of Textile Dye and Column Adsorption of Heavy Metal Ions from Water. *Polym. Eng. Sci.*, 62(5), 1399–1415. <https://doi.org/10.1002/pen.25930>
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E. (2004). Selective Removal of the Heavy Metal Ions from Waters and Industrial Wastewaters by Ion-Exchange Method. *Chemosphere* 2004, 56(2), 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.03.006>
- Du, X., Zhang, H., Hao, X., Guan, G., & Abudula, A. (2014). Facile Preparation of Ion-Imprinted Composite Film for Selective Electrochemical Removal of Nickel(II) Ions. *A. C. S. Appl. Mater. Interfaces*, 6(12), 9543–9549. <https://doi.org/10.1021/am501926u>
- Grishkewich, N., Mohammed, N., Tang, J., & Tam, K. C. (2017). Recent Advances in the Application of Cellulose Nanocrystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 29, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.01.005>
- Joseph, L., Jun, B. M., Flora, J. R. V., Park, C. M., & Yoon, Y. (2019). Removal of Heavy Metals from Water Sources in the Developing World Using Low-Cost Materials. A Review. *Chemosphere*, 229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
- Junaid, M.; Liu, S.; Liao, H.; Liu, X.; Wu, Y., & Wang, J. (2022). Wastewater Plastics Enhances Antibiotic Resistant Elements, Bacterial Pathogens, and Toxicological Impacts in the Environment. *Sci. Total Environ.*, 841, 156805. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156805>
- Kanmani, P., Aravind, J., Kamaraj, M., Sureshbabu, P., & Karthikeyan, S. (2017). Environmental Applications of Chitosan and Cellulosic Biopolymers: A Comprehensive Outlook. *Bioresour. Technol.*, 242, 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.119>
- Katire, Y., Singh, P., Sankhla, M. S., Singhal, M., Jadhav, E. B., Parihar, K., Nikalje, B. T., Trpathi, A., & Bhardwaj, L. (2022). Microplastics in Aquatic

- Environments: Sources, Ecotoxicity, Detection & Remediation. *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 12(3), 3407–3428. <https://doi.org/10.33263/BRIAC.123.34073428>
- Kumar, S. G.; & Rao, K. S. R. K. (2017). Comparison of Modification Strategies toward Enhanced Charge Carrier Separation and Photocatalytic Degradation Activity of Metal Oxide Semiconductors (TiO₂, WO₃, and ZnO). *Appl. Surf. Sci.*, 391, 124–148. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.081>
- Sathya, K., Nagarajan, K., Carlin Geor Malar, G., Rajalakshmi, S., & Raja Lakshmi, P. (2022). A Comprehensive Review on Comparison Among Effluent Treatment Methods and Modern Methods of Treatment of Industrial Wastewater Effluent from Different Sources. *Appl. Water Sci.*, 12(4), 70. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01594-7>
- Savchenko, I., Yanovska, E., Vretik, L., Sternik, D., Kychkyruk, O., & Antonets M. (2024a). Silica based on inorganic–polymer hybrid materials for removing toxic ions from wastewater. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768(9), 199–209. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2348199>
- Savchenko, I., Yanovska, E., Sternik D., & Kychkyruk, O. (2023). Synthesis, Sorption Properties and Evaluation of Silica Gel with Adsorbed Poly[8-Oxyquinoline Methacrylate] as a Sorbent for Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) ions. *Chemistry & Chemical Technology*, 17, 45–51. <https://doi.org/10.23939/chcht17.01.045>
- Savchenko, I., Yanovska, E., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2024b). New organo-mineral materials based on silica gels modified in situ with nitrogen-containing polymers: synthesis and adsorption properties for Pb(II), Cu(II), Cd(II), and Fe(III) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768, 67–82. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2241305>
- Sun, J., Yan, X., Lv, K., Sun, S., Deng, K., & Du, D. (2013). Photocatalytic Degradation Pathway for Azo Dye in TiO₂/UV/O₃ System: Hydroxyl Radical Versus Hole. *J. Mol. Cat. A: Chem*, 367, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.10.020>
- Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z., & Kettrup, A. (2003). Ozonation of an Azo Dye C.I. Remazol Black 5 and Toxicological Assessment of Its Oxidation Products. *Chemosphere*, 52(7), 1225–1232. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00331-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00331-X)
- Wang, S., Lu, A., & Zhang, L. (2016). Recent Advances in Regenerated Cellulose Materials. *Prog. Polym. Sci.*, 53, 169–206. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.003>
- Yanovska, E., Savchenko, I., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2023). Adsorption properties of natural Ukrainian saponite clay with adsorbed poly [8-hydroxyquinoline methacrylate] to Pb(II), Cu(II) and Fe(III) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 750, 69–79. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073038>
- Ye, Z., Yin, X., Chen, L., He, X., Lin, Z., Liu, C., Ning, S., Wang, X., & Wei, Y. (2019). An Integrated Process for Removal and Recovery of Cr(VI) from Electroplating Wastewater by Ion Exchange and Reduction-Precipitation Based on a Silica-Supported Pyridine Resin. *J. Cleaner Prod.*, 236, 117631. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117631>
- Zhuang, L., Li, Q., Chen, J., Ma, B., & Chen, S. (2014). Carbothermal Preparation of Porous Carbon-Encapsulated Iron Composite for the Removal of Trace Hexavalent Chromium. *Chem. Eng. J.*, 253, 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.038>
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, M., Vatanpour, V., Zangeneh, H., & Beygzadeh, M. (2014). Novel High Flux Antifouling Nanofiltration Membranes for Dye Removal Containing Carboxymethyl Chitosan Coated Fe₃O₄ Nanoparticles. *Desalination*, 349, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.07.007>
- References**
- Bhargi, B. K., & Ray, S. K. (2022). Synthesis of Cu Nanoparticles in a Chitosan Entrapped Copolymer Matrix for Photocatalytic Reduction of Textile Dye and Column Adsorption of Heavy Metal Ions from Water. *Polym. Eng. Sci.*, 62(5), 1399–1415. <https://doi.org/10.1002/pen.25930>
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E. (2004). Selective Removal of the Heavy Metal Ions from Waters and Industrial Wastewaters by Ion-Exchange Method. *Chemosphere*, 56(2), 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.03.006>
- Du, X., Zhang, H., Hao, X., Guan, G., & Abudula, A. (2014). Facile Preparation of Ion-Imprinted Composite Film for Selective Electrochemical Removal of Nickel(II) Ions. *A.C.S. Appl. Mater. Interfaces*, 6(12), 9543–9549. <https://doi.org/10.1021/am501926u>
- Grishkewich, N., Mohammed, N., Tang, J., & Tam, K. C. (2017). Recent Advances in the Application of Cellulose Nanocrystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 29, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.01.005>
- Joseph, L., Jun, B. M., Flora, J. R. V., Park, C. M., & Yoon, Y. (2019). Removal of Heavy Metals from Water Sources in the Developing World Using Low-Cost Materials: A Review. *Chemosphere*, 229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
- Junaid, M., Liu, S., Liao, H., Liu, X., Wu, Y., & Wang, J. (2022). Wastewater Plastics Enhance Antibiotic Resistant Elements, Bacterial Pathogens, and Toxicological Impacts in the Environment. *Sci. Total Environ.*, 841, 156805. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156805>
- Kanmani, P., Aravind, J., Kamaraj, M., Sureshbabu, P., & Karthikeyan, S. (2017). Environmental Applications of Chitosan and Cellulosic Biopolymers: A Comprehensive Outlook. *Bioresour. Technol.*, 242, 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.119>
- Katara, Y., Singh, P., Sankhla, M. S., Singhal, M., Jadhav, E. B., Parihar, K., Nikalje, B. T., Trpathi, A., & Bhardwaj, L. (2022). Microplastics in Aquatic Environments: Sources, Ecotoxicity, Detection & Remediation. *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 12(3), 3407–3428. <https://doi.org/10.33263/BRIAC.123.34073428>
- Kumar, S. G., & Rao, K. S. R. K. (2017). Comparison of Modification Strategies toward Enhanced Charge Carrier Separation and Photocatalytic Degradation Activity of Metal Oxide Semiconductors (TiO₂, WO₃, and ZnO). *Appl. Surf. Sci.*, 391, 124–148. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.081>
- Sathya, K., Nagarajan, K., Carlin Geor Malar, G., Rajalakshmi, S., & Raja Lakshmi, P. (2022). A Comprehensive Review on Comparison Among Effluent Treatment Methods and Modern Methods of Treatment of Industrial Wastewater Effluent from Different Sources. *Appl. Water Sci.*, 12(4), 70. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01594-7>
- Savchenko, I., Yanovska, E., Vretik, L., Sternik, D., Kychkyruk, O., & Antonets M. (2024a). Silica based on inorganic–polymer hybrid materials for removing toxic ions from wastewater. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2348199>
- Savchenko, I., Yanovska, E., Sternik D., & Kychkyruk, O. (2023). Synthesis, Sorption Properties and Evaluation of Silica Gel with Adsorbed Poly[8-Oxyquinoline Methacrylate] as a Sorbent for Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) ions. *Chemistry & Chemical Technology*, 17, 45–51. <https://doi.org/10.23939/chcht17.01.045>
- Savchenko, I., Yanovska, E., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2024b). New organo-mineral materials based on silica gels modified in situ with nitrogen-containing polymers: synthesis and adsorption properties for Pb(II), Cu(II), Cd(II), and Fe(III) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768, 67–82. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2241305>
- Sun, J., Yan, X., Lv, K., Sun, S., Deng, K., & Du, D. (2013). Photocatalytic Degradation Pathway for Azo Dye in TiO₂/UV/O₃ System: Hydroxyl Radical Versus Hole. *J. Mol. Cat. A: Chem*, 367, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.10.020>
- Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z., & Kettrup, A. (2003). Ozonation of an Azo Dye C.I. Remazol Black 5 and Toxicological Assessment of Its Oxidation Products. *Chemosphere*, 52(7), 1225–1232. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00331-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00331-X)
- Wang, S., Lu, A., & Zhang, L. (2016). Recent Advances in Regenerated Cellulose Materials. *Prog. Polym. Sci.*, 53, 169–206. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.003>
- Yanovska, E., Savchenko, I., Vretik, L., & Kychkyruk, O. (2023). *Polymer-inorganic nanocomposites based on silicas and natural minerals of Ukraine for the purification of wastewater from toxic metal ions*. Publishing and Polygraphic center "Kyiv University" [in Ukrainian].
- Yanovska, E., Savchenko, I., & Kychkyruk, O. (2022). Comparison of sorption properties towards toxic metal ions of organomineral composites based on vermiculite with *in situ* immobilized and adsorbed poly [8-oxyquinoline methacrylate]. *Chemistry, physics and surface technology*, 13, 289–300 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/hftp13.03.289>
- Yanovska, E., Savchenko, I., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2023). Adsorption properties of natural Ukrainian saponite clay with adsorbed poly [8-hydroxyquinoline methacrylate] to Pb(II), Cu(II) and Fe(III) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 750, 69–79. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073038>
- Ye, Z., Yin, X., Chen, L., He, X., Lin, Z., Liu, C., Ning, S., Wang, X., & Wei, Y. (2019). An Integrated Process for Removal and Recovery of Cr(VI) from Electroplating Wastewater by Ion Exchange and Reduction-Precipitation Based on a Silica-Supported Pyridine Resin. *J. Cleaner Prod.* 2019, 236, 117631. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117631>
- Zhuang, L., Li, Q., Chen, J., Ma, B., & Chen, S. (2014). Carbothermal Preparation of Porous Carbon-Encapsulated Iron Composite for the Removal of Trace Hexavalent Chromium. *Chem. Eng. J.*, 253, 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.038>
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, M., Vatanpour, V., Zangeneh, H., & Beygzadeh, M. (2014). Novel High Flux Antifouling Nanofiltration Membranes for Dye Removal Containing Carboxymethyl Chitosan Coated Fe₃O₄ Nanoparticles. *Desalination*, 349, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.07.007>

Отримано редакцією журналу / Received: 06.01.25
 Прорецензовано / Revised: 03.02.25
 Схвалено до друку / Accepted: 17.02.25

Elina YANOVSKA, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0001-8674-7874
e-mail: e.yanovska@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Irina SAVCHENKO, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0002-2269-4280
e-mail: irassavchenko@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Mariya ANTONETS, Student
e-mail: masha.antonets@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

A NEW POLYMER-INORGANIC MATERIAL BASED ON SILICA GEL WITH ADSORBED COPOLYMER OF 8-METHACRYLOXYQUINOLINE-5-SULFONIC ACID AND METHYL METHACRYLATE: SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES OF Cu(II), Cd(II) AND Pb(II) IONS

Background. As a result of active hostilities during the Russian-Ukrainian war, the territory of Ukraine is polluted with a huge amount of toxic metals. Therefore, the problem of cleaning them, in particular water bodies, will be of critical importance for the preservation of ecosystems and the national security of our country for a long time to come. Adsorption is one of the most economically attractive and environmentally friendly ways to remove various pollutants from wastewater, and polymer-inorganic adsorbents are widely used in the processes of wastewater purification from dyes and toxic metal ions. In order to increase their effectiveness in relation to the excess amount of toxic metal ions on the surface of porous inorganic matrices, it is advisable to fix polymers that have in their composition groups that are active in complex formation processes as ligands. This work is devoted to the synthesis of a polymer-inorganic composite material based on silica gel with an adsorbed copolymer of 8-methacryloxyquinoline-5-sulfonic acid with methyl methacrylate, to the study of its physicochemical and sorption properties with respect to Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions.

Methods. The fact of copolymer immobilization on the saponite surface was confirmed by comparative analysis of IR spectra and thermograms of the synthesized composite and the original silica gel. Based on the results of thermogravimetric analysis, the stages of thermal destruction of the fixed copolymer were established and the mass fraction of the immobilized copolymer in the synthesized composite was calculated. Using thermogravimetric analysis combined with IR spectroscopy, assumptions were made about the composition of the thermal degradation products of the adsorbed copolymer. Changes in the parameters of the silica gel surface after modification with the selected copolymer were determined using the low-temperature nitrogen adsorption-desorption method. The geometric shape of the location of the copolymer on the surface of silica gel was investigated using scanning electron microscopy. The study of the sorption activity of the synthesized composite with respect to Cu(II), Pb(II), and Cd(II) ions was carried out in the static mode of sorption from nitrate solutions without the addition of buffer solutions.

Results. According to the results of thermogravimetric analysis, there was the mass fraction of the immobilized copolymer in the synthesized composite was calculated, which is 20.0 ± 0.5 wt.%. Based on the analysis of scanning electron microscopy photographs of the surface of the synthesized composite, it can be stated that the immobilized copolymer covers most of the silica gel surface with a thin film. It was established that the sorption capacity of the synthesized composite increases by 3.8 times for Cu(II) ions, more than 3 times for Cd(II) ions, and almost ten times for Pb(II) ions compared to the original silica gel.

Conclusions. As a result of adsorption of the previously synthesized copolymer of 8-methacryloxyquinoline-5-sulfonic acid with methyl methacrylate on the surface of mesoporous silica gel, a new polymer-inorganic composite material was obtained. Changes in the values of specific surface area, average diameter and pore volume, obtained by computer processing of low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherm data by various methods, indicate that the modification of the silica gel surface with this copolymer does not affect its surface structure, but only reduces its porosity. It was found that the replacement of nitro and azo groups in the composition of the adsorbed copolymer with sulfo groups leads to an improvement in the sorption properties for Cd(II) ions, but to a deterioration in relation to Cu(II) ions.

Keywords: adsorption, copolymer, composite, sorption capacity.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.