

УДК 544.726:546.[48+49+562]:549.67:544.183'323.2

Мільович С.С., ст.викл.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.;
Фізер М.М., к.х.н., доц.; Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.

ІОНООБМІННА СОРБЦІЯ ІОНІВ ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ НА КЛИНОПТИЛОЛІТІ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТА ҐРУНТІВ. ТЕОРЕТИЧНІ РОЗРАХУНКИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород, вул. Підгірна, 46;
e-mail: stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua

Збільшення вмісту іонів важких металів у об'єктах довкілля вище рівня гранично-допустимих концентрацій негативно впливає на здоров'я людини, живі організми та екосистеми.

При потраплянні в організм, важкі метали зв'язуються з білками та ферментами і призводять до порушення функціонування органів та систем організму [1, 2].

Серед різних методів вилучення іонів важких металів, іонний обмін виглядає найбільш привабливим, якщо іонообмінники є недорогими та ефективними [3, 4]. У цьому контексті природні цеоліти набувають значного інтересу для досліджень, головним чином завдяки їхнім хорошим сорбційним характеристикам, що забезпечуються поєднанням іонного обміну й молекулярно-ситових властивостей, які можна відносно легко модифікувати. Цеоліти використовують як іоніти для захисту навколишнього середовища, оскільки вони є нетоксичними, доступними в багатьох країнах світу і мають низьку вартість [5-7].

Найпоширенішим представником цеолітів є клиноптилоліт, дослідженню якого присвячено багато наукових робіт по вилученню важких металів з водних розчинів [8-10]. Робіт, присвячених використанню неорганічних сорбентів для рекуперації та дезактивації ґрунтів, забруднених іонами важких металів, є значно менше, і присвячені вони, в основному, прикладним аспектам використання цеолітів [11, 12].

Важкі метали у ґрунтах можуть знаходитися як у вільному, так і у зв'язаному стані. Крім нерозчинних у воді сполук, металічні елементи у ґрунтах, можуть

знаходитися у вигляді комплексів з гуміновими і фульвокислотами [13].

Метою цієї роботи було дослідження сорбції важких металів, а саме іонів Купруму (II), Кадмію та Плюмбуму, на натрієвій формі клиноптилоліту Сокирницького родовища (Україна) за наявності та без саліцилової кислоти, яка моделює фульвокислоти ґрунту [14, 15]. Моделювання гумінових кислот, які також містяться у ґрунтах є утрудненим, оскільки, у вільному вигляді їх не виділено, а літературні дані щодо гумінових кислот є досить суперечливими. Також було проведено квантово-хімічні розрахунки можливості перебігу зазначених процесів.

Методика експерименту

Для роботи використовували породу цеоліту Сокирницького родовища, яка має однотонне голубе забарвлення і містить близько 80% клиноптилоліту.

Для одержання вихідного матеріалу для подальших досліджень клиноптилоліт подрібнювали, відсіювали, відмивали дистильованою водою від пилу та сушили. Для досліджень використовували породу з розміром зерен 2-3 мм.

Для одержання модифікованих форм природний клиноптилоліт обробляли 1М розчином NaCl на водяній бані за 90°C, впродовж 8 год, після чого відмивали дистильованою водою від іонів Cl⁻, відсутність яких контролювали за допомогою розчину AgNO₃.

Концентрацію іонів металів визначали комплексонометрично [16].

Для дослідження сорбції брали розчини нітратів відповідних металів з початковою концентрацією 0,02 моль/л. Високі вихідні концентрації металів використовували для зручності аналітичного визначення. Мольне співвідношення металу до аніону складало

1 : 0, 1 : 1 та 1 : 2. Більші кількості саліцилової кислоти не використовували, оскільки максимальне співвідношення металу до аніону у саліцилатних комплексах складає 1 : 2.

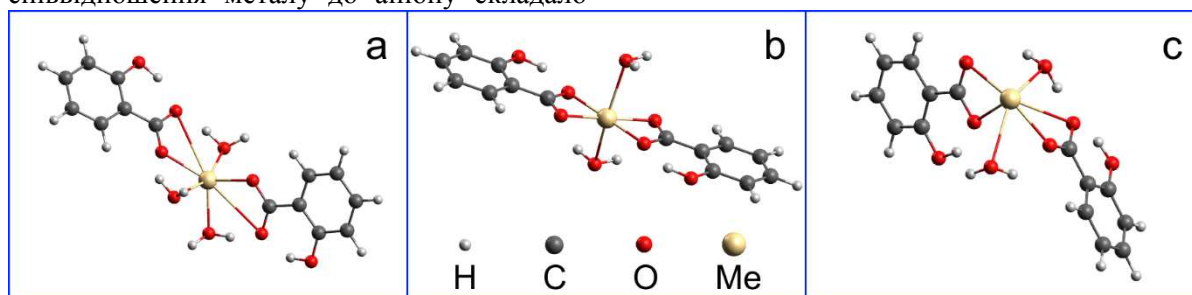


Рис. 1. Обрані вихідні структури, Me = Cd (a), Cu (b), Pb(c).

Сорбцію досліджували у статичних умовах. Для цього сорбент масою 5 г поміщали в 100 мл вихідного розчину і витримували від 5 хв до 24 год, після чого визначали залишкову концентрацію металів.

Для квантово-хімічних розрахунків мольне співвідношення металу до аніону у досліджених саліцилатах (Cu, Cd, Pb) було прийнято рівним 1 : 2. Крім того, для моделювання координаційного числа 6 у випадку Cu та Pb було додано дві молекули води, а у випадку Cd (координаційне число 7) – три молекули води. Вибір систем саме такої структури базується на описаних рентгено-структурних дослідженнях обраних металів та заміщених саліцилових кислот [17-19]. Обрані вихідні структури представлені на рис. 1. Модельні структури для DFT розрахунків будувались на основі зазначених структур, тільки всі замісники несаліцилати були замінені молекулами води.

Фрагмент клиноптилоліту з атомом алюмінію у положенні T1, був змодельований на основі описаного у праці [20] клиноптилоліту. Як протикаціон було використано катіон Натрію. Для врахування гідратації додано три молекули води.

Оптимізацію геометрії та розрахунок термодинамічних параметрів проводили методом PBE/3 ζ level [21] за допомогою програмного пакету PRIRODA [22, 23]. Для розрахунку енергії сольватації взяли дипольну модель Ланжевена [24] з використанням часткових зарядів, розрахованих методом Маллікена [25]. Для візуалізації молекулярних структур брали пакет Jmol [26].

Максимальний розмір вхідних вікон природних цеолітів є меншим за розміри повністю гідратованих іонів досліджуваних металів [27, 28]. В той же час, іони у негідратованому стані не мають геометричних перепон для проникнення у внутрішній простір сорбенту.

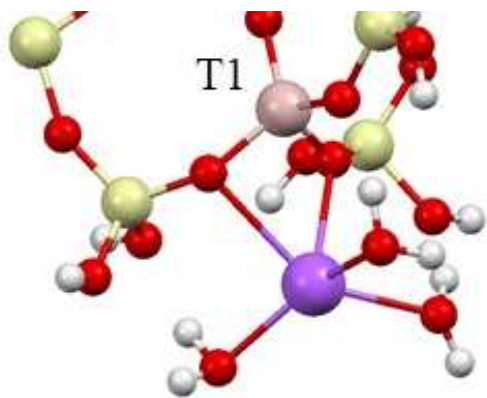
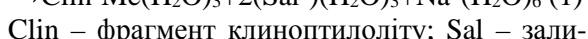
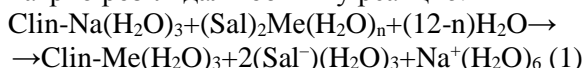


Рис. 2. Модельний фрагмент клиноптилоліту з катіоном Натрію.

Одержані результати та їх обговорення

Після проведення повної оптимізації всіх комплексів металів з саліциловою кислотою та фрагменту клиноптилоліту з катіоном натрію розглядали обмінну реакцію:



Clin – фрагмент клиноптилоліту; Sal – залишок кислоти (саліцилат); Me = Cd, Cu чи Pb; n = 3 при Me = Cd, n = 2 при Me = Cu чи Pb.

Результати квантово-хімічних розрахунків термодинамічної можливості перебігу іонообмінної реакції (1) представлені в табл. 1.

Як видно з табл. 1, реакція обміну між комплексом металу з саліциловою кислотою та натрієвою формою клиноптилоліту може протікати самовільно для всіх досліджуваних

металів. Це вказує на можливість протікання аналогічної іонообмінної реакції між комплексами іонів важких металів з фульвокислотами та клиноптилолітом при його внесенні у ґрунт. Результати впливу саліцилової кислоти на сорбцію іонів Cu^{2+} представлені на рис. 3.

Таблиця 1. Зміна енергії Гіббса реакції (1) (обмінний іон Na^+)

Іон	ΔG , ккал/моль		
	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
	-37,5	-17,7	-19,9

Як видно з рис. 3, найкраще сорбція проходить за відсутності саліцилової кислоти. Збільшення вмісту саліцилової кислоти призводить до пониження величини сорбції. Разом з тим, за будь-якого вмісту саліцилової кислоти сорбція відбувається самочинно, що підтверджують квантово-хімічні розрахунки. Навіть за мольного відношення $\text{Cu}^{2+} : \text{Sal} 1:2$ вдається зменшити вміст Cu^{2+} майже вдвічі. За відсутності саліцилової кислоти сорбується 65% Cu^{2+} .

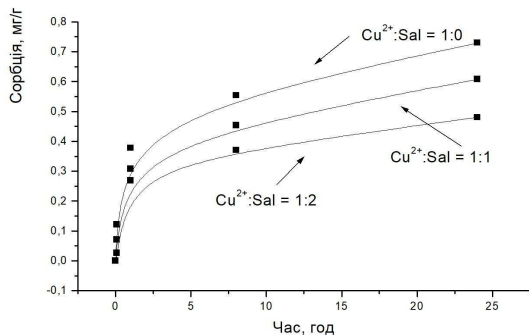


Рис. 3. Кінетика сорбції іонів Cu^{2+} при контакті з клиноптилолітом $C = 0,02$ моль/л.

Іони Кадмію також найкраще сорбуються за відсутності саліцилової кислоти (рис. 4). Збільшення вмісту саліцилової кислоти призводить до пониження величини сорбції, хоча це пониження є й незначним. За будь-якого вмісту саліцилової кислоти сорбція відбувається самочинно, що підтверджується квантово-хімічними розрахунками. Навіть за відношення Cd^{2+} до $\text{Sal} 1 : 2$ вдається зменшити вміст Cd^{2+} на 70%. За відсутності саліцилової кислоти зменшення концентрації Кадмію складає 75% за 24 год.

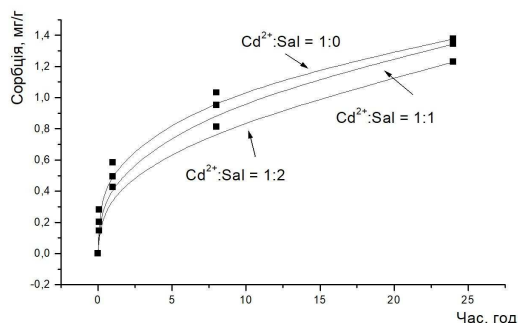


Рис. 4. Кінетика сорбції іонів Cd^{2+} при контакті з клиноптилолітом $C = 0,02$ моль/л.

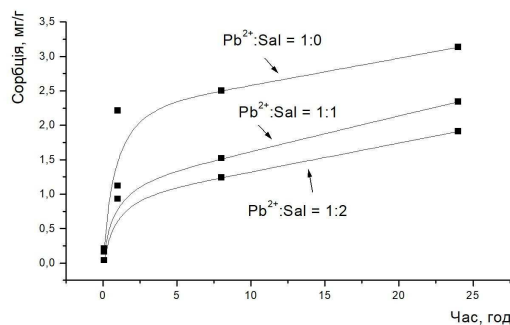


Рис. 5. Кінетика сорбції іонів Pb^{2+} при контакті з клиноптилолітом $C = 0,02$ моль/л.

Менший вплив саліцилової кислоти на процес сорбції іонів Cd^{2+} у порівнянні з іонами Cu^{2+} можна пояснити меншою стійкістю комплексів Кадмію з саліциловою кислотою згідно з рядами Ірвінга-Вільямса.

За відсутності саліцилової кислоти вдається вилучити 70% іонів Pb^{2+} , за еквімолярного вмісту Pb^{2+} та саліцилової кислоти – 52%, а за співвідношення $1 : 2$, вдається знизити вміст Pb^{2+} на 42% за 24 год.

Висновки

1. Розраховано зміни енергії Гіббса для реакції між комплексами іонів важких металів з саліциловою кислотою та натрієвою формою клиноптилоліт методом РВЕ/3 ζ level.

2. Квантово-хімічними розрахунками підтверджено можливість самочинного перебігу реакції іонного обміну між комплексами іонів Купруму(II), Кадмію та Плюмбуму з саліциловою кислотою та натрієвою формою клиноптилоліту.

3. Досліджено можливість зниження початкового вмісту іонів Кадмію, Купруму та Плюмбуму за відсутності саліцилової кислоти на 75%, 65%, 70% та за її присутності на 70% і 48% та 42% відповідно.

Список використаних джерел

1. Вергейчик Т.Х. Токсикологическая химия. М.: МЕДпресс-информ, 2009. С. 400.
2. Гомонай В.І., Мільович С.С. Медична хімія. Вінниця: Нова книга, 2016. С. 672.
3. Geselbracht J. Microfiltration/reverse osmosis pilot trials for Livermore, California, advanced water reclamation. Proceedings of the 1996 *Water Reuse Conference Proceedings. San Diego, USA*. 1996, P. 187–203.
4. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 1999, 33(11), 2469–2479.
5. Мільович С.С., Гомонай В.І., Дзьоба О.М. Дослідження властивостей природного та модифікованого клиноптилоліту. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. (Сер. Хімія)*. 2010, 23, 69–72.
6. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. С. 176.
7. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 781.
8. Sprynsky M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namiesnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 304, 21–28
9. Milyovich S.S., Gomonay V.I., Leboda R. Sorption ions of iron on clinoptilolite from natural and mineral waters. *VIII Polish-Ukrainian symposium on theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications. Poland, Golejow*. 2005, P. 174.
10. Zanin E., Scapinello J., Oliveira M., Rambo C.L., Franscescon F., Freitas L., Mello J., Fiori M., Oliveira J., Dal Magro J. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite

zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*. 2017, 105, 194–200.

11. Radziemska M. Study of applying naturally occurring mineral sorbents of Poland (dolomite halloysite, chalcadonite) for aided phytostabilization of soil polluted with heavy metals. *Catena*. 2018, 163, 123–129.

12. Milyovich S.S., Gomonay V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M. and Leboda R. Artificial soils and fertilizers on the basis of clinoptilolite and their properties. *Polish J. Chem.* 2008, 82, 353–359.

13. Черных Н.А., Овчаренко М.М. Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах. М.: Агролконсалт, 2002. С. 200.

14. Saar, R.A., Weber J.H. Comparison of spectrofluorometry and ion-selective electrode potentiometry for determination of complexes between fulvic acid and heavy metal ions. *Anal. Chem.* 1980, 52, 2095–2100.

15. Klucakova M. Comparative study of binding behaviour of Cu(II) with humic acid and simple organic compounds by ultrasound spectrometry. *The Open Coll. Sci. J.* 2012, 5, 5–12.

16. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. С. 360.

17. Puchonová M., Repická Z., Moncol J., Ruzicková Z., Mazúr M., Valigura D. Supramolecular structure formation of molecular copper(II) methylsalicylate complexes with nicotinamide or methylnicotinamide – Crystal structure and spectral properties. *J. Molecul. Struct.* 2015, 1092, 1–8.

18. Mazurier A., Billy I., Lemoine P., Viossat B., Tomas A. Crystal structure of bis(salicylate) (1,10-phenanthroline) (dimethylformamide) cadmium(II), C₂₇H₂₅CdN₃O₇. *NCS*. 2000, 215, 113–114.

19. Sai-Rong Fan, Long-Guan Zhu. Syntheses, structures, and characterizations of four new lead(II) 5-sulfosalicylate complexes with both chelating and bridging neutral ligands. *Inorg. Chem.* 2007, 46 (16), 6785–6793.

20. Ruiz-Salvador A.R., Gomez A., Lewis D.W., Richard C., Catlow A., Rodriguez-Albelo L.M., Montero L., Rodriguez-Fuentes G. Clinoptilolite-heulandite polymorphism: structural features from computer simulation. *Chem. Phys.* 2000, 2, 1803–1813.

21. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868.

22. Laikov D.N., Ustynyuk A.Yu. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russ. Chem. Bull.* 2004, 54, 820–826.

23. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of

the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.* 1997, 281, 151–156.

24. Florian J., Warshel A. Calculations of hydration entropies of hydrophobic, polar, and ionic solutes in the framework of the Langevin dipoles solvation model. *J. Phys. Chem.* 1999, 103, 10282–10288.

25. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAOMO molecular wave functions. *J. Chem. Phys.* 1995, 23, 1833–1840.

26. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>.

27. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Крысенко Д.А. Равновесия и теплоты обмена ионов щелочно-земельных металлов на Na-форме морденита. *Журнал физической химии.* 2010, 84(5), 978–984.

28. <http://www.iza-online.org>

Стаття надійшла до редакції: 29.03.2019.

ION-EXCHANGE SORPTION OF SOME METAL IONS ON CLINOPTHYLOLITE FROM WATER SOLUTIONS AND SOILS. THEORETICAL CALCULATIONS AND EXPERIMENTAL STUDIES

Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Fizer M.M., Sidey V.I.

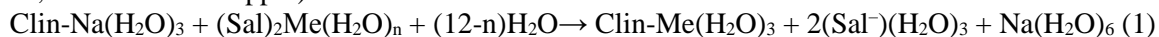
Uzhhorod National University, Pidhirna St., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine

e-mail: stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua

The sorption of the lead, cadmium and copper cations in static conditions on the rock of clinoptilolite of the Sokyrnitsa deposit (Transcarpathian region, Ukraine) has been investigated using the conventional complexometric analytical technique as well as quantum chemical calculations. The samples of clinoptilolite were previously transferred to sodium form, treated with 1M sodium chloride solution for 8 hours at a temperature of 90 degrees Celsius. The grain size of clinoptilolite was 2-3 mm. For the study of sorption, a series of solutions of nitrates of the corresponding metals have been used; the initial concentration of solutions was 0.02 mol / liter. The mass ratio between clinoptilolite and solution was 1:20.

Sorption was investigated in the presence of salicylic acid, which has been employed in order to model the behavior of various fulvic acids in the soils. In parallel, the quantum-chemical calculations, in order to check the possibility of sorption of lead, cadmium and copper ions in the presence of salicylic acid, have been carried out. For the above calculations, a fragment of clinoptilolite with an aluminum atom in the T1 position was used, whereas sodium cation has been used as an anti-cation. Optimization of geometry and calculation of thermodynamic parameters were carried out using the PBE/3 ζ level method using the software PRIRODA.

The results of the calculations of the exchange reaction (1) show the possibility of its spontaneous flow (the negative value of the change of Gibbs energy) for all the considered metals (lead, cadmium and copper).



The presence of salicylic acid leads to a decrease of the sorption ability, but even the 1 : 2 ratio of Me^{2+} : salicylic acid can reduce the concentration of metal by 70% for cadmium, 48% for copper and 42% for lead.

Thermodynamic calculations have been confirmed experimentally, and can readily be used in further investigations on the decontamination, by using clinoptilolite and other inorganic and mineral sorbents, of the soils contaminated and/or polluted with the heavy metal ions.

Keywords: clinoptilolite; sorption; heavy metal; quantum chemical calculations; salicylic acid.

References

1. Vergeychik T.H. Toksikologicheskaya himiya. Moskva: MEDpress-inform, 2009. S. 400 (in Russ.).
2. Homonai V.I., Milovych S.S. Medychna khimiia. Vinnytsia: Nova knyha, 2016. S. 672 (in Ukr.).
3. Geselbracht J. Microfiltration/reverse osmosis pilot trials for Livermore, California, advanced water reclamation. Proceedings of the 1996. *Water Reuse Conference Proceedings. San Diego, USA.* 1996, P. 187–203.
4. Bailey S.E., T.J. Olin, R.M. Bricka, D.A. A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 1999, 33(11), 2469–2479.
5. Milovych S.S., Гомонай В.І., Dzoba O.M. Doslidzhennia vlastyivostei pryrodnoho ta modyfikovanoho klynoptylolitu. *Scientific bulletin of the Uzhhorod University. Series "Chemistry"*. 2010, 23, 69–72 (in Ukr.).
6. Chelischev N.F., Berenshteyn B.G., Volodin V.F. Ceolity – novyy tip mineral'nogo syr'ya. Moskva: Nedra, 1987. S. 176 (in Russ.).
7. Brek D. Ceolitnye molekulyarnye sita. Moskva: Mir, 1976. S 781 (in Russ.).
8. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A. P. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *J. of Colloid and Interface Science.* 2006, 304, 21–28.
9. Milyovich S.S., Gomonay V.I., Leboda R. Sorption ions of iron on clinoptilolite from natural and mineral waters. *VIII Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications. Sandomierz. Golejow, Poland.* 2005, P. 174.
10. Zanin E., Scapinello J., Oliveira M., Rambo C. L., Franscescon F., Freitas L., Mello J., Fiori M., Oliveira J., Dal Magro J. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection.* 2017, 105, 194–200.
11. Radziemska M. Study of applying naturally occurring mineral sorbents of Poland (dolomite halloysite, chalcadonite) for aided phytostabilization of soil polluted with heavy metals. *Catena.* 2018, 163, 123–129.
12. Milyovich S.S., Gomonay V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M. and Leboda R. Artificial soils and fertilizers on the basis of clinoptilolite and their properties. *Polish J. Chem.* 2008, 82, 353–359.
13. Chernyh N.A., Ovcharenko M.M. Tyazhelye metally i radionuklidy v biogeocenoazah. Moskva: Agrolkonsalt, 2002. S. 200 (in Russ.).
14. Saar R.A., Weber J.H. Comparison of spectrofluorometry and ion-selective electrode potentiometry for determination of complexes between fulvic acid and heavy metal ions. *Anal. Chem.* 1980, 52, 2095–2100.
15. Klucakova M. Comparative study of binding behaviour of Cu(II) with humic acid and simple organic compounds by ultrasound spectrometry. *The Open Coll. Sci. J.* 2012, 5, 5–12.
16. Shvarcenbah G., Flashka G. Kompleksonometricheskoe titrovaniye. Moskva: Himiya, 1970. S 360. (in Russ.).
17. Puchonová M., Repická Z., Moncol J., Ruzicková Z., Mazúr M., Valigura D. Supramolecular structure formation of molecular copper(II) methylsalicylate complexes with nicotinamide or methylnicotinamide – Crystal structure and spectral properties. *J. of Molecular Structure.* 2015, 1092, 1–8.
18. Mazurier A., Billy I., Lemoine P., Viossat B., Tomas A. Crystal structure of bis(salicylato) (1,10-phenanthroline) (dimethylformamide) cadmium(II), $C_{27}H_{25}CdN_3O_7$. *NCS.* 2000, 215, 113–114.
19. Sai-Rong Fan, Long-Guan Zhu. Syntheses, structures, and characterizations of four new lead(II) 5-sulfosalicylate complexes with both chelating and bridging neutral ligands. *Inorg. Chem.*, 2007, 46(16), 6785–6793.
20. Ruiz-Salvador A.R., Gomez A., D. W. Lewis, Richard C., Catlow A., Rodriguez-Albelo L. M., Montero L., Rodriguez-Fuentes G. Clinoptilolite-heulandite polymorphism: structural features from computer simulation. *Phys. Chem.* 2000, 2, 1803–1813.
21. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868.
22. Laikov D.N., Ustynyuk A. Yu. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russ. Chem. Bull.* 2004, 54, 820–826.
23. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.* 1997, 281, 151–156.
24. Florian J., Warshel A. Calculations of hydration entropies of hydrophobic, polar, and ionic solutes in the framework of the Langevin dipoles solvation model. *J. Phys. Chem.* 1999, 103, 10282–10288.
25. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAOMO molecular wave functions. *J. Chem. Phys.* 1995, 23, 1833–1840.
26. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>.
27. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Krysenko D.A. Ravnovesiya i teplotyi obmena ionnov schelochno - zemelnyih metallov na Na- forme mordenita. *Zhurnal fizicheskoy himii.* 2010, 84(5), 978–984 (in Russ.).
28. <http://www.iza-online.org>.