

УДК 539.211:544.723

ХОХОТВА О. П. \*, ОВСЯНКИНА В. О., СІРІДЮК М. О.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВИДАЛЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ МОДИФІКОВАНИМ МАГНІТНИМ НАНОСОРБЕНТОМ

Модифікація поверхні магнітних феритних сорбентів є перспективним підходом до підвищення ефективності вилучення іонів важких металів з водних систем. Метою роботи було отримання магнітоактивного сорбенту на основі магнетиту, модифікованого сполуками сульфідної сірки, та дослідження його сорбційних властивостей щодо іонів  $\text{Cu}^{2+}$ .

Досліджували немодифікований та модифікований тіокарбамідом магнетит, синтезований методом співосадження солей  $\text{Fe(II)}$  і  $\text{Fe(III)}$  при рН 9,5–10. Сорбцію іонів  $\text{Cu}^{2+}$  вивчали у модельних розчинах у широкому діапазоні концентрацій і значень рН. Кінетику та рівноважні характеристики оцінювали за ізотермами сорбції, параметри яких визначали за моделлю Ленгмюра.

Показано, що модифікація магнетиту тіокарбамідом суттєво підвищує його сорбційну здатність щодо іонів міді. Мінімальні залишкові концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  становили 26,8  $\text{мг/дм}^3$  для немодифікованого магнетиту та 5,9  $\text{мг/дм}^3$  для модифікованого зразка при початковій концентрації 100  $\text{мг/дм}^3$ , що відповідає питомій сорбції 1,22 і 2,94 ммоль-екв/г відповідно. Встановлено, що підвищення рН середовища сприяє зростанню ефективності сорбції внаслідок утворення внутрішньосферних поверхневих комплексів іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з гідроксильними групами оксидів заліза. Для модифікованого магнетиту додатковим механізмом зв'язування іонів міді є хелатоутворення за участю атомів азоту та сірки тіокарбаміду. Встановлено, що свіжосинтезований модифікований магнетит не проявляє магнітних властивостей, однак після витримання протягом трьох діб відбувається структурне впорядкування матеріалу, що супроводжується формуванням магнітних властивостей і суттєвим зростанням граничної сорбційної ємності. Величини граничної питомої сорбції становили 63  $\text{мг/г}$  для немодифікованого і 80  $\text{мг/г}$  для модифікованого магнетиту. Експериментальні ізотерми описуються моделлю Ленгмюра. Дослідження впливу іонів  $\text{Ca}^{2+}$  показали, що сорбційні властивості модифікованого магнетиту залишаються практично незмінними навіть за восьмикратного надлишку іонів кальцію, тоді як для немодифікованого сорбенту спостерігається істотне зниження ступеня вилучення  $\text{Cu}^{2+}$ .

Отриманий магнітоактивний сорбент на основі магнетиту, модифікованого тіокарбамідом, проявляє підвищену питому ємність та селективність в присутності іонів  $\text{Ca}^{2+}$ . Встановлено новий комбінований механізм сорбції  $\text{Cu}^{2+}$ , що поєднує поверхнєве комплексоутворення та хелатування, що забезпечує глибоке очищення водних розчинів в умовах присутності іонів лужноземельних металів.

**Ключові слова:** магнетит, наносорбент, модифікація, тіокарбамід, важкі метали

DOI: 10.20535/2617-9741.1.2026.356006

\*Corresponding author: [khokhotva@bigmir.net](mailto:khokhotva@bigmir.net)

Received 15 December 2026; Accepted 29 January 2026

**Постановка проблеми.** У сучасних умовах важкі метали присутні в більшості промислових стічних вод і є одними з найнебезпечніших забруднювачів довкілля. Вони широко застосовуються у виробничих та допоміжних технологічних процесах у багатьох галузях промисловості. Потрапляння важких металів у поверхневі та підземні води призводить до суттєвих екологічних ризиків і становить потенційну загрозу для живих організмів. Навіть за дуже низьких концентрацій ці елементи проявляють токсичну дію. Тому вилучення іонів важких металів зі стічних вод є необхідною умовою для забезпечення екологічної безпеки та захисту здоров'я населення.

**Аналіз попередніх досліджень.** З метою максимального зниження концентрації важких металів, а за можливості – їх повного вилучення з водних об'єктів широкого застосування набули такі методи, як іонний обмін, мембранні методи, хімічне осаження, однак їх використання супроводжується низкою недоліків,

зокрема високими економічними та експлуатаційними витратами, необхідністю застосування додаткових хімічних реагентів для регенерації, а також утворення вторинних стічних вод, які потребують обробки [1, 2]. У зв'язку з цим актуальним є розроблення нових сталих методів очищення, заснованих на використанні матеріалів, що не чинять негативного впливу на довкілля. Серед них адсорбційні методи є одними з найбільш пріоритетних завдяки простоті реалізації, зручності експлуатації та універсальності.

У цьому контексті магнітні наночастинки викликають значний науковий інтерес завдяки поєднанню унікальних магнітних властивостей і можливості їх цілеспрямованої функціоналізації [1, 3]. Їх привабливість зумовлена поєднанням магнітних властивостей і нанорозмірної структури. Надзвичайно малі розміри частинок, високе співвідношення площі поверхні до об'єму та відсутність внутрішнього дифузійного опору забезпечують покращену кінетику адсорбції іонів металів із водних розчинів [4, 5]. Наявність магнітних властивостей дає змогу легко відокремлювати сорбенти після використання за допомогою зовнішнього магнітного поля, що підвищує потенціал їх багаторазового застосування [6].

У наукових публікаціях значну увагу приділено композиційним матеріалам, у яких активна магнітна фаза нанесена на носій, що має розвинену поверхню. Це дає змогу підвищити площу контакту з очищуваним середовищем і, як наслідок, ступінь вилучення іонів важких металів.

Зокрема, у роботах, присвячених дослідженню сорбційних характеристик хітозану щодо іонів важких металів, встановлено підвищення його сорбційної ефективності у разі використання композиту хітозан–магнетит [7, 8]. Було синтезовано композиційний сорбент із масовим співвідношенням  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$  1:10, який характеризувався більшою питомою площею поверхні та вищою сорбційною ємністю щодо  $\text{Co(II)}$  порівняно з індивідуальними компонентами – бентонітом і магнетитом: 18,76; 9,97 і 15,22 мг/г відповідно [9]. Композитний матеріал зі співвідношенням  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$  3:1 продемонстрував високу ефективність під час вилучення іонів нікелю з розбавлених водних розчинів [10].

Гібридний сорбент, у якому частинки магнетиту виконують роль носія гумінових кислот, було одержано двома підходами: співосадженням солей феруму(II) та феруму(III) розчином аміаку у присутності гумінових кислот, а також механохімічним диспергуванням синтезованого магнетиту з сухими гуміновими кислотами. Сорбційна ємність композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$  (за вмісту гумінових кислот 20 % у суміші при співосажденні) щодо іонів  $\text{Pb}^{2+}$  перевищувала відповідний показник для нативних гумінових кислот у 1,5 рази. Такий ефект, імовірно, зумовлений високою дисперсністю та наноструктурною природою магнітно-активного сорбенту, що підтверджується зростанням питомої поверхні з 42 м<sup>2</sup>/г для ГК до 62-180 м<sup>2</sup>/г для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$  [11].

У наукових джерелах описано способи модифікування суспензій магнетиту з метою підвищення ефективності вилучення нафти та нафтопродуктів. Зокрема, феромагнітні частинки обробляють олеофільними агентами, такими як вуглеводні парафінового ряду або кремнійорганічні сполуки [12]. Найбільш складні магнітні рідини, окрім магнітного порошку, містять також рідку фазу, здатну розчиняти нафту, поверхнево-активні речовини та диспергувальні добавки.

Питання модифікації поверхні часточок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для покращення видалення іонів важких металів з водних систем уваги не приділяється. Підвищити їх сорбційну здатність стосовно важких металів можна шляхом введення добавок, які містять сульфідну сірку.

**Метою** статті є отримання феромагнітного сорбенту, модифікованого сполуками сірки, та дослідження його сорбційних властивостей по відношенню до іонів міді.

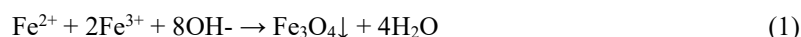
**Методика роботи.** Синтез магнетиту здійснювали відповідно до наступної методики: розраховані кількості солей заліза  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , взятих у молярному співвідношенні  $K = [\text{Fe(II)}]/[\text{Fe(III)}] = 0,5$ , окремо розчиняли в дистильованій воді, після чого об'єднували отримані розчини та доводили їх загальний об'єм до 100 см<sup>3</sup>. Далі за температури 30–35 °С та безперервного перемішування до суміші швидко додавали 20%-й розчин  $\text{NaOH}$  до досягнення значення рН 9,5–10. Після 20-хвилинної витримки утворену суспензію переносили у мірний циліндр, промивали дистильованою водою до нейтральної реакції середовища та коригували об'єм до 100 см<sup>3</sup>. Масову концентрацію магнетиту в суспензії визначали гравіметричним способом.

Для синтезу модифікованого магнетиту солі  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  у тому ж співвідношенні  $K = 0,5$  розчиняли окремо в дистильованій воді. До розчину іонів  $\text{Fe}^{3+}$  додавали 20 см<sup>3</sup> 10%-го розчину тіокарбаміду, що відповідало його кінцевій концентрації 2 % у 100 см<sup>3</sup> реакційної суміші. Після змішування розчинів солей заліза значення рН системи регулювали до 9,5–10 шляхом додавання 20%-го розчину  $\text{NaOH}$ . Суспензію залишали для відстоювання, багаторазово промивали дистильованою водою до нейтрального рН, доводили об'єм до 100 см<sup>3</sup>, переносили в ємність для зберігання та витримували протягом трьох діб.

Для побудови ізотерм сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  феритними сорбентами до модельних розчинів міді (II) об'ємом  $100 \text{ см}^3$  з концентраціями  $50\text{-}2500 \text{ мг/дм}^3$  (рН 5,5) вносили по  $0,1 \text{ г}$  суспензій немодифікованого та модифікованого магнетиту, витримували протягом 4 годин за постійного перемішування, після чого магнетит відокремлювали, а рівноважну концентрацію іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у рідкій фазі визначали титриметрично.

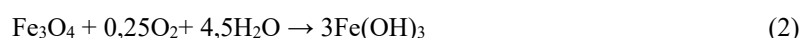
Дослідження впливу кислотності середовища на сорбцію іонів  $\text{Cu}^{2+}$  немодифікованим і модифікованим магнетитом проводили на розчинах з початковою концентрацією міді  $100 \text{ мг/дм}^3$  у діапазоні рН 3-6. У кожен розчин додавали  $0,1 \text{ г}$  магнетиту ( $K = 0,5$ ) у вигляді суспензії та перемішували протягом 3 годин. Рівень рН контролювали і підтримували на заданому значенні впродовж усього процесу сорбції. Після завершення експерименту визначали залишкову концентрацію іонів міді в розчинах.

**Виклад основного матеріалу.** У цьому дослідженні феритні сорбенти отримувалися за реакцією:



Залежно від співвідношення солей Fe(II) і Fe(III), а також від значення рН реакційного середовища, під час синтезу можуть перебігати додаткові побічні процеси:

а) окиснення магнетиту з утворенням гідроксиду феруму (III)



або маггеміту



б) часткове окислення іонів  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  з подальшим гідролізом, що призводить до утворення гідроксиду феруму (III) і  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

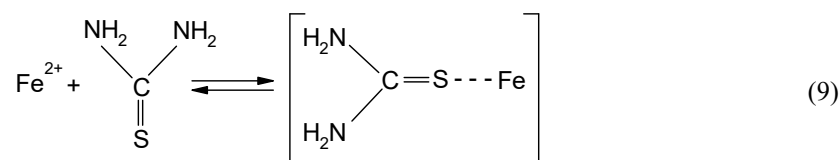


в) формування гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$

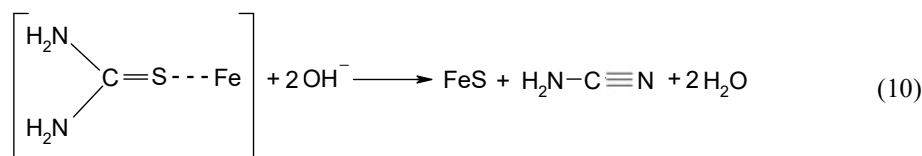


Завдяки високому ступеню дисперсності утворені частинки характеризуються значною питомою площею поверхні, що забезпечує їхню високу ефективність у процесах вилучення забруднювальних речовин. Посилення сорбційних властивостей щодо іонів важких металів можливе шляхом введення добавок, які містять сульфідну сірку, зокрема тіокарбаміду. Його вводили до суміші солей  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  до моменту додавання лужного реагенту.

Механізм взаємодії тіокарбаміду з іонами металів у лужному середовищі можна описати наступним чином. На першому етапі формується комплекс метал-тіокарбамід:



Подальше додавання лугу призводить до руйнування цього комплексу з утворенням сульфїду металу та ціанамїду.

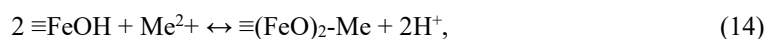
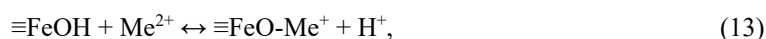


Крім того, у розчинах лугу з концентрацією вище  $0,4 \text{ М}$  тіокарбамід розкладається до ціанамїду і сірководню, який, у свою чергу, реагує з іонами металів з формуванням відповідних сульфїдів [13].

Сорбційна активність магнетиту зумовлена наявністю структурних атомів кисню, які виходять на поверхню частинок і частково гідратуються у водному середовищі. Поверхневий стан магнетиту описується процесами протонування та депротонування  $\text{OH}$ -груп:



Згідно з теорією поверхневого комплексоутворення, сорбція катіонів міді на поверхні оксидів заліза відбувається внаслідок утворення ковалентних зв'язків між іонами  $\text{Cu}^{2+}$  та поверхневими гідроксильними групами, що відповідає внутрішньосферному комплексоутворенню (специфічній адсорбції):



Зі зростанням рН рівновага зазначених реакцій зміщується в бік утворення поверхневих комплексів, що зумовлює підвищення ефективності вилучення міді зі збільшенням рН середовища (рис. 1). Для магнетиту, модифікованого тіокарбамідом, додатковим механізмом фіксації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  є хелатоутворення за участю атомів азоту та сірки молекул тіокарбаміду. Мінімальні залишкові концентрації міді становили 26,8 мг/дм<sup>3</sup> (питома сорбція 1,22 ммоль-екв/г) для немодифікованого магнетиту та 5,9 мг/дм<sup>3</sup> (2,94 ммоль-екв/г) для модифікованого зразка.

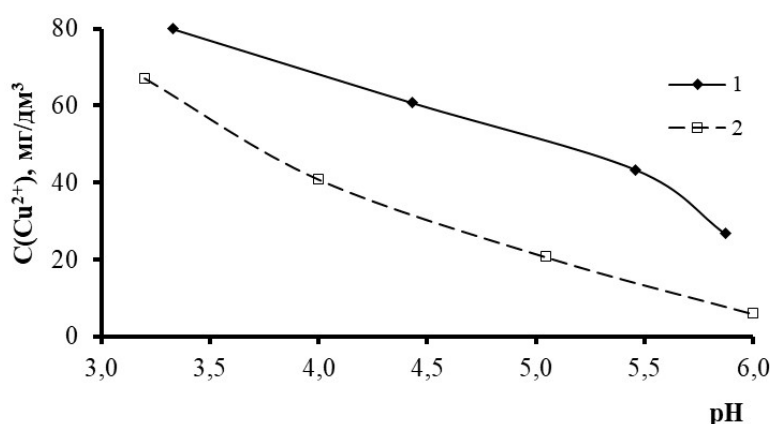


Рис. 1 – Залежність залишкової концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  від рН при сорбції немодифікованим (1) та модифікованим тіокарбамідом (2) магнетитом ( $C_{\text{поч. Cu}^{2+}} = 100 \text{ мг/см}^3$ ,  $m_{\text{магн}} = 100 \text{ мг}$ ,  $V = 100 \text{ см}^3$ )

Ізотерми сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на відповідних сорбентах показані на рис. 2.

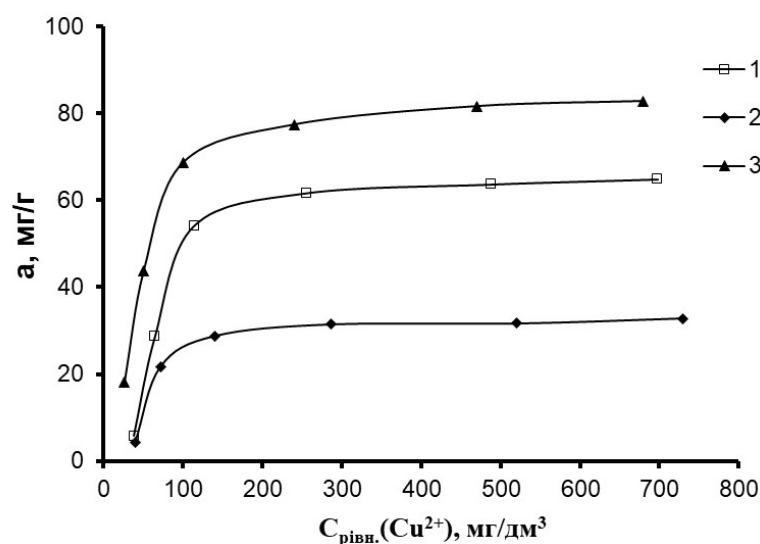
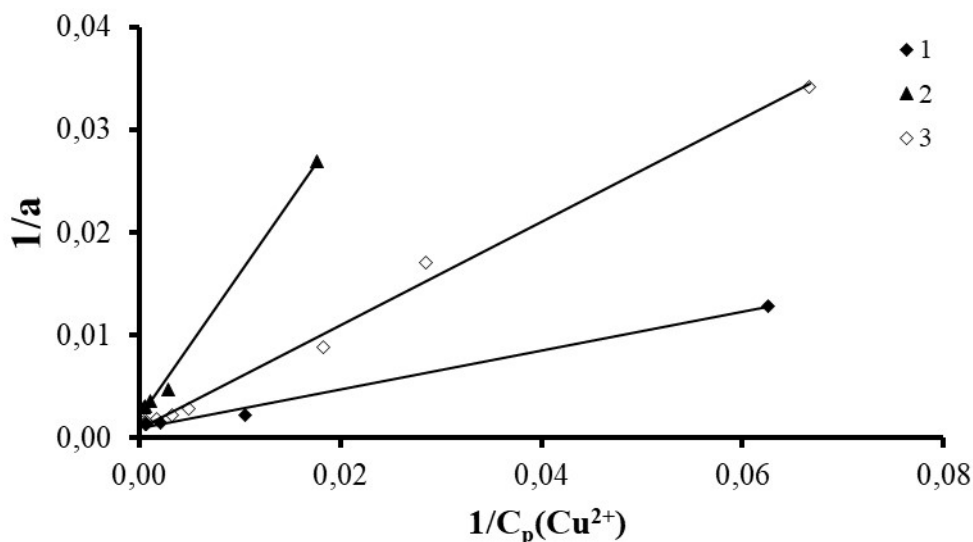


Рис. 2 – Ізотерми сорбції  $\text{Cu}^{2+}$  на магнетиті немодифікованому (1), магнетиті, модифікованому тіокарбамідом свіжоприготованому (2) та витриманому протягом 3 діб (3)

Для кількісного опису сорбційних процесів із використанням методу найменших квадратів були визначені параметри ізотерм Ленгмюра у лінійній формі. Найкраща відповідність експериментальних даних спостерігалася для моделі Ленгмюра (рис. 3), яка базується на припущенні про енергетичну однорідність активних центрів поверхні та відсутність взаємодії між адсорбованими частинками у межах мономолекулярного шару. Розраховані параметри ізотерми Ленгмюра наведено в табл. 1.



**Рис. 3 – Ізотерми Ленгмюра у лінійній формі для сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на модифікованому магнетиті свіжоприготованому (1), через 3 доби (2) та на немодифікованому магнетиті (3)**

**Таблиця 1 – Параметри ізотерми Ленгмюра для сорбції  $\text{Cu}^{2+}$  на немодифікованому магнетиті (НММ), на модифікованому тіокарбамідом магнетиті свіжоприготованому (ММ-0) та через 3 доби (ММ-3)**

Сорбент	$a_m$ експ., мг/г	$a_m$ експ., ммоль-екв/г	$K_L$	$a_m$ , мг/г	$R^2$
НММ	65	2,02	0,015	63	0,9938
ММ-0	33	1,02	0,048	31,5	0,9933
ММ-3	83	2,59	0,013	80	0,9953

Встановлено, що свіжосинтезований магнетит, модифікований тіокарбамідом, не виявляв магнітних властивостей і характеризувався нижчою сорбційною здатністю, порівняно з немодифікованим матеріалом. Проте після витримання протягом кількох діб відбувалося формування магнітних властивостей, що супроводжувалося суттєвим зростанням граничної сорбційної ємності. Така поведінка може бути пояснена структурним упорядкуванням фериту та стабілізацією молекул тіокарбаміду на його поверхні, які виконують роль додаткових активних центрів зв'язування іонів  $\text{Cu}^{2+}$ .

Дослідження впливу іонів  $\text{Ca}^{2+}$  на процес вилучення  $\text{Cu}^{2+}$  показали, що для немодифікованого магнетиту спостерігається незначне зниження сорбційної ефективності. Натомість модифікований тіокарбамідом магнетит, витриманий протягом трьох діб, демонстрував вищу стабільність сорбційних характеристик, які практично не змінювалися навіть за зростання концентрації кальцію до  $400 \text{ мг/дм}^3$ , що відповідає восьмикратному надлишку відносно  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 4). Відповідні значення коефіцієнтів розподілу та питомої сорбційної ємності наведено в табл. 2.

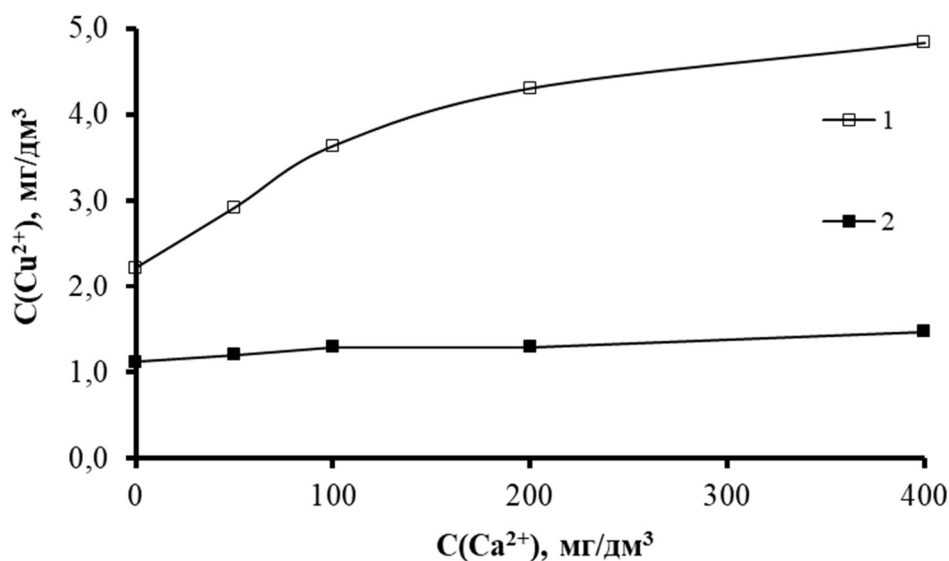


Рис. 4 – Залежність залишкової концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  при сорбції немодифікованим (1) та модифікованим (2) магнетитом (початкова концентрація  $\text{Cu}^{2+}$  50 мг/дм<sup>3</sup>) від вмісту іонів  $\text{Ca}^{2+}$

Таблиця 2 – Питома сорбційна ємність сорбенту і коефіцієнти розподілу ( $K_d$ ) при різних концентраціях  $\text{Ca}^{2+}$  (початкова концентрація  $\text{Cu}^{2+}$  50 мг/дм<sup>3</sup>)

C $\text{Ca}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Коеф. надл. $\text{Ca}^{2+}$	НММ			ММ-3		
		C $\text{Cu}^{2+}$ зал., мг/дм <sup>3</sup>	a, мг/г	Kd $\text{Cu}^{2+}$	C $\text{Cu}^{2+}$ зал., мг/дм <sup>3</sup>	a, мг/г	Kd $\text{Cu}^{2+}$
0	0	2,22	47,78	1076	1,12	48,88	2182
50	1	2,92	47,08	806	1,2	48,8	2033
100	2	3,64	46,36	637	1,29	48,71	1888
200	4	4,31	45,69	530	1,29	48,71	1888
400	8	4,84	45,16	467	1,47	48,53	1651

Таким чином, поєднання високої питомої поверхні феритних частинок, зумовленої їх нанорозмірністю, з наявністю додаткових функціональних груп на поверхні модифікованого магнетиту забезпечує глибоке вилучення іонів міді з водних розчинів. Для немодифікованого магнетиту коефіцієнт розподілу  $\text{Cu}^{2+}$  був приблизно вдвічі меншим порівняно з модифікованим матеріалом і зменшувався більш ніж удвічі зі зростанням фонові концентрації кальцію. У випадку ж модифікованого магнетиту навіть за значного надлишку  $\text{Ca}^{2+}$  коефіцієнт розподілу міді залишався практично незмінним.

**Висновки.** Отримано магнітоактивний сорбент на основі магнетиту і тіокарбаміду. Отриманий сорбент проявляв кращі сорбційні властивості по відношенню до іонів міді, порівняно з немодифікованим магнетитом. Модифікований магнетит мало знижував свої сорбційні властивості по відношенню до важких металів у присутності солей кальцію.

#### Перспективи подальших досліджень.

Подальші дослідження будуть присвячені дослідженню впливу природних матричних компонентів (органічних речовин) на ефективність вилучення важких металів, а також дослідженню вилучення важких металів у їх сумішах в умовах конкурентної сорбції.

**Список використаної літератури**

1. Shrestha, R.; Ban, S.; Devkota, S.; Sharma, S.; Joshi, R.; Tiwari, A.P.; Kim, H.Y.; Joshi, M.K. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. 9 p. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
2. Saleh, T.A.; Mustaqeem, M.; Khaled, M. Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2022. Vol. 17. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100617>
3. Кусяк Н. В., Камінський О. М., Петрановська А. Л., Горбик П. П. Адсорбція катіонів важких металів на поверхні нанорозмірного магнетиту. *Поверхня.* 2011. Вип. 3. С. 151-155. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Pov\\_2011\\_3\\_14](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Pov_2011_3_14)
4. Al-Jabri, M.T.K.; Devi, M.G.; Al Abri, M. Synthesis, characterization and application of magnetic nanoparticles in the removal of copper from aqueous solution. *Appl. Water Sci.* 2018, Vol. 8, P. 223 <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0872-x>
5. Хохотва О. П. Видалення з води іонів міді модифікованим феритним сорбентом / О. П. Хохотва, Ю. І. Аветисян // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки. 2014. № 23. С. 133-136.
6. Liosis, C.; Papadopoulou, A.; Karvelas, E.; Karakasidis, T.E.; Sarris, I.E. Heavy Metal Adsorption Using Magnetic Nanoparticles for Water Purification: A Critical Review. *Materials* 2021, Vol. 14, 7500 <https://doi.org/10.3390/ma14247500>
7. Tran H. V. Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution / H. V. Tran, L. D. Tran, T. N. Nguyen // *Material Science and Engineering C.* 2010. № 30. P. 304 – 310. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.11.008>
8. Kumar Reddy, H.; Lee, S.M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2013. Vol. 201-202. P. 68.
9. Hashemian Saeedeh. Adsorption of Cobalt(II) from Aqueous Solutions by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bentonite Nanocomposite. / Saeedeh Hashemian, Hossein Saffari, Saeedeh Ragabion // *Water, Air, & Soil Pollution.* 2015. Vol. 226. 2212. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2212-6>
10. Vereš J. Study of the treated and magnetically modified bentonite as possible sorbents of heavy metals. / J. Vereš, Z. Orolínová // *Acta Montanistica Slovaca.* 2009. Vol. 14, № 2. P. 152 – 155.
11. Sorption of Pb<sup>2+</sup> by magnetite coated with humic acids / A. A. Yurishcheva, K. A. Kydraliev, A. A. Zaripova, G. I. Dzhardimalieva, A. D. Pomogailo, Sh. J. Jorobekova // *Journal of Biological Physics and Chemistry.* 2013. № 13. P. 61 – 68.
12. Elmobarak, Wamda F., Almomani, Fares (2021) Application of magnetic nanoparticles for the removal of oil from oil-in-water emulsion: Regeneration/reuse of spent particles. *Journal of Petroleum Science and Engineering.* 2021. Vol. 203. 108591 pp. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108591>
13. Nakano, E. On the homogeneous precipitation of ZnS by CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> / E. Nakano // *J. Chem.Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.* 1960. Vol. 63. P. 565 - 569.

---

**Oleksandr Khokhotva, Viktoriia Ovsiankina, Mykyta Siridiuk**

**INVESTIGATION OF HEAVY METAL ION REMOVAL BY A MODIFIED MAGNETIC NANOSORBENT**

*Surface modification of magnetic ferrite sorbents is a promising approach to enhancing the efficiency of heavy metal ion removal from aqueous systems. The aim of this study was to synthesize a magnetically active sorbent based on magnetite modified with sulfide sulfur-containing compounds and to investigate its sorption properties toward Cu<sup>2+</sup> ions.*

*Unmodified magnetite and thiourea-modified magnetite were synthesized by coprecipitation of Fe(II) and Fe(III) salts at pH 9.5–10. The sorption of Cu<sup>2+</sup> ions was studied in model aqueous solutions over a wide range of concentrations and pH values. Sorption kinetics and equilibrium characteristics were evaluated using adsorption isotherms, with parameters determined according to the Langmuir model.*

*The results demonstrate that thiourea modification significantly enhances the sorption capacity of magnetite toward copper ions. The minimum residual Cu<sup>2+</sup> concentrations were 26.8 mg/L for unmodified magnetite and 5.9 mg/L for the modified sorbent at an initial Cu<sup>2+</sup> concentration of 100 mg/L, corresponding to specific sorption capacities of 1.22 and 2.94 mmol-eq/g, respectively. An increase in solution pH was found to promote sorption efficiency due to the formation of inner-sphere surface complexes between Cu<sup>2+</sup> ions and hydroxyl groups on iron oxide surfaces. For*

thiourea-modified magnetite, an additional binding mechanism involves chelation through nitrogen and sulfur atoms of thiourea. It was established that freshly synthesized modified magnetite does not exhibit magnetic properties; however, after aging for three days, structural ordering occurs, accompanied by the development of magnetic properties and a significant increase in maximum sorption capacity. The maximum specific sorption capacities reached 63 mg/g for unmodified magnetite and 80 mg/g for modified magnetite. The experimental adsorption isotherms are well described by the Langmuir model. Studies of the effect of  $\text{Ca}^{2+}$  ions showed that the sorption performance of the modified magnetite remains nearly unchanged even at an eightfold excess of calcium ions, whereas a pronounced decrease in  $\text{Cu}^{2+}$  removal efficiency was observed for the unmodified sorbent.

The synthesized thiourea-modified magnetite-based magnetic sorbent exhibits enhanced specific capacity and selectivity in the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  ions. A novel combined mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$  sorption involving surface complexation and chelation was established, providing effective purification of aqueous solutions under conditions of alkaline earth metal ion interference.

**Keywords:** magnetite, nanosorbent, modification, thiourea, heavy metals

### References

1. Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A.P., Kim, H.Y. and Joshi, M.K. (2021), "Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, no 9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
2. Saleh, T.A., Mustaqeem, M. and Khaled, M. (2022), "Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review", *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, no 17, article 100617. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100617>
3. Kussyak, N. V., Kaminskiy O. M., Petranovska, A. L., & Gorbyk, P. P. (2011). Adsorption of heavy metal cations on the surface of nanosized magnetite. *Poverkhnya*, (3(18), 151-155. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Pov\\_2011\\_3\\_14](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Pov_2011_3_14) [Ukr.]
4. Al-Jabri, M.T.K., Devi, M.G. and Al Abri, M. (2018), "Synthesis, characterization and application of magnetic nanoparticles in the removal of copper from aqueous solution", *Applied Water Science*, no 8, article 223. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0872-x>
5. Khokhotva, O. P. and Avetisian, Yu. I. (2014), "Removal of copper ions from water by a modified ferrite sorbent", *Problems of Water Supply, Sewerage and Hydraulics*, no 23, pp. 133–136 [Ukr.]
6. Liosis, C., Papadopoulou, A., Karvelas, E., Karakasidis, T.E. and Sarris, I.E. (2021), "Heavy metal adsorption using magnetic nanoparticles for water purification: A critical review", *Materials*, no 14, article 7500. <https://doi.org/10.3390/ma14247500>
7. Tran, H.V., Tran, L.D. and Nguyen, T.N. (2010), "Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution", *Materials Science and Engineering C*, no 30, pp. 304–310. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.11.008>
8. Kumar Reddy, H. and Lee, S.M. (2013), "Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions", *Advances in Colloid and Interface Science*, no 201–202, p. 68.
9. Hashemian, S., Saffari, H. and Ragabion, S. (2015), "Adsorption of cobalt(II) from aqueous solutions by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /bentonite nanocomposite", *Water, Air, & Soil Pollution*, no 226, article 2212. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2212-6>
10. Vereš, J. and Orolínová, Z. (2009), "Study of the treated and magnetically modified bentonite as possible sorbents of heavy metals", *Acta Montanistica Slovaca*, no 14 (2), pp. 152–155.
11. Yurishcheva, A.A., Kydraliev, K.A., Zaripova, A.A., Dzhardimalieva, G.I., Pomogailo, A.D. and Jorobekova, Sh.J. (2013), "Sorption of  $\text{Pb}^{2+}$  by magnetite coated with humic acids", *Journal of Biological Physics and Chemistry*, no 13, pp. 61–68.
12. Wamda F. Elmobarak and Almomani, F. (2021), "Application of magnetic nanoparticles for the removal of oil from oil-in-water emulsion: Regeneration and reuse of spent particles", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, no 203, article 108591. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108591>
13. Nakano, E. (1960), "On the homogeneous precipitation of  $\text{ZnS}$  by  $\text{CSN}_2\text{H}_4$ ", *Journal of the Chemical Society of Japan. Industrial Chemistry Section*, no 63, pp. 565–569.