УДК 504 :614.777 https://doi.org/10.32402/dovkil2025.02.046

ENVIRONMENTAL ASPECTS OF ECOSYSTEM RESTORATION: DEVELOPMENT AND APPLICATION OF NANOCARBON SORBENTS

Zabulonov Yu.L., Melnychenko T.I., Kadoshnikov V.M., Kuzenko S.V., Petrenko O.D.

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВІДНОВЛЕННЯ ДОВКІЛЛЯ: СТВОРЕННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ НАНОВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ

[1]ЗАБУЛОНОВ Ю.Л.,
[1]МЕЛЬНИЧЕНКО Т.І.,
[1]КАДОШНИКОВ В.М.,
[1]КУЗЕНКО С.В.1,
[2]ПЕТРЕНКО О.Д.
[1]ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАМН України», Київ, Україна
[2]ДУ «Інститут громадського здоров'я ім. О.М. Марзєєва НАМН України», Київ, Україна

Проблема забруднення довкілля залишається вкрай актуальною. До того ж воєнні дії, які відбуваються на території України від 2022 року, призвели до погіршення екологічної ситуації, що стосується і повітря, і ґрунту, і природних вод. У результаті руйнувальної дії боєприпасів у довкілля надходить значна кількість органічних і неорганічних полютантів, частина яких представлена мікро- і наночастинками. Доведено, що мікро- та наночастинки як забруднювачі техногенного походження характеризуються високим рівнем токсичності, тривалим негативним впливом на екосистеми та здатністю спричиняти серйозні наслідки для здоров'я людини. Завдяки своїм наноразмірам та високій хімічній активності наночастинки мають здатність проникати крізь біологічні бар'єри та чинити широкий спектр токсичних ефектів. Зокрема, продемонстровано їхню здатність індукувати оксидативний стрес, ініціювати запальні процеси, спричиняти генотоксичні та цитотоксичні реакції, а також порушувати функціонування імунної та респіраторної систем, шлун-

УДК 504 :614.777
ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВІДНОВЛЕННЯ ДОВКІЛЛЯ: СТВОРЕННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ НАНОВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ
[1]Забулонов Ю.Л., [1]Мельниченко Т.І., [1]Кадошников В.М., [1]Кузенко С.В., [2]Петренко О.Д.
[1]ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАМН України», Київ, Україна
[2]ДУ «Інститут громадського здоров'я ім. О.М. Марзєєва НАМН України», Київ, Україна

Мета дослідження: *узагальнення наявних підходів до очищення забруднених вод, що містять наночастинки, на яких сконцентровані полютанти різної природи, а також створення і застосування нановуглецевих сорбентів і нанокомпозитів для ефективного очищення таких вод.*
Матеріали та методи. *Як модельні середовища використано природну воду та імітант забруднених вод, що містив органічні речовини (гумати, органічні кислоти, пральні засоби, сиру нафту), важкі метали (Sr, Co, Mn, Fe) і нітрати. Для створення сорбентів використано природний графіт, модифікований сірчаною кислотою, бентонітову глину, мікро- і наночастинки металевого заліза та оксидів. Синтез нанокомпозитів провадився шляхом механоактивації та мікрохвильової обробки. Дослідження морфології, розміру та структури частинок здійснювали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії, рентгенівської дифрактометрії та лазерної седиментації. Вміст металів і органічних речовин оцінювали за допомогою методу атомно-абсорбційної спектрофотометрії та за показником хімічного споживання кисню відповідно.*
Результати. *Воєнні дії в Україні від 2022 року призвели до погіршення стану довкілля через надходження полютантів, зокрема наночастинок, що мають високу токсичність і становлять загрозу для екосистем і здоров'я людини. Розроблені сорбенти на основі терморозширеного графіту та високодисперсних алюмосилікатів виявилися ефективними щодо вилучення полютантів різної природи. Синтезований магніточутливий нанокомпозит забезпечив глибоке очищення модельних розчинів: зниження концентрації*

© Забулонов Ю.Л., Мельниченко Т.І., Кадошников В.М., Кузенко С.В., Петренко О.Д. СТАТТЯ, 2025.

ково-кишкового тракту, чинити потенційну канцерогенну дію. Водночас методи їх ідентифікації та кількісного аналізу у довкіллі, технології ефективного вилучення, а також нормативно-правові підходи до регулювання обігу наночастинок як забруднювачів перебувають на стадії становлення та активного розвитку. Такий стан справ створює суттєві виклики для систем охорони довкілля, розробки ефективної політики екологічної безпеки та комплексного захисту громадського здоров'я в умовах глобального поширення нанотехнологій [1-3].

Забруднення у результаті воєнних дій нафтопродуктами природних вод є однією з найсерйозніших екологічних проблем, адже у межах поширення негативного впливу докладається багато зусиль, часу, витрат на ліквідацію забруднення [4]. Забруднення ґрунтів паливно-мастильними матеріалами та іншими нафтопродуктами відбувається внаслідок руху сухопутної військової техніки та її пошкоджень. У ґрунтах, просочених паливно-мастильними матеріалами, порушуються біохімічні та мікробіологічні процеси. Під час детонації ракет та артилерійських снарядів у довкілля надходять небезпечні аерозолі, які містять чадний і вуглекислий гази, водяну пару, оксиди азоту і сірки, формальдегід, мікро- і наночастинки металів тощо. Ці речовини потрапляють до ґрунту і внаслідок дії природних, хімічних та антропогенних факторів набувають рухомості і мігрують до ґрунтових вод, у результаті чого потрапляють до харчових ланцюгів, впливаючи і на тварин, і на людей. Особливо небезпечними вважаються мікро- і наночастинки. Останнім часом широко застосовується 3-d друк для виготовлення деталей і запасних частин безпілотних літальних апаратів, а також корпусів мін [5, 6]. У результаті їх руйнування після вибуху утворюється значна кількість мікро- і наночастинок пластиків (нанопластиків), які у складі аерозолів осідають на поверхню природних водних об'єктів.

Дослідження показали, що такі наночастинки негативно впливають на живі організми, включаючи їхні клітинні компоненти [7]. Зокрема під впливом високих концентрацій наночастинок відбувається пригнічення розвитку рослин. Різні групи наночастинок викликають різні рівні токсичності у різних видів рослин. Ефект насамперед визначається складом наночастинок, який включає присутній переважно компонент, а також формою та розміром наночастинок [8]. Виявлено, що численні наночастинки, включаючи наночастинки на основі вуглецю, кремнію тощо, чинять позитивний вплив на рослини, підвищуючи поглинання та ефективність використання ними поживних речовин [8].

Такі суперечливі властивості наночастинок можуть бути зумовленими особливим станом міжфазного шару, на поверхні якого є вільні радикали. Характерною особливістю наночастинок є пряма або непряма модуляція ними окисних ферментативних реакцій з виникненням окиснювального стресу через вільні радикали, такі як супероксидні аніони та гідроксильні радикали [7].

Разом з тим, наявність активних центрів на поверхні наночастинок обумовлює їх перспективність для створення наносорбентів та нанокомпозитів, призначених для відновлення довкілля – очищення від небезпечних полютантів, у тому числі важких металів, нафтопродуктів, радіонуклідів, мікро- і наночастинок полімерів тощо.

Метою роботи є узагальнення наявних підходів до очищення забруднених вод, що містять наночастинки, на яких сконцентровані полютанти різної природи, а також створення і застосування нановуглецевих сорбентів і нанокомпозитів для ефективного очищення таких вод.

Матеріали і методи дослідження. Як об'єкт дослідження використано природну воду із озера Тельбін (місто Київ). Для визначення нафтопоглинальної здатності сорбенту на поверхню води наносили 10 см^3 сирої нафти, у результаті чого утворено нафтову плівку.

Як об'єкт дослідження використано також імітант забруднених вод.

Імітант забруднених вод містить

- речовини органічної природи – гумати та орга-

органічних забруднювачів у 10-15 разів, ефективність вилучення важких металів склала із кобальту ~94%, із марганцю та заліза – >98%, із стронцію – ~92%.
Висновки. *Отримані результати підтверджують доцільність використання нанокомпозитів на основі терморозширеного графіту та бентоніту для цілеспрямованого видалення складних сумішей полютантів із водних середовищ. Запропоновані підходи можуть бути покладені в основу новітніх технологій очищення та регенерації техногенно забруднених вод у зонах антропогенного навантаження.*

Ключові слова: нанокомпозит, терморозширений графіт, важкі метали, органічні забруднювачі.

нічні кислоти – витяжку торфу (30 мл/дм^3), пральний порошок (10 мг/дм^3), сиру нафту (200 мг/дм^3);

❑ важкі метали – стронцій (32,9 мг/дм^3), кобальт (6,2 мг/дм^3), марганець – 51,4 мг/дм^3, залізо – 132 мг/дм^3);

❑ нітрати (100 мг/дм^3 – нітрат калію (163 мг/дм^3),

pH отриманого розчину ≈5,2; показник ХПК ≈ 1280 мгO_2/дм^3.

Усі застосовані хімічні реактиви хімічної чистоти.

В експериментальних дослідженнях використано

❑ природний графіт (ТОВ «Заваллівський графіт», Кіровоградська область), інтеркальований сірчаною кислотою за методикою [9]: графіт обробляли концентрованою сірчаною кислотою за температури (20±5)°С протягом 1 години у присутності окисника (персульфату амонію). Інтеркальований графіт промивали дистильованою водою до pH 6 і висушували за температури 40±5°С протягом 6 годин;

❑ бентонітову глину марки П4Т2К (АТ «ДАШБЕНТ», Черкаська область) з Дашуківського родовища, що містить не менше 70% монтморилоніту з розміром частинок не більше 100 мкм;

❑ сиру нафту Надвірнянського нафтопереробного заводу (ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття», Івано-Франківська область) з нафтового родовища у Західноукраїнському регіоні;

❑ магніточутливий сорбент, одержаний з інтеркальованого графіту та магніточутливого компонента, що представлений сумішшю мікро- та наночастинок металевого заліза і його оксидів [10]. Таким чином отримували зразок графіту, інтеркальованого сірчаною кислотою, змішували з мікро- та наночастинками заліза і його оксидів (отриманих плазмохімічним методом) у співвідношенні за масою від (1:1) до (1:3) за допомогою шейкера лабораторного. Після ретельного перемішування суміш піддавали впливу мікрохвильового випромінювання протягом 30 с (мікрохвильова піч MS23K3614AW/BW (Samsung, Malaysia) потужністю 800 Вт);

❑ магніточутливий нанокомпозит з підвищеними адсорбційними властивостями щодо радіонуклідів, нафти та мікро- і нанопластиків отримували таким чином: магніточутливий сорбент на основі терморозширеного графіту змішували з високодисперсними смектитами (бентоніт з вмістом монтморилоніту не нижче 70%) у співвідношенні (за масою) від (1:5) до (1:50) з подальшою механоактивацією суміші протягом 30 хвилин за допомогою шейкера лабораторного.

Методи дослідження: розподіл частинок за розміром визначали за допомогою лазерного седиментографа Mastersizer 2000 з модулем рідинної дисперсії HydroS (Malvern Instruments Ltd, UK), принцип роботи якого ґрунтується на лазерній дифракції світла.

Топографічні особливості наносорбенту та його компонентів і компонентів нанокомпозиту вивчали методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням автоемісійного сканувального електронного мікроскопа JSM-6700F (JEOL, Japan). Застосовано також оптичну мікроскопію (Bresser LCD MICRO 5 mp – виробник Bresser, Bundesrepublik Deutschland).

Для оцінки структури наночастинок застосовували рентгенівську дифрактометрію (рентгенівський дифрактометр ДРОН-4М з використанням монохроматичного Co-K_α - випромінювання за стандартною методикою [11].

Вміст іонів цезію, стронцію, кобальту. мангану у розчинах визначали атомно-абсорбційним методом з використанням атомно-абсорбційного спектрофотометра моделі АА-8500 (Nippon Jarrell Ash Co Ltd, Japan).

Вміст органічних речовин у розчинах оцінювали за показником хімічного поглинання кисню за біхроматною окиснюваністю [12].

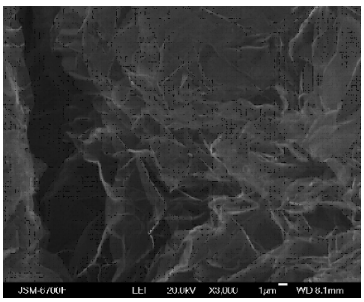
Повноту видалення нафтової плівки з поверхні природної води, відібраної із озера Тельбін, оцінювали візуально.

Результати. Широкого застосування для очищення техногенно забруднених і природних вод набув сорбційний метод. Високі сорбційні властивості мають сорбенти на основі вуглецевої матриці, які містять наноструктурні елементи. Для таких сорбентів характерні висока питома поверхня, можливість модифікації та регенерації, простота переробки та утилізації. Найперспективнішими серед них є сорбенти на основі терморозширеного графіту (ТРГ).

ТРГ (рис. 1) отримують із інтеркальованого/окисленого графіту. Як інтеркалянти використовують сполуки, які у результаті термоудару утворюють газоподібні речовини, що розривають зв'язки між шарами графіту. У присутності окиснювачів, водночас з розширенням, відбувається окислення поверхні графіту/графену, що призводить до суттєвого поліпшення їхніх сорбційних властивостей.

Рисунок 1

СЕМ-фото зразка терморозширеного графіту: збільшення х3000



УДК 504 :614.777

ENVIRONMENTAL ASPECTS OF ECOSYSTEM RESTORATION: DEVELOPMENT AND APPLICATION OF NANOCARBON SORBENTS

[1]Zabulonov Yu.L., [1]Melnychenko T.I., [1]Kadoshnikov V.M., [1]Kuzenko S.V., [2]Petrenko O.D.

[1] State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine», Kyiv, Ukraine

[2]State Institution «O.M. Marzieiev Institute for Public Health of the NAMS of Ukraine», Kyiv, Ukraine

To summarize existing approaches to the treatment of polluted water containing nanoparticles with adsorbed pollutants of various origins, and to develop and apply nanocarbon-based sorbents and nanocomposites for effective purification of such waters.

Materials and Methods: *Model systems included natural water and a simulated polluted solution containing organic substances (humates, organic acids, detergents, crude oil), heavy metals (Sr, Co, Mn, Fe), and nitrates. Sorbents were synthesized using natural graphite modified with sulfuric acid, bentonite clay, and micro- and nanoparticles of metallic iron and its oxides. Nanocomposites were produced through mechanochemical activation and microwave treatment. Morphological, dimensional, and structural properties of the particles were studied using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and laser sedimentation. The concentrations of metals and organic substances in the solutions were determined using atomic absorption spectrophotometry and chemical oxygen demand (COD) by dichromate oxidation, respectively.*

Results: *Military actions in Ukraine since 2022 have led to environmental deterioration due to the influx of pollutants, particularly nanoparticles, which are highly toxic and pose risks to ecosystems and human health. The developed sorbents based on thermally expanded graphite and high-dispersity aluminosilicates proved effective in removing a wide range of pollutants. The synthesized magnetosensitive nanocomposite achieved significant purification efficiency: a 10–15-fold reduction in organic contaminant concentration, with removal efficiencies of ~94% for cobalt, >98% for manganese and iron, and ~92% for strontium.*

Conclusions: *The findings confirm the feasibility of using nanocomposites based on thermally expanded graphite and bentonite for targeted removal of complex pollutant mixtures from aqueous environments. The proposed approaches offer a promising basis for new technologies in the treatment and regeneration of technogenically polluted waters in areas of anthropogenic impact.*

Keywords: nanocomposite, thermally expanded graphite, heavy metals, organic pollutants.

Терморозширений графіт ефективно утримує поглинену нафту, що зумовлено його пористою структурою, яка залежить від ступеня розширення графіту. На сорбційну здатність ТРГ впливають розміри капілярних зазорів у розширеній частині матеріалу [13]. Механізм поглинання вуглеводнів ТРГ полягає у тому, що основними взаємодіями є ефект заповнення пор, π-π спряження та електростатична взаємодія [14].

Введення до складу ТРГ магнітного компонента (магнетит, металеве залізо тощо) значно полегшує поділ фаз за рахунок застосування магнітної сепарації.

Для отримання наносорбенту з підвищеною міцністю зв'язку вуглець-залізо [15] ми використовували як магніточутливий компонент мікро- та наночастинки заліза і його оксидів, які синтезовано плазмохімічним методом. Гранулометричний склад магніточутливого компонента наведено у таблиці.

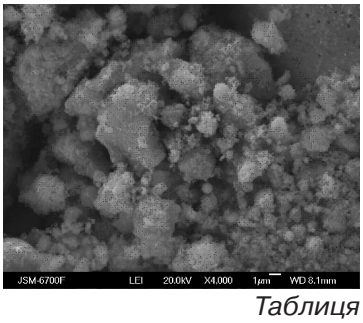
Як видно з таблиці, основною фракцією є частинки від 1 мкм до 10 мкм.

Форму частинок магніточутливого компонента оцінювали за допомогою SEM-досліджень (рис. 2).

На SEM-зображенні видно частинки неправильної та сферичної форми та їхні агрегати, що складаються, за даними рентгенівської дифрактометрії (рис. 3), з оксидів або гідроксидів заліза та феритів, в яких сферичні частинки заліза розподілені нерівномірно. Частинки металевого заліза забезпечують високі магнітні властивості таких агрегатів.

Рисунок 2

ССЕМ-фото магніточутливого компонента: збільшення х4000



Таблиця

Гранулометричний склад магніточутливого компонента (%)

Фракція, мкм	<0.1	0.1–1	1–10	10–100	>100
Зразок, %	3.28	20.78	51.38	23.70	0.86

Аналіз рентгенівської дифрактограмми (рис. 3) дає підстави вважати, що кристалічна фаза зразка представлена слабокристалічними металевими формами α- і γ-модифікацій заліза (0,2025 нм, 0,1432 нм) і недосконалими кристалами феригідритів $Fe_2O_3 * nH_2O$ (0,2025 нм, 0,2520 нм) [16].

Рисунок 3

Дифрактограма магніточутливого компонента

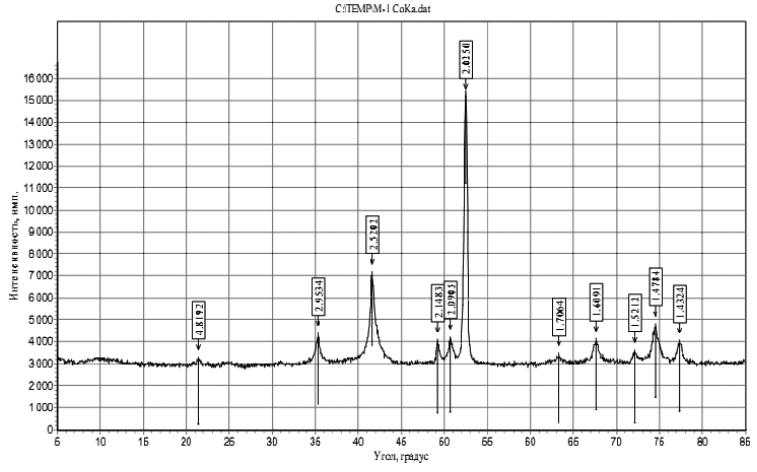
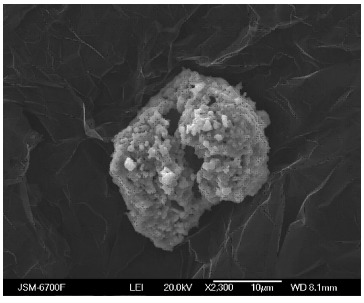


Рисунок 4

СЕМ-фото зразка магніточутливого терморозширеного графіту: збільшення х2300

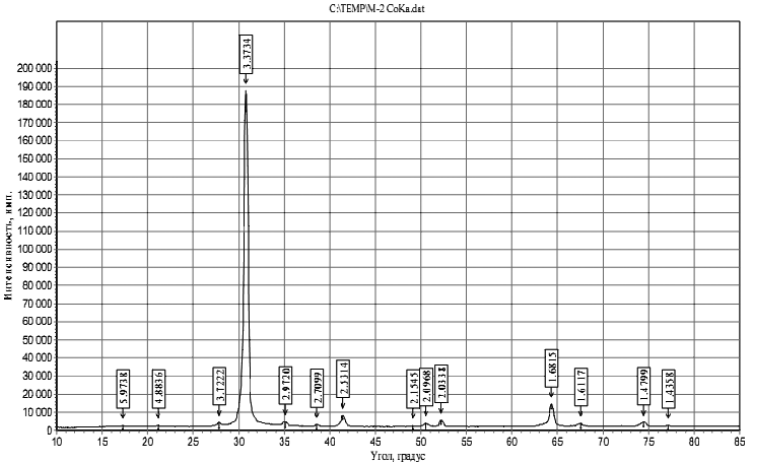


Залізовмісні мікро- та наночастинки змішували з інтеркальованим графітом. Після ретельного перемішування суміш піддавали мікрохвильовому випромінюванню. Внаслідок теплового удару утворюється магніточутливий ТРГ, на поверхні якого закріплені залізовмісні мікро- та наночастинки та їхні агрегати (рис. 4).

У результаті термоудару відбувається міцне закріплення металевих частинок на поверхні частинок ТРГ, що зумовлене частковим проникненням вуглецю у залізо, а також утворенням карбіду заліза [17], що підтверджується отриманою нами дифрактограмою (рис. 5), де рефлекс 0,3373 нм належить графіту, а рефлекс 0,1682 нм – карбіду заліза [16].

Рисунок 5

Дифрактограма магніточутливого терморозширеного графіту



Отриманий таким чином магніточутливий ТРГ характеризується низькою насипною щільністю (~8 кг/м^3) і підвищеною міцністю зв'язку магніточутливого компонента з вуглецевою матрицею зі збереженням усіх переваг матриці ТРГ.

Поглинальну здатність отриманого сорбенту щодо нафти оцінювали за результатами видалення нафтової плівки з поверхні води. На поверхню нафтової плівки рівномірно розпорошували розрахункову кількість магніточутливого наносорбенту. Утворену поверхневу дисперсію піддавали дії магнітного поля. Під дією магнітного поля частинки магніточутливої складової сорбенту намагнічуються і утворюють солестійкі магніточутливі конгломерати, насичені нафтою, які видаляються з поверхні води методом магнітної сепарації. Ефективність видалення нафти з поверхні природної води оцінювали візуально. Встановлено, що у результаті такої обробки нафтова плівка руйнується і майже повністю видаляється з поверхні води. Поетапний процес видалення нафтової плівки з водної поверхні наведено у роботі [18].

Крім високої сорбційної здатності щодо нафтопродуктів сорбенти на основі ТРГ характеризуються помірною спорідненістю до важких металів, що зумовлено утворенням комплексних сполук з іонами металів [11]. Ефективність зв'язування катіонів металів з оксидом графену, який утворюється на поверхні шарів ТРГ у результаті окиснення, підвищується зі зростанням

іонного заряду і залежить від їхньої здатності утворювати координаційно-ковалентні зв'язки з кисневими групами оксиду графену. Така взаємодія з металом можлива тільки за умови кислотного характеру функціональних груп оксиду графену [19].

Значно вищу спорідненість до катіонів металів мають природні іонообмінники (високодисперсні шаруваті алюмосилікати структурного типу (2 : 1) – смектити, гідрослюди тощо).

На практиці для очищення техногенно забруднених вод використовують бентонітову глину, основним мінералом якої є монтморилоніт (рис. 6).

Здатність бентоніту сорбувати радіонукліди та іони важких металів із низькоконцентрованих розчинів або природних вод обумовлена природою активних центрів на зовнішній поверхні нанокристалів монтморилоніту, які представлені алюмінольними і силанольними групами. Крім того, на поверхні нанокристалів монтморилоніту розташовуються активні центри, зумовлені негативним зарядом, пов'язаним з ізоморфними заміщеннями. Крім гідрофільних центрів на базальних поверхнях мікрокристалів локалізовано незначну кількість гідрофобних центрів, які забезпечують спорідненість таких кристалів до неполярних вуглеводнів. Необхідно зазначити, що гідрофільність смектитів, зокрема монтморилоніту, значно перевищує гідрофобність, що і визначає їх переважне використання для сорбції катіонів металів і гідрофільних органічних речовин. Важливим для процесів сорбції є заряд поверхні [20-22].

Властивості монтморилоніту змінюються під впливом механоактивації. У процесі механоактивації виділяють два основних етапи. Перший – руйнування частинок зовнішньою силою, що діє зазвичай на їх сукупність. Другий – агрегація частинок як спонтанна, так і викликана зовнішніми зусиллями. Обидва процеси (руйнування і агрегація) значним чином залежать від природи зовнішнього середовища і умов взаємодії його з частинками. Разом з фрагментацією і агрегацією відбувається зміна кристалічної структури і енергетичного стану поверхневих шарів частинок [23].

Встановлено, що механоактивація графітових матеріалів призводить до утворення на їхній поверхні великої кількості кислотних активних центрів, спостерігається збільшення кількості функціональних груп. Від складу та концентрації функціональних груп залежать такі властивості поверхні, як гідрофільність та потенціал, які активно впливають на сорбційні властивості [24].

Відомий композит «бентоніт-активоване вугілля» отримано у результаті механоактивації бентоніту у поєднанні з активованим вугіллям. Відзначається покращання сорбційних властивостей композиту щодо тетрацикліну гідрохлориду та трифенілметанового барвника діамантового зеленого, що зумовлено утворенням додаткових функціональних груп, які можуть виступати у ролі активних центрів [25, 26].

Враховуючи, що у складі терморозширеного графіту є шари окисленого графену і наноструктурні елементи, для поліпшення властивостей композитів на основі бентоніту доцільно поєднати його з терморозширеним графітом. Зважаючи на підвищені порівняно з ТРГ гідрофільні властивості високодисперсних алюмосилікатів, поєднання магніточутливого ТРГ з бентонітом сприяє утворенню однорідного композита, сумісного з водним середовищем.

Для отримання магніточутливого нанокомпозита змішували бентонітову глину з попередньо отриманим магніточутливим терморозширеним графітом у керамічному контейнері і здійснювали м'яку механоактивацію протягом 30 хв. у лабораторному шейкері [27]. Параметри механоактивації обираються таким чином, щоб уникнути утворення аморфної фази на поверхні нанокристалів монтморилоніту, що призводить до погіршення сорбційних властивостей нанокомпозита.

Рисунок 6

СЕМ-фото монтморилоніту: збільшення х12000

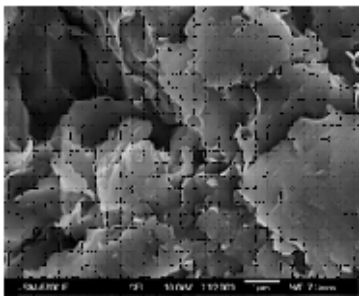
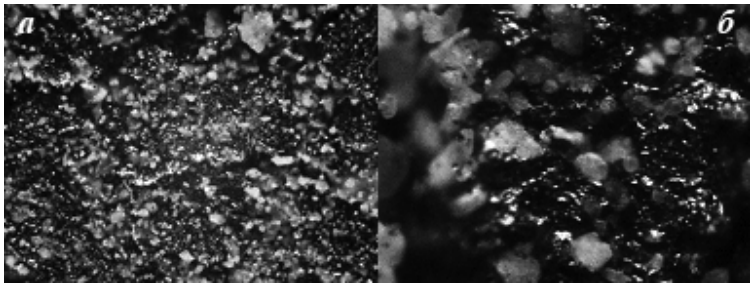


Рисунок 7

Фото вуглецевого нанокомпозита: (а) збільшення Ч50; (б) збільшення х380



На рис. 7 наводиться мікроскопічне зображення нанокомпозита у відбитому світлі.

Зважаючи на складний характер поверхні частинок монтморилоніту (рис. 6) і магніточутливого ТРГ (рис. 4), взаємодія гідрофобних центрів смектитів з поверхнею частинок ТРГ у процесі механоактивації призводить до утворення рихлих агрегатів, які здатні сорбувати частинки мікро- і нанопластиків та неполярні вуглеводні. Підвищена спорідненість частинок смектитів до оксидів заліза у складі магніточутливого ТРГ сприяє утворенню міцних зв'язків між алюмосилікатами, магнітними мікро- і наночастинками заліза і поверхнею вуглецевої матриці, що дозволяє одержати однорідний нанокомпозит.

Частинки монтморилоніту взаємодіють завдяки силам Ван-дер-Ваальса на найбільш ліофобних ділянках поверхні.

У процесі утворення коагуляційних структур найважливіше значення мають ліофільні центри, кількість яких у смектитах значно вища, ніж ліофобних, які розташовані на бічних та торцевих частинах периферійних ділянок нанокристалів і забезпечуються переважно силанольними та алюмінольними центрами, а також негативно зарядженими центрами на поверхні кристалів.

Диспергація такого композита у воді або водних розчинах призводить до утворення кінетично стабільної дисперсії, здатної до видалення гідрофільних і гідрофобних органічних речовин, у тому числі нафтопродуктів, а також мікро- і нанопластиків із забруднених вод.

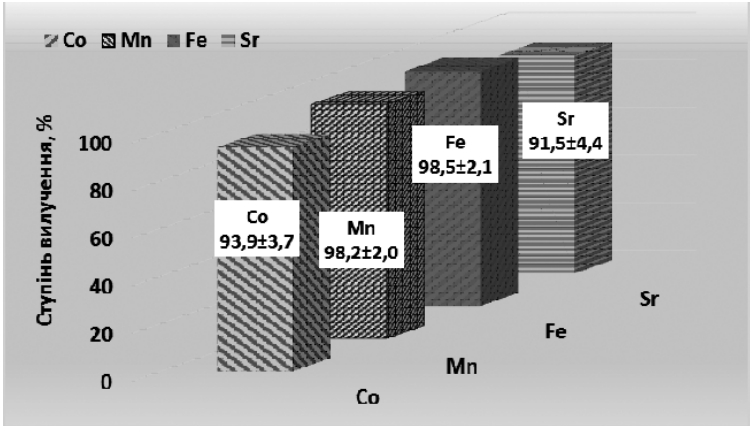
У лабораторних умовах досліджували здатність отриманого нанокомпозита видаляти нафтопродукти, емульговані у забрудненому розчині – імітанті забруднених природних вод. Сорбційні властивості нанокомпозита щодо нафтопродуктів оцінювали за результатами визначення показника ХПК вихідного розчину та після обробки.

Дослідження показали, що величина показника ХПК у результаті обробки знижується від 1280 мгO_2/дм^3 до 110 мгO_2/дм^3. Розроблений нанокомпозит дозволяє водночас з видаленням нафтопродуктів адсорбувати катіони важких металів (рис. 8).

Встановлено, що із розчину-імітанту вилучено близько 94% кобальту, понад 98% – марганцю і заліза та близько 92% стронцію. Таким чином, поєднання магніточутливого ТРГ з бентонітом в умовах механоактивації дозволяє отримати універсальний сорбент, придатний для одночасного видалення неполярних вуглеводнів і важких металів, що актуально для відновлення довкілля, забрудненого у результаті воєнних дій.

Рисунок 8

Ступінь вилучення вуглецевим нанокомпозитом важких металів із розчину-імітанту



Висновки

1. Зростаюче забруднення довкілля, зокрема водних ресурсів, техногенними наночастинками, нафтопродуктами та важкими металами на тлі воєнних дій в Україні становить пряму загрозу для здоров'я населення, що зумовлює нагальну потребу в удосконаленні методів аналізу, контролю, очищення та регенерації води з метою запобігання негативним наслідкам для громадського здоров'я.

2. Перспективними для відновлення водних ресурсів, забруднених нафтопродуктами і мікро- та нанопластиками, є сорбенти на основі терморозширеного графіту. Очищення від гідрофільних забруднювачів вимагає застосування сорбентів на основі високодисперсних алюмосилікатів, для яких характерна наявність великої кількості ліофільних активних центрів на поверхні.

3. Поєднання магніточутливого ТРГ з бентонітом в умовах механоактивації дозволило отримати сучасний ефективний нанокомпозит для видалення полютантів різної природи.

4. Лабораторні дослідження показали, що застосування нанокомпозита для очищення забрудненої рідини дозволило знизити вміст органічних речовин у 10-15 разів, а ступінь вилучення важких металів становить кобальту близько 94%, марганцю і заліза – понад 98%, стронцію – близько 92%.

REFERENCES

1. Nthunya LN, Mosai AK, Lypez-Maldonado EA, Bopape M, Dhibar S, Nuapia Y, et al. Unseen

threats in aquatic and terrestrial ecosystems: Nanoparticle persistence, transport and toxicity in natural environments. Chemosphere. 2025;382:144470. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144470

2. Singh G, Thakur N, Kumar R. Nanoparticles in drinking water: Assessing health risks and regulatory challenges. Science of The Total Environment. 2024;949:174940. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174940

3. Forest V. Combined effects of nanoparticles and other environmental contaminants on human health - an issue often overlooked. NanoImpact. 2021;23:100344. https://doi.org/10.1016/j.impact.2021.100344

4. Dyniak O, Koshliakova I. Potentsiina nebezpeka dlia dovkillia ta naselennia vid naftokhimichnoho zabrudnennia heolohichnoho seredovyshcha vnaslidok boiovykh dii [Potential danger to the environment and population from petrochemical pollution of the geological environment as a result of military operations]. *Ekologichni nauky [Ecological Sciences].* 2023;6(51):136–141. https://doi.org/10.32846/2306-9716/2023.eco.6-51.22. Ukrainian.

5. Bachynskyi V, Shkurpit O. Pidbir materialu dlia vyhotovlennia elementiv bezpilotnykh litalnykh aparatov za adytyvnymy tekhnolohiiamy [Material selection for manufacturing UAV elements using additive technologies]. In : *Problemy stvorennia, vyprobuvannia, zastosuvannia ta ekspluatatsii skladnykh informatsiinykh system [Problems of Construction, Testing, Application and Operation of Complex Information Systems].* 2022;(22):90–98. https://doi.org/10.46972/2076-1546.2022.22.08. Ukrainian.

6. Chepkov IB. The role and place of materials science in the creation of the modern armament and military equipment of the Armed Forces of Ukraine. *Visnyk Natsionalnoi akademii nauk Ukrainy [Herald of the National Academy of Sciences of Ukraine].* 2023;(6):73–83. https://doi.org/10.15407/visn2023.06.073. Ukrainian.

7. Aljabali AA, Obeid MA, Bashatwah RM, Serrano-Aroca Б, Mishra V, Mishra Y, El-Tanani M, Hromi -Jahjefendi A, Kapoor DN, Goyal R, et al. Nanomaterials and their impact on the immune system. *International Journal of Molecular Sciences.* 2023;24(3):2008. https://doi.org/10.3390/ijms24032008.

8. Singh D, Sharma A, Verma SK, Pandey H, Pandey M. Impact of nanoparticles on plant physiology, nutrition, and toxicity: a short review. *Next Nanotechnology.* 2024;6:100081. https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2024.100081

9. Nasiedkin D.B., Grebenyuk A.G., Babich I.V., Plyuto Y.V., Kartel M.T. Eksperymentalne i teoretychne doslidzhennia okysnennia pyrodnoho ta termorozshyrenoho hrafitu [Experimental and theoretical study of expanded graphite oxidation]. *Poverkhnia [Surface]*. 2015;(7):126–136. Ukrainian

10. Kadoshnikov VM, Melnychenko TI, Arkhipenko OM, Tutskyi DH, Komarov VO, Bulavin LA, Zabulonov YL. A composite magnetosensitive sorbent based on the expanded graphite for the clean-up of oil spills: synthesis and structural properties. C. 2023;9:39. https://doi.org/10.3390/c9020039

11. Gorelik SS, Skakov YuA, Rastorguev LN. Rentgenograficheskiy i elektronno-opticheskiy analiz [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow: MISIS; 2002. 358 p. Russian.

12. ISO 15705:2002. Water quality: Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) – Small-scale sealed-tube method. Geneva: ISO; 2002.

13. Coetzee D, Rojviroon T, Niamlang S, Militkə J, Wiener J, Ve ernнk J, Melicherнkovб J, Mыllerovб J. Effects of expanded graphite's structural and elemental characteristics on its oil and heavy metal sorption properties. *Scientific Reports.* 2024;14:13716. https://doi.org/10.1038/s41598-024-64695-0

14. Zhang Q, Bi T, Chen H, Hu Y, Tian F, Lin Q. Petroleum residue-based ultrathin-wall graphitized mesoporous carbon and its high-efficiency adsorption mechanism. *Diamond and Related Materials.* 2024;148:111497. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111497

15. Zabulonov YuL, Melnychenko TI, Kadoshnikov VM, Kyseliov YuV, Odukhalets LA, Puhach OV, Molochko VM. Patent Ukrainy na korysnu model № 152970; Sposib otrymannia mahnetochutlyvoho nanosorbentu [Patent of Ukraine for utility model № 152970; IPC B01J 20/30 (2006.01), B01J 20/20 (2006.01), C02F 101/32 (2006.01), B82Y 30/00. Method for obtaining a magnetosensitive nanosorbent]; application № u 2022 03929; filed 20.10.2022; published 03.05.2023, Bulletin № 18.] https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1734965 Ukrainian.

16. Mikheiev VI. Rentgenometricheskiy opredelitel mineralov [X-ray minerals

identifier]. Moscow; 1957. 868 p. Russian.
17. Koval Yu, Mazanko V, Hertsriken D, Bohdanov Ye, Mironov V, Bohdanov S. Vplyv promizhnykh prosharkiv na vzaiemnu difuziiu za umov martensytnykh peretvoren [Influence of interlayers on the interdiffusion under conditions of martensitic transformations]. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2021;(3):55–63. https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.03.055. Ukrainian.
18. Kadoshnikov VM, Melnychenko TI, Arkhypenko OM, Tutskyi DH, Komarov VO, Bulavin LA, Zabulonov YuL. A composite magnetosensitive sorbent based on the expanded graphite for the clean-up of oil spills: synthesis and structural properties. C. 2023;9:39. https://doi.org/10.3390/c9020039
19. Amirov RR, Shayimova J, Nasirova Z, Solodov A, Dimiev AM. Analysis of competitive binding of several metal cations by graphene oxide reveals the quantity and spatial distribution of carboxyl groups on its surface. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2018; 20(4):2320–2329. https://doi.org/10.1039/C7CP07055A
20. Inan S. Inorganic ion exchangers for strontium removal from radioactive waste: a review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* 2022;331:1137–1154. https://doi.org/10.1007/s10967-022-08206-3
21. Saleh AS, Afolabi OO. Enhancement and modelling of caesium and strontium adsorption behaviour on natural and activated bentonite. *Environmental Technology & Innovation.* 2025;37:103937. https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103937
22. Muslim WA, Al-Nasri SK, Albayati TM, Salih IK. Investigation of bentonite clay minerals as a natural adsorbents for Cs-137 real radioactive wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment.* 2024;317:100121. https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100121
23. Khodakov HS. Fizika izmelcheniya [Physics of grinding: Monograph]. Moscow: Nauka; 1972. 307 p. Russian.
24. Yudina TF, Ershova TV, Beylina NYu, Smirnov NN, Bratkov IV, Shchennikov DV. Mekhanokhimicheskaya aktivatsiya grafitovykh materialov [Mechanochemical activation of graphite materials]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [News of Higher Educational Institutions. Chemistry and Chemical Technology].* 2012;55(6):29–33. Russian.
25. Smirnova DN, Grishin IS, Smirnov NN. Sintez, struktura i svoistva kompozita bentonit-aktivirovannyi ugol' [Synthesis, structure and properties of bentonite–activated carbon composite]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [Chemistry and Chemical Technology].* 2024;67(2):59–66. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246702.6903. Russian.
26. Yashkova DN, Grishin IS, Smirnov NN. Mekhanizm sorbtsii tetratsyklina na kompozite uhol -bentonit [Mechanism of tetracycline sorption on coal-bentonite composite]. *Ot khimii k tekhnologii shag za shagom [From Chemistry Towards Technology Step-By-Step]*. 2024;5(3):54–60. https://doi.org/10.52957/2782-1900-2024-5-3-54-60. Russian.
27. Zabulonov YuL, Melnychenko TI, Kadoshnikov VM, Odukalyets LA, Kuzenko SV. Patent Ukrainy na korysnu model № 156277; MPK (2024.01) B01J 20/30 (2006.01) C02F 101/32 (2006.01) B82Y 30/00. Sposib otrymannia mahnetochutlyvoho nanokompozytu dlia ochyshchennia tekhnohenno zabrudnenykh i radioaktyvnykh vod, shcho mistiat mikro- ta nanoplastyky i naftoprodukty [Utility model patent of Ukraine No. 156277; Method for obtaining a magnetosensitive nanocomposite for cleaning technogenically polluted and radioactive waters containing micro- and nanoplastics and petroleum products]. Zaiavka № u 2023 06392; zaiavl. 28.12.2023; opubl. 29.05.2024, Biul. № 22. Ukrainian.

Авторський внесок: *Концептуалізація:* Забулонов Ю.Л.; *первинна підготовка даних:* Мельниченко Т.І., Кузенко С.В., Петренко О.Д.; *формальний аналіз дослідження*: Кадошніков В.М., Петренко О.Д.; м*етодологія:* Кадошніков В.М., Мельниченко Т.І., Кузенко С.В.; *візуалізація:* Мельниченко Т.І., Петренко О.Д.; написання – оригінальний проект: Кадошніков В.М., Мельниченко Т.І.; *написання – редагування рукопису, заключний варіант:* Кадошніков В.М., Мельниченко Т.І., Петренко О.Д.

Усі автори прочитали та погодилися з версією рукопису.

Фінансування. Проект фінансувався ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

Конфлікт інтересів: автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Надійшла до редакції 02.04.2025.