

УДК 552.574:661.183.2:66.094.3

*В.О. Кучеренко, Ю.В. Тамаркіна, О.В. Акопов***АДСОРБЦІЯ СВИНЦЮ НАНОПОРИСТИМИ МАТЕРІАЛАМИ,
МОДИФІКОВАНИМИ НІТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ****Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ, Україна**

Мета роботи – кількісно оцінити вплив низькотемпературної ($22\pm 1^\circ\text{C}$) нітратно-кислотної модифікації на адсорбційну активність нанопористого матеріалу (НМ) з довгополуменового вугілля по відношенню до катіонів свинцю. Модифікацію НМ виконано при співвідношенні HNO_3 /вуглець 1 моль/моль ($[\text{HNO}_3]\leq 60\%$, 25°C , 24 год). Виміряно вміст кисневих груп, об'єми та питомі поверхні пор різних розмірів, кінетику та ізотерми адсорбції і адсорбційні ємності за Pb(II) у водних розчинах (25°C). Встановлено, що модифікація змінює структуру та значно (з 0,969 ммоль/г до 2,905 ммоль/г) підвищує адсорбційну ємність за Pb(II) зі зростанням концентрації HNO_3 до 60%. Кінетика адсорбції Pb(II) підпорядковується моделі другого порядку; адсорбційна рівновага досягається за ~ 2 год. Швидкість визначальною стадією є взаємодія катіонів з поверхневими адсорбційними центрами та експоненціально підвищується зі збільшенням концентрації HNO_3 . Ізотерми адсорбції Pb(II) краще описуються моделлю Ленгмюра, ніж моделлю Фрейндліха. Знайдено, що збільшення вмісту кислотних груп лінійно підвищує ємність $A_{\text{Pb(L)}}$, яку розраховано з рівняння Ленгмюра, та експоненціально підвищує швидкість адсорбції. Зіставленням змін вмісту груп, розмірів графенових фрагментів та ємностей модифікованих НМ зроблено висновок, що основний внесок у адсорбцію Pb(II) дають іонообмінні реакції (обмін протонів груп на Pb(II)) та π -сорбція (взаємодія катіонів з π -системою графенових структур НМ). З підвищенням концентрації кислоти внесок π -сорбції змінюється, проходячи через максимум у НМ, модифікованого 20% HNO_3 .

Ключові слова: нанопористий матеріал, нітратна кислота, модифікація, адсорбція, катіони свинцю.

DOI: 10.32434/0321-4095-2026-167-4-107-117

Вступ

Викопне вугілля є прекурсором нанопористих матеріалів (НМ) з розвинутою поверхнею ($1000 \text{ м}^2/\text{г}$), які застосовуються для адсорбції еко-токсикантів та зберігання водню, природного газу або електроенергії [1,2]. Поширеним методом синтезу НМ є лужна активація – термохемоліз вугілля з KOH ($700\text{--}900^\circ\text{C}$). При великих

співвідношеннях KOH /вугілля ($R_{\text{KOH}}\geq 3 \text{ г/г}$) утворюються матеріали з високорозвинутою поверхнею, наприклад, НМ з бурого вугілля ($3036 \text{ м}^2/\text{г}$) [1] або антрациту ($4012 \text{ м}^2/\text{г}$) [3]. Однак з практичної та екологічної точок зору більш прийнятною є активація при невеликих витратах KOH . Дослідження конверсії викопного вугілля у НМ при невеликому співвідношенні

© В.О. Кучеренко, Ю.В. Тамаркіна, О.В. Акопов, 2026



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Lead adsorption by nanoporous materials modified with nitric acid

$R_{\text{кон}}=1$ г/г показало [4], що низькометаморфізоване довгополуменеве вугілля (вугілля Д) утворює НМ з виходом $\sim 50\%$ і питомою поверхнею ~ 1500 м²/г, що є прийнятною характеристикою для практичних застосувань. Саме його переробка на НМ є найбільш перспективною для дослідно-промислової реалізації. Крім того, можливо підвищити поверхню (до ~ 2000 м²/г) окисненням вугілля Д до активації або покращити адсорбційні властивості вже готового НМ в реакції з HNO_3 [5].

Аналіз опублікованих даних показав [5], що модифікація НМ нітратною кислотою (далі по тексту – модифікація) знижує питому площу поверхні та об'єм пор, трансформує мікропористу структуру в макропористу та частково руйнує вуглецевий просторовий каркас. З іншого боку, вона покращує адсорбційну активність НМ, особливо по відношенню до катіонів Pb(II) [6]. Цей ефект модифікації є важливим для розробки адсорбентів для уловлювання свинцю, який є типовим представником екотоксикантів з групи важких металів [7]. Загалом, негативний вплив модифікації на пористу структуру НМ зменшується при зниженні концентрації HNO_3 і температури. До того ж, модифікація по-різному впливає на структуру та адсорбційні властивості матеріалів з різних прекурсорів, але для НМ з викопного вугілля це майже не вивчено.

Мета роботи – кількісно оцінити вплив низькотемпературної нітратнокислотної модифікації на адсорбційну активність нанопористого матеріалу з довгополуменевого вугілля по відношенню до катіонів свинцю.

Методика експерименту

Дослідження виконано на зразку нанопористого матеріалу (НМ), отриманого лужною активацією довгополуменевого вугілля при 800°C та ваговому співвідношенні $\text{KOH}/\text{вугілля}$ 1,0 г/г [8]. Модифікацію НМ виконано в такий спосіб. Наважку (5 г) висушеного (110°C , ≥ 2 год) зразка перемішано з водним розчином HNO_3 заданої концентрації в інтервалі $[\text{HNO}_3]=5\text{--}60\%$. Об'єм кислотного розчину визначено таким чином, щоб забезпечити однакове мольне співвідношення HNO_3 до вуглецю НМ (1,0 моль/моль) для кожної концентрації кислоти. Суміш витримано 24 год за кімнатної температури ($22\pm 1^\circ\text{C}$), далі модифікований НМ відфільтровано, перенесено до сушильної шафи та витримано при $110\pm 5^\circ\text{C}$ до постійної ваги. Зразки позначено як НМ($[\text{HNO}_3]$), наприклад, НМ(30) – це зразок, модифікований за концентрації $[\text{HNO}_3]=30\%$. Аналогічно було отримано зразок НМ(0), оброб-

лений водою замість HNO_3 .

Елементний склад НМ визначено аналізатором Carlo Erba 1106 та розраховано на суху масу зразка (похибка $\pm 0,1\%$). Вміст кислотних груп (КГ), тобто суми вмістів карбоксильних $[\text{COOH}]$, лактонних $[\text{COOC}]$ та фенольних груп $[\text{OH}]$, визначено методом Бема [9], який передбачає, що титрування NaHCO_3 визначає вміст карбоксильних груп, титрування Na_2CO_3 – вміст карбоксильних та лактонних груп, а титрування NaOH – сумарний вміст КГ (похибка $\pm 0,01$ ммоль/г). Площу поліаренового (графенового) шару в кристалитах НМ розраховано як $S_{\text{AR}}=\pi L_a^2/4$, де L_a – середній діаметр кристалита, виміряний методом РФА.

Характеристики пористості НМ визначено за ізотермами низькотемпературної (-196°C) адсорбції-десорбції азоту (прилад Micromeritics ASAP 2020). Загальний об'єм пор V_t (см³/г) розраховано за кількістю N_2 , адсорбованого при відносному тиску $p/p_0\sim 1,0$. Методом ВЕТ розраховано величину питомої поверхні $S_{\text{ВЕТ}}$. Методом 2D-NLDFT-HS (2-Dimensional Non-local Density Functional Theory, Heterogenous Surface, програма SAIEUS) [10] визначено об'єми та питомі поверхні ультрамікропор ($V_{\text{umi}}, S_{\text{umi}}$), супермікропор ($V_{\text{smi}}, S_{\text{smi}}$), мікропор ($V_{\text{mi}}, S_{\text{mi}}$), субнанопор – пор з діаметром $D\leq 1$ нм ($V_{\text{lnm}}, S_{\text{lnm}}$) та мезо- і макропор ($V_{\text{me+ma}}, S_{\text{me+ma}}$). Позначення пор та їхні середні діаметри прийнято відповідно до рекомендації IUPAC [11]: ультрамікропори ($D\leq 0,7$ нм), супермікропори ($D=0,7\text{--}2,0$ нм), мікропори ($D\leq 2,0$ нм).

Адсорбційну ємність за катіонами Pb(II) (A_{Pb} , ммоль/г) визначено за наступною методикою. Наважку висушеного при $120\pm 10^\circ\text{C}$ зразка НМ (0,100 г) поміщали в конічну колбу, вводили розчин ($V=100$ см³) нітрату свинцю в ацетатному буфері (рН 5,4) заданої початкової концентрації ($C_{\text{Pb(0)}}$) та струшували при $25,0\pm 0,1^\circ\text{C}$ (200 об/хв, баня-шейкер MAXTURDY-45, Daihan Scientific Co). У всіх дослідах вміст НМ в розчині адсорбату був постійним – 1 г/л. Після закінчення заданого часу суміш фільтрували та вимірювали концентрацію катіонів Pb(II) титруванням розчином трилону Б (0,005 М) у присутності ксиленолового оранжевого (0,05%). Кількість адсорбованого Pb(II) визначали за формулою

$$A=(C_{\text{Pb(0)}}-C)\cdot V/m,$$

де $C_{\text{Pb(0)}}$ та C – початкова і кінцева концентрації Pb(II) , відповідно; V – об'єм розчину (100 см³); m – наважка НМ (0,100 г).

Кінцева концентрація C є поточною

концентрацією C_t при заданому часі τ (хв) або рівноважною $C_{Pb(e)}$ (при реєстрації ізотерм адсорбції). Дані по кінетиці адсорбції Pb(II) апроксимували з використанням моделей першого (1) та другого (2) порядків:

$$A_{Pb} = A_{Pb(e)} [1 - \exp(-k_1 \tau)], \quad (1)$$

$$A_{Pb} = k_2 \cdot A_{Pb(e)}^2 \tau / (1 + k_2 \cdot A_{Pb(e)} \tau). \quad (2)$$

Для розрахунку ізотерм адсорбції використовували двопараметрові моделі Ленгмюра (3) і Фрейндліха (4):

$$A_{Pb(e)} = A_{Pb(L)} k_L C_{Pb(e)} / (1 + k_L C_{Pb(e)}), \quad (3)$$

$$A_{Pb(e)} = k_F C_{Pb(e)}^{1/n}, \quad (4)$$

де $A_{Pb(L)}$ – адсорбційна ємність моношару адсорбату; $k_{Pb(L)}$ – константа Ленгмюра; $k_{Pb(F)}$ та n – відповідні константи Фрейндліха.

Результати та обговорення

Нітратнокислотна модифікація змінює елементний склад НМ (табл. 1). Зі зростанням концентрації $[HNO_3]$ спостерігаються лінійне зниження вмісту вуглецю ($R^2=0,965$) та збільшення вмісту кисню ($R^2=0,946$). Вміст водню варіюється в межах 1,0–1,5%. Модифікація з концентрацією $[HNO_3]=15$ –60% додатково іммобілізує азот (до 0,9%), який може входити до складу різних структур, але ідентифіковано тільки ароматичні нітрогрупи за появою смуг поглинання при 1540 cm^{-1} та 1342 cm^{-1} . Зольність усіх зразків знаходиться в межах 0,8–0,9%, а сірка не виявлена.

Підвищення вмісту кисню обумовлено утворенням різних функціональних груп (табл. 1). Вміст кисню кислотних груп ($O_{KГ}$) складає 1,54–5,89%, а решта кисню знаходиться в інших

групах, які можна назвати некіслотними групами (НКГ). До НКГ входять естерні, етерні, хіноїдні та карбонільні групи. Зі збільшенням концентрації кислоти вміст КГ майже лінійно збільшується відповідно до рівняння $[KГ]=0,0236 \cdot [HNO_3] + 0,883$ ($R^2=0,952$). Вміст карбоксильних груп збільшується також лінійно: $[COOH]=0,0141 \cdot [HNO_3] + 0,114$ ($R^2=0,930$).

Вміст лактонних груп змінюється складніше: величина $[COOC]$ сильно зростає з підвищенням концентрації HNO_3 , а в інтервалі $[HNO_3]=20$ –60% змінюється мало. Залежність вмісту фенольних груп від параметра $[HNO_3]$ має майже протилежний вигляд: величина $[OH]$ знижується до мінімальної у НМ(20), а потім підвищується. Можна вважати, що зниження вмісту ОН-груп обумовлено їх участю в утворенні лактонних груп. При переході від НМ(0) до НМ(20) вміст лактонів збільшується на 0,36 ммоль/г, а вміст фенольних груп знижується на 0,21 ммоль/г, тобто еквівалентність не дотримується. Крім того, ці зміни не позначаються на залежності $[COOH]$ від $[HNO_3]$, отже, витрачання $COOH$ -груп при утворенні лактонів швидше за все компенсується їх утворенням при нітратнокислотному окисненні. При модифікації низькоконцентрованими ($\leq 20\%$) розчинами HNO_3 приріст вмісту кисню в КГ ($\Delta O_{KГ}$) вище за приріст загального вмісту кисню (ΔO^d). Це можливо виключно за рахунок трансформації некіслотних груп у кислотні, наприклад, при окиснювальному розщепленні етера $Ag_1-O-Ag_2 \rightarrow Ag_1-OH + HO-Ag_2$ чи хіноїдного циклу. На користь цього свідчить нижчий, порівняно з НМ(0), вміст НКГ у зразках НМ, отриманих за концентрації $[HNO_3] \leq 20\%$ (табл. 1).

Об'єми та питомі площі поверхні різних пор отриманих зразків НМ наведено в табл. 2. Модифі-

Таблиця 1

Вміст вуглецю, кисню та функціональних груп зразків НМ

Зразок	C^d , %	O^d , %	$O_{KГ}$, %	$O_{НКГ}$, %	$[KГ]$, ммоль/г	$[НКГ]$, ммоль/г	$[COOH]$, ммоль/г	$[COOC]$, ммоль/г	$[OH]$, ммоль/г
НМ(0)	85,5	12,6	1,54	11,06	0,83	6,92	0,03	0,10	0,70
НМ(5)	85,3	12,7	1,81	10,89	0,87	6,81	0,13	0,13	0,61
НМ(10)	85,1	12,8	2,35	10,45	1,03	6,53	0,19	0,25	0,59
НМ(15)	83,6	14,2	3,47	10,73	1,36	6,71	0,41	0,40	0,55
НМ(20)	83,0	14,7	3,82	10,88	1,44	6,80	0,49	0,46	0,49
НМ(25)	81,4	16,2	3,97	12,23	1,55	7,65	0,51	0,42	0,62
НМ(30)	80,8	16,7	4,64	12,06	1,76	7,54	0,63	0,51	0,62
НМ(40)	79,7	17,8	4,75	13,05	1,79	8,17	0,70	0,48	0,61
НМ(50)	78,8	18,2	5,01	13,19	1,96	8,25	0,72	0,45	0,79
НМ(60)	77,9	18,9	5,89	13,01	2,26	8,13	0,93	0,49	0,84

фікація зменшує загальний об'єм адсорбуючих пор та об'єм мікропор V_{mi} . Тобто, азотна кислота трансформує мікропори в мезо- і макропори і при $[HNO_3]=40-60\%$ цей процес посилюється.

Модифікація змінює ультрамікропористу структуру (пори з $D \leq 0,7$ нм). У зразків НМ, модифікованих при $[HNO_3]=10-30\%$, значення V_{umi} вище (табл. 2), ніж у немодифікованого зразка НМ(0). Використання низькоконцентрованих розчинів кислоти сприяє розвитку ультрамікропористості, що також відбивається і на збільшенні об'єму субнанопор V_{lnm} (табл. 2). За тих же умов супермікропори руйнуються, що приводить до лінійного ($R^2=0,956$) зниження їх об'єму V_{smi} . Величина S_{BET} лінійно ($R^2=0,977$) зменшується з підвищенням концентрації кислоти. Те ж зафіксовано для супермікропор ($R^2=0,983$). На ділянці концентрацій $[HNO_3]=10-30\%$ спостерігається суттєве збільшення поверхні ультрамікропор та субнанопор. Сумарна питома поверхня мезо- та макропор невелика і варіюється в інтервалі 123–146 м²/г. Отже, одержані НМ є мікропористими матеріалами з домінуванням субнанопористості, яка дає значний внесок до поверхні ультрамікропор.

Кінетику адсорбції катіонів свинцю виміряно при початковій концентрації 5 ммоль/л. Зі збільшенням часу ємність за Pb(II) збільшується і протягом ~2 год сягає рівноважних величин, які позначено як $A_{Pb(5)}$. Апроксимації кінетичних кривих показали, що модель (1) погано підходить для опису кінетики. Кінетична модель другого порядку (2) застосовна краще і відповідно до неї швидкість адсорбції лімітується взаємодією адсорбату з АЦ на поверхні НМ, а не дифузією всередину частинок матеріалу. Лінеаризацією рівняння (2) в координатах $(\tau/A_{Pb})-\tau$ розраховано величини $A_{Pb(5)}$, k_2 та початкові швидкості адсорбції $R_{Pb(0)}$ (табл. 3).

Ємність A_{Pb} лінійно підвищується в ряду зразків НМ(0)–НМ(60) відповідно до рівняння $A_{Pb}=0,02 \cdot [HNO_3]+0,65$ ($R^2=0,964$). Константи k_2 також зростають майже лінійно $k_2=0,015 \cdot [HNO_3]+0,80$ ($R^2=0,903$). Початкова швидкість адсорбції катіонів Pb(II) експоненційно підвищується зі збільшенням концентрації HNO_3 відповідно до рівняння $R_{Pb(0)}=0,411 \cdot \exp(0,048 \cdot [HNO_3])$ ($R^2=0,937$).

Ізотерми адсорбції Pb(II) зразками НМ ма-

Таблиця 2

Об'єми та питома площа поверхні різних пор зразків НМ

Зразок	Об'єми пор, см ³ /г					Питома площа поверхні пор (м ² /г)					
	V_t	V_{umi}	V_{smi}	V_{lnm}	V_{mi}	S_{BET}	S_{DFT}	S_{umi}	S_{smi}	S_{lnm}	S_{mi}
НМ(0)	1,079	0,130	0,466	0,437	0,596	1709	1526	406	989	1161	1392
НМ(10)	1,063	0,152	0,420	0,474	0,570	1691	1545	479	941	1268	1420
НМ(20)	1,047	0,146	0,405	0,454	0,551	1583	1507	464	903	1222	1367
НМ(30)	1,025	0,138	0,396	0,439	0,534	1557	1455	438	881	1176	1319
НМ(40)	1,006	0,128	0,380	0,416	0,508	1476	1373	406	844	1111	1250
НМ(50)	1,004	0,116	0,359	0,391	0,475	1415	1298	367	800	1038	1167
НМ(60)	0,998	0,109	0,328	0,366	0,437	1390	1228	347	735	973	1082

Таблиця 3

Параметри кінетичної моделі другого порядку для адсорбції Pb(II) зразками НМ

Зразок	$A_{Pb(e)}$, ммоль/г (експ.)	$A_{Pb(e)}$, ммоль/г (розрахунок)	k_2 , г/ммоль·хв	$R_{Pb(0)}$, ммоль/г·хв
НМ	0,626	0,628	0,92	0,36
НМ(5)	0,713	0,721	0,77	0,40
НМ(10)	0,755	0,769	0,85	0,50
НМ(15)	0,997	1,010	0,96	0,98
НМ(20)	1,156	1,173	1,10	1,52
НМ(25)	1,160	1,182	1,15	1,61
НМ(30)	1,270	1,307	1,39	2,37
НМ(40)	1,389	1,414	1,48	2,96
НМ(50)	1,514	1,532	1,54	3,62
НМ(60)	1,926	1,934	1,57	5,88

ють однаковий вигляд (рис. 1), а їх апроксимації моделями Ленгмюра (суцільні лінії) та Фрейндліха (пунктирні лінії) дають коефіцієнти, які наведено в табл. 4. Судячи з коефіцієнтів детермінації R^2 , модель Ленгмюра пасує краще. Адсорбційні ємності зразків НМ варіюються в межах $A_{Pb(L)}=0,969-2,905$ ммоль/г та є досить великими. Для порівняння, опубліковані значення ємностей багатьох НМ знаходяться в межах 0,029–1,42 ммоль/г, а найбільші з відомих матеріалів ємності (6,83–8,04 ммоль/г) мають матеріали на основі оксидів графіту [7].

Зі збільшенням концентрації кислоти адсорбційні ємності моношару катіонів Pb(II) підвищуються, але не рівномірно (табл. 4). Для НМ, одержаних при $[HNO_3] \leq 20\%$, спостерігається значне (в 2,45 рази) підвищення $A_{Pb(L)}$, а в інтервалі $[HNO_3]=20-60\%$ воно уповільнюється і складає 1,23 рази. Значення константи $k_{Pb(L)}$ зменшуються при переході від зразка НМ(0) до НМ(5), а далі монотонно зростають відповідно до рівняння $k_{Pb(L)}=0,222 \cdot \exp(0,017 \cdot [HNO_3])$ ($R^2=0,962$). Константи Фрейндліха мають різну розмірність внаслідок різних значень коефіцієнта n (табл. 4), але їх можна порівнювати, коли рівноважна концен-

трація катіонів свинцю дорівнює 1 ммоль/л і тоді розмірність $k_{Pb(F)}$ стає ммоль/г. У цьому випадку константи задовільно апроксимуються (рис. 2,б) лінійним рівнянням $k_{Pb(F)}=0,013 \cdot [HNO_3]+0,245$ ($R^2=0,976$).

Зазвичай адсорбційна ємність знижується із зменшенням питомої площі поверхні. Це відбувається і у нашому випадку (табл. 1): спостерігається лінійна ($R^2=0,824$) тенденція зниження $A_{Pb(L)}$ при зменшенні S_{BET} . Якщо розглянути лише модифіковані зразки (виключити НМ(0)), то лінійність залежності $A_{Pb(L)}$ від S_{BET} дотримується краще ($R^2=0,864$). Ті ж тенденції спостерігаються на залежностях від питомої поверхні мікропор ($R^2=0,732$), субнанопор ($R^2=0,738$) та ультрамікропор ($R^2=0,707$). Можна вважати, що сама по собі величина поверхні не є чинником, що визначає ємність за Pb(II).

Значення $A_{Pb(L)}$ відповідають максимальному заповненню АЦ на поверхні НМ. Зі збільшенням вмісту кислотних груп [КГ] ємність $A_{Pb(L)}$ зростає (рис. 3,а). Цю залежність можна апроксимувати лінійним рівнянням $A_{Pb(L)}=1,26 \cdot [КГ]+0,27$ ($R^2=0,922$). Також лінійно залежить величина $A_{Pb(L)}$ (рис. 3,б) від

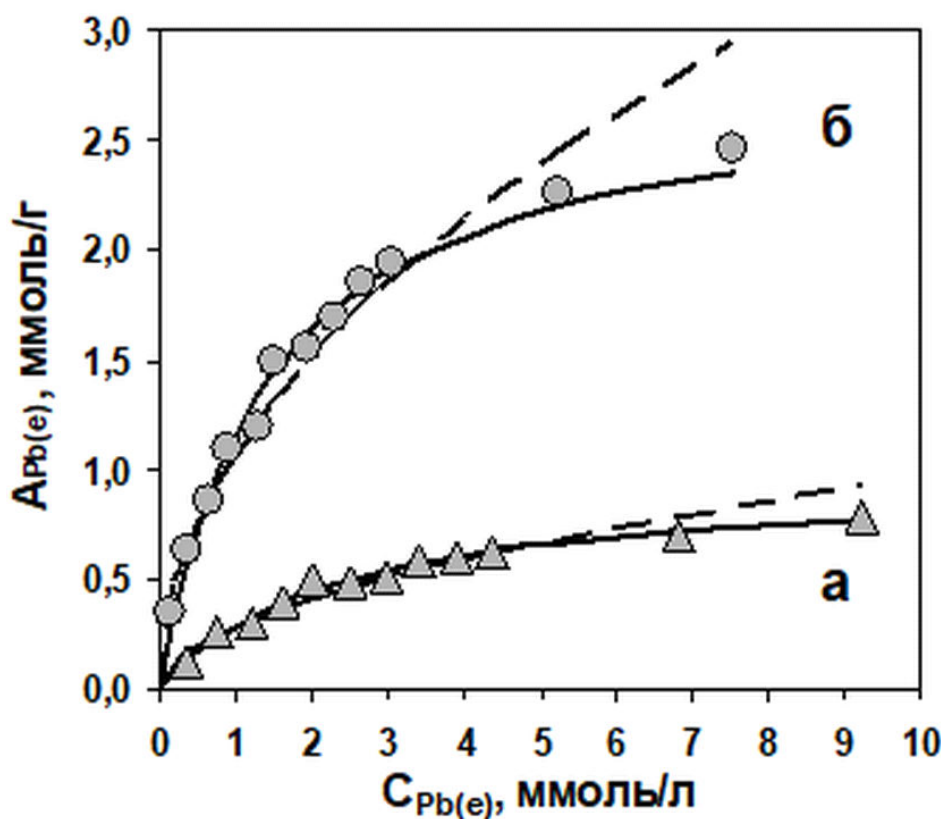


Рис. 1. Застосування моделей Ленгмюра та Фрейндліха для адсорбції катіонів Pb(II) зразками НМ(0) (а) та НМ(60) (б)

вмісту карбоксильних груп $A_{Pb(L)}=2,12 \cdot [COOH]+1,14$ ($R^2=0,954$). Кореляція $A_{Pb(e)}$ із вмістом лактонних груп значно гірша ($R^2=0,914$), а залежність ємності від вмісту фенольних груп відсутня ($R^2=0,077$).

Поряд з адсорбційною ємністю, не менш важливою характеристикою нанопористого матеріалу є швидкість адсорбції. З підвищенням вмісту кислотних груп початкова швидкість адсорбції катіонів $R_{Pb(0)}$ зростає експоненціально (рис. 4,а) відповідно до рівняння $R_{Pb(0)}=0,069 \cdot \exp(2,022 \cdot [КГ])$ ($R^2=0,990$).

Також спостерігається експоненціальне зростання швидкості зі збільшенням вмісту карбоксильних груп $R_{Pb(0)}=0,284 \cdot \exp(3,339 \cdot [COOH])$ ($R^2=0,991$) (рис. 4,б) та лактонних груп $R_{Pb(0)}=0,168 \cdot \exp(5,721 \cdot [COOC])$ ($R^2=0,815$). Залежність $R_{Pb(0)}$ від вмісту фенольних груп не простежується ($R^2=0,208$). Зважаючи на значення коефіцієнтів у показнику експоненти, лактонні групи чинять значно суттєвіший вплив на швидкість адсорбції порівняно із загальною кислотністю зразка або $COOH$ -групами.

Загальний механізм адсорбції катіонів свинцю вуглецевими матеріалами включає такі маршрути: I) реакції іонного обміну протонів КГ на катіони $Pb(II)$; II) взаємодія $Pb(II)$ з π -системою поліаренів, тобто π -сорбція; III) електростатична взаємодія $Pb(II)$ зі структурними центрами, які мають надлишковий негативний заряд; IV) катіонообмінні реакції, в яких $Pb(II)$ обмінюються з катіонами металів (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) у КГ; V) взаємодія $Pb(II)$ з аніонами (OH^- , CO_3^{2-}) на поверхні НМ; VI) фізична адсорбція [12,13]. У нашому випадку маршрути IV та V не значущі, оскільки зразки НМ не містять КГ з катіонами металів та характеризуються малою ($\leq 0,9\%$)

зольністю. Внески маршрутів III і VI вважаються малими і оцінюються на рівні 0,14–1,62% та 1,5–2,3%, відповідно [13]. Можна прийняти, що основний внесок у поглинання $Pb(II)$ одержаними зразками НМ вносять іонообмінні реакції (маршрут I) та π -сорбція (маршрути II та III).

Зіставлення величин $A_{Pb(5)}$, $A_{Pb(L)}$ та вмісту [КГ] свідчить, що для усіх зразків НМ рівноважні адсорбційні ємності $A_{Pb(5)}$, отримані при $C_{Pb(0)}=5$ моль/л, нижчі за вміст КГ, тобто деяка кількість груп не бере участь у поглинанні катіонів при цій початковій концентрації. З іншого боку, значення $A_{Pb(L)}$ вищі за вміст КГ, тобто за формування адсорбційного моношару адсорбату в термінології Ленгмюра відповідають не тільки реакції з кислотними групами, а і взаємодія з π -системою графенових шарів (π -сорбція) та структурними центрами каркасу НМ з надмірним негативним зарядом, зокрема, нітрогрупами або N-атомами в графенових структурних фрагментах.

Взаємодія катіонів з π -електронами відіграє велику роль у різних наносистемах і може бути сильною. Наприклад, енергія взаємодії Na^+ з поліаренами варіюється в інтервалі 62,8–180 кДж/моль [14], а катіона $Pb(II)$ з бензолом складає 109,6 кДж/моль [15]. У зразках НМ взаємодія відбувається між катіонами $Pb(II)$ та графеновими шарами, які зв'язані $C_{ar}-O-C_{ar}$ та одинарними $C_{ar}-C_{ar}$ зв'язками в жорсткий просторовий каркас та розорієнтовані відносно один одного. Енергія взаємодії катіонів з π -системою лінійно зростає зі збільшенням розмірів графенів [14], а доступ до їхньої π -системи забезпечує розвинена пористість. Якщо прийняти, що у формуванні адсорбційного шару беруть участь усі КГ, то різниця $A_{Pb(L)}-[КГ]$ дає приблизну оцінку

Таблиця 4

Параметри ізоTERM адсорбції катіонів $Pb(II)$ нанопористими матеріалами

Зразок	$A_{Pb(L)}$, ммоль/г	$k_{Pb(L)}$, л/ммоль	R^2	$k_{Pb(F)}$, (ммоль/г)(л/ммоль) ^{1/n}	1/n	R^2
НМ(0)	0,969	0,424	0,989	0,279	0,543	0,933
НМ(5)	1,415	0,267	0,973	0,298	0,619	0,978
НМ(10)	1,628	0,253	0,979	0,327	0,639	0,973
НМ(15)	2,010	0,293	0,974	0,447	0,618	0,971
НМ(20)	2,370	0,318	0,982	0,549	0,620	0,964
НМ(25)	2,329	0,328	0,983	0,556	0,609	0,971
НМ(30)	2,543	0,344	0,980	0,626	0,603	0,972
НМ(40)	2,572	0,408	0,988	0,690	0,613	0,945
НМ(50)	2,694	0,528	0,988	0,855	0,560	0,972
НМ(60)	2,905	0,671	0,992	1,063	0,505	0,974

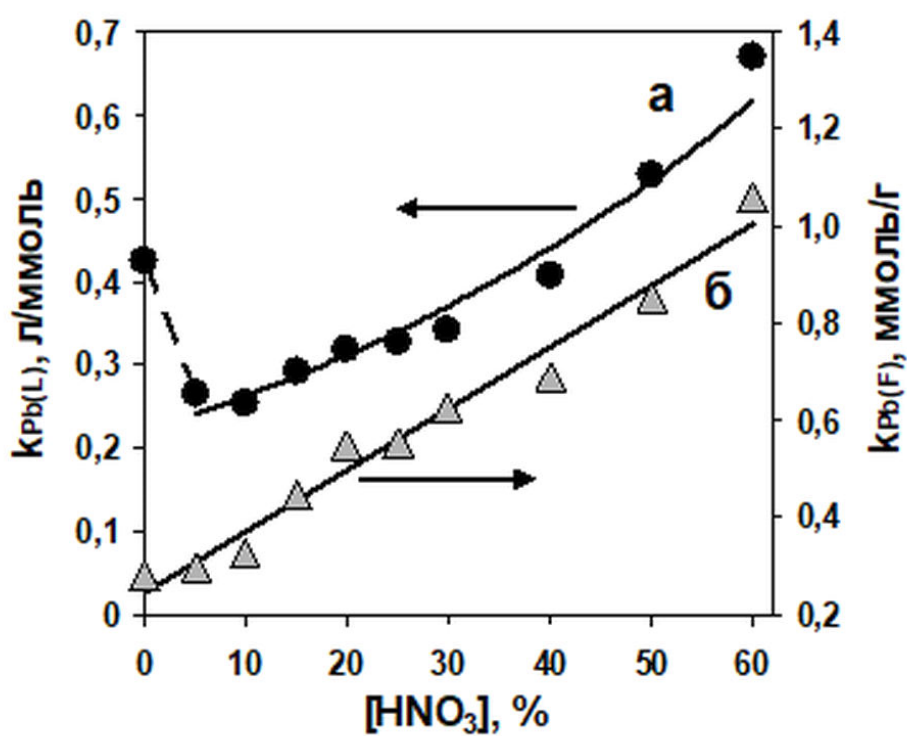


Рис. 2. Константи Ленгмюра та Фрейндліха для адсорбції катіонів Pb(II) зразками НМ, модифікованими за різних концентрацій нітратної кислоти

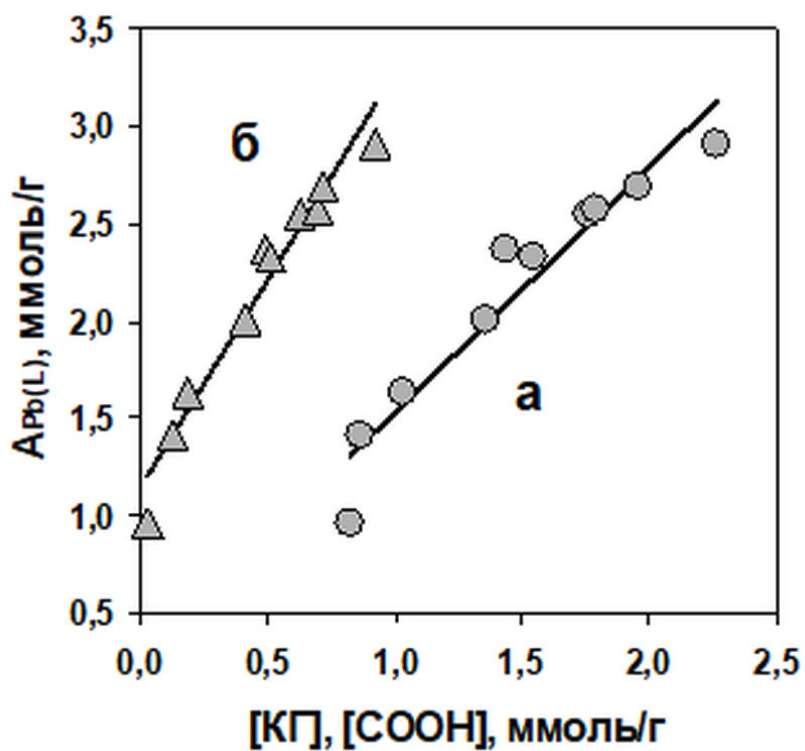


Рис. 3. Залежності ємності за Pb(II) від вмісту кислотних (а) та карбоксильних (б) груп

мінімально можливої ємності ($A_{Pb(\pi)}$), яка забезпечується π -сорбцією. Залежність $A_{Pb(\pi)}$ від $[HNO_3]$ показує дві ділянки (А та Б) змін ємності, які мають протилежно спрямований характер (рис. 5,а).

На ділянці А підвищення концентрації кислоти викликає різке зростання величини $A_{Pb(\pi)}$ до максимальної при $[HNO_3]=20\%$. Ділянка Б демонструє зниження значень $A_{Pb(p)}$. Ці дані можна приблизно апроксимувати двома лінійними рівняннями: $A_{Pb(\pi)}=0,0337 \cdot [HNO_3]+0,235$ ($R^2=0,881$) для ділянки А та $A_{Pb(\pi)}=0,973-0,0052 \cdot [HNO_3]$ ($R^2=0,768$) для ділянки Б. Із залежності ємності від вмісту груп $A_{Pb(L)}=1,26 \cdot [KG]+0,27$, яку наведено раніше, впливає, що за відсутності кислотних груп ($[KG]=0$) величина $A_{Pb(L)}=0,27$ ммоль/г і це може бути кількісною оцінкою внеску π -сорбції для зразка НМ(0). Ця величина близька до значення $A_{Pb(\pi)}=0,235$ ммоль/л, яке обчислюється з кореляційного рівняння висхідної гілки залежності $A_{Pb(\pi)}$ від концентрації $[HNO_3]$ на ділянці А (рис. 5,а).

Грунтуючись на цих даних можна було очікувати подібних змін розмірів графенових фрагментів каркасу НМ. Однак в умовах модифікації при $[HNO_3] \leq 20\%$ площа графенового слоя S_{AR} в кристалітах НМ в межах помилок не змінюється (рис. 5,б). Тоді зростання значень $A_{Pb(\pi)}$ на ділянці А може бути обумовлено підвищенням просторової доступності графенів внаслідок реорганізації пористої структури НМ. Зниження значень $A_{Pb(\pi)}$ (на $\sim 14\%$) на ділянці Б симбатно зниженню площі графенових шарів S_{AR} (на $\sim 69\%$), але пропорційність змін не дотримується. Можливо, реалізуються не пов'язані з поверхневою адсорбцією процеси поглинання $Pb(II)$, наприклад, кристалізація нітрату свинцю в ультрамікропорах. Для доказу такого механізму потрібні додаткові дослідження. Отримані результати дозволяють прогнозувати високу ефективність модифікованих адсорбентів з довгополуменового вугілля в процесах очищення води від катіонів важких металів.

Висновки

1. Низькотемпературна ($22 \pm 1^\circ C$) модифікація нанопористого матеріалу (НМ) нітратною кислотою є ефективним методом реорганізації його структури та значного підвищення адсорбційної активності по відношенню до катіонів $Pb(II)$ у водних розчинах при $25^\circ C$. Рівень модифікації підвищується зі зростанням концентрації HNO_3 ($\leq 60\%$). Модифіковані НМ є мікропористими матеріалами з розвиненою субнанопористою структурою та значною часткою ультрамікропор.

2. Кінетика адсорбції $Pb(II)$ підпорядковується моделі другого порядку; адсорбційна рівновага досягається за ~ 2 год. Швидкість визначальною стадією є взаємодія катіонів з поверхневими адсорбційними центрами, а початкова швидкість адсорбції зразками НМ експоненціально підвищується зі збільшенням концентрації HNO_3 .

3. Ізотерми адсорбції $Pb(II)$ краще описуються моделлю Ленгмюра, ніж моделлю Фрейндліха. Величини максимальної адсорбційної ємності $A_{Pb(L)}$, які розраховано з рівняння Ленгмюра, зростають з підвищенням концентрації HNO_3 з 0,969 ммоль/г до 2,905 ммоль/г.

4. Значення $A_{Pb(L)}$ лінійно підвищуються зі зростанням вмісту кислотних груп ($R^2=0,922$), карбоксильних груп ($R^2=0,954$) або лактонних груп ($R^2=0,914$). Залежність ємності від вмісту фенольних груп відсутня. Початкова швидкість адсорбції експоненціально зростає з підвищенням вмісту кислотних груп. Найсуттєвіший вплив на швидкість чинять лактонні групи.

5. На підставі зіставлення змін вмісту груп, розмірів графенових фрагментів та адсорбційних ємностей модифікованих НМ зроблено висновок, що основний внесок у адсорбцію $Pb(II)$ вносять іонообмінні реакції (обмін протонів груп на $Pb(II)$) та π -сорбція (взаємодія катіонів з π -системою графенів). З підвищенням концентрації кислоти внесок π -сорбції змінюється через максимум у НМ, одержаного при $[HNO_3]=20\%$.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Review on coal-based activated carbon: preparation, modification, application, regeneration, and perspectives / Zhao C., Ge L., Mai L., Li X., Chen S., Li Q., Li S., Yao L., Wang Y., Xu C. // *Energy Fuels*. – 2023. – Vol.37. – No. 16. – P.11622-11642.
2. Bora M., Bhattacharjya D., Saikia B.K. Coal-derived activated carbon for electrochemical energy storage: status on supercapacitor, Li-Ion battery, and Li-S battery applications // *Energy Fuels*. – 2021. – Vol.35. – No. 22. – P.18285-18307.
3. Anthracite coal-derived activated carbon as an effectiveness adsorbent for superior gas adsorption and CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 selectivity: experimental and DFT study / Hamyali H., Nosratinia F., Rashidi A., Ardjmand M. // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2022. – Vol.10. – No. 1. – Art. No. 107007.
4. Активоване лугом викопне вугілля. Мікропориста структура та здатність адсорбувати фенольні сполуки / Тамаркіна Ю.В., Аніщенко В.М., Редько А.М., Кучеренко В.О. // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2022. – Т.13. – № 1. – С.111-124.

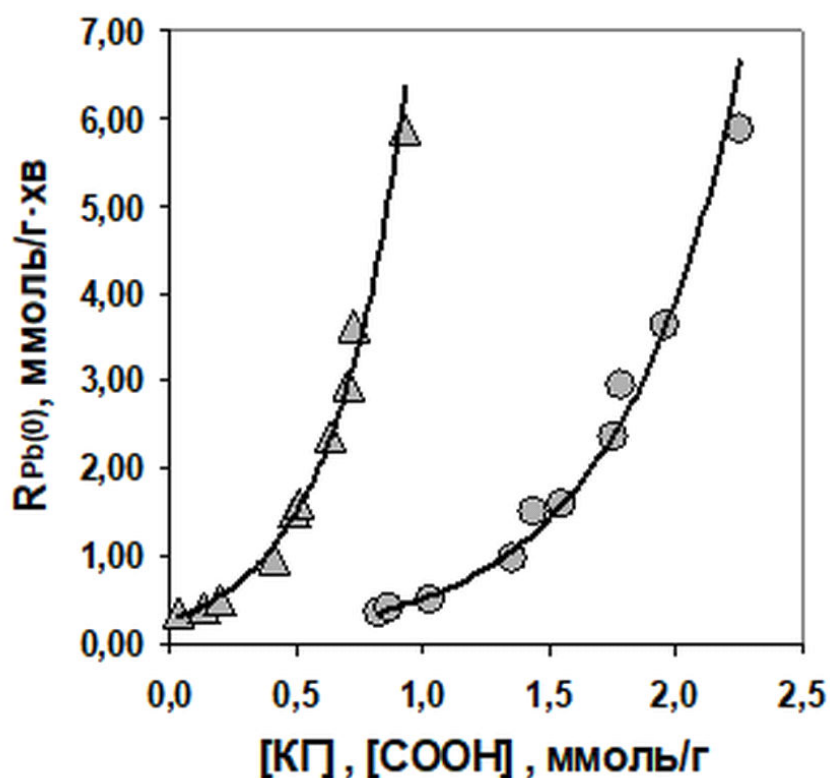


Рис. 4. Залежності початкової швидкості адсорбції Pb(II) від вмісту кислотних (а) та карбоксильних (б) груп

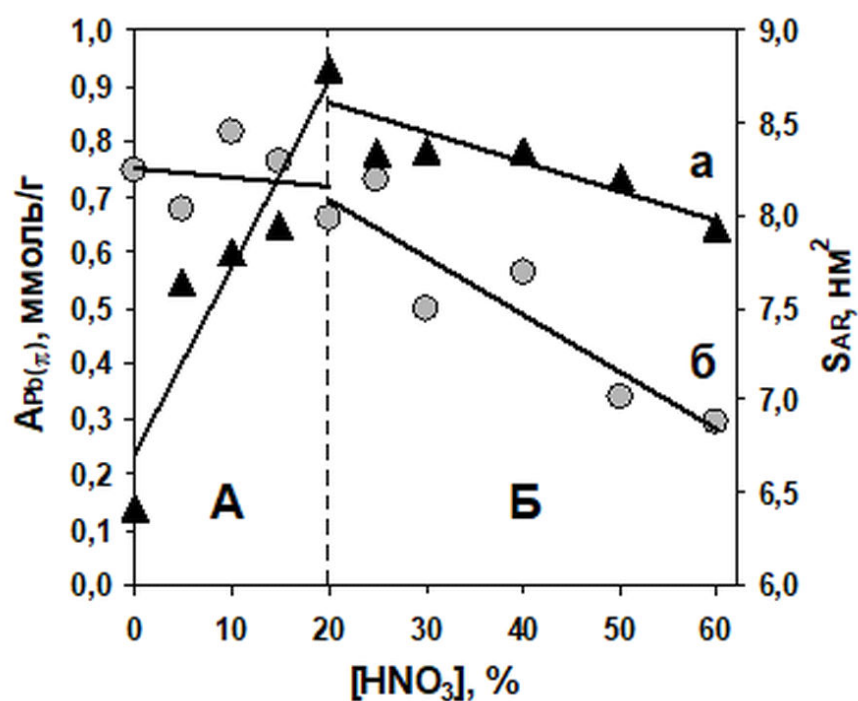


Рис. 5. Залежності параметра $A_{Pb(\pi)}$ (а) та площі графенового шару S_{AR} (б) від концентрації нітратної кислоти

5. *Adsorbents* derived from nitric acid-oxidized coal and activated with potassium hydroxide / Kucherenko V., Tamarkina Y., Redko A., Frolova I. // *Technol. Eng.* – 2025. – Vol.26. – No. 3. – P.24-37.

6. *Studies* on the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using sugarcane bagasse-based modified activated carbon with nitric acid: Kinetic, isotherm and desorption / Somyanonthanakun W., Ahmed R., Krongtong V., Thongmee S. // *Chem. Phys. Impact.* – 2023. – Vol.6. – Art. No. 100181.

7. Ghorbani M., Seyedin O., Aghamohammadhassan M. Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents: a Review // *J. Environ. Manage.* – 2020. – Vol.254. – Art. No. 109814.

8. Кучеренко В.О., Тамаркіна Ю.В., Абакумов О.О. Формування мікропористої структури довгополуменового вугілля при лужній активації. Вплив температури // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2024. – Т.15. – № 2. – С.241-254.

9. Boehm titration revisited (Part I): Practical aspects for achieving a high precision in quantifying oxygen-containing surface groups on carbon materials / Schonherr J., Buchheim J.R., Scholz P., Adelhelm P. // *C.* – 2018. – Vol.4. – No. 2. – Art. No. 21.

10. Jagiello J., Kyotani T., Nishihara H. Development of a simple NLDFT model for the analysis of adsorption isotherms on zeolite templated carbon (ZTC) // *Carbon.* – 2020. – Vol.169. – P.205-213.

11. *Physisorption* of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – Vol.87. – No. 9-10. – P.1051-1069.

12. Biswal B.K., Balasubramanian R. Use of biochar as a low-cost adsorbent for removal of heavy metals from water and wastewater: a review // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2023. – Vol.11. – No. 5. – Art. No. 110986.

13. *Elaborating* the mechanism of lead adsorption by biochar: considering the impacts of water-washing and freeze-drying in preparing biochar / Liu Y., Chen Y., Li Y., Chen L., Jiang H., Jiang L., Yan H., Zhao M., Hou S., Zhao C., Chen Y. // *Bioresour. Technol.* – 2023. – Vol.386. – Art. No. 129447.

14. Mahadevi A.S., Sastry G.N. Cation- π interaction: its role and relevance in chemistry, biology, and material science // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol.113. – No. 3. – P.2100-2138.

15. Guo B.C., Purnell J.W., Castleman Jr. A.W. The clustering reactions of benzene with sodium and lead ions // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – Vol.168. – No. 2. – P.155-160.

Надійшла до редакції 26.03.2026

Надійшла після виправлення 10.06.2026

Прийнята до публікації 10.07.2026

Опублікована 10.08.2026

LEAD ADSORPTION BY NANOPOROUS MATERIALS MODIFIED WITH NITRIC ACID

V.O. Kucherenko, Yu.V. Tamarkina *, O.V. Akopov

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: ytamarkina@gmail.com

The aim of the work is to quantitatively assess the effect of low-temperature ($22\pm1^\circ\text{C}$) nitric acid modification on the adsorption activity of a nanoporous material (NM) from long-flame coal toward lead cations. The modification was performed at a ratio of HNO_3 /carbon of 1 mol/mol ($[\text{HNO}_3]\leq 60\%$, 25°C , 24 h). The content of oxygen groups, volumes and specific surface areas of pores of different sizes, kinetics and adsorption isotherms, and adsorption capacities for Pb(II) in aqueous solutions (25°C) were measured. The modification was found to change the structure and significantly (from 0.969 mmol/g to 2.905 mmol/g) increase the adsorption capacity for Pb(II) with an increase in the HNO_3 concentration up to 60%. The kinetics of Pb(II) adsorption follows the second-order model; adsorption equilibrium is reached in ~ 2 h. The rate-determining stage is the interaction of cations with surface adsorption centers and increases exponentially with increasing HNO_3 concentration. The Pb(II) adsorption isotherms are better described by the Langmuir model than by the Freundlich model. It was found that an increase in the content of acid groups linearly increases the adsorption capacity calculated from the Langmuir equation, $A_{\text{Pb(L)}}$, and exponentially increases the adsorption rate. By comparing the changes in the content of groups, the sizes of graphene fragments and the adsorption capacities of modified NMs, it was concluded that the main contribution to the adsorption of Pb(II) is made by ion-exchange reactions (exchange of protons of groups for Pb(II)) and π -sorption (interaction of cations with the π -system of NM graphene structures). With increasing acid concentration, the contribution of π -sorption changes through a maximum in the sample modified with 20% HNO_3 .

Keywords: nanoporous material; nitric acid; modification; adsorption; lead cations.

REFERENCES

1. Zhao C, Ge L, Mai L, Li X, Chen S, Li Q, et al. Review on coal-based activated carbon: preparation, modification, application, regeneration, and perspectives. *Energy Fuels*. 2023; 37: 11622-11642. doi: 10.1021/acs.energyfuels.3c01866.
2. Bora M, Bhattacharjya D, Saikia BK. Coal-derived activated carbon for electrochemical energy storage: status on supercapacitor, Li-ion battery, and Li-S battery applications. *Energy Fuels*. 2021; 35: 18285-18307. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02518.
3. Hamyali H, Nosratinia F, Rashidi A, Ardjmand M. Anthracite coal-derived activated carbon as an effectiveness adsorbent for superior gas adsorption and CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 selectivity: experimental and DFT study. *J Environ Chem Eng*. 2022; 10: 107007. doi: 10.1016/j.jece.2021.107007.
4. Tamarkina YV, Anishchenko VM, Red'ko AM, Kucherenko VO. Actyvovane lugom vykopne vyhillia. Mikroporysta struktyra ta zdattist adsorbuvaty phenolny spoluky [Alkali activated coals. Microporous structure and capability to adsorb phenol compounds]. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2022; 13(1): 111-124. (in Ukrainian). doi: 10.15407/hftp13.01.111.

5. Kucherenko V, Tamarkina Y, Redko A, Frolova I. Adsorbents derived from nitric acid-oxidised coal and activated with potassium hydroxide. *Technol Eng*. 2025; 26(3): 24-37. doi: 10.30857/2786-5371.2025.3.2.
6. Somyanonthanakun W, Ahmed R, Krongtong V, Thongmee S. Studies on the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using sugarcane bagasse-based modified activated carbon with nitric acid: kinetic, isotherm and desorption. *Chem Phys Impact*. 2023; 6: 100181. doi: 10.1016/j.chphi.2023.100181.
7. Ghorbani M, Seyedin O, Aghamohammadhassan M. Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents: a review. *J Environ Manage*. 2020; 254: 109814. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109814.
8. Kucherenko VO, Tamarkina YV, Abakumov OO. Formuvannaia mikroporystoi struktury dovgopolumenevogo vugillia pry luznii aktyvacii. Vplyv temperatury [Formation of long-flame coal microporous structure under alkali activation. Influence of temperature]. *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*. 2024; 15(2): 241-254. doi: 10.15407/hftp15.02.241.
9. Schonherr J, Buchheim JR, Scholz P, Adelhelm P. Boehm titration revisited (part I): practical aspects for achieving a high precision in quantifying oxygen-containing surface groups on carbon materials. *C*. 2018; 4: 21. doi: 10.3390/c4020021.
10. Jagiello J, Kyotani T, Nishihara H. Development of a simple NLDFT model for the analysis of adsorption isotherms on zeolite templated carbon (ZTC). *Carbon*. 2020; 169: 205-213. doi: 10.1016/j.carbon.2020.06.032.
11. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*. 2015; 87: 1051-1069. doi: 10.1515/pac-2014-1117.
12. Biswal BK, Balasubramanian R. Use of biochar as a low-cost adsorbent for removal of heavy metals from water and wastewater: a review. *J Environ Chem Eng*. 2023; 11: 110986. doi: 10.1016/j.jece.2023.110986.
13. Liu Y, Chen Y, Li Y, Chen L, Jiang H, Jiang L, et al. Elaborating the mechanism of lead adsorption by biochar: considering the impacts of water-washing and freeze-drying in preparing biochar. *Bioresour Technol*. 2023; 386: 129447. doi: 10.1016/j.biortech.2023.129447.
14. Mahadevi AS, Sastry GN. Cation- π interaction: its role and relevance in chemistry, biology, and material science. *Chem Rev*. 2013; 113: 2100-2138. doi: 10.1021/cr300222d.
15. Guo BC, Purnell JW, Castleman Jr AW. The clustering reactions of benzene with sodium and lead ions. *Chem Phys Lett*. 1990; 168: 155-160. doi: 10.1016/0009-2614(90)85122-S