

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

**IEVA KULAKAUSKAITĖ**

**MAGNETINIŲ NANO-SORBENTŲ SINTEZĖ, APIBŪDINIMAS IR  
SORBCINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, Chemija 03P

Vilnius 2018

Disertacija rengta Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institute 2013-2017 metais.

Darbo vadovė: Dr. Galina Lujanienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 0.3P).

Disertacija ginama viešame disertacijos Gynimo tarybos posėdyje.

Pirmininkė: doc. dr. Raselė Girgždienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02 P).

Nariai:

prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilniaus Universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

prof. dr. Linas Kliucininkas (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija ir aplinkotvarka – 04T).

dr. Danutė Kaušpėdienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

prof. dr. Sule Aytas (Branduolinių tyrimų institutas, Bornova, Turkija fizikiniai mokslai, chemija – 03P).

Disertacija bus ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2018 m. birželio 1d. 13val Nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, LT-10222, Lietuva

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2018 m. balandžio mėn. 30d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: [www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius)

VILNIUS UNIVERSITY  
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

**IEVA KULAKAUSKAITĖ**

**SYNTHESIS OF MAGNETIC NANO-SORBENTS, THEIR  
CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF SORPTIVE PROPERTIES**

Summary of doctoral dissertation

Physical sciences, Chemistry (03P)

Vilnius, 2018

The dissertation was prepared at the Institute of Physics of the Center for Physical Sciences and Technology in 2013-2017.

Scientific Supervisor: dr. Galina Lujanienė (Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Chemistry 03P).

Defence Council of Physical Sciences at Vilnius University:

**Chairman** - doc. dr. Raselė Girgždienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02 P).

Members:

prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilniaus Universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

prof. dr. Linas Kliucininkas (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija ir aplinkotvarka – 04T).

dr. Danutė Kaušpėdienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

prof. dr. Sule Aytas (Branduolinių tyrimų institutas, Bornova, Turkija fizikiniai mokslai, chemija – 03P).

Defence of dissertation will take place at 1 PM on the 1<sup>st</sup> of June 2018 during an open session of the Council of Physical Science at the Auditorium of Center for Physical Sciences and Technology.

Summary of doctoral dissertation was provided on the 30<sup>th</sup> of April 2018.

Doctoral dissertation is available at the libraries of Vilnius University, Center for Physical Sciences and Technology and VU website: [www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius)

## IVADAS

Vanduo - vienas svarbiausių žmogiškųjų išteklių turintis ekonominę, socialinę, politinę ir aplinkosauginę reikšmę visame pasaulyje. Pagrindiniai vandens šaltiniai yra gruntinis vanduo, ežerai, rezervuarai, kanalai, atmosferos vanduo, lietaus vanduo, rūkas bei jūros vanduo. Priklausomai nuo šaltinio, jo užterštumas gali būti labai įvairus. Sparčiai besikeičiant ekonomikai ir pramonei susidaro dideli kiekiai nuotekų, kuriose gausu įvairių rūšių metalų jonų ir organinių teršalų. Jie neišvengiamai patenka į vandenį ir jį užteršia (Liu, 2016). Skirtingai nuo organinių teršalų, sunkieji metalai nėra biologiškai skaidūs ir yra linkę kauptis gyvuose organizmuose. Daugelis sunkiųjų metalų jonų yra toksiški ar kancerogeniški, todėl jų šalinimas iš vandens yra ypač svarbus (Fu ir kt., 2011).

Apsinuodijimas sunkiaisiais metalais, tokiais kaip, varis (Cu (II)), kobaltas (Co(II)), nikelis (Ni (II)) ar švinas (Pb(II)) sukelia keratinizaciją, rankų ir kojų niežėjimą (Huang ir kt., 2007, Zhou ir kt., 2009), plaučių ar kaulų vėžį (Krishna, 2011), inkstų pažeidimus (Naseem and Tahir, 2001). Nors šie metalai dalyvauja esminiuose žmonių ir gyvūnų metabolizmo procesuose, tačiau per didelis jų vartojimas gali sukelti rimtų toksikologinių problemų ar netgi mirtį (Paulino ir kt., 2006). Todėl prieš patenkant į aplinką, Cu(II), Co(II), Ni(II) ar Pb(II) koncentracija nuotekose turėtų būti kuo mažesnė (Liu ir kt., 2016).

Sunkiųjų metalų šalinimui naudojami įvairūs metodai, pavyzdžiui: cheminis nusodinimas, jonų mainų reakcijos, membraninis filtravimas, elektrolizė. Tačiau plačiausiai naudojamas – sorbcijos metodas. Sorbento pasirinkimas yra vienas svarbiausių faktorių, darančių įtaką metodo efektyvumui. Mokslininkai ištyrė aktyvuotos anglies (Jusoh, 2007; Kang, 2008), anglies nanovamzdelių (Kabbashi, 2009), biosorbentų (Gupta, 2008), grafeno ir jo oksidų (Novoselov, 2004) taikymą užteršto vandens valymui. Įrodyta, kad šie sorbentai turi didelį potencialą pašalinti sunkiųjų metalų jonus, tokius kaip švinas (Wang, 2007a), kadmis (Kuo ir Lin, 2009), chromas (Pillay, 2009), varis (Li, 2010) ar nikelis (Kandah ir Meunier, 2007). Tačiau po sorbcijos gali būti sunku atskirti šiuos sorbentus nuo vandeninio tirpalo, naudojant tradicinius atskyrimo metodus, tokius kaip filtravimas ar nusodinimas. Be to, šalinami sorbentai generuoja antrinę taršą.

Siekiant palengvinti sorbentų atskyrimą iš vandeninių tirpalų po sorbcijos, naujausi tyrimai yra atliekami su medžiagomis, kurios pasižymi magnetinėmis savybėmis. Plačiausiai naudojamas – magnetitas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Siekiant užtikrinti jo stabilumą vandeniniuose tirpaluose ir pagerinti sorbcijos galimybes, jis gali būti modifikuojamas kitomis medžiagomis (grafeno oksidu, Berlyno mėliu), taip padidinant paviršiaus plotą bei pridėdant papildomų funkcinių grupių. Norint įvertinti sorbentų efektyvumą šalinant sunkiuosius metalus, reikia nustatyti darančių įtaką parametrų priklausomybes: sorbcijos talpos, laiko, sorbento kiekio, pH, metalų įtakos vienas kitam ir kt.

## **DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI**

Šio darbo tikslas yra įvertinti sintetinių magnetinių nano-sorbentų panaudojimą sunkiųjų metalų pašalinimui iš skystos terpės.

Darbo uždaviniai:

1. Susintetinti magnetitą (M), magnetinį grafeno oksidą (MGO), magnetinį Berlyno mėlį (MPB), magnetinį Berlyno mėlį su grafeno oksidu (MPBGO), taikant nusodinimo sintezės metodą.
2. Ištirti susintetintų nano-sorbentų struktūrinės, morfologinės ir magnetinės savybes.
3. Nustatyti sunkiųjų metalų Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) sorbcijos nano-sorbentais mechanizmus, pusiausvyros ir kinetikos parametrų priklausomybes nuo pH, koncentracijos, sorbento kiekio ir sąveikos trukmės.
4. Pritaikyti teorines izotermas ir kinetinius modelius eksperimentinių duomenų analizei.
5. Įvertinti susintetintų nano-sorbentų panaudojimo galimybes sunkiųjų metalų šalinimui iš Baltijos jūros vandens.

## **DARBO NAUJUMAS**

1. Pirmą kartą sunkiųjų metalų (Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II)) šalinimui iš vandeninių terpių buvo panaudoti magnetiniai Berlyno mėlio sorbentai.
2. Šio tyrimo metu buvo įvertinti magnetinių nano-sorbentų parametrai turintys įtakos sorbcijos efektyvumui. Apskaičiuoti parametrai atskleidė sunkiųjų metalų sorbcijos mechanizmus.

3. Susintetinti nano-sorbentai pritaikyti sunkiesiems metalams šalinti iš Baltijos jūros vandens.

### **MOKSLINĖ IR PRAKTINĖ REZULTATŲ SVARBA**

1. Tyrimo rezultatai parodė, kad magnetiniai nano-sorbentai bus taikomi ne tik vandens valymo įrenginiuose, saugant aplinką nuo toksinių elementų bet ir koncentruojant metalus iš įvairių terpių.
2. Technologijose su ištirtais nano-sorbentais gali būti naudojamas automatinis sorbento atskyrimas.
3. Šio tyrimo rezultatai reikšmingi naudojant nano-sorbentus valymo technologijose, nes leido geriau pažinti toksinių elementų sorbcijos mechanizmus, galimybes naudoti plačiame pH intervale ir jų greitą kinetiką.
4. Kompleksiniams nano-sorbentams būdingas didesnis stabilumas ir galimas daugkartinis panaudojimas.

### **GINAMIEJI TEIGINIAI**

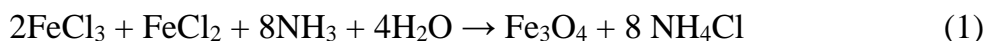
1. Nustatytas sorbcinis efektyvumas magnetiniams Berlyno mėlio nano-sorbentams šalinant Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) elementus iš skystųjų terpių siekia:  $Q_{\max}$  Cu(II) ~ 138 mg/g, Co(II) ~ 115 mg/g, Ni(II) ~ 155 mg/g, Pb(II) ~ 778 mg/g.
2. Nano-sorbentai efektyviai sorbuoja Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) esant didelėms konkuruojančių jonų koncentracijoms sudėtinguose gamtiniuose tirpaluose (pvz., jūros vandenyje).
3. Susintetintų nano-sorbentų magnetinės savybės mažėja nuo magnetito iki sudėtingesnių sorbentų (M>MPB>MGO>MPBGO).
4. Skirtinga sorbcijos mechanizmų prigimtis (Cu(II), Co(II), Ni(II) – cheminė, Pb(II) – fizikinė) gali būti nustatyta taikant Dubinin-Radushkevich izoterma.

# DISERTACIJOS SANTRAUKA

## 1. DARBO METODAI

### 1.1. Magnetinių nano-sorbentų sintezė

Magnetito (M) nano-dalelės buvo susintetintos naudojant nusodinimo metodą, pagal reakcijos lygtį:



Maišant į divalentės ir trivalentės geležies druskų vandeninių tirpalų mišinį, lašinamas 1L 1 mol/L amoniakinis tirpalas. Reakcija vykdoma 90°C temperatūroje, inertinėje atmosferoje (pučiant argono dujas). Gautos dalelės atskiriamos veikiant magnetiniu lauku, išdžiovinamos.

Magnetinis grafeno oksidas (MGO) sintetinamas Fe(II) ir Fe(III) nusodinimo metu grafeno oksido aplinkoje šarminėmis sąlygomis. Grafito oksidas disperguojamas dejonizuotame vandenyje. Geležies druskų tirpalai lėtai sulašinami į tirpalą. Reakcija vykdoma 4 val., užtikrinant pilną magnetito nusėdimą grafeno oksido paviršiuje. Gautos dalelės atskiriamos veikiant magnetiniu lauku, išdžiovinamos.

Magnetinis Berlyno mėlis (MPB) sintetinamas disperguojant magnetitą ultragarso vonelėje dejonizuotame vandenyje. Tuomet lėtai supilamas  $\text{FeCl}_3$  ir sulašinamas  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  druskų tirpalai. Gautas mišinys maišomas argono dujomis 1 valandą. Pasibaigus reakcijai susintetinta medžiaga atskiriama veikiant magnetu ir plaunama vandeniu, kol pH tampa neutralus (apie 7) arba, kol vanduo tampa bespalvis.

Magnetinis Berlyno mėlis su grafeno oksidu (MPBGO) sintetinamas 2 stadijomis:

1. Susintetinamas magnetinis grafeno oksidas
2. Magnetinio grafeno oksido paviršiuje nusodinamas Berlyno mėlis.

Susintetinti nano-sorbentai (M, MGO, MPB, MPBGO) buvo apibūdinti Mössbauer, XRD, FTIR, RAMAN, SEM, TEM metodais.



## 1.2. Sunkiųjų metalų šalinimas susintetintais nano-sorbentais (sorbcijos efektyvumo priklausomybių tyrimai)

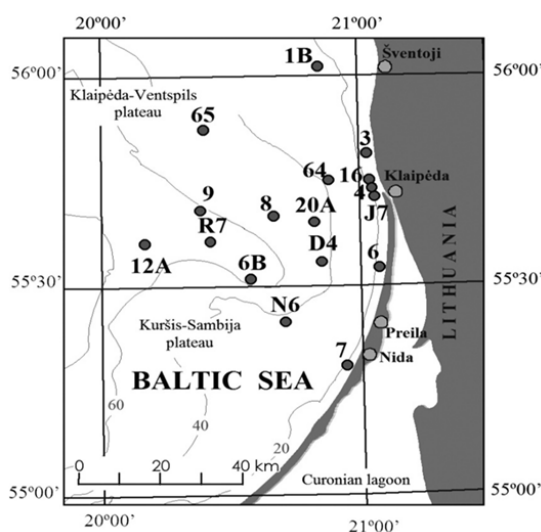
Darbe buvo naudojami pradiniai 1000  $\mu\text{mol/L}$  Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) druskų tirpalai. Mažesnės koncentracijos tirpalai gauti pradinį tirpalą skiedžiant dejonizuotu vandeniu. Sorbuotas metalo jonų kiekis ir šalinimo efektyvumas buvo apskaičiuotas pagal formules:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

$$\text{Šalinimo efektyvumas (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (3)$$

Pradinės metalų koncentracijos įtakos priklausomybėms nustatyti buvo pasirinktas 25  $\mu\text{mol/L}$  - 1000  $\mu\text{mol/L}$  metalo koncentracijos intervalas. Sorbcijos efektyvumo priklausomybės nuo pH buvo atliekamos intervale nuo 3 iki 9. Aukštesnės pH vertės nepasirinktos, siekiant išvengti metalų hidroksidų susidarymo. Sorbento kiekio įtakai nustatyti naudotas dvigubas arba trigubas sorbento kiekis, t. y., 10 mg, 20 mg ir 30 mg. Metalų įtakai nustatyti buvo naudojamas Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) tirpalų mišinys. Sorbcijos-desorbcijos eksperimentai buvo atliekami nustatant sorbentų daugkartinio panaudojimo galimybes.

Susintetinti nano-sorbentai panaudoti Baltijos jūros mėginiams valyti. Jūros vanduo buvo paimtas iš 4, 6, 7 ir 64 stočių (1 pav.).



1 pav. Jūros vandens mėginių ėmimo vietos Baltijos jūroje

### 1.3. Analizės rezultatų patikimumo įvertinimas

Atliekant bet kokius tyrimus labai svarbu užtikrinti jų kokybę bei tinkamai įvertinti naudojamų metodų tikslumą. Atliktų tyrimų ir matavimų tikslumui įvertinti buvo naudojama neapibrėžtis. Neapibrėžties koncepcija: "... , kai įvertintos visos žinomos ar tikėtinos paklaidos sudėtinės dalys ir atlikti atitinkamai pataisymai, vis dar lieka nustatytų rezultatų tesingumo neapibrėžtis, tai abejonė, kaip tiksliai matavimų rezultatas pateikia išmatuoto kiekio vertę" (ISO 1993). Gautų rezultatų tikslumui daro itaką visi tyrimų žingsniai iki rezultatų gavimo: mėginio paruošimas, analizė, matavimai ir skaičiavimai. Kiekvienas iš šių žingsnių gali būti neapibrėžties šaltiniu.

Standartinė neapibrėžtis buvo apskaičiuojama pagal formulę:

$$u(A) = (u_1^2 + \dots + u_n^2)^{1/2} \quad (4)$$

čia:  $u_1, \dots, u_n$  – neapibrėžties šaltiniai dėl mėginio paruošimo, matavimo ir t.t.

Remiantis Gauso dėsniumi buvo apskaičiuota bendra standartinė neapibrėžtis:

$$u_{c(y(x_1, \dots, x_n))} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 (u(x_i))^2} \quad (5)$$

čia:  $y(x_1, x_2, x_n)$  atitinka kelių dydžių  $x_1, x_2, x_n$  funkciją.

Sorbicinių izotermų ir kinetinių modelių eksperimentinių ir teorinių duomenų įvertinimui buvo naudojamas koreliacijos koeficientas ( $R^2$ ). Jis apibrežiamas lygtimi:

$$R^2 = \frac{\sum (q_{\text{ecal}} - q_{\text{mexp}})^2}{\sum (q_{\text{ecal}} - q_{\text{mexp}})^2 + (q_{\text{cal}} - q_{\text{mexp}})^2} \quad (6)$$

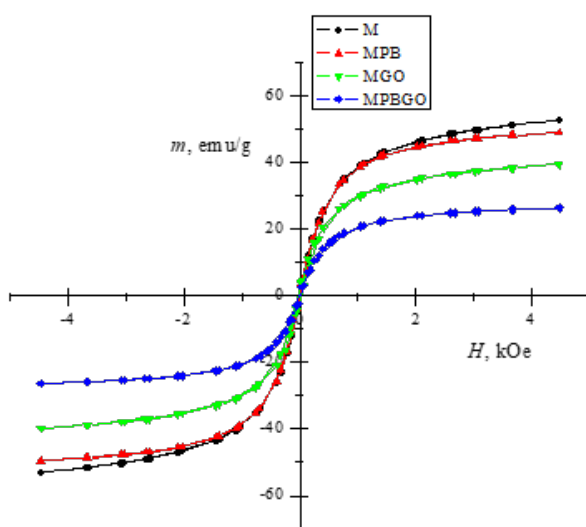
kur  $q_{\text{exp}}$  – eksperimento metu sorbuotos medžiagos kiekis (mg/g),  $q_{\text{cal}}$  – medžiagos kiekis apskaičiuotas pagal kinetinį ar izotermos modelį (mg/g),  $q_{\text{mexp}}$  – vidutinė  $q_{\text{exp}}$  vertė (mg/g).

Trijų kintamų parametrų (pradinės metalo jonų koncentracijos, laiko bei sorbento kiekio) įtaka sorbcijos efektyvumui įvertinta naudojant dispersinę analizę (ANOVA). Gauto modelio statistiniam reikšmingumui nustatyti naudotas F-testas. Jie gauti naudojant Stat-Ease programinį paketą – Design-Expert.

## 2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

### 2.1. Magnetinių nano-sorbentų apibūdinimas

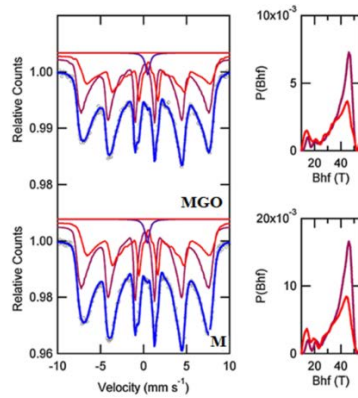
Magnetinės susintetintų nano-sorbentų savybės buvo tiriamos kambario temperatūroje. 2 paveiksle stebimas jų santykinis įmagnetinimas: M - 53 emu/g, MGO – 38 emu/g, MPB – 48 emu/g, MPBGO – 22 emu/g. Santykinis įmagnetinimas sumažėja, kai medžiaga yra padengiama kita medžiaga, kuri pati savaime neturi magnetizmo, pavyzdžiui, magnetitas sujungiamas su grafeno oksidu.



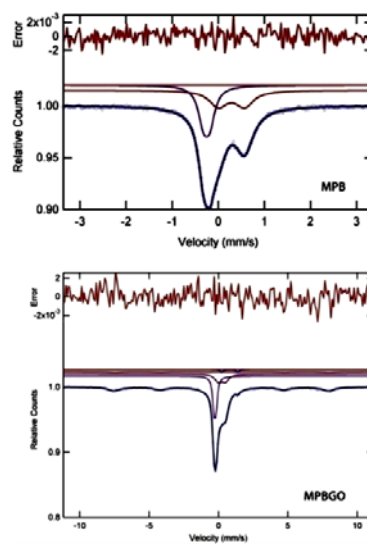
2 pav. Nano-sorbentų magnetinės kreivės

Susintetinti M, MGO, MPB ir MPBGO sorbentai taip pat buvo analizuojami Mössbauer metodu. Spektre buvo rasti du pertekliniai lauko pasiskirstymai, turintys skirtingą izomerinį išsidėstymą ( $\delta = 0,25 \pm 0,01$  ir  $\delta = 0,65 \pm 0,05$  mm/s). Nustatytas Fe(II) ir Fe (III) santykis magnetite buvo 1,36, dalelių dydis apie 12 nm. MGO Mössbauer spektrų plotis, atsižvelgiant į mėginių masės plotą ( $25 \text{ mg/cm}^2$ ), buvo 1.9:1 (3 pav.).

MPB Mössbauer spektras atitinka tipišką Berlyno mėlio  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  spektrą. Mėginyje rastas Fe(II)/Fe(III) santykis yra beveik 3:4. Magnetinio Berlyno mėlio su grafeno oksidu (MPBGO) spektras parodė, kad sorbente yra 25 % nanokristalinio magnetinio junginio, kuris savo struktūra yra labiausiai panašus į maghemitą. Taip pat nustatytas Berlyno mėlio su tam tikrais defektais buvimas (4 pav.).

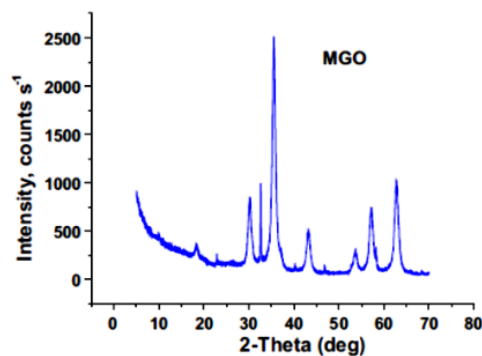


**3 pav.** Mössbauer nanokristalinio magnetinio ir magnetinio grafeno oksido spektrai. Supersmulkaus lauko pasiskirstymas matomas dešinėje



**4 pav.** Magnetinio Berlyno mëlis (MPB) ir magnetino Berlyno mëlis su grafeno oksidu (MPBGO) Mössbauer spektrai

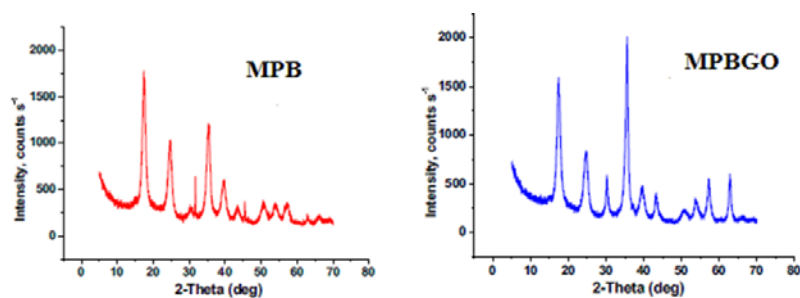
XRD tyrimai patvirtino magnetinių dalelių dydį nustatytą iš Mössbauer spektrų. MGO dalelių dydis -  $11.2 \pm 8$  nm (5 pav.).



**5 pav.** Magnetinio grafeno oksido (MGO) XRD spektras

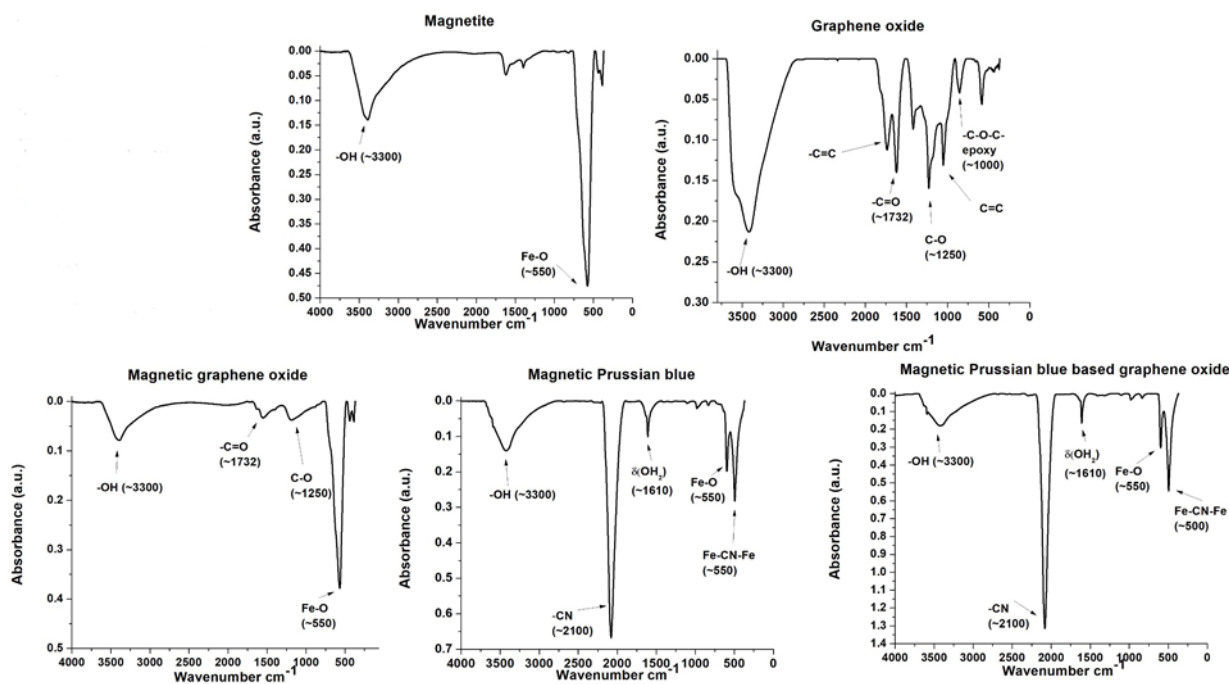
MGO nano-sorbento XRD spektre buvo nustatyta daugybė charakteringų  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kubinės špinelio kristalinės struktūros difrakcijos smailių ( $2\theta = 30,2^\circ$ ,  $2\theta = 35,6^\circ$ ,  $2\theta = 43,3^\circ$ ,  $2\theta = 53,7^\circ$ ,  $2\theta = 57,1^\circ$ ,  $2\theta = 62,8^\circ$ ). Tipiškos GO smailės ( $\approx 2\theta = 10^\circ$ ) išnykimas MGO XRD spektre yra susijęs su GO redukcija ir silpnųjų anglies smailių slopinimu prisijungus magnetitui (Si, 2008).

XRD tyrimai taip pat patvirtino dalelių dydį sorbentuose su Berlyno mėliu – 9,5 nm ir 8,14 nm (6 pav.). MPB ir MPBGO sorbentų spektruose buvo stebimos papildomos charakteringos Berlyno mėlio smailės ties  $17,4^\circ$ ,  $24,8^\circ$ ,  $35,3^\circ$ ,  $39,5^\circ$ .



**6 pav.** MPB ir MPBGO XRD spektrai

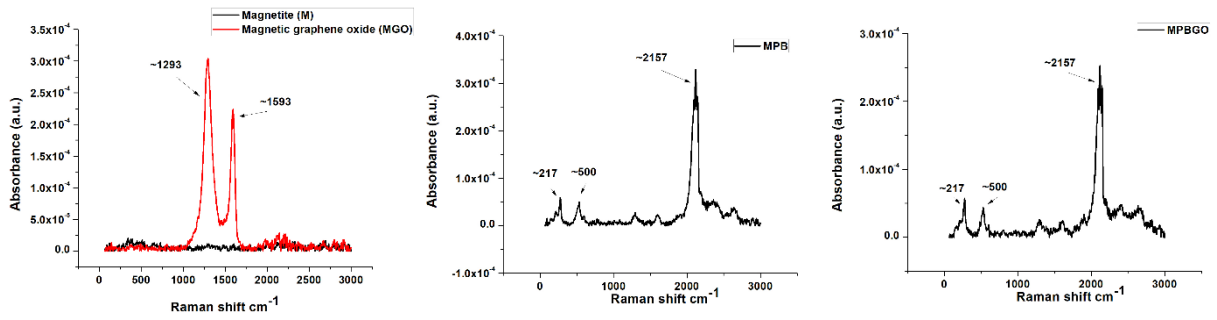
Mėginiai FTIR matavimams paruošti susintetintų medžiagų miltelius sumaišant su KBr ir suformuojant 7 mm diametro tabletes. Matavimai atlikti pralaidumo režimu  $375 - 7000 \text{ cm}^{-1}$  srityje, naudojant KBr daliklį, DTGS detektorių su KBr langeliu ir SiC šaltiniu. Spektrai apdoroti atimant foną, todėl gautos pralaidumo vertės yra santykinės. Grafeno oksido FTIR spektras parodė plačią absorbcijos juostą apie  $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$  (7 pav.), kuri yra susijusi su -OH hidroksilo grupėmis (Si, 2008).



7 pav. M, MGO, MPB ir MPBGO FTIR spektrai

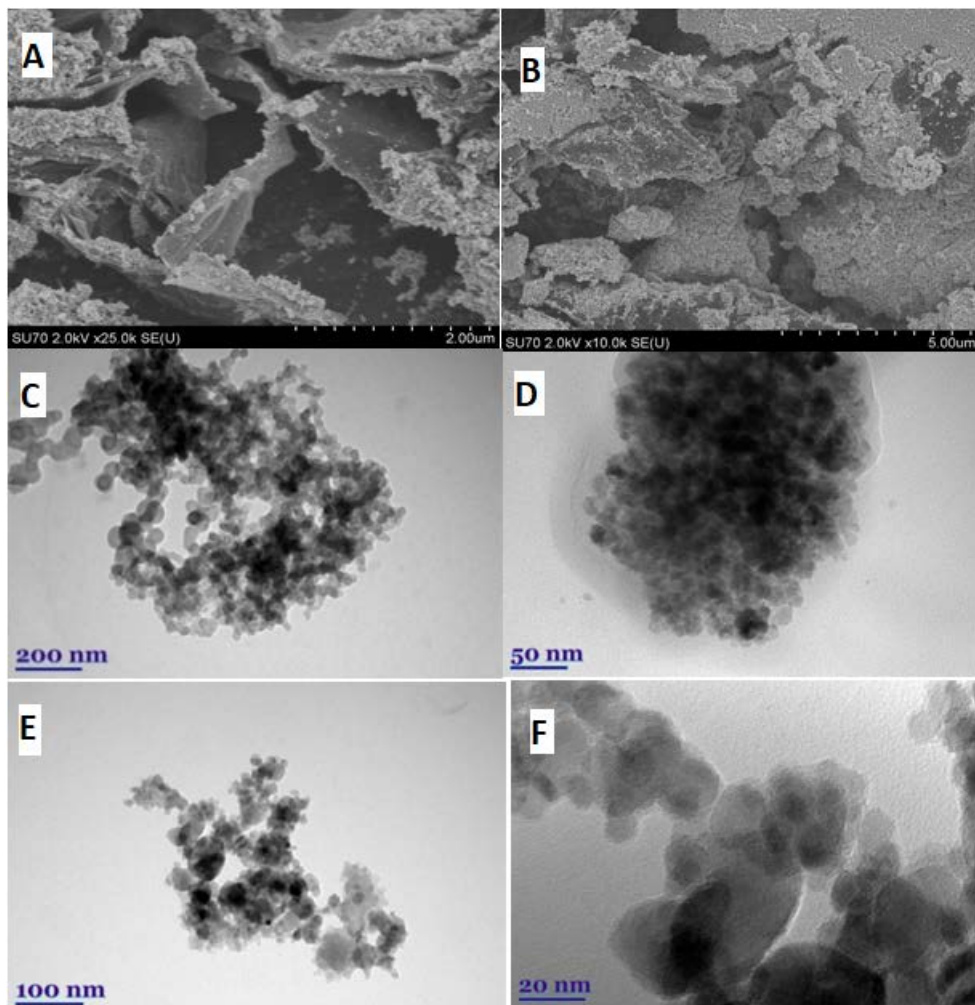
Tipiškos smailės patvirtina deguonies turinčių funkcinių grupių buvimą sorbentuose su GO:  $1066\text{ cm}^{-1}$  smailė priklauso -CO epoksidinės grupės vibracijoms, o  $1732\text{ cm}^{-1}$  -C=O karbonilo ir karboksilo grupėms.  $1532\text{ cm}^{-1}$  smailė gali būti susieta su -COO- susiformavimu, kai grafeno oksido paviršius pasidengia  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano-dalelėmis. Grafeno oksido FTIR spektre ši smailė randama ties  $1734\text{ cm}^{-1}$ , tačiau po padengimo pasilenka į mažesnę pusę. Charakteringa magnetito smailė nustatyta ties  $580\text{ cm}^{-1}$ . Berlyno mėlio sorbentuose tipinė smailė  $2072\text{ cm}^{-1}$  priklauso  $\text{C}\equiv\text{N}$  funkciniai grupei, esančiai paviršiuje. Kai magnetito dalelės prisijungia prie Berlyno mėlio dalelių atsiranda charakteringa  $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Fe}^{2+}$  ryšio smailė apie  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ . Šios rastos smailės FTIR spektruose nurodo, kad magnetito dalelės buvo sėkmingai prijungtos prie grafeno oksido ar/ir Berlyno mėlio dalelių.

Ramano spektre (8 pav.) buvo palyginti susintetinti magnetiniai nano-sorbentai. Magnetinio grafeno oksido susidarymą apibūdina dvi smailės esančios prie  $1293\text{ cm}^{-1}$  ir  $1592\text{ cm}^{-1}$ , MPB ir MPBGO susidarymą — prie  $217\text{ cm}^{-1}$ ,  $280\text{ cm}^{-1}$ ,  $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1295\text{ cm}^{-1}$  ir  $2157\text{ cm}^{-1}$ . MPBGO spektre nepastebėta charakteringų grafeno oksido smailių. Tai galima paaikškinti Berlyno mėlio dalelių buvimu ne tik magnetite, bet ir grafeno oksido paviršiuje. Tokie rezultatai paneigia anksčiau literatūroje aprašytą struktūrą, kai Berlyno mėlis jungdavosi tik su magnetito dalelėmis (Yang ir kt., 2014).



**8 pav.** Susintetintų nano-sorbentų Raman spektrai

Morfologija, paviršius ir dalelių dydis buvo tyrinėtas SEM/TEM mikroskopu (9 pav.). MGO SEM nuotraukos parodė, kad magnetito nanodalelės, kurių dydis maždaug 12 nm, grafeno oksido paviršiuje yra prisijungusios atsitiktinai (9 pav. A, B). MPB, MPBGO TEM nuotraukos taip pat nurodo tokį pat pasiskirstymą GO paviršiuje (9 pav. C, D, E, F). Nustatytas dalelių dydis apie 10nm.

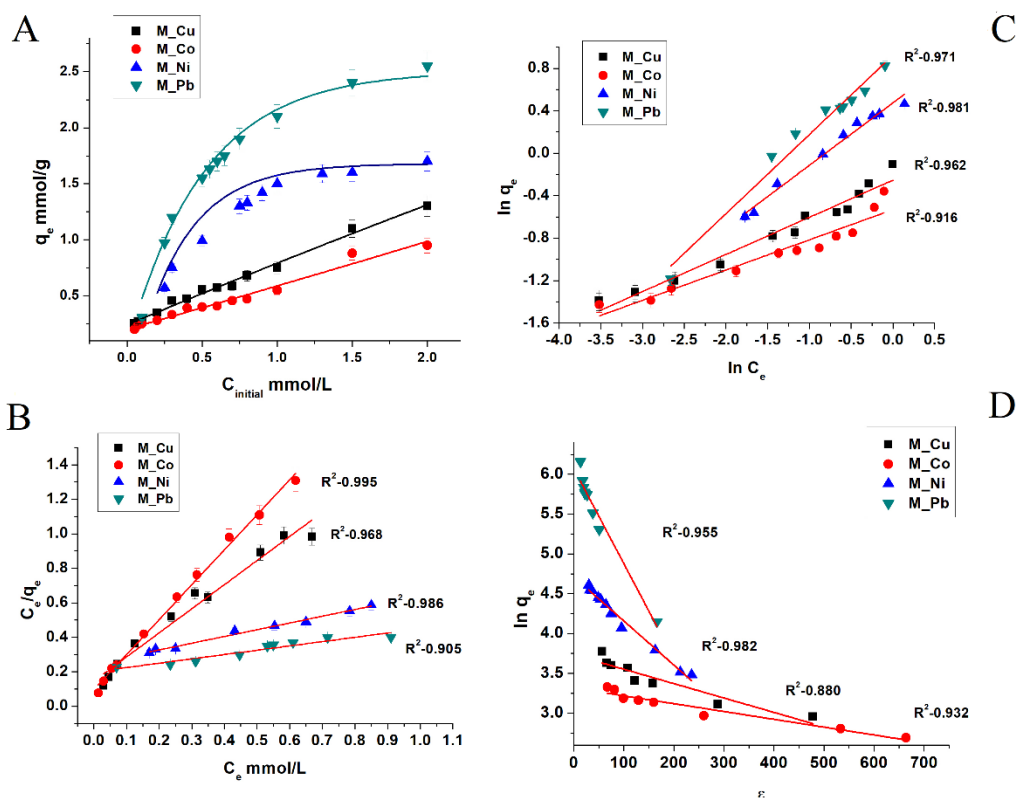


**9 pav.** M, MGO, MPB ir MPBGO SEM/TEM nuotraukos

## 2.2. Sunkiųjų metalų (Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) sorbcijos efektyvumo priklausomybių tyrimai.

**Pusiausvyrinės sorbcijos izotermos.** Sorbcijos izotermos suteikia svarbios informacijos apie sunkiųjų metalų sorbcijos mechanizmus naudojant nano-magnetinius sorbentus. Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) pasiskirstymui tarp skystos ir kietos fazės apibūdinti, buvo pritaikyti Langmuir, Freundlich ir Dubinin-Raduškevich izoterminiai modeliai.

Pradinės sunkiųjų metalų koncentracijos įtaka sorbcijai naudojant magnetitą, kaip sorbentą, buvo tiriama intervale 0,025–2 mmol/L, esant stabiliam pH – 7 (10 pav.).



**10 pav.** Pradinės metalo jonų koncentracijos įtaka sorbuotam metalo kiekiui, naudojant magnetitą (A), Langmuir sorbcijos izoterma (B), Freundlich sorbcijos izoterma (C) ir Dubinin-Raduškevich sorbcijos izoterma (D)

Buvo nustatyta, kad didėjant pradinei koncentracijai, sunkiųjų metalų sorbcija irgi didėja. Pusiausvyros sąlygomis nustatyta sorbcija Cu(II) jonui 1,30 mmol/g, Co(II) – 0,95 mmol/g, Ni(II) – 1,70 mmol/g ir Pb(II) – 2,55 mmol/g. Pradinės metalo jonų



koncentracijos priklausomybės rezultatų tinkamumas izotermų modeliams bei apskaičiuoti jų parametrai yra pateikti 10 pav. B, C, D dalyse bei 1 lentelėje.

**1 lentelė.** Izotermų parametrai naudojant magnetitą.

	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<u>Langmuir*</u>				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,968	0,995	0,986	0,905
<b>Q<sub>Max</sub>, mg/g</b>	45,7	29,1	150	827
<b>B</b>	0,03	0,36	0,03	0,01
<b>R<sub>L</sub></b>	0,956	0,736	0,970	0,994
<u>Freudlich**</u>				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,962	0,916	0,981	0,971
<b>K</b>	1,79	3,39	2,98	8,37
<b>1/n</b>	0,349	0,284	0,587	0,746
<u>Dubinín– Radushkevich***</u>				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,880	0,932	0,983	0,955
<b>Q<sub>s</sub>, mg/g</b>	41,3	27,2	109	424
<b>K<sub>ad</sub>, mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup></b>	0,002	0,001	0,006	0,011
<b>E, kJ/mol</b>	16,6	12,7	9,6	6,49

\*Q<sub>max</sub> – maksimali sorbento talpa, B, R<sub>L</sub> – Langmuir izotermos konstantos.

\*\*K, 1/n – Freundlich izotermos konstantos

\*\*\*Q<sub>s</sub> – teorinė monosluoksnės sorbcijos talpa (mg/g), K<sub>ad</sub>– Dubinin-Radushkevich konstanta, E – sorbcijos energija.

Kaip nurodyta 1 lentelėje, Cu (II) ir Ni (II) sorbcijos rezultatams naudojant magnetitą gali būti taikomas tiek Langmuir, tiek Freundlich modelis (R<sup>2</sup> – 0,968 Cu (II) ir 0,986 (Ni (II)). Co(II) sorbcijos rezultatams labiau tinka Langmuir modelis (R<sup>2</sup> – 0,995), nei Freundlich (R<sup>2</sup> - 0,916). Pb(II) jonams gauti rezultatai – priešingi: sorbcijos rezultatai labiau tinka Freundlich (R<sup>2</sup> – 0,971), nei Langmuir modeliui (R<sup>2</sup> – 0,905). Maksimali magnetito sorbcijos talpa, apskaičiuota pagal Langmuir modelį, kai pH yra 7,0, buvo 45,7 mg/g variui, 29,1 mg/g kobaltui, 150 mg/g nikeliui ir 827 mg/g švinui.

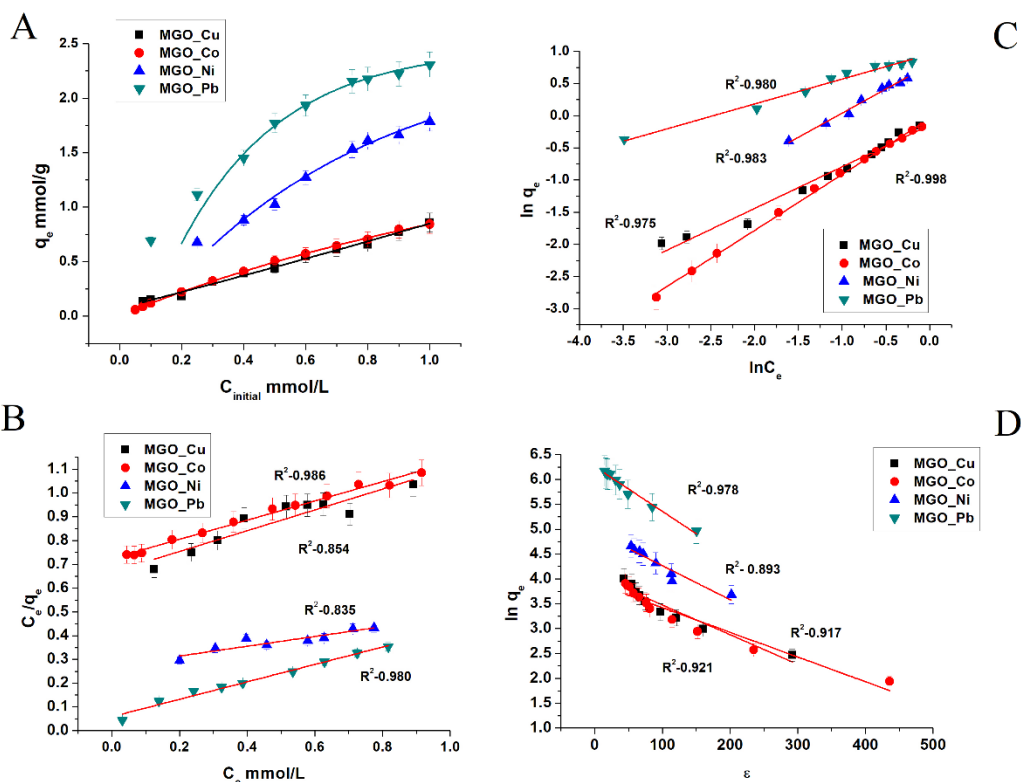
Freundlich izotermos konstanta (1/n) yra susijusi su sorbento sorbcijos intensyvumu. 1/n vertės rodo, kad:

- nuo 0,1 iki 0,5 sorbcija yra palanki,
- nuo 0,5 iki 1 sorbcija nepalanki, bet galima,
- virš 1, sorbcija sunkiai galima (Treybal ir kt., 1981).

Rezultatai parodė, kad Cu (II) ir Co (II) jonai gali būti lengvai sorbuojami magnetitu (1/n – 0,349 ir 0,284), o Ni (II) ir Pb (II) sorbcija vyksta sunkiai (1/n – 0,587 ir 0,746). Energijos E dydis, gautas iš Dubinin-Radushkevich izotermos, yra naudingas sorbcijos

reakcijos mechanizmo vertinimui. Jei  $E$  yra  $<8$  kJ/mol, vyksta fizikinės reakcijos. Jei  $E$  yra 8-16 kJ/mol, sorbcijos metu vyrauja cheminė jonų mainų reakcija. Gautos  $E$  vertės sunkiesiems metalams, išskyrus Pb(II), yra cheminės jonų mainų reakcijos energijos intervale. Tai rodo, kad Cu (II), Co (II), Ni (II) sorbcija naudojant magnetitą yra cheminės prigimties, o Pb (II) – fizikinės. Šiuos skirtumus galima paaiškinti jonų dydžiu: Pb(II) yra žymiai sunkesnis, nei kiti metalai ( $M(\text{Pb})$ - 207g/mol,  $M(\text{Co, Ni})$  – 59g/mol).

Pradinės sunkiųjų metalų koncentracijos įtaka sorbcijai naudojant magnetinį grafeno oksidą, buvo tiriama intervale 0,25–2 mmol/L, esant stabiliam pH – 7 (11pav.). Buvo nustatyta, kad didėjant pradinei koncentracijai, sunkiųjų metalų sorbcija taip pat didėja. Nustatytos  $Q_e$  vertės Cu(II) buvo 0,86 mmol/g, Co(II) – 0,844 mmol/g, Ni(II) – 1,78 mmol/g, Pb(II) – 2,30 mmol/g. Tinkamumas izotermų modeliams bei apskaičiuoti jų parametrai yra pateikti 11 pav. B, C, D dalyse bei 2 lentelėje.



**11 pav.** Pradinės koncentracijos įtaka sorbuotam metalo kiekiui naudojant magnetinį grafeno oksidą (MGO) (A), Langmuir sorbcijos izoterma (B), Freundlich sorbcijos izoterma (C) ir Dubinin-Radushkevich sorbcijos izoterma (D)

Pagal gautus koreliacijos koeficientus Cu(II) ir Ni(II) sorbcija labiau tinka Freudlich modeliui ( $R^2 = 0,975$  Cu(II) ir  $R^2 = 0,983$  Ni(II)), nei Langmuir ( $R^2 = 0,854$  Cu(II) ir  $R^2 = 0,835$  Ni(II)). Co(II) ir Pb(II) sorbcija gali būti taikoma abiemis izotermomis ( $R^2 = 0,990$  Co(II) ir  $R^2 = 0,980$  Pb(II)). Sunkiųjų metalų sorbcijos tinkamumas Freudlich izotermiui rodo, kad sorbcija MGO yra daugiasluoksnė.  $Q_{\max}$  vertės Cu(II), Co (II), Ni(II), Pb(II) buvo 146, 145, 286, 564 mg/g.  $Q_e$  vertės perskaičiuotos į mmol/g yra  $2,36 \pm 0,3$  mmol/g variui,  $2,47 \pm 0,4$  mmol/g kobaltui,  $4,89 \pm 0,2$  mmol/g nikeliui,  $2,72 \pm 0,2$  švinui. Tai rodo, kad 1g MGO gali sorbuoti 2,5 mmol Cu(II), Co(II), Pb(II) ir 5mmol Ni(II).  $1/n$  vertės, gautos iš Freudlich izotermos, svyravo nuo 0 iki 1 (0,648, 0,871, 0,750 ir 0,368). Tai rodo, kad sorbentas gerai sorbuoja sunkiuosius metalus.

MGO sorbentui tai pat buvo pritaikytas Dubinin-Radushkevich izoterminis modelis. Gautos  $R^2$  vertės intervale nuo 0,750 iki 0,917. Kaip ir naudojant magnetitą, gautos energijos E vertės patvirtina, kad Cu(II), Co(II) ir Ni(II) sorbcija vyksta jonų-mainų reakcijų metu (8,57, 9,2, 10,2 kJ mol), o Pb(II) – fizikinės sorbcijos metu (7,46 kJ/mol). 12 paveiksle pateiktos sunkiųjų metalų izotermos naudojant magnetinį Berlyno mėlį.

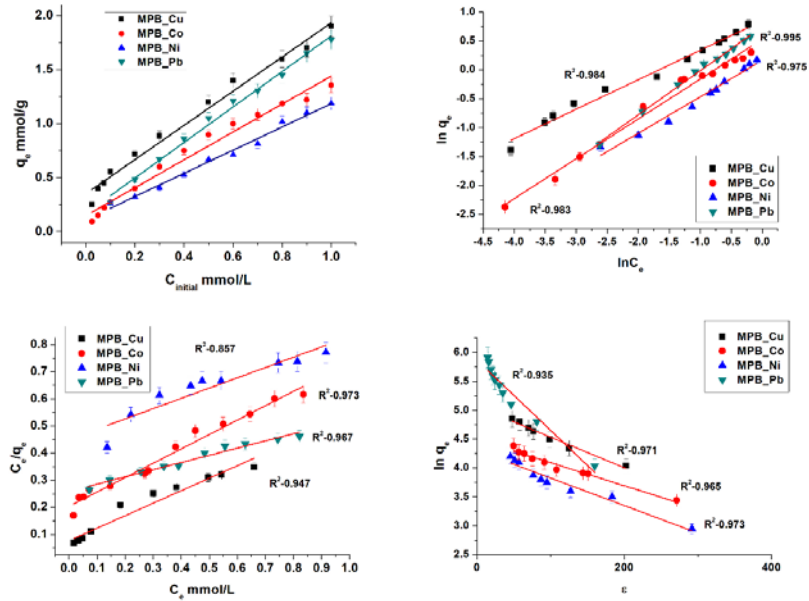
**2 lentelė.** Izotermų parametrai naudojant magnetinį grafeno oksidą (MGO)

	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<u>Langmuir*</u>				
$R^2$	0,854	0,986	0,835	0,980
$Q_{\max}$ , mg/g	146	145	286	564
<b>B</b>	0,01	0,01	0,01	0,03
$R_L$	0,990	0,991	0,988	0,971
<u>Freudlich**</u>				
$R^2$	0,975	0,998	0,983	0,980
<b>K</b>	1,40	1,10	6,16	9,05
$1/n$	0,648	0,871	0,750	0,386
<u>Dubinin–Radushkevich***</u>				
$R^2$	0,917	0,921	0,893	0,978
$Q_s$ , mg/g	57,9	49,7	139	512
$K_{ad}$ , mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>	0,006	0,005	0,007	0,009
<b>E</b> , kJ/mol	9,2	10,2	8,57	7,46

\* $Q_{\max}$  – maksimali sorbento talpa, B,  $R_L$  – Langmuir izotermos konstantos.

\*\*K,  $1/n$  – Freudlich izotermos konstantos

\*\*\* $Q_s$  – teorinė monosluoksnės sorbcijos talpa (mg/g),  $K_{ad}$ – Dubinin-Radushkevich konstanta, E – sorbcijos energija.



**12 pav.** Pradinės koncentracijos įtaka sorbuotam metalo kiekiui naudojant magnetinį Berlyno mėlį (MPB) (A), Langmuir sorbcijos izoterma (B), Freudlich sorbcijos izoterma (C) ir Dubinin-Raduškevich sorbcijos izoterma (D)

Rezultatai parodė, kad sorbcijos gebos didėja, didėjant pradinei metalo jonų koncentracijai (12 pav. A). Nustatyta, kad Cu (II) maksimali pusiausvyrinė koncentracija yra 1,9 mmol/g, Co (II) – 1,35 mmol/g Ni (II) – 1,18 mmol/g, o Pb (II) – 1,77 mmol/g. Linijinis izotermų atitikimas tiesinei priklausomybei nurodytas 12 pav. B, C, D dalyse. Parametrai, apskaičiuoti iš izotermų, apibendrinti 3 lentelėje.

**3 lentelė.** Izotermų parametrai naudojant magnetinį Berlyno mėlį (MPB)

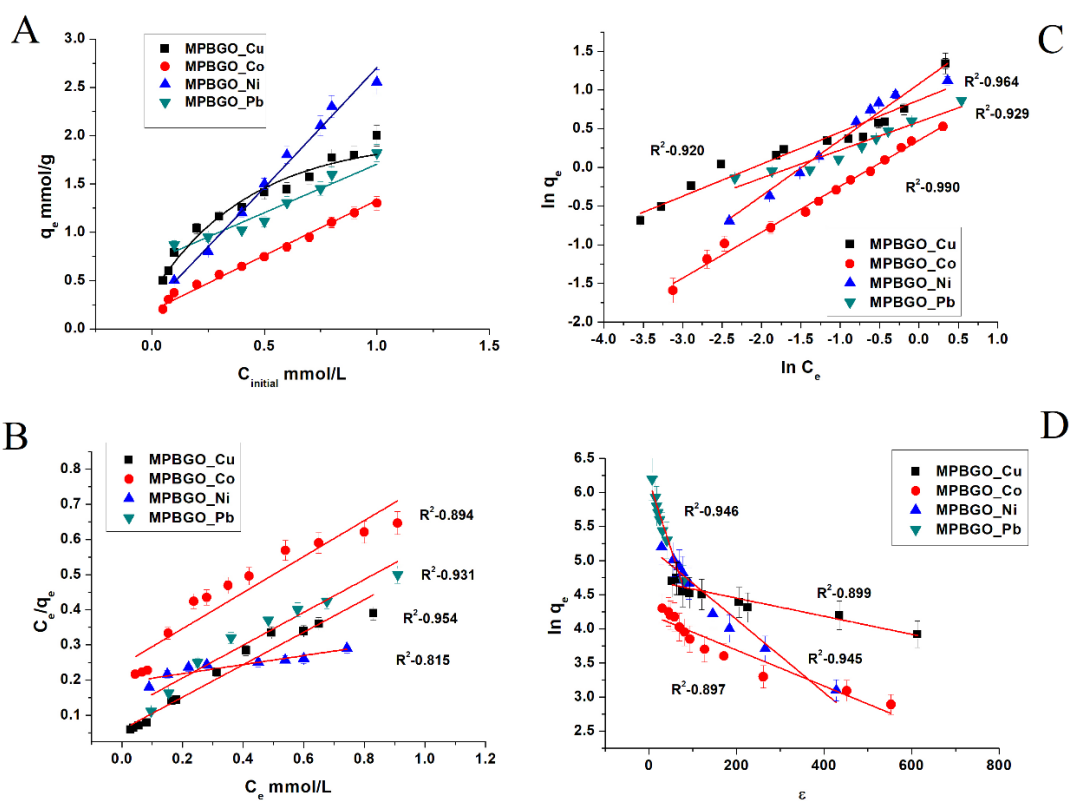
	Cu	Co	Ni	Pb
<u>Langmuir*</u>				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,947	0,973	0,857	0,967
<b>Q<sub>Max</sub>, mg/g</b>	138	111	155	778,9
<b>B</b>	0,09	0,04	0,01	0,01
<b>R<sub>L</sub></b>	0,914	0,957	0,986	0,995
<u>Freudlich**</u>				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,984	0,983	0,975	0,995
<b>K</b>	7,05	3,38	1,46	5,56
<b>1/n</b>	0,509	0,689	0,630	0,763
<u>Dubinin–Radushkevich***</u>				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,971	0,965	0,943	0,935
<b>Q<sub>s</sub>, mg/g</b>	159	86,5	73,1	364
<b>K<sub>ad</sub>, mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup></b>	0,006	0,004	0,005	0,012
<b>E, kJ/mol</b>	9,47	11,3	9,7	6,32

\*Q<sub>max</sub> – maksimali sorbento talpa, B, R<sub>L</sub> – Langmuir izotermos konstantos.

\*\*K, 1/n – Freudlich izotermos konstantos

\*\*\*Q<sub>s</sub> – teorinė monosluoksnės sorbcijos talpa (mg/g), K<sub>ad</sub> – Dubinin-Radushkevich konstanta, E – sorbcijos energija.

Pradinės metalo jonų koncentracijos poveikis sorbcijai pusiausvyros metu ( $q_e$ ) ant magnetinio Berlyno mėlio su grafeno oksidu (MPBGO) parodytas 13 pav. A dalyje. Visų metalų jonų (Cu (II), Co (II), Ni (II) ir Pb (II)) sorbcijos geba labai priklauso nuo pradinės metalo jonų koncentracijos. Didėjant pradinei metalo jonų koncentracijai, didėja ir sorbcijos geba. Pusiausvyrinė sorbcijos geba Cu(II) yra 1,9 mmol/g, Co (II) – 1,35 mmol/g, Ni (II) – 1,18 mmol/g, Pb (II) – 1,77 mmol/g. Maksimali MPBGO sorbento talpa sunkiųjų metalų jonams buvo įvertinta naudojant sorbcijos izotermas. Apskaičiuoti kiekvieno modelio koreliacijos koeficientai ( $b$ ,  $Q_{max}$ ,  $1/n$  ir  $K_L$ ) ir tiesinės regresijos koeficientai ( $R^2$ ) pateikti 4 lentelėje.



**13 pav.** Pradinės koncentracijos įtaka sorbuotam metalo kiekiui naudojant magnetinį Berlyno mėlį su grafeno oksidu (MPBGO) (A), Langmuir sorbcijos izoterma (B), Freundlich sorbcijos izoterma (C) ir Dubinin-Raduškevich sorbcijos izoterma (D)

**4 lentelė.** Izotermų parametrai naudojant magnetinį Berlyno mėlį su grafeno oksidu (MPBGO)

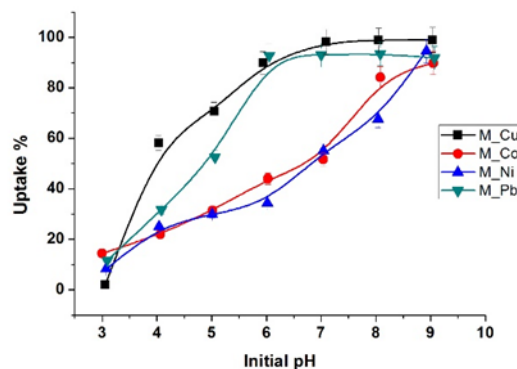
	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<u>Langmuir*</u>				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,954	0,894	0,815	0,931
<b>Q<sub>Max</sub>, mg/g</b>	138	115	460	443
<b>B</b>	0,12	0,04	0,01	0,02
<b>R<sub>L</sub></b>	0,889	0,966	0,989	0,980
<u>Freudlich**</u>				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,920	0,990	0,964	0,929
<b>K</b>	2,38	1,42	2,93	1,79
<b>1/n</b>	0,414	0,594	0,794	0,364
<u>Dubinina–Radushkevich***</u>				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,899	0,897	0,945	0,946
<b>Q<sub>s</sub>, mg/g</b>	110	66,7	178	466
<b>K<sub>ad</sub>, mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup></b>	0,001	0,003	0,005	0,019
<b>E, kJ/mol</b>	9,6	13,8	9,7	5,05

\*Q<sub>max</sub> – maksimali sorbento talpa, B, R<sub>L</sub> – Langmuir izotermos konstantos.

\*\*K, 1/n – Freundlich izotermos konstantos

\*\*\*Q<sub>s</sub> – teorinė monosluoksnės sorbcijos talpa (mg/g), K<sub>ad</sub>– Dubinin-Radushkevich konstanta, E – sorbcijos energija.

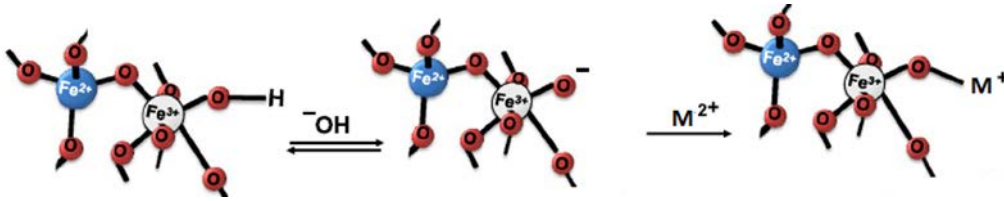
**Priklausomybės nuo pH.** Sunkiųjų metalų priklausomybė nuo pH naudojant magnetitą grafiškai pateikta 14 paveiksle. Rezultatai parodė, kad tirpalo pH daro didelę įtaką sorbcijos efektyvumui.



**14 pav.** Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) sorbcijos efektyvumo priklausomybė nuo pradinio pH

Buvo pastebėta, kad esant mažoms pH vertėms, efektyvumas sparčiai didėja. Vėliau, kai pH tampa daugiau nei 6, sorbcija įgyja beveik pastovią vertę. Co(II) ir Pb(II) sorbcijos efektyvumas didėjo intervale nuo 3 iki 6. Cu(II) padidėjo nuo 2,03 % iki 89,8 %, Pb(II) nuo 11,5 % iki 92,6 %. Ni(II) ir Co(II) sorbcijos efektyvumas didėjo pH intervale

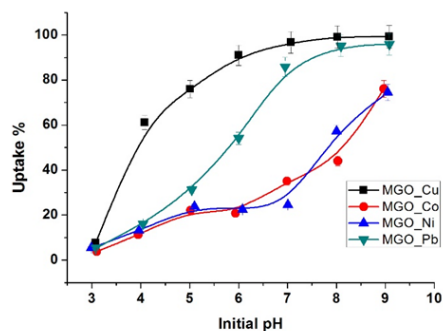
nuo 3 iki 9 (Co(II) - nuo 14,3 % iki 89,7 %, Ni(II) – nuo 8,23 % iki 94,5 %. Tokie gauti rezultatai gali būti paaiškinti magnetito paviršiaus savybėmis (15 pav.).



**15 pav.** Sunkiųjų metalų sorbcija magnetite paviršiuje

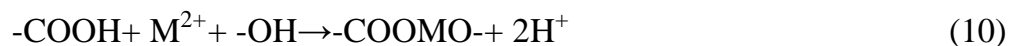
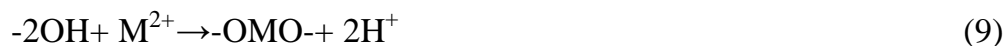
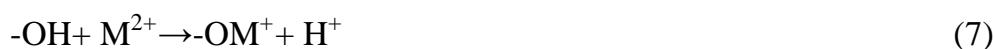
Sistemose, kuriose yra vandens, geležies oksidų (pavyzdžiui, magnetito) paviršius būna padengtas -FeOH funkcinėmis grupėmis. Kai pH yra mažiau arba daugiau nei pH<sub>ZPC</sub>, šios funkcinės grupės prisijungia arba atiduoda protoną sudarydamos atitinkamai FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup> ar/ir FeO<sup>-</sup>. Esant žemoms pH vertėms, t. y. pH nuo 2 iki 4, tiek kieto sorbento (šiuo atveju magnetito), tiek besisorbuojančių dalelių (sunkiųjų metalų) paviršius turi padidintą teigiamą krūvį, kuris sukelia stiprų elektrostatinį atstūmimą. Vis dėlto, yra pastebimas labai mažas sorbcijos efektyvumas (~10 %). Taip gali įvykti dėl sunkiųjų metalų jonų mainų reakcijų su Fe<sup>2+</sup> jonais, esančiais Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gardelėje. Panašius pastebėjimus aprašė Cheong ir Lee (Cheong ir kt., 1996). Tolimesnis pH didėjimas, t. y. >4, sukelia dalinį paviršiaus grupių disociacijos procesą, kas ir lemia laipsnišką metalo jonų pritraukimą bei sorbciją paviršiuje. Kai pH yra virš 8, gali įvykti nusėdimas ar koaguliacija. Tai lemia 100% metalo jonų pašalinimą (Tiwari, 2009, Hui, 2005, Tiwari, 2007).

16 paveiksle parodyta pradinio pH įtaka Cu (II), Co (II), Ni (II) ir Pb (II) sorbcijos efektyvumui naudojant magnetinį grafeno oksidą. Cu (II) ir Pb (II) sorbcija esant pH ~3 buvo minimali ir ėmė didėti kylant nuo 4 iki 8. Didžiausia sorbcija stebima esant pH ~7, maždaug ~95 % Cu (II) ir Pb (II) buvo pašalinti naudojant magnetinį grafeno oksidą. Co(II) ir Ni(II) sorbcija naudojant magnetinį grafeno oksidą pH intervale nuo 3 iki 7 buvo lėtesnė. Esant pH ~7 sorbuojama apie 20 % metalo jonų. Virš pH 7 sorbcijos efektyvumas ėmė didėti, ir prie pH ~9 siekė apie 75 %.

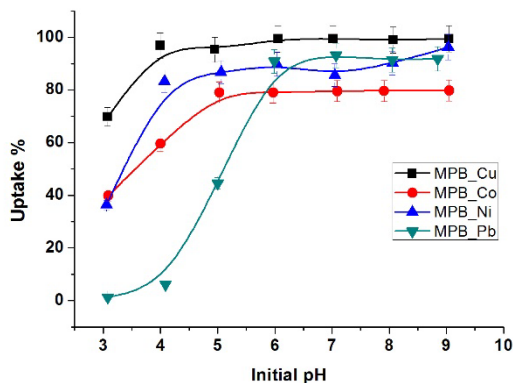


**16 pav.** Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) sorbcijos efektyvumo priklausomybė nuo pradinio pH

Mažesnis sorbcijos efektyvumas, esant pH 2 – 3, gali būti priskirtas  $M^{2+}$  ir  $H^+$  konkurencijai. Kitaip tariant, esant mažam pH,  $H^+$  perteklius yra linkęs užimti aktyvias vietas esančias paviršiuje ir konkuruoti su  $M^{2+}$ , taip palikdamas mažiau galimų sorbuotis vietų. Kylant pH,  $-COOH$  ir  $-OH$  grupės konvertuojamos į  $-COO^-$  ir  $-O^-$  grupes. Paviršiaus krūvis tampa neigiamas, taip sudarydamas idealias sąlygas sorbuotis teigiamai įkrautiems metalų jonams. Galimos tokios reakcijos:



17 paveiksle nurodytas sunkiųjų metalų kiekis, sorbuotas esant įvairioms pradinio pH vertėms, naudojant magnetinį Berlyno mėlį.

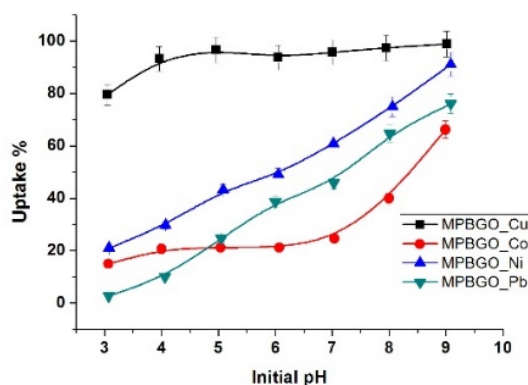


**17 pav.** Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) sorbcijos efektyvumo priklausomybė nuo



Šie rezultatai parodė, kad sorbcija palaipsniui didėja, kai pH didėja nuo 3 iki 5 – 6, o vėliau išlieka pastovi. Maksimali sorbcija Cu (II), Co (II) ir Ni (II) buvo pasiekta prie pH ~5 (96 %), Pb (II) – ~7 (90 %). Maža sorbcija, kai pH 2 – 3 vyksta dėl to, kad Berlyno mėlis linkęs tirpti rūgštinėmis sąlygomis.

Sunkiųjų metalo jonų sorbcija naudojant magnetinį Berlyno mėlį su grafeno oksidu buvo tiriama pH esant nuo 3 iki 9. Kaip parodyta 18 paveiksle, Cu (II) sorbcija greitai didėja esant pH 3 – 4, vėliau pH 5 – 9 išlieka pastovi. Pasiekiamą sorbciją yra 95 – 98 %.

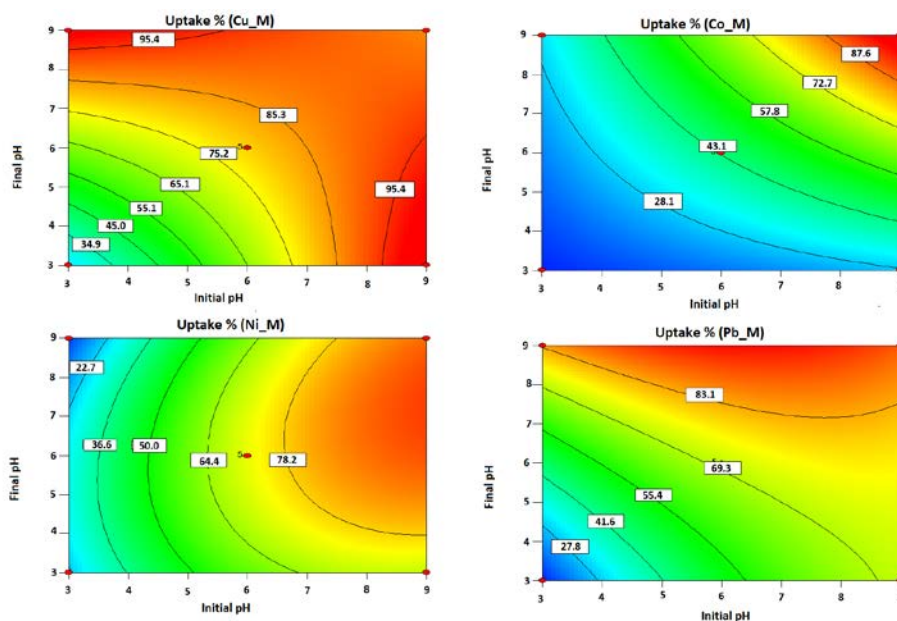


**18 pav.** Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) sorbcijos efektyvumo priklausomybė nuo pH

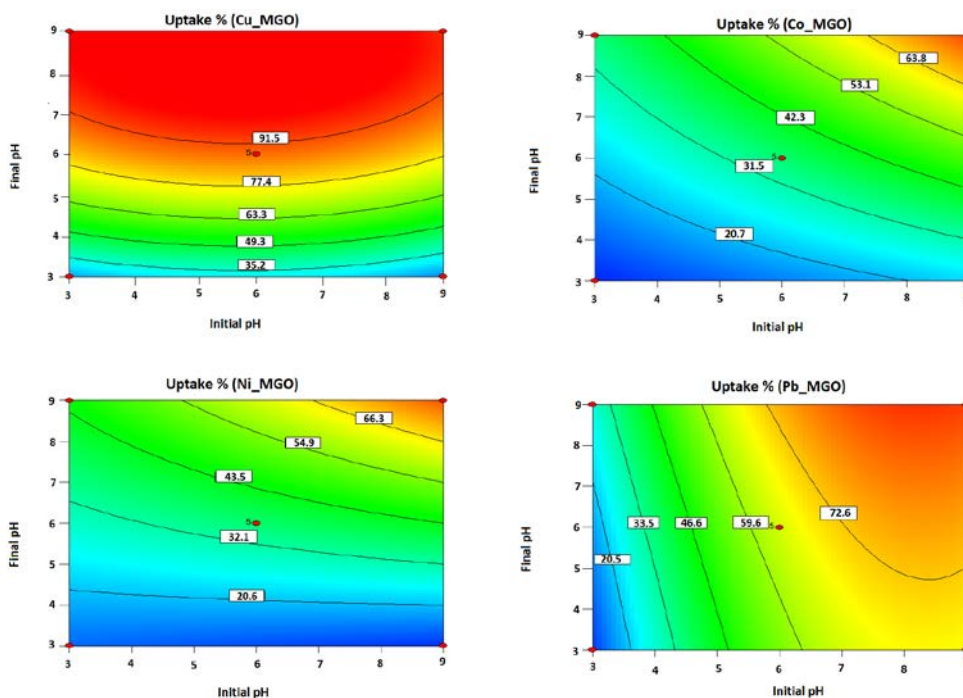
Ni(II) ir Pb(II) sorbcija didėja, didėjant pH visame pasirinktame intervale. Co(II) sorbcijos efektyvumas didėja pH intervale nuo 3 – 4, tuomet išlieka pastovus iki pH 7. Virš pH 7 stebimas antrinis spartus didėjimas. Tai galėjo atsitikti dėl Co(II) hidroksidų susidarymo ir nusėdimo. Reikėtų pažymėti, kad Cu(II) atveju didelė sorbcija taip pat pastebima rūgštiniame tirpale, t. y. 80 % metalo jonų yra pašalinami iš tirpalo, esant pH = 3. pH didesnis nei 3 – 4, yra naudingas deguonies turinčių funkcinių grupių, esančių grafeno oksido paviršiuje, jonizavimui. Šios grupės atlieka svarbų vaidmenį sorbuojant Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II).

**Sorbcijos efektyvumo priklausomybė nuo pradinio ir galutinio pH.** Kontūrinis profilis – tai rezultato priklausomybė nuo kelių parametrų išreikšta dvimatėje plokštumoje. Ši analizė leidžia geriau suvokti kintamųjų įtaką ir jų sąveiką vienas su kitu. Siekiant ištirti dviejų parametrų įtaką sorbcijos efektyvumui sorbuojant Cu (II), Co (II), Ni (II) ir Pb (II), buvo panaudota ši metodika ir nubraižyti kontūriniai profiliai. 19 – 22 paveiksle

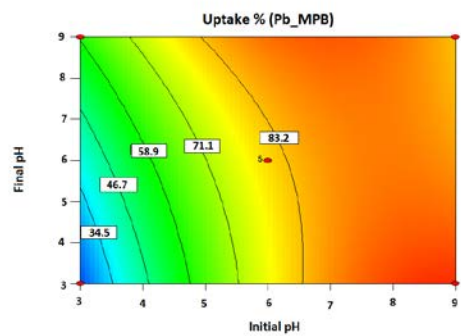
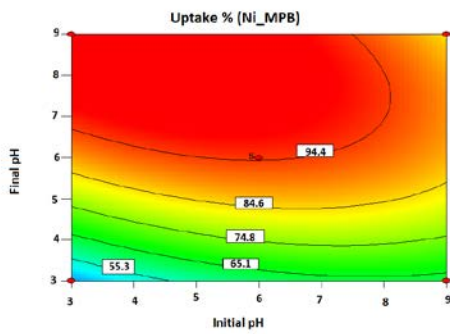
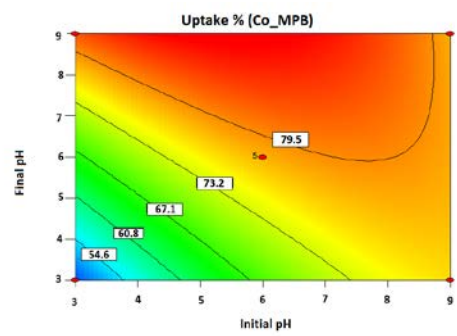
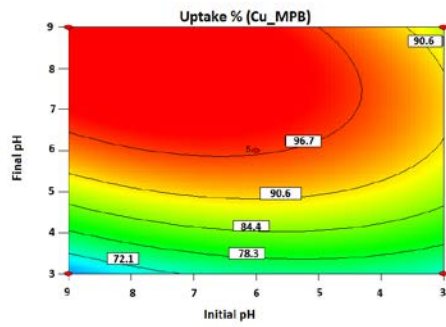
pavaizduotas pradinio ir galutinio pH kitimo poveikis su skirtingais sorbentais (magnetitu, magnetiniu grafeno oksidu, magnetiniu Berlyno mėliu ir magnetiniu Berlyno mėliu su grafeno oksidu). Pradinė pH vertė buvo nustatoma sorbcijos eksperimento pradžioje, Cu(II), Co(II), Ni(II) ar Pb(II) jonų vandeninį tirpalą sumaišius su sorbentu. Galutinė pH vertė buvo išmatuota po sorbcijos, magneto pagalba atskyrus sorbentą nuo tirpalo.



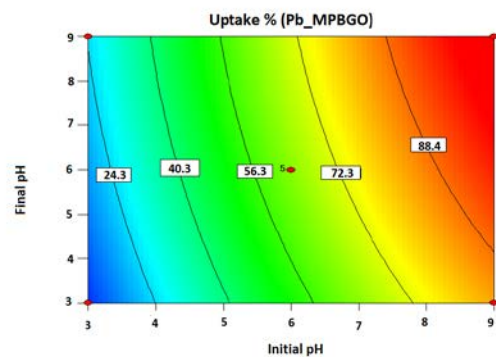
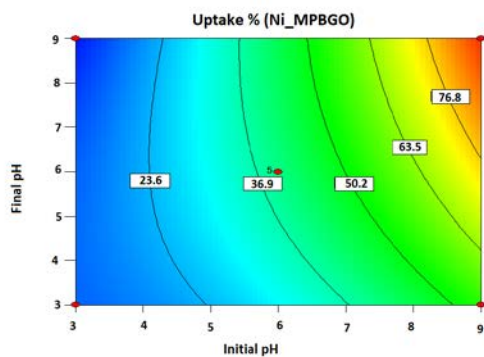
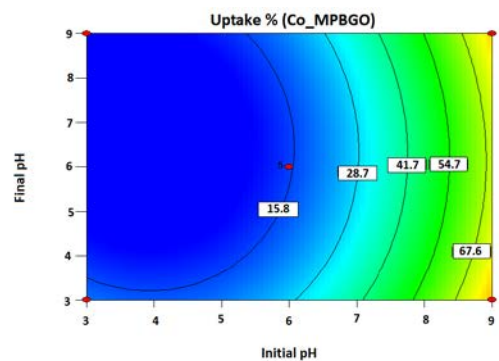
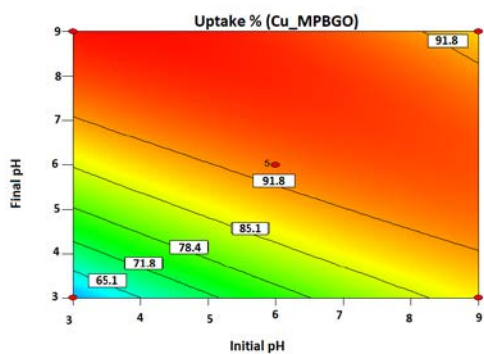
19 pav. pH poveikio sorbcijos efektyvumui, naudojant magnetitą, kontūrinis profilis



20 pav. pH poveikio sorbcijos efektyvumui, naudojant magnetinį grafeno oksidą, kontūrinis profilis



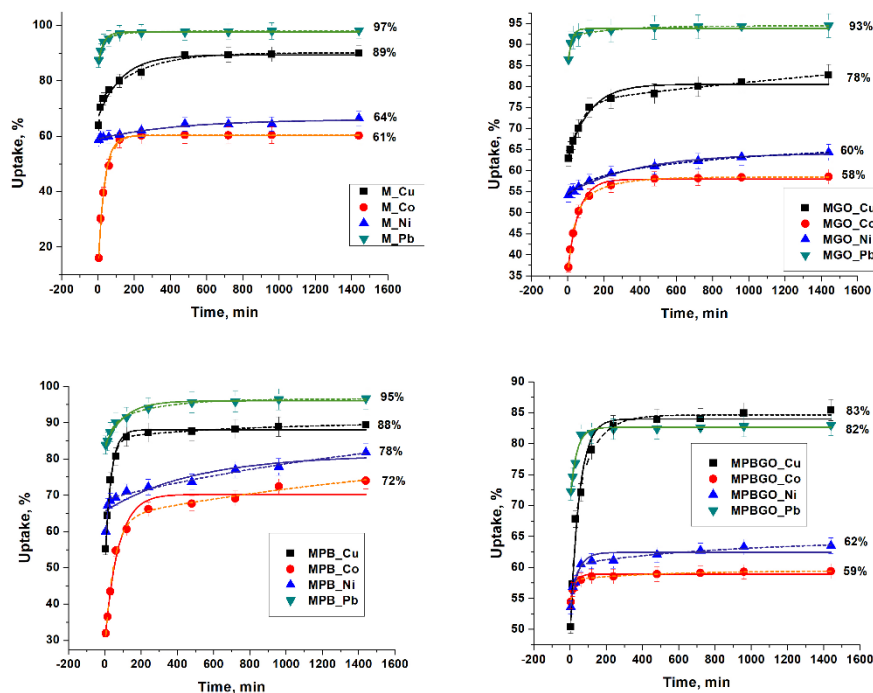
**21 pav.** pH poveikio sorbcijos efektyvumui, naudojant magnetinį Berlyno mėlį, kontūrinis profilis



**22 pav.** pH poveikio sorbcijos efektyvumui, naudojant magnetinį Berlyno mėlį su grafeno oksidu, kontūrinis profilis

Gauti profiliai rodo, kad pradinio pH didėjimas ir galutinio pH mažėjimas duoda didesnę sorbcijos efektyvumo vertę. Metalų sorbcijos priklausomybė nuo pH yra susijusi tiek su metalo chemine forma tirpale, tiek su sorbento funkcinių grupių jonizacine būsena. Šie faktoriai lemia metalo jonų prieinamumą prie laisvų sorbcinių vietų. Kaip buvo minėta anksčiau esant pradiniam tirpalo pH mažesniau kaip 4.0, sorbcijos efektyvumas būna mažesnis dėl konkurencijos tarp vandenilio ir metalo jonų (Pavan ir kt., 2008). Esant pH >8, jonų nusėdimas gali mažinti sorbento sorbcijos efektyvumą. Turint kontūrinius profilius galima numatyti, koks bus sorbcijos efektyvumas, esant konkrečiai pradinio ir galutinio pH vertei.

**Sorbcijos kinetika.** 23 paveiksle pateiktos Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) sorbcijos efektyvumo priklausomybės nuo laiko.



**23pav.** Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) sorbcijos efektyvumo priklausomybės nuo laiko naudojant magnetinius nano-sorbentus

Rezultatai parodė, kad tirtų sunkiųjų metalų sorbcijos efektyvumas, naudojant nano-sorbentus greitai didėja ir pasiekia pusiausvyrą per 60 min. Magnetitas pašalina 89 % Cu(II), 61 % Co(II), 64 % Ni(II) ir 97 % Pb(II) per šį laiką. Sorbcijos efektyvumas sumažėjo naudojant magnetinį grafeno oksidą. Per 1 val MGO pašalina 78 % Cu(II), 58 %

Co(II), 60 % Ni(II) ir 93 % Pb(II). Panašios tendencijos pastebėtos ir su Berlyno mëlno sorbentais. Magnetinis Berlyno mëlis per 1val sorbavo 88 % Cu(II), 72 % Co(II), 72 % Ni(II), 95 % Pb(II), magnetinis Berlyno mëlis su grafeno oksidu – 83 % Cu(II), 59 % Co(II), 62 % Ni(II) ir 82 % Pb(II). Sorbcijos efektyvumo mažėjimas laiko atžvilgiu stebimas, kai naudojamas sudëtinis sorbentas ir metalų jonams yra sudëtingiau pasiekti funkcines grupes bei sorbavimosi vietas.

Siekiant nustatyti greičio konstantas, buvo panaudotos pseudo-pirmo ir pseudo-antro laipsnio reakcijų lygtys. Tiesinë pseudo-pirmo laipsnio reakcijos lygtis gali būti aprašyta formule:

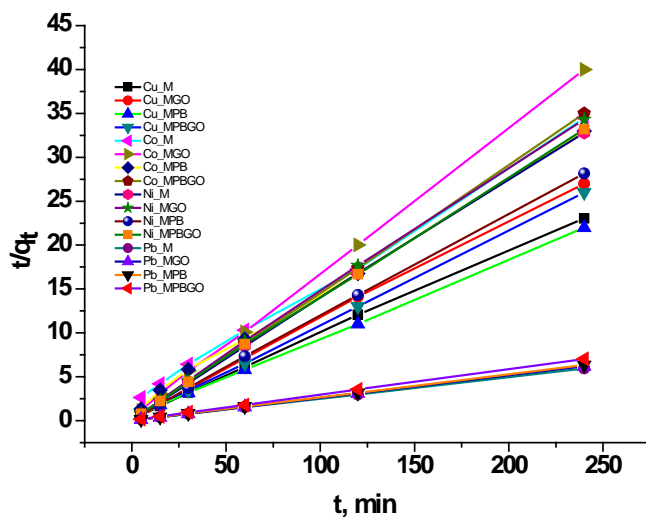
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

kur  $k_1$  yra pseudo-pirmo laipsnio reakcijos greičio konstanta,  $q_e$ ,  $q_t$  – sorbuotos medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis ir momentu  $t$ . Jei sorbcijos procesas vyksta pagal pseudo-pirmo laipsnio reakcija tai  $\ln(q_e - q_t)$  nuo  $t$ , turëtų duoti tiesinę priklausomybę.

Tiesinë pseudo-antro laipsnio reakcijos lygtis gali būti aprašyta formule:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t \quad (12)$$

kur  $k_2$  yra pseudo-antro laipsnio reakcijos greičio konstanta.  $K_2$  vertë priklauso nuo veikimo sąlygų, pavyzdžiui: pradinio pH, tirpalo koncentracijos, temperatūros, maišymo greičio ir kt. Pseudo-antro laipsnio reakcijos modelio atitikimas tiesinei priklausomybei pateiktas 24 paveiksle.



24 pav. Pseudo-antro laipsnio reakcijos modelis

Apskaičiuoti kinetiniai parametrai ir koeficientai apibendrinti 5 lentelėje.

5 lentelė. Pseudo-pirmo ir pseudo-antro reakcijos laipsnio modelių parametrai

Sorbentas	metalas	Pseudo-pirmo laipsnio				Pseudo-antro laipsnio		
		$R^2$	$k_1$	$Q_{exp}$	$Q_t$	$R^2$	$k_2$	$Q_t$
M	Cu	0,801	0,009	11,4	8,62	0,999	0,029	10,4
	Co	0,991	0,064	7,13	4,4	0,996	0,006	7,91
	Ni	0,961	0,007	7,6	5,4	0,999	0,104	7,33
	Pb	0,895	0,035	40,4	11,8	0,999	0,022	40,5
MGO	Cu	0,627	0,004	10,0	4,59	0,999	0,023	8,52
	Co	0,996	0,041	6,85	9,42	0,995	0,046	6,2
	Ni	0,971	0,024	7,05	5,7	0,999	0,068	7,21
	Pb	0,707	0,019	38,9	32,8	0,999	0,022	40,5
MPB	Cu	0,977	0,064	11,2	12,5	0,997	0,023	10,9
	Co	0,969	0,014	7,99	4,35	0,991	0,012	7,68
	Ni	0,812	0,017	8,69	7,3	0,999	0,068	8,56
	Pb	0,656	0,010	39,5	23,8	0,997	0,024	38,0
MPBGO	Cu	0,938	0,058	10,1	10,7	0,997	0,028	9,75
	Co	0,922	0,047	6,95	7,37	0,999	0,023	6,94
	Ni	0,946	0,036	7,32	6,8	0,999	0,089	7,25
	Pb	0,925	0,047	34,1	17,4	0,999	0,020	34,2

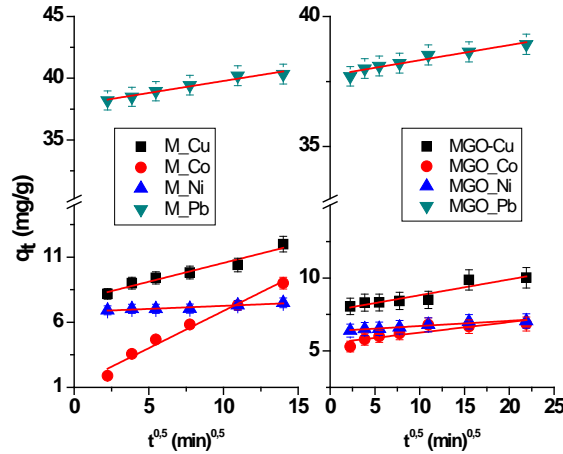
Aukšti koreliacijos koeficientai ( $R^2$ ) bei atitikimas tarp eksperimentinės ir apskaičiuotos pagal modelį sorbcinės talpos, leidžia teigti, kad pseudo-antro laipsnio modelis labiau tinka ekperimentiniams duomenims nei pseudo-pirmo. Greičio konstantos  $k_2$  svyravo nuo  $0,006 \text{ min}^{-1}$  iki  $0,1 \text{ min}^{-1}$ , priklausomai nuo metalo ir sorbento. Jos didėjo tokia tvarka:

- Naudojant magnetitą: Co>Pb>Cu>Ni ( $0,006 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,022 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,029 \text{ min}^{-1}$  ir  $0,104 \text{ min}^{-1}$ );
- Naudojant magnetinį grafeno oksidą: Pb>Cu>Co>Ni ( $0,022 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,023 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,046 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,068 \text{ min}^{-1}$ );
- Naudojant magnetinį Berlyno mėlį: Co>Pb>Cu>Ni ( $0,012 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,023 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,024 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,068 \text{ min}^{-1}$ );
- Naudojant magnetinį Berlyno mėlį su grafeno oksidu: Pb>Co>Cu>Ni ( $0,02 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,023 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,028 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,089 \text{ min}^{-1}$ ).

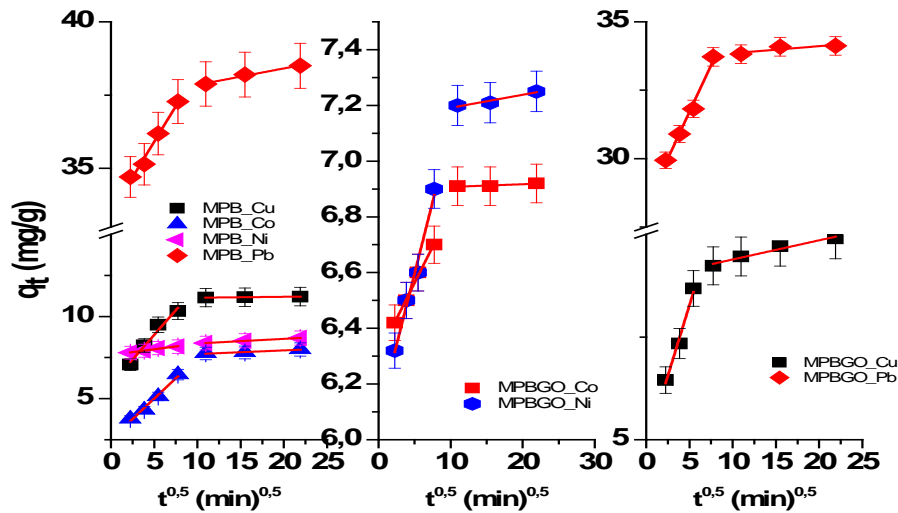
Siekiant išsiaiškinti greitį kontroliuojančius etapus, tokius kaip masių transportas ar cheminių reakcijų procesai, labai svarbu detalizuoti sorbcijos mechanizmą. Dėl to sorbcijos reakcija paprastai skirstoma į kelis etapus (Sarkar ir kt., 2003): 1. jonų sorbcija išoriniam sorbento paviršiuje; 2. jonų difundavimas į dalelės vidų (dalelių difuzija); 3. jonų sorbcija dalelės viduje. Norint nustatyti, kuris iš etapų labiausiai kontroliuoja ir daro įtaką sorbcijos greičiui naudojamas dalelių difuzijos modelis (IDM) (Weber ir kt., 1963). Dalelių difuzijos modelio konstanta  $K_{id}$  nustatoma formule:

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C_i \quad (13)$$

kur  $q_t$  yra kiekis sorbuotas laiko  $t$  momentu,  $t^{1/2}$  – kvadratinė šaknis iš laiko,  $C_i$  – koeficientas, susijęs su difuzijos sluoksnio storiu. Pritaikius dalelių difuzijos modelį (priklausomybė  $q_t$  nuo  $t^{1/2}$ ) gauti du skirtingi profiliai. Magnetito ir magnetinio grafeno oksido sorbcijos profiliuose gauta viena tiesinė priklausomybė (25 pav.). Tai rodo, kad sorbcijos procese vyksta tik vienas etapas – sunkiųjų metalų jonai yra sorbuojami sorbento paviršiuje (taip pat galimas kompleksų susidarymas). Magnetinio Berlyno mēlio ir magnetinio Berlyno mēlio su grafeno oksidu sorbcijos profiliuose jau gaunamos dvi tiesinės priklausomybės, rodančios, kad vyksta du etapai (26 pav.).



25 pav. Dalelių difuzijos modelis magnetitui ir magnetiniam grafeno oksidui šalinant sunkiuosius metalus



26 pav. Dalelių difuzijos modelis magnetiniam Berlyno mėliui ir magnetiniam Berlyno mėliui su grafeno oksidu šalinant sunkiuosius metalus

Pirmoji staigiai didėjanti priklausomybė gali būti siejama su metalų jonų difuzija per tirpalą prie išorinio sorbento paviršiaus ir metalų jonų prisijungimu prie paviršiuje esančių funkcinių grupių, antroji – su dalelių difuzija į sorbento vidų (Cheung ir kt., 2009). Tokia pat kelių etapų priklausomybė, taikant dalelių difuzijos modelį, taip pat buvo pastebėta Ofojama, nagrinėjant švino sorbciją (Ofomaja, 2010). Apskaičiuoti parametrai ir koreliacijos koeficientai apibendrinti 6 lentelėje.

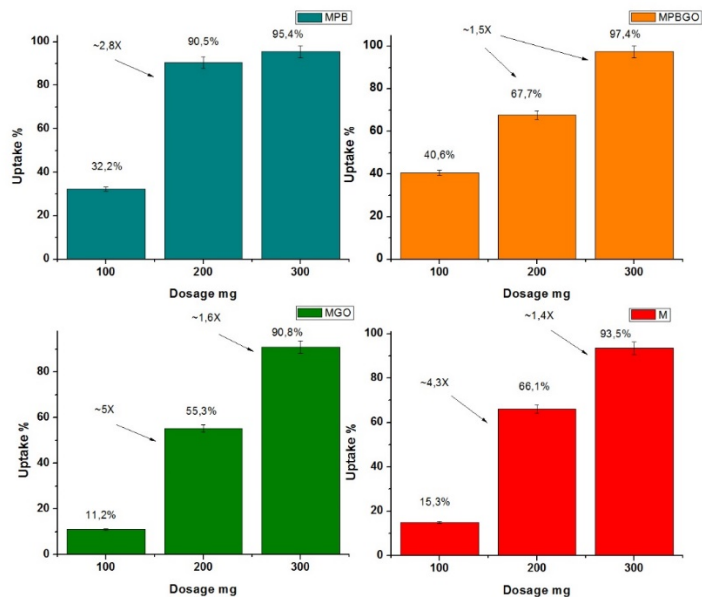


**6 lentelė. Dalelių difuzijos modelio parametrai**

Sorbentas	metalas	$R^2$	$K_{id}$	$I_{id}$			$R^2$	$K_{id}$	$I_{id}$
<b>M</b>	Cu	0,964	0,288	7,67	<b>MGO</b>	Cu	0,862	0,108	7,74
	Co	0,978	0,571	1,16		Co	0,719	0,072	5,53
	Ni	0,905	0,047	6,79		Ni	0,936	0,035	6,35
	Pb	0,957	0,193	37,8		Pb	0,923	0,058	37,7
		$1-R^2$	$2-R^2$	$1-K_{id}$	$2-K_{id}$	$1-I_{id}$	$2-I_{id}$		
<b>MPB</b>	Cu	0,958	0,983	0,599	0,006	5,88	11,0		
	Co	0,978	0,934	0,495	0,022	2,53	7,49		
	Ni	0,951	0,996	0,069	0,028	7,66	8,07		
	Pb	0,972	0,972	0,485	0,055	33,4	37,9		
<b>MPBGO</b>	Cu	0,970	0,942	0,688	0,046	4,83	8,92		
	Co	0,993	0,960	0,052	0,009	6,31	6,89		
	Ni	0,974	0,891	0,102	0,005	6,08	7,14		
	Pb	0,984	0,986	0,682	0,026	28,2	33,5		

Aukštesnės greičio konstantų vertės pirmame etape nurodo, kad dėl didelio paviršiaus ploto ir laisvų aktyvių vietų sunkiųjų metalų sorbcija paviršiuje vyksta greičiau. Tolimesnėje stadijoje sorbcijos efektyvumas ir greitis mažėja dėl dalelių difuzijos į sorbentą, kadangi tokio tipo difuzija vyksta žymiai lėčiau nei difuzija tirpale iki paviršiaus.

**Sorbento kiekio įtaka.** Sorbentų (M, MGO, MPB ir MPBGO) kiekio įtaka sunkiųjų metalų šalinimo efektyvumui buvo iširta ir rezultatai pateikti 27 paveiksle.

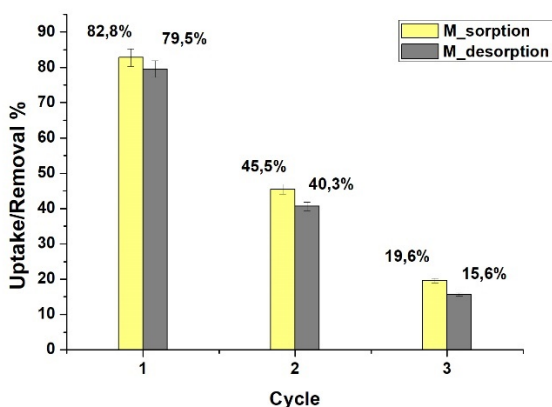


**27 pav.** Sorbento kiekio įtaka sunkiųjų metalų šalinimo efektyvumui

Buvo nustatyta, kad efektyvumas didėja, didėjant sorbento kiekiui. Esant didesniai sorbento kiekiui, atsiranda daugiau laisvų aktyvių vietų (funkcinių grupių), kur metalo jonai gali sorbuotis. Naudojant MPB, M, MGO sorbentus ir padidinus jų kiekį nuo 10 mg iki 20 mg, efektyvumas išaugo 3, 4, 5 kartus. Magnetito sorbcijos efektyvumas padidėjo nuo 15,3 % iki 66,1 %, magnetinio grafeno oksido – nuo 11,2 % iki 55,3 %, magnetinio Berlyno mëlio – nuo 32,2 % iki 90,5 %. Sorbento kiekio didinimas šiems sorbentams nuo 20 mg iki 30 mg neturėjo tokio staigaus šuolio, efektyvumas padidėjo 1.5 karto. Skirtingas poveikis pastebėtas naudojant magnetinį Berlyno mëlį su grafeno oksidu(MPBGO). Didinant sorbento kiekį, sorbcijos efektyvumas didėjo tolygiai: 10 mg- 40,6 %, 20 mg – 67,7 % ir 30 mg - 97,4 %.

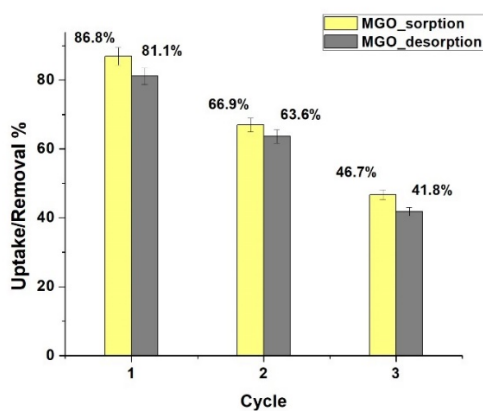
**Sorbcijos – desorbcijos ciklai (daugkartinis sorbento panaudojimas).** Magnetinių nano-dalelių daugkartinis panaudojimas buvo tiriamas atliekant sorbcijos-desorbcijos eksperimentus. Sunkiųjų metalų jonai buvo šalinami nuo sorbento rūgštinėmis sąlygomis, naudojant azoto rūgštį. 28 paveiksle pateiktas sorbuotas/ desorbuotas vidutinis Cu(II) kiekis po 1, 2, 3 ciklo. Iš paveikslo matyti, kad po pirmo ciklo buvo desorbuota 80 % metalo jonų. Po antro ir trečio rato desorbcijos efektyvumas mažėja – 40 % ir 15,6 %. Taip nutinka, dėl nepilno jonų desorbavimo nuo sorbento. Taip pat literatūroje randama informacijos, kad divalenčiai jonai pavyzdžiui, Mn(II), Co(II), Ni(II) ar Cu(II) gali

pakeisti Fe(II) magnetito struktūroje, taip apsunkindami desorbcijos procesus (Ainsworth, 1994).



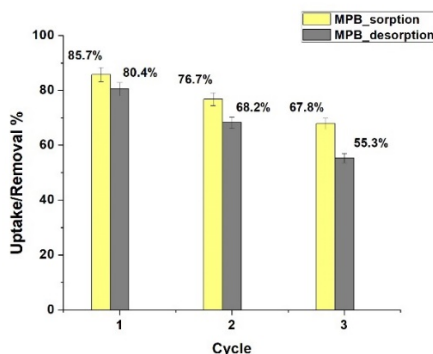
**28 pav.** Vidutinės Cu(II) sorbcijos- desorbcijos vertės (%) eksperimentuose su magnetitu

Paruoštų MGO nano-dalelių regeneracija ir pakartotinis panaudojimas, taip pat buvo tiriamas 3 sorbcijos-desorbcijos ciklais. Iš 29 paveikslo duomenų matoma, kad po pirmo ciklo 86,8 % sunkiųjų metalų jonų buvo sorbuoti ir 81,1 % desorbuoti naudojant magnetinį grafeno oksidą. Efektyvumas sumažėjo antrame ir trečiame cikluose. Sorbuota buvo 66,9 % ir 46,7 % jonų atitinkamai antrame ir trečiame cikluose, desorbuota – 63,6 % ir 41,8 %. Efektyvumo sumažėjimas gali būti susijęs su sorbento praradimu plaunant po kiekvieno sorbcijos-desorbcijos ciklo. Be to, nėra pasiekama 100 % desorbcija, sorbente lieka užimtų potencialių sorbcijos vietų.



**29 pav.** Vidutinės Cu(II) sorbcijos- desorbcijos vertės (%) eksperimentuose su magnetiniu grafenu oksidu

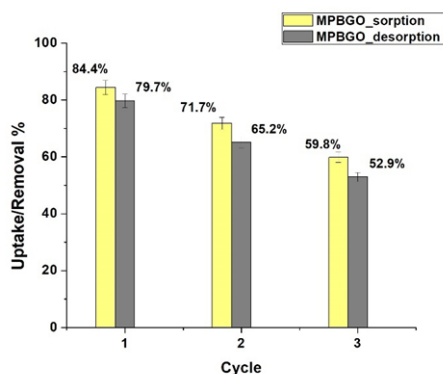
MPB dalelių sorbcijos-desorbcijos efektyvumo priklausomybės nuo ciklų skaičiaus pateiktos 30 paveiksle.



**30 pav.** Vidutinės Cu(II) sorbcijos-desorbcijos vertės (%) eksperimentuose su magnetiniu Berlyno mėliu

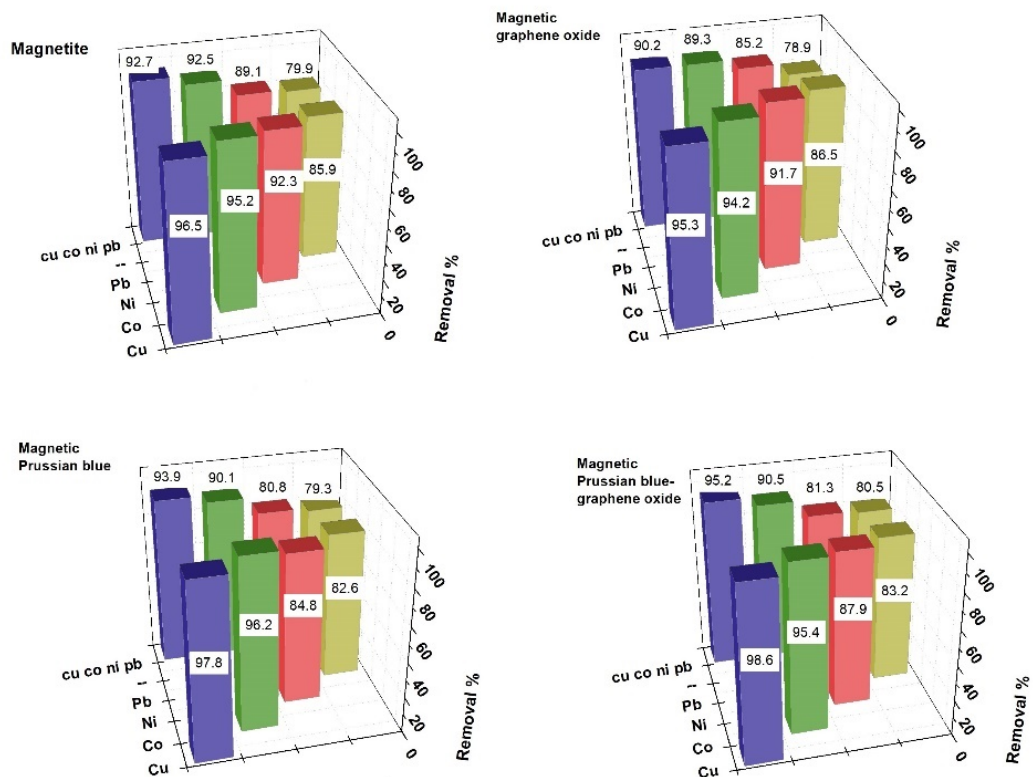
Iš gautų rezultatų matoma, kad po pirmojo ciklo, sorbcijos-desorbcijos efektyvumas buvo 85,7 % ir 80,4 %, po antrojo – 76,7 % ir 68,2 %, po trečiojo – 67,8 % ir 55,3 %. Po kiekvieno ciklo efektyvumas atitinkamai mažėjo apie 10 %. Taip galėjo nutikti dėl to, kad desorbcijos ciklas buvo atliekamas rūgštinėmis sąlygomis, naudojant stiprias rūgštis. Berlyno mėlis tokiomis sąlygomis gali ištirpti, taip pažeisdamas sorbento struktūrą.

Panašūs rezultatai gauti ir su magnetiniu Berlyno mėliu su grafeno oksidu sorbentu (MPBGO). Trijų ciklų įtaka pateikta 31 paveiksle. Po pirmojo ciklo sorbcijos-desorbcijos efektyvumas buvo 84,4 % ir 79,7 %, po antrojo – 71,7 % ir 65,2 %, po trečiojo – 59,8 % ir 52,9 %.



**31 pav.** Vidutinės Cu(II) sorbcijos-desorbcijos vertės (%) eksperimentuose su magnetiniu Berlyno mėliu su grafeno oksidu

**Daugiaelementiniai eksperimentai.** Norint ištirti metalų daromą įtaką vienas kitam tirpale, buvo palyginti M, MGO, MPB ir MPBGO sorbcijos efektyvumai, kai: a) tirpale yra tik vienos rūšies metalo jonas (pavyzdžiui tik Cu(II)); b) tirpale yra kelių rūšių metalų jonai ( Cu(II)/Co(II)/Ni(II)/Pb(II) mišinys). Gauti rezultatai pateikti 32 paveiksle. Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) jonų pašalinimas procentais vienmetalėje sistemoje (nekonkurencinga aplinka) buvo 96,5 %, 95,2 %, 92,3 % ir 85,9 % naudojant magnetitą, 97,8 %, 96,2 %, 84,8 % ir 82,8 % naudojant magnetinį grafeno oksidą, 95,3 %, 94,2 %, 91,7 % ir 86,5 % naudojant magnetinį Berlyno mėlį, 98,6 %, 95,4 %, 87,9 % ir 83,2 % naudojant magnetinį Berlyno mėlį su grafeno oksidu.

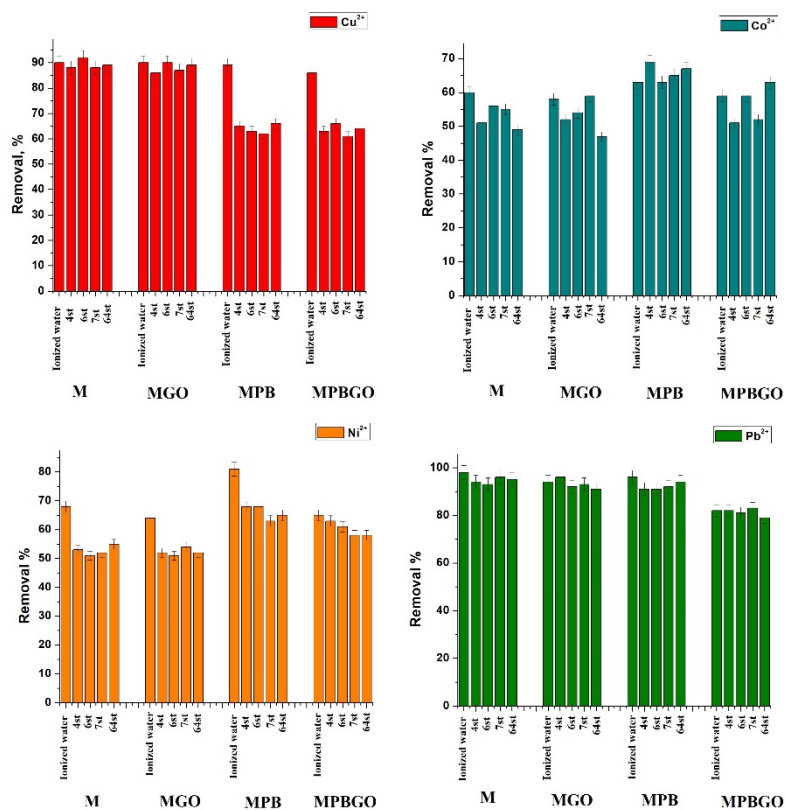


**32 pav.** Konkurencinės sorbcijos efektyvumo priklausomybės nuo tirpaluose esančių Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) jonų

Tirpaluose, kuriuose yra kelių skirtingų metalų jonai, pašalinimo efektyvumas sumažėjo (pvz., Cu(II) nuo 96,5 % iki 92,7 % naudojant magnetitą (M), Co(II) nuo 94,2 % iki 89,3 % naudojant magnetinį grafeno oksidą (MGO), Ni(II) nuo 84,8 % iki 80,8 % naudojant magnetinį Berlyno mėlį (MPB), Pb(II) nuo 83,2 % iki 80,5 % naudojant magnetinį Berlyno mėlį su grafeno oksidu (MPBGO) . Pašalinimo efektyvumas sumažėjo apie 5–6 % naudojant visus 4 sorbentus. To paties sorbento sorbcijos efektyvumo

sumažėjimas tirpale, kuriame yra keli skirtingi metalo jonai, palyginti su tirpalu, kuriame yra vienos rūšies metalo jonai, gali būti siejamas su mažesniu prieinamų sorbcijos vietų skaičiumi. Jau anksčiau literatūroje buvo pastebėta, kad panašūs giminingi metalai, gali konkuruoti vienas su kitu, bandydami išstumti joną iš sorbcinių vietų (Qin et al., 2006). Metalo konkurencingumas ir sorbcija labai priklauso nuo metalo prigimties ir jo sugebėjimo sudaryti kovalentinius ar joninius ryšius (Wang et al., 2006). Metalo jonai veikia kaip Lewis rūgštys, priimdami elektronus iš ligandų. Pearson padalijo metalų jonus į tris klases: 1) A „sunkiųjų“ jonų klasė, 2) B „minkštųjų“ jonų klasė, 3) ribinių jonų klasė. Šią teoriją papildė Nieboer, Richardson (1980), Nieboer ir McBryde (1973), kurie apibūdino A klasės metalo jonus kaip nepoliarizuotus kietuosius metalus, kurie linę jungtis prie nepoliarizuotų stiprių bazių dažniausiai joninėmis jungtimis. O B klasės metalo jonus, kaip poliarizuotus minkštuosius metalus, kurie linę jungtis su poliarizuotomis silpnomis bazėmis, dažniausiai kovalentinėmis jungtimis. Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) pagal šią teoriją yra klasifikuojami kaip ribiniai jonai (tarpiniai tarp A ir B klasės, bet arčiau B klasės metalo jonų savybių). Remiantis tuo, galima paaiškinti konkurencijos nebuvimą. Rezultatai parodė, kad darbe naudojami sunkieji metalai Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II) priklauso tai pačiai jonų klasei, todėl beveik nedaro įtakos vienas kito sorbcijai.

**Sunkiųjų metalų konkurencinė sorbcija Baltijos jūros vandens mėginiuose.** Norint patikrinti ar susintetinti nano-sorbentai tinka vandens valymui gamtinėse sistemose, sorbcijos eksperimentai buvo atlikti jūros vandens mėginiuose, paimtuose iš Baltijos jūros. Rezultatai pateikti 33 paveiksle.



**33 pav.** Sunkiųjų metalų sorbcija (%) iš Baltijos jūros vandens mėginių

Nustatyta, kad naudojant M, MGO, MPB ir MPBGO sorbentus Pb (II) šalinimas siekia 82 – 95 %, Co(II) – apie 50 %. Vario (Cu(II)) šalinimas priklausė nuo naudojamo sorbento. Magnetitas ir magnetinis grafeno oksidas pašalino apie 90 % metalo jonų, tačiau sorbentuose su Berlyno mėliu efektyvumas sumažėjo 10 – 20 %. Panašūs pokyčiai pastebėti ir su Ni(II) jonais. Magnetinis Berlyno mėlis jonizuotame vandenyje pašalino apie 80% metalo jonų, tačiau iš jūros vandens – 60 %. Efektyvumo kritimas gali būti siejamas su pašaliniais jonais ištirpusiais jūros vandenyje, nes jame yra didelės K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ir kitų jonų koncentracijos. Dėl panašaus hidratuoto jono spindulio šie jonai yra linkę konkuruoti dėl sorbcinių vietų Berlyno mėlio paviršiuje (K<sup>+</sup> (3.3 Å) Na<sup>+</sup> (3.6 Å) Pb<sup>2+</sup> (4.02 Å) Ni<sup>2+</sup> (4.04 Å) Ca<sup>2+</sup> (4.1 Å) Cu<sup>2+</sup> (4.19 Å) Co<sup>2+</sup> (4.23 Å) Mg<sup>2+</sup> (4.25 Å)). Sorbcijos efektyvumas naudojant magnetinius nano-sorbentus gali būti padidintas iki 100%, didinant naudojamo sorbento kiekį.

## Sorbcijos proceso modeliavimas.

*Vidutinis kompleksinis modelis (CCRD).*

Vidutinis kompleksinis modelis (CCRD) buvo naudojamas nustatyti eksperimentinių kintamųjų įtaką ir sąveiką sunkiųjų metalų jonų šalinimui naudojant magnetinį Berlyno mėlį. CCRD metode naudojama 20 taškų optimaliems rezultatams nustatyti: aštuoni faktoriniai taškai, šeši ašiniai taškai ir šeši centriniai taškai. Visi eksperimentai buvo atliekami esant neutraliam pH, siekiant išvengti nuosėdų susidarymo. Sunkiųjų metalų sorbcijos efektyvumas (%) buvo pasirinktas modeliavimo rezultatu. Gautas sunkiųjų metalų Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) šalinimo efektyvumo priklausomybės nuo koduojamų kintamųjų faktorių:

$$\text{Cu(II)\%} = -0,52 + 0,73 * A + 5,78 * B + 5,58 * C + 4,57 * AB + 0,01 * AC + 2,51 * BC - 0,96 * A^2 - 3,95 * B^2 - 1,51 * C^2$$

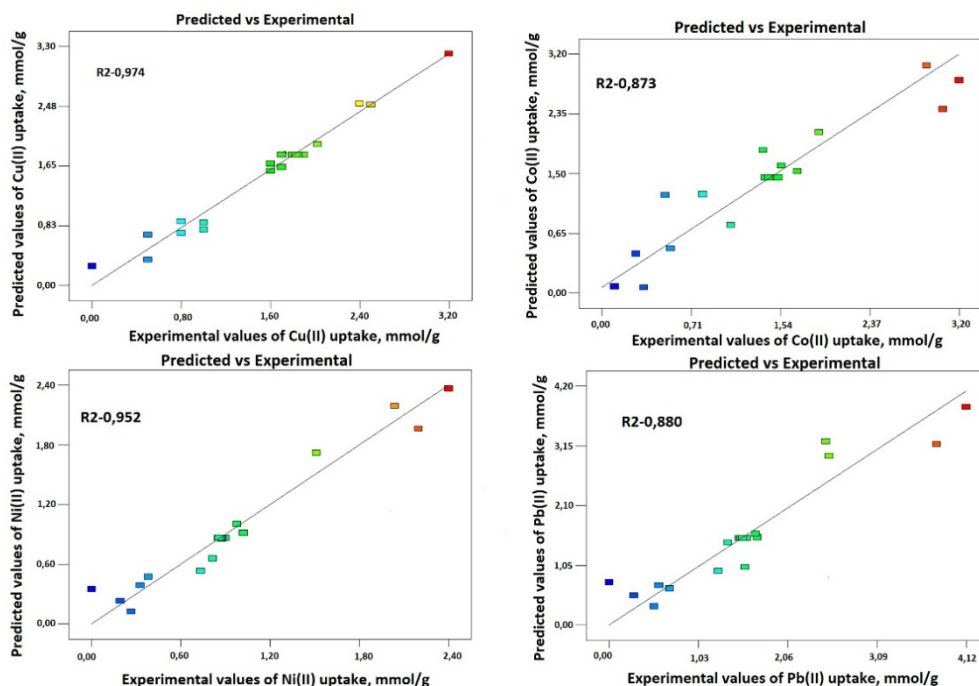
$$\text{Co(II)\%} = -0,41 + 2,28 * A + 0,01 * B - 9,94 * C + 0,01 * AB - 2,63 * AC - 3,17 * BC - 1,02 * A^2 - 2,67 * B^2 + 7,99 * C^2$$

$$\text{Ni(II)\%} = 1,22 - 1,42 * A + 2,85 * B - 0,01 * C + 6,18 * AB + 0,01 * AC + 4,77 * BC + 0,51 * A^2 - 1,07 * B^2 + 6,60 * C^2$$

$$\text{Pb(II)\%} = 1,41 - 2,77 * A + 3,83 * B - 0,01 * C + 1,32 * AB + 0,02 * AC + 9 * BC + 1,03 * A^2 - 1,59 * B^2 + 5,78 * C^2$$

34 paveiksle pateiktos prognozuojamų (pagal sorbcijos efektyvumo priklausomybių formules) ir ekperimentinių duomenų atitikimas bei įvertinimas.





**34 pav.** Eksperimentinių ir prognozuojamų rezultatų palyginimas

Akivaizdu, kad prognozuojamos vertės yra labai panašios į eksperimentinės vertes. Nustatyti Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) koreliacijos koeficientai ( $R^2$ ) tarp prognozuojamų ir eksperimentinių verčių buvo 0,974, 0,873, 0,952 ir 0,880.

Siekiant nustatyti trijų kintamųjų, t. y. laiko, pradinės metalų koncentracijos ir sorbento kiekio įtaką Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) šalinimo efektyvumui, buvo pritaikyta ANOVA variacijų analizė. Analizės modelyje: A – pradinė metalo jonų koncentracija, B – laikas, o C – sorbento kiekis. Rezultatai pateikti 6 lentelėje.

**6 lentelė.** ANOVA analizė Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) šalinimo efektyvumui

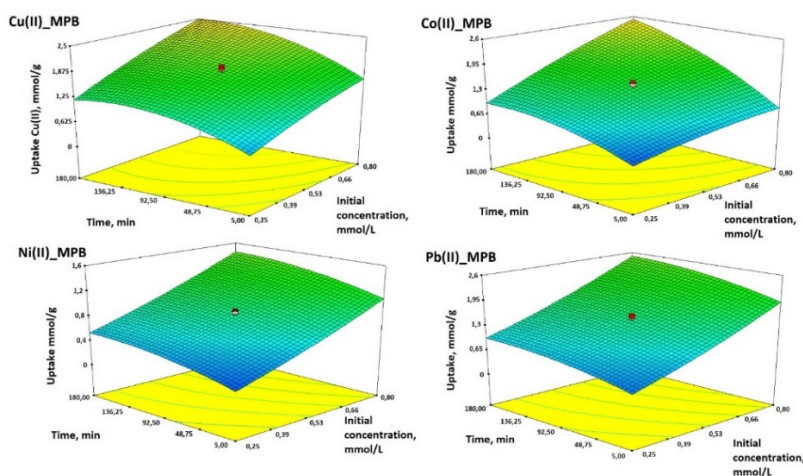
Šaltinis	Cu(II) šalinimo efektyvumas			Co(II) šalinimo efektyvumas			Ni(II) šalinimo efektyvumas			Pb(II) šalinimo efektyvumas		
	Vidutinis kvadratas	F vertė	P vertė	Vidutinis kvadratas	F vertė	P vertė	Vidutinis kvadratas	F vertė	P vertė	Vidutinis kvadratas	F vertė	P vertė
<b>Modellis</b>	1,23	46,16	<0,0001	1,51	8,33	0,0013	0,84	23,44	<0,0001	2,01	8,82	0,0011
<b>A</b>	3,88	145,48	<0,0001	3,60	19,91	0,0012	2,67	74,53	<0,0001	7,24	31,84	0,0002
<b>B</b>	2,25	84,14	<0,0001	4,56	25,22	0,0005	0,38	10,65	0,0085	0,89	3,92	0,0760
<b>C</b>	3,20	119,85	<0,0001	3,23	17,86	0,0018	3,56	99,21	<0,0001	8,05	35,38	0,0001
<b>AB</b>	0,097	3,63	0,0861	0,60	3,32	0,0986	1,77	0,0049	0,8287	8,12	0,036	0,8538
<b>AC</b>	0,22	8,16	0,0171	0,011	0,058	0,8143	0,40	11,15	0,0075	1,19	5,23	0,0452
<b>BC</b>	0,097	3,63	0,0861	0,15	0,85	0,3778	3,48	0,097	0,7617	0,012	0,055	0,8200
<b>A<sup>2</sup></b>	0,077	2,89	0,1202	0,087	0,48	0,5032	0,022	0,61	0,4538	0,089	0,39	0,5456
<b>B<sup>2</sup></b>	1,32	49,53	<0,0001	0,61	3,35	0,0973	0,097	2,70	0,1312	0,22	0,95	0,3527
<b>C<sup>2</sup></b>	0,021	0,77	0,4009	0,58	3,19	0,1046	0,39	10,95	0,0079	0,30	1,32	0,2767
<b>Liekana</b>	0,027	-	-	0,18	-	-	0,036	-	-	0,23	-	-
<b>Tinkamumo stoka</b>	0,049	1,96	0,01	0,36	1,37	0,0532	0,071	1,79	0,0483	0,45	1,43	0,0681
<b>Gryna klaida</b>	4,46	-	-	2,11	-	-	3,01	-	-	1,07	-	-

Standartinis nuokrypis	0,16	0,43	0,19	0,48
PRESS	1,90	13,96	2,71	17,19
R <sup>2</sup>	0,9765	0,8823	0,9547	0,8881
Koreguotas R <sup>2</sup>	0,9553	0,7763	0,9140	0,7874
Prognozuojamas R <sup>2</sup>	0,8326	0,9120	0,9083	0,8694
Tinkamumas	25,385	10,49	16,72	10,38

F vertės nustatytos ANOVA analizės metu Cu (II), Co (II) Ni (II) ir Pb (II) buvo atitinkamai 46,16, 8,33, 23,44 ir 8,82. Tai parodė, kad modeliai buvo statistiškai reikšmingi ir tik 0,04% tikimybė Cu (II), 0,02% Co (II), 0,05% Ni (II) ir 0,01% Pb (II), kad modelio F reikšmės gali atsirasti dėl klaidos. Mažos *tinkamumo stokos* vertės rodo mūsų eksperimentinių duomenų atitikimą modeliui. *P* vertė mažesnė nei 0,05, rodo kad konkretus parametras neturi įtakos modeliui, o vertės didesnės nei 0.1 rodo didelę įtaką parametrams ir jų modeliavimui.

*Sorbcijos efektyvumo priklausomybės nuo 2 parametru (3D profiliai).*

35 paveiksle pavaizduotos sorbcijos efektyvumo Cu (II), Co (II), Ni (II) ir Pb (II) priklausomybės nuo laiko ir pradinės metalo jonų koncentracijos.

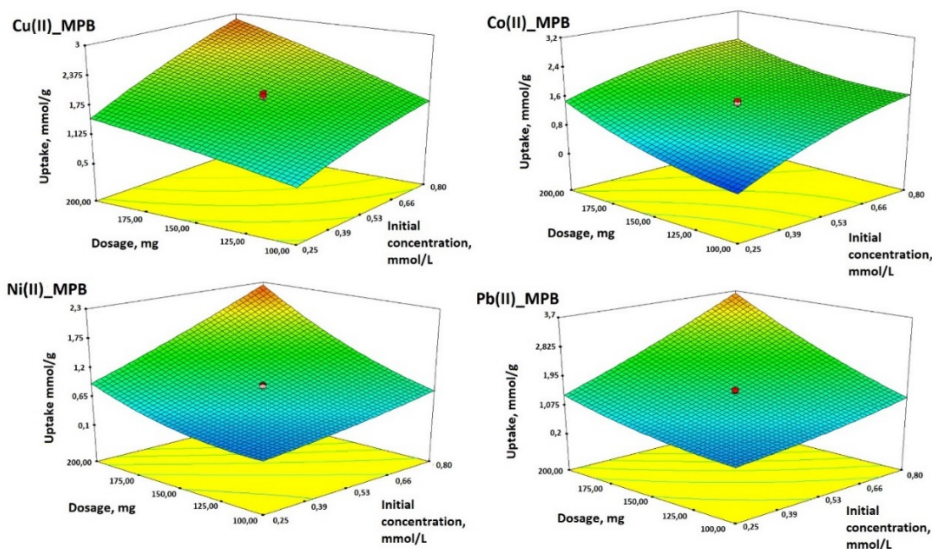


**35 pav.** Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) sorbcijos efektyvumo priklausomybės nuo laiko ir pradinės metalų koncentracijos (3D profiliai)

Buvo pastebėta, kad laikas daro mažesnę įtaką sorbcijos efektyvumui nei sunkiųjų metalų koncentracija. Kaip jau buvo minėta ankstesniame skyriuje, maksimali sunkiųjų metalų sorbcija, naudojant magnetinį Berlyno mëllo sorbentą, buvo pasiekta 60 min. (po 5 min. apie 70–80%). Ekperimento vykdymas ilgesnį laiko tarpą nedavė efektyvesnių

rezultatų. Tokie pat pastebėjimai gauti su visais keturiais nano-sorbentais. Koncentracijos didėjimas daro tolygią įtaką sorbuoto metalo kiekiui.

36 paveiksle pavaizduota sorbento kiekio ir pradinės metalo jonų koncentracijos įtaka sorbuoto metalo kiekiui.



**36 pav.** Cu(II), Co(II), Ni(II) ir Pb(II) sorbcijos efektyvumo priklausomybės nuo sorbento kiekio ir pradinės metalų koncentracijos (3D profiliai)

Gauti 3D profiliai parodė, kad sorbento kiekio didinimas daro didesnę įtaką sorbuoto metalo kiekiui nei pradinės metalo jonų koncentracijos kilimas. Tai yra susiję su didesniu paviršiaus plotu ir dėl to atsiradusia galima greitesne sorbcija.

## IŠVADOS

1. Didžiausia sorbcijos vertė, nustatyta taikant Langmuir izoterma, Ni(II) pasižymi magnetitas (150 mg/g), Co(II) – magnetinis grafeno oksidas (145 mg/g), Pb(II) – magnetinis Berlyno mëlis (778 mg/g) ir Cu(II) – magnetinis Berlyno mëlis su grafeno oksidu (138 mg/g).
2. Magnetiniams nano-sorbentams būdinga greita kinetika sorbuojant toksinius elementus. Pusiausvyra pasiekama per 60 min. Sorbciją galima priskirti pseudo-antro laipsnio reakcijoms.
3. Nustatyta, kad optimalus pH intervalas sorbciniams eksperimentams yra, kai pH 5 – 7.

4. Sunkiųjų metalų sorbcijai magnetitu ir magnetiniu grafeno oksidu būdingas jonų-mainų mechanizmas. Turint porėtus sorbentus (MPB, MPBGO) sorbcija vyksta dviem pakopomis: 1 – jonų-mainų, 2 – dalelių difuzija į sorbento vidų.
5. Sorbentų daugkartinio panaudojimo tyrimai parodė, kad MPB sorbcija po trečio ciklo siekia 60 %, MPBGO – 50 %.
6. Susintetinti nano-sorbentai šalina sunkiuosius metalus iš daugiakomponenčių vandeninių terpių.

## PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

### Disertacijos tema:

1. **Kulakauskaitė I.**, Lujanienė G., Valiulis D. *Dependences of heavy metals sorption on nano-magnetic sorbents*. Proceedings of the 4th international conference on environmental radioactivity „Radionuclides as tracers of environmental processes“ (ENVIRA 2017). (2017) 109-112.
2. Lujanienė G., Šemčuk S., Lečinskytė A., **Kulakauskaitė I.**, Mažeika K., Valiulis D., Pakštas V., Skapas M., Tumėnas S. *Magnetic graphene oxide based nano-composites for removal of radionuclides and metals from contaminated solutions*. Journal of Environmental Radioactivity. 166 (2017) 166-174.
3. Lujanienė G., Šemčuk S., **Kulakauskaitė I.**, Mažeika K., Valiulis D., Juškėnas R., Tautkus S. *Sorption of radionuclides and metals to graphene oxide and magnetic graphene oxide*. Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry 307 (2016) 2267-2275.

### Ne disertacijos tema:

1. Lujanienė G., Štamberg K., Pakštas V., Juškėnas R., **Kulakauskaitė I.**, Šemčuk S., Mažeika K., Vopalka D. *Study of Pu sorption behavior in natural clay*. Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry. 304 (2015) 53-59.
2. Lujanienė G., Mažeika J., Li H.C., Petrošius R., Barisevičiūtė R., Jokšas K., Remeikaitė-Nikienė N., Malejevas V., Garnaga G., Stankevičius A., **Kulakauskaitė I.** Povinec P.P. *<sup>14</sup>C and <sup>13</sup>C variations in organic fractions of Baltic Sea sediments*. Radiocarbon Vol 57 Nr. 3 (2015) 1-12.
3. Lujanienė G., Remeikaitė-Nikienė N., Garnaga G., Jokšas K., Šilobritienė B., Stankevičius A., Šemčuk S., **Kulakauskaitė I.** *Transport of <sup>137</sup>Cs, <sup>241</sup>Am and Pu isotopes in Curonian Lagoon and the Baltic Sea*. Journal of Environmental Radioactivity. 127 (2014) 40-49.

4. Lujanienė G., Garnaga G., Remeikaitė-Nikienė N., Jokšas K., Garbaras A., Skipitytė R., Barisevičiūtė R., Šilobritienė B. **Kulakauskaitė I.** and etc. *Cs, Am and Pu isotopes as tracers of sedimentation processes in the Curonian Lagoon-Baltic Sea system.* Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry. 296 (2013) 787-792
5. Lujanienė G., Beneš P., Štamberg K., Jokšas K., **Kulakauskaitė I.** *Pu and Am sorption to the Baltic Sea bottom sediments.* Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry. 295 (2013) 1957-1967.

## KONFERENCIJOS IR SEMINARAI

### Disertacijos tema:

1. **Kulakauskaitė I.**, Lujanienė G. *Lead removal from waste waters using nano-magnetic sorbent.* International conference on chemistry and material science: October 18 - 20 2017 Rome Italy. p 54.
2. **Kulakauskaitė I.**, Lujanienė G., Valiulis D. *Dependences of heavy metals sorption on nano-magnetic sorbents.* 4th international conference on environmental radioactivity: Radionuclides as tracers of environmental processes (ENVIRA 2017): 29 May- 2 June 2017. p 146.
3. **Kulakauskaitė I.**, Lujanienė G., Mažeika K., Valiulis D., Šemčuk S., Pakštas V., Skapas M., Tumėnas S. *Sorption of toxic metals by magnetic nanocomposites.* 9th international conference on nuclear and radiochemistry: August 29-September 2 2016 Helsinki Finland. p 192.
4. Šemčuk S., Lujanienė G., Leščinskytė A., Tautkus S., **Kulakauskaitė I.**, Juškėnas R. *Sorption of Cs, Pu and Am to graphene oxide based nanosorbents.* 9th international conference on nuclear and radiochemistry: August 29-September 2 2016 Helsinki Finland. p 179.
5. **Kulakauskaitė I.**, Lujanienė G. *Nickel sorption by magnetic nanocomposites.* International conference of Lithuanian Society of Chemistry "Chemistry and Chemical Technology 2016": Lithuanian Academy of Sciences Vilnius Lithuania April 28 - 29 2016. p 148.
6. Lujanienė G., Šemčuk S., **Kulakauskaitė I.**, Mažeika K., Tautkus S., Valiulis D., Juškėnas R. *Application of graphene oxide and magnetic graphene oxide for removal of radionuclides and heavy metals from contaminated wastewater* International conference "Environmental radioactivity" (ENVIRA2015): Thessaloniki Greece September 21- 25 2015. p 281.

7. Lujanienė G., **Kulakauskaitė I.**, Šemčuk S., Tautkus S., Valiulis D., Mažeika K., Motiejūnas S. *Sorption of radionuclides and heavy metals to natural clay, graphene oxide and graphene oxide-ferrous oxide composite*. Tenth international conference on methods and applications of radioanalytical chemistry (MARC X): Kailua-Kona USA April 12-17 2015. p 207.
8. **Kulakauskaitė I.**, Lujanienė G., Šemčuk S., Mažeika K., Tautkus S. *Synthesis and characterization of graphene oxide and graphene oxide-ferrous oxide composite*. Radiation interaction with materials: fundamentals and applications. 5th international conference, Kaunas, May 12-15, 2014. p 254-255.
9. Šemčuk S., Lujanienė G., **Kulakauskaitė I.**, Tautkus S. *Kinetics of Pu and Am sorption to graphene oxide and graphene oxide-ferrous oxide composite*. Radiation interaction with materials: fundamentals and applications. 5th international conference, Kaunas, May 12-15, 2014. p 256-257.
10. **Kulakauskaitė I.**, Lujanienė G., Mažeika K. *Study of Am(III) and Pu(IV) sorption to maghemite*. Chemija 2013: 11-oji Lietuvos chemikų tarptautinė konferencija = 11th International conference of Lithuania's Chemists: Vilnius, 2013 m. rugsėjo 27 d. p 1.

#### Ne disertacijos tema:

1. Lujanienė G., Levinskaitė L., Juškėnas R., Štamberg K., Kačergius A., **Kulakauskaitė I.**, Šemčuk S., Vodopalka D. *Study of Cs, Pu and Am sorption to natural clay and bottom sediments*. 9th international conference on nuclear and radiochemistry: August 29-September 2 2016 Helsinki Finland. p 65.
2. Lujanienė G., Levinskaitė L., Juškėnas R., Štamberg K., Kačergius A., **Kulakauskaitė I.**, Gavutis M., Šemčuk S., Vopalka D. *Sorption behavior of Cs, Pu and Am to natural clay: effect of various components*. International conference on radioanalytical and nuclear chemistry (RANC-2016): April 10-15 2016 Budapest Hungary. p 56.
3. Lujanienė G., Mažeika J., Li, H.C., Petrošius R., Valiulis D., Remeikaitė-Nikienė N., Barisevičiūtė R., Jokšas K., Garnaga-Budrė G., Stankevičius A., **Kulakauskaitė I.**, Povinec, P.P. *Application of radioactive and stable isotopes to trace anthropogenic pollution in the Baltic Sea*. 23rd WiN global annual conference: women in nuclear meet atoms for peace: Vienna Austria 24-28 August 2015. p 131.
4. Lujanienė G., Mažeika J., Li, H.C., Petrošius R., Valiulis D., Remeikaitė-Nikienė N., Barisevičiūtė R., Jokšas K., Garnaga-Budrė G., Stankevičius A., **Kulakauskaitė I.**, Šemčuk S., Povinec, P.P. *Application of <sup>137</sup>Cs, <sup>14</sup>C and Pu isotopes to trace pollutants in the Baltic Sea*. International conference

"Environmental radioactivity" (ENVIRA2015): Thessaloniki, Greece, September 21- 25, 2015. p 30.

5. Lujanienė G., Remeikaitė-Nikienė N., Barisevičiūtė R., **Kulakauskaitė I.**, Šemčuk S., Mažeika J., Petrošius R., Jokšas K., Li, H.C., Garnaga-Budrė G., Stankevičius A., Povinec, P.P. *The  $\Delta 14C$ ,  $\delta 13C$ ,  $\delta 15N$  and plutonium isotopes signatures in the Baltic Sea suspended particulate matter and bottom sediments*. International symposium on isotope hydrology: revisiting foundations and exploring frontiers: Vienna Austria, 11-15 May 2015. p 123-126.
6. Lujanienė G., Mažeika J., **Kulakauskaitė I.**, Šemčuk S., Povinec P.P. ir kt. *Study of organic matter sources using  $\Delta 14C$ ,  $\delta 13C$  and plutonium isotopes signatures*. Tenth international conference on methods and applications of Radioanalytical Chemistry (MARC X): Kailua-Kona USA April 12 - 17 2015. p 206.
7. Lujanienė G., Mažeika J., Li, H.C., Petrošius R., Remeikaitė-Nikienė N., Barisevičiūtė R., Jokšas K., Garnaga G., Stankevičius A., **Kulakauskaitė I.**, Šemčuk S., Povinec, P.P. *Study of  $\Delta 14C$  and  $\delta 13C$  variations in organic fractions of the Baltic Sea sediments*. Radiocarbon in the environment conference: Belfast, UK, August 18-22, 2014. p 66.
8. Lujanienė G., Štamberg, K., Juškėnas R., **Kulakauskaitė I.**, Vopalka, D. *Pu(V) and Pu(IV) oxidation state distribution in natural clay*. 17th radiochemical conference: Mariánské Lázně, Czech Republic, May 11-16, 2014. p 61.
9. Lujanienė G., Juškėnas R., Levinskaitė L., **Kulakauskaitė I.**, Gavutis M., Šemčuk S. *Pu oxidation state transformation by natural clay and their various component* 18th international scientific conference "EcoBalt 2013" Vilnius, Lithuania, October 25-27, 2013. p 32.

## LITERATŪRA

1. Ainsworth, C.C., Pilon, J.L., Gassman, P.L., Van Der Sluys, W.G. 1994. Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide: Residence time effect. *Soil Science Society of America Journal*. 58, 1615-1623.
2. Cheong, J.H., Lee, K.J. 1996. Removal of  $\text{Co}^{2+}$  Ions from Aqueous Solution by Ferrite Process. *Separation Science and Technology*. 31, 1137-1160.
3. Cheung, W.H., YSzeto, Y.S., McKay, G. 2007. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*. 98, 2897–2904.
4. Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 92 (3), 407-418.
5. Gupta, A.K., Curtis, A.S.G. 2004. Lactoferrin and ceruloplasmin derivatized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for targeting cell surface receptors. *Biomaterials*. 25(15), 3029–3040.
6. Huang, Y.H., Hsueh, C.L., Cheng, H.P., Su, L.C., Chen, C.Y. 2007. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide. *Journal of Hazardous Materials* 144 (1), 406-411.
7. Hui, K.S., Chao, C.Y.H., Kot, S.C. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. B127, 89–101
8. ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO 1993, ISBN 92-67-10188-9.
9. Jusoh, A., Shiung, L.S., Ali, N., Noor, M.J.M.M. 2007. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination* 206, 9-16.
10. Kabbashi, N.A., Atieh, M.A., Al-Mamun, A., Mirghami, M.E.S., Alam, M.D.Z., Yahya, N. 2009. Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*. 21, 539-544.
11. Kang, K.C., Kim, S.S., Choi, J.W., Kwon, S.H. 2008. Sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *Journal of Industrial and Engineering research*. 14, 131-135.
12. Krishna, R.H., Swamy, A.V.V.S. 2012. Physico-Chemical Key Parameters, Langmuir and Freundlich isotherm and Lagergren Rate Constant Studies on the removal of divalent nickel from the aqueous solutions onto powder of calcined brick. *International Journal of Engineering Research and Development*. 4 (1), 29-38.
13. Kuo, C.Y., Lin, H.Y. 2009. Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multiwalled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment. *Desalination* 249, 792-796.
14. Liu, Y., Chen, L., Li, Y., Wang, P., Dong, Y. 2016. Synthesis of magnetic polyaniline/graphene oxide composites and their application in the efficient removal of Cu(II) from aqueous solutions. *Journal of environmental Chemical engineering* 4, 825-834.



15. Naseem, R., Tahir, S.S. 2001. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using bentonite as an adsorbent. *Water Research*. 35, 3982-3986.
16. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A. 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306, 666-669.
17. Ofomaja, A.E. 2010. Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust. *Bioresource Technology*. 101, 5868–5876.
18. Pavan, F.A., Mazzocato, A.C., Jacques, R.A., Dias Silvio, L.P. 2008. Ponkan peel: a potential biosorbent for removal of Pb(II) ions from aqueous solution. *Biochemical Engineering*. 40, 357–362.
19. Qin, F., Wen, B., Shan, X. Q., Xie, Y. N., Liu, T., Zhang, S. Z., et al. 2006. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. *Environmental Pollution*. 144, 669–680.
20. Sarkar, M., Acharya, P.K., Bhattacharya, B. J. 2003. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*. 266, 28–32.
21. Si, Y., Samulski, E.T. 2008. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Letters*. 8, 1679–1682.
22. Tiwari, D., Kim, H.U., Lee, S.M. 2007. Removal behavior of sericite for Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: batch and column studies. *Separation and Purification Technology*. 57, 11–16.
23. Tiwari, D., Yang, J.K., Lee, H.Y., Choi, K.M., Lee, S.M. 2009. Removal of Mn(II) from aqueous solutions using manganese coated sand. *Journal of Chemical Engineering data*. 54, 1823–1828.
24. Treybal, R.E. 1981. *Mass-Transfer Operations*, third ed., McGraw-Hill international, Singapore.
25. Wang, H.J., Zhou, A.L., Peng, F., Yu, H., Yang, J. 2007. Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II). *Journal of Colloid and Interface Science*. 316, 277-283.
26. Wang, J., Chen, C. 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*. 24, 427–451.
27. Yang, H., Sun, L., Zhai, J., Li, H., Zhao, Y., Yu, H. 2014. In situ controllable synthesis of magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water. *Journal of Materials Chemistry A*. 2, 326-332.
28. Zhuo, Y., Yuan, P.X., Yuan, R., Chai, Y.Q., Hong, C.L. 2009. Bionzyme functionalized three-layer composite magnetic nanoparticles for electrochemical immunosensors. *Biomaterials* 30 (12), 2284–2290.

## **Trumpas gyvenimo aprašymas**

Vardas: Ieva

Pavardė: Kulakauskaitė

Gimimo data: 1987 m. liepos 15 d.

Gimimo vieta: Dervelių km, Pakruojo raj.

Išsilavinimas:

2006: pabaigta Marijampolės Jono Totoraičio vidurinė mokykla

2006 – 2010: įgytas chemijos bakalauro laipsnis Vilniaus universitete.

2010 – 2012: įgytas chemijos magistro laipsnis Vilniaus universitete.

2013 – 2017: doktorantūros studijos Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Darbo patirtis:

Nuo 2011 iki dabar: inžinierė Fizinių ir technologijos mokslų centre (Aplinkotyros skyrius, Radiochemijos laboratorija).

## SUMMARY

Heavy metals are persistent environmental contaminants since they cannot be degraded or destroyed. The impact of harmful ions, even on trace levels, represents a significant risk for ecosystems and humans. Engineered nano-materials in the form of nano-metal oxides have been designed to remove and extract toxic elements from aqueous solutions as well as for remediation purposes.

The aim of this work was to synthesize and characterize nano-sorbents as well as investigate sorption of heavy metals (Cu(II), Co(II), Ni(II) and Pb(II)) to magnetite (M), magnetic graphene oxide (MGO), magnetic Prussian blue (MPB) and magnetic Prussian blue with graphene oxide (MPBGO).

Magnetite nano-particles were synthesized by the co-precipitation method, using ferric and ferrous salts in basic medium. Graphene oxide (GO) synthesis was performed from the graphite powder using the modified Hummer's method. Magnetic graphene oxide was synthesized via a chemical deposition of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-particles onto graphene oxide. The MPBGO sorbent was synthesized by mixing together aqueous solutions of GO and magnetite, which were dispersed ultrasonically. Then aqueous solution of FeCl<sub>3</sub> and aqueous solution of K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] were slowly introduced into the mixture. All nano-sorbents were characterized by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), Raman, Scanning electron microscope (SEM) and Transmission electron microscopy (TEM). The batch technique was used to study the sorption (concentration, pH dependences, dosage, reuse and others) of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Pb(II) and three sets were conducted for each experiment.

Results of characterization showed that synthesized nano-sorbents particles was about 10nm size. The surface of MGO, MPB and MPBGO had a lot of functional groups, such as: epoxy, hydroxyl, ciano and carboxyl. Sorption dependences on the metal ion initial concentrations showed that, the maximum sorption capacities were characteristic for M, MGO, MPB and MPBGO in experiments with Ni (II) (150.86 mg/g), Co (II) – (145.9 mg/g), Pb (II) – (778.9 mg/g) and Cu (II) – (138.5 mg/g). It has been determined that the optimal pH range for sorption experiments is at pH range from 5 to 7. pH more

than 7 can lead to the formation of insoluble metal hydroxides. Magnetic nano-sorbents are characterized by fast kinetics – the equilibrium is reached in 60 minutes. Results with M and MGO indicated that one step occurred in the sorption process (ion-exchange reactions on the surface). MPB and MPBGO showed multiple characterizations, indicating that two steps occurred in the sorption process (ion-exchange and intraparticle diffusion). Nano-sorbents can be reused multiple times (MPB sorption after the third cycle reached 60 %, MPBGO – 50 %.). Experiments with Baltic sea water showed that M, MGO, MPB and MPBGO can remove toxic elements from complex natural media.