

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ УДАЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II)
КСЕРОГЕЛЕМ SiO_2 , СИНТЕЗИРОВАННОМ НЕЙТРАЛИЗАЦИЕЙ
СИЛИКАТА НАТРИЯ СЕРОВОДОРОДОМ**

© 2025 г. Ш. Г. Аммаева¹, А. Б. Исаев^{1, 2, *}, Н. С. Шабанов³, К.

Ш. Рабаданов⁴, И. В. Панков⁵

¹ Дагестанский государственный университет, 368001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева
43а

² Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики - филиал Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких
температур Российской академии наук (ИПГВЭ - филиал ОИВТ РАН)

³ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской
химии Российской академии наук, проспект Академика Семенова, д. 1, Черноголовка,
Московская область, 142432, Россия

⁴ Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук,
Аналитический центр коллективного пользования, ул. М. Гаджиева, 45, Махачкала,
Республика Дагестан, 367032, Россия

⁵ Институт физической и органической химии, Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
*e-mail: abdul-77@yandex.ru

Поступила в редакцию: 06.11.2025 г.

После доработки: 03.01.2026 г.

Принята к публикации: 03.01.2026 г.

В работе синтезирован ксерогель SiO_2 , нейтрализацией силиката натрия сероводородом, и исследованы его адсорбционные свойства для удаления ионов меди (II) с учетом его морфологических и структурных характеристик. Синтезированный адсорбент был охарактеризован с использованием методов сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей микроскопии высокого разрешения, инфракрасной спектроскопии и энергодисперсионного анализа. Удельная поверхность ксерогеля SiO_2 , синтезированного из силиката натрия пропусканием сероводорода, составила $145 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем монослоя – $34 \text{ см}^2/\text{г}$. Исследована зависимость адсорбционных характеристик синтезированного ксерогеля SiO_2 от различных параметров процесса. Максимальная адсорбционная эффективность достигается при pH 4–5, при этом процесс быстро протекает за первые 20 мин. Изотермы адсорбции соответствуют модели Ленгмюра. Исследованы термодинамические и кинетические аспекты адсорбции ионов меди (II) на синтезированном ксерогеле SiO_2 . Кинетический анализ показал, что модель псевдвторого

порядка лучше описывает процесс адсорбции ионов меди (II) на ксерогеле SiO_2 . Рассмотрены вопросы механизма адсорбции ионов меди (II) на ксерогеле SiO_2 .

Ключевые слова: ксерогель, диоксид кремния, синтез, адсорбция, ионы меди (II), сероводород

High-Efficiency Removal of Copper(II) Ions by a Novel SiO₂ Xerogel Synthesized Via a Sustainable H₂S Neutralization Route

© 2025 r. Sh. G. Ammaeva, A. B. Isaev, N. S. Shabanov, K. Sh. Rabadanov, I. V. Pankov

In this work, SiO₂ xerogel synthesized by neutralizing sodium silicate with hydrogen sulfide. Its adsorption properties for copper(II) ion removal were studied, taking into account its morphological and structural characteristics. The synthesized adsorbent characterized using electron microscopy, high-resolution transmission microscopy, infrared spectroscopy, and energy-dispersive analysis. The specific surface area of the SiO₂ xerogel synthesized from sodium silicate by passing hydrogen sulfide was 145 m²/g, and the monolayer volume was 34 cm³/g. The dependence of the adsorption characteristics of the synthesized SiO₂ xerogel on pH studied and the mechanism of ion exchange and saturation time identified. Maximum adsorption efficiency achieved at pH 4–5, with the process occurring rapidly within the first 20 min. The adsorption isotherms correspond to the Langmuir model. The thermodynamic and kinetic aspects of copper (II) ion adsorption on the synthesized SiO₂ xerogel were studied. Kinetic analysis showed that the pseudo-second-order model better describes the adsorption of copper (II) ions on SiO₂ xerogel. The mechanism of copper (II) ion adsorption on SiO₂ xerogel is examined.

Keywords: xerogel, silica, synthesis, adsorption, copper (II) ions, hydrogen sulfide

ВВЕДЕНИЕ

Поиск дешевых и доступных сорбентов для удаления тяжелых металлов из сточных и природных вод в настоящее время привлекает большое внимание исследователей [1, 2]. Среди доступных и дешевых сорбентов, используемых для удаления тяжелых металлов, можно выделить активированный уголь [3–5], силикагель (SiO_2) [6], цеолиты [7], глина [8], природные материалы [9], хитозан [10], лигнин [11] и т.д.

Ксерогели на основе диоксида кремния обладают рядом преимуществ перед традиционными адсорбентами (активированным углем, цеолитами или оксидом алюминия) благодаря своей структуре и способу получения: легкость модификации поверхности, возможность направленного синтеза (размер пор, площадь удельной поверхности) под конкретные задачи, высокая термическая и химическая стабильность, безопасность и инертность, простота и низкая стоимость получения, эффективность при низких температурах [12–15].

Адсорбенты на основе кремнезема являются одними из доступных и устойчивых в различных средах адсорбентов, используемых для удаления тяжелых металлов [16]. Исходя из этого, интерес в области получения и использования в качестве сорбента ксерогеля диоксида кремния в настоящее время остается на достаточно высоком уровне, что подтверждается опубликованными обзорами по этой проблеме [17–20].

Для получения SiO_2 золь-гель методом, используются множество прекурсоров кремния: тетраметилортосиликат [21], тетраэтилортосиликат (ТЭОС) [22], полиэтоксидисилоксан [23] и кремниевая кислота [24]. Высокая химическая активность этих прекурсоров с водой приводит к образованию кремнеземного каркаса, в водных растворах. Морфология материала сильно зависит от относительной скорости гидролиза и реакции конденсации, приводящих к образованию полимерных или твердых частиц. Такие параметры, как концентрация прекурсора, катализатора и растворителя, используемых в

золь-гель реакции, молярное соотношение воды к алкоксиду и температурный режим, используемые на стадиях старения и сушки, оказывают большое влияние на гидролиз и конденсацию продукта [25, 26].

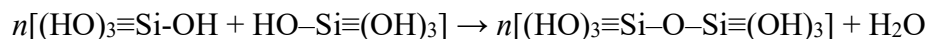
Основным прекурсорами получения ксерогелей SiO_2 в золь-гель методе, хорошо описанные в литературе, являются тетраэтоксисилан (ТЭОС) и тетраметоксисилан (ТМОС) [27]. Использование данного метода позволяет синтезировать высокочистый SiO_2 с однородной структурой [28]. Коллоидная суспензия геля, формирующаяся при гидролизе ТЭОС или ТМОС при добавлении воды, спирта, кислоты или щелочи, переходит в гелевую структуру. Подбор различных параметров синтеза (pH, температура, гидролизат, концентрация прекурсора) позволяет получать ксерогель SiO_2 с различными размерами частиц. Чаще всего гидролиз ТЭОС осуществляется в водно-спиртовой среде при добавлении аммиака в качестве катализатора [29]. Это позволяет получать ксерогелевые матрицы на основе полимерных материалов [30].

Силикат натрия как дешевый и доступный компонент также часто используется в качестве прекурсора для получения SiO_2 [24, 31, 32]. Полярная природа молекулы метасиликата натрия (ионные пары Si-O и Na^+), с одной стороны, позволяет легко растворяться в воде, с другой стороны, предотвращает самопроизвольное образование крупных поликонденсатов диоксида кремния или гелеобразование из-за электростатических эффектов. Кроме того, он прост в обращении и не представляет опасности воспламенения, как алкоксиды кремния ТЭОС или ТМОС. Также жидкое стекло достаточно долго химически стабильно при стандартных условиях использования и хранения. Ксерогель SiO_2 может быть синтезирован путем осаждения геля с использованием различных кислот [33], кислых солей [34], растворов щелочей [35], использованием катионообменной смолы [36] и т.д.

Реакция гидролиза силиката натрия в водном растворе протекает по схеме:



Выделяющаяся в результате гидролиза кремниевая кислота содержит в своем составе силанольные группы ($\equiv \text{Si}-\text{OH}$), способные к реакции поликонденсации:



В результате образуются полимерные кремниевые кислоты с различной степенью полимеризации и структурой. Полученный из силиката натрия ксерогель диоксида кремния используется в качестве сорбента как в чистом, так и в модифицированном виде. Например, модификация меркапто-пропил-три-метоксисиланом приводит к более высоким значениям адсорбционной емкости по Cu (II) по сравнению с чистым SiO_2 [36]. Гибридный композиционный сорбент из целлюлозы и SiO_2 , синтезированный из силиката натрия в качестве прекурсора, с последующим модифицированием тетра-этилен-пентамином также продемонстрировал высокие адсорбционные способности по отношению к ионам Cu (II) [37].

В работе [38] были изготовлены геополимерные сферы с использованием двухстадийного синтеза. Предварительно NaOH растворяли в растворе силиката натрия с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.6$ и добавляли порошок метакаолина с молярным соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ к которому также добавляли ПАВ и пероксид водорода для получения однородной суспензии. Полученную суспензию непрерывно вводили в среду PEG-600 при постоянной температуре 80°C для получения пористых геополимерных микрошариков.

Применение пористого ксерогеля диоксида кремния постоянно растет по мере снижения себестоимости и улучшения их свойств. Для промышленных масштабов большое количество коллоидного кремнезема или силикагелей получают взаимодействием силиката натрия с серной кислотой. Образование силикагеля из серной кислоты и силиката натрия - это дешевый процесс с образованием нетоксичных частиц и побочных продуктов [39].

В связи с этим, в настоящей работе исследовано удаление ионов меди (II) из водных растворов с использованием в качестве адсорбента ксерогеля SiO_2 , синтезированного из доступного и дешевого сырья (силиката натрия) путем обработки его раствора сероводородом.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез ксерогеля диоксида кремния

Образец ксерогеля был получен нейтрализацией раствора силиката натрия ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$) сероводородом, полученным взаимодействием сульфида натрия и концентрированной соляной кислотой. Силикат натрия был предварительно разбавлен дистиллированной водой в соотношении 1 : 5 по объему. Мольные соотношения компонентов составили – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{S} = 2.3 : 44.7 : 1$. pH гелеобразования 9.7. После конденсации и старения ксерогель был многократно промыт дистиллированной водой для удаления ионов натрия. Промытый ксерогель был просушен (60°C 24 ч, затем при 150°C (1 ч), 170°C (1 ч)) и измельчен. Сушка ксерогеля диоксида кремния в два этапа позволяет получить образцы сорбента с большей удельной поверхностью, так как предотвращает резкое схлопывание пор. По данным работ [40, 41], температура выше 180°C увеличивает усадку ксерогеля.

2.2. Характеристика ксерогеля SiO_2

Изменения, произошедшие в поверхностных свойствах ксерогеля диоксида кремния до и после адсорбции, были идентифицированы с использованием инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье в диапазоне от 400 см^{-1} до 4000 см^{-1} с использованием ИК-спектрометра Varian 640 (Varian, Inc., США). Образцы готовили в виде

таблеток с бромидом калия. Для определения удельной поверхности использовали прибор «Chemisorb-2750» (Micromeritics, США). Предварительно образец выдерживали в токе гелия при 200°C для удаления влаги и других адсорбированных газов. Измерения производили по методу Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) адсорбцией Ar при температуре –196°C. Морфологию поверхности и структуру ксерогеля кремнезема анализировали с использованием сканирующего электронного микроскопа Asprex ExPress VP (США). Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВР ПЭМ) и электронной дифракции выбранных участков были получены с использованием микроскопа JEOL JEM-F200, работающего при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенного холодной полевой эмиссионной пушкой (CFEG) и камерой CMOS АМТ высокого разрешения.

2.3. Определение влияния pH

Адсорбционные свойства полученных образцов были исследованы по отношению к ионам меди (II) в зависимости от pH, температуры и времени контакта. На основании полученных данных были построены изотермы адсорбции. Определение содержания ионов меди (II) в растворе проводили фотоколориметрически с раствором аммиака с использованием спектрофотометра СФ-2000 (Россия) [42].

Для определения влияния pH были взяты 5 проб растворов сульфата меди (II) с разными значениями pH от 2 до 5 и начальной концентрацией ионов меди (II) $C_0 = 300$ мг/л. Величину pH определяли с помощью pH-метра Мультитест ИПЛ-101 (Россия). После добавления ксерогеля массой 0.2 г, выдержки проб в течение 60 мин и фильтрации растворов определяли остаточную концентрацию ионов меди (II). Объем раствора составлял 100 мл. Для корректировки pH использовали растворы 0.1 М HCl и 0.1 М NaOH. Эксперимент проводился с использованием автоматического шейкера.

2.4. Построение изотерм адсорбции

Для построения изотерм адсорбции в конические колбы, объемом 250 мл наливали по 100 мл раствора CuSO_4 , содержащих ионы меди (II) в концентрациях (мг/л): 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700. В каждый добавляли приготовленный ксерогель диоксида кремния в количестве 0.2 г. Растворы взбалтывали при заданной температуре в течение 140 минут и через каждые 20 мин определяли равновесную концентрацию ионов меди (II) (C_p). По завершении процесса растворы отфильтровывали и определяли конечное содержание ионов меди (II).

Адсорбционную емкость ($A_{\text{экс}}$, мг/г) рассчитывали с использованием Ур. (1), а степень извлечения (α , %) определяли с использованием Ур. (2).

$$A_{\text{экс}} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов меди (II) (мг/л), C_p – равновесная концентрация ионов меди (II) (мг/л), m – масса сорбента (г).

Для построения изотермы по модели Ленгмюра была использована линейная форма уравнения, имеющая следующий вид [43]:

$$\frac{C_p}{A} = \frac{1}{K_L \cdot A_m} + \frac{C_p}{A_m}, \quad (3)$$

K_L и A_m – константы уравнения Ленгмюра, A – количество адсорбированных ионов меди (II) на 1 г адсорбента при равновесии (мг/г), A_m – максимальное количество адсорбированных ионов меди (II) на 1 г адсорбента (мг/г), C_p – равновесная концентрация меди в растворе (мг/л).

Максимальные адсорбционные емкости и константы Ленгмюра были рассчитаны из наклона и пересечения линейных графиков C_p/A от C , которые дают прямую линию с наклоном $1/A_m$, что соответствует полному покрытию монослоя, а пересечение равно $1/(A_m K_L)$ из которого далее определялся K_L .

Для построения изотермы по модели Фрейндлиха, которая применяется для описания адсорбции на гетерогенной поверхности, было использовано следующее уравнение [44]:

$$A = K_F \cdot C_p^{1/n}. \quad (4)$$

Линейная форма уравнения Фрейндлиха в координатах $\ln A$, $\ln C_p$ имеет вид:

$$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p. \quad (5)$$

Модель Фрейндлиха предполагает, что в первую очередь происходит заполнение активных адсорбционных центров с максимальной энергией, так как адсорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии.

Здесь K_F – константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к адсорбционной емкости; $1/n$ – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбент – адсорбат.

Модель изотермы Дубинина–Радushкевича использовалась для определения констант уравнения, которые применялись в дальнейшем для вычисления свободной энергии адсорбции ионов меди (II) на образце ксерогеля диоксида кремния.

Уравнение Дубинина-Радushкевича имеет вид [45].

$$A = A_{\max} \cdot \exp(-k \cdot \varepsilon^2), \quad (6)$$

где k – константа ($\text{моль}^2/\text{кДж}^2$), связанная с энергией адсорбции, ε – потенциал Поляни (кДж/моль), отражающий изотермическую работу переноса одного моля ионов

меди (II) из объёма равновесного раствора к поверхности сорбента и определяемый из выражения (7):

где

$$\varepsilon = RT \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{c_p} \right), \quad (7)$$

где, R – универсальная газовая постоянная ($8.314 \cdot 10^{-3}$ кДж/(моль·К)) и T – абсолютная температура (К).

После логарифмирования линейная форма уравнения Дубинина-Радushкевича имеет следующий вид (8) [46]:

$$\ln A = \ln A_m - k\varepsilon^2. \quad (8)$$

2.5. Определение термодинамических параметров процесса

Для определение термодинамических параметров процесса адсорбции ионов меди (II) на ксерогеле SiO_2 были проведены исследования при температурах 25, 30 и 40°C. После добавления ксерогеля 0.2 г и выдержки образцов в течение 60 минут в растворе объемом 100 мл проводили фильтрацию растворов с дальнейшим определением остаточной концентрации ионов меди (II) [47].

Изменение свободной энергии или свободной энергии Гиббса (ΔG) (кДж/моль) для адсорбции ионов Cu (II) рассчитывалось с помощью уравнения [48]:

$$\Delta G = -RT \ln K_d$$

где, T — температура в градусах Кельвина (К), R — универсальная газовая постоянная.

В работе была протестирована одна концентрация адсорбата при различных температурах, следовательно, константа равновесия при каждой температуре оценивалась с помощью K_d

$$K_d = \frac{A_e}{C_e},$$

где, A_e – адсорбционная емкость ксерогеля (мг/г), C_e – равновесная концентрация ионов меди (II) (мг/л).

Определение термодинамических параметров энтальпии и энтропии проводили с использованием уравнения Вант-Гоффа.

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}.$$

Согласно уравнению Вант-Гоффа график зависимости $\ln K$ от $1/T$ представляет собой прямую линию, пересекающую ось абсцисс в точке $\Delta S/\Delta H$, ось ординат в точке $\Delta S/R$, а угол наклона зависимости $\tan \alpha = \Delta H/R$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Характеристика образца

Морфологию поверхности синтезированного образца силикагеля исследовали с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Полученные результаты представлены на Рис 1. Как видно из Рис. 1а, образец является достаточно пористым с крупными частицами, имеющими острые углы, что связано со способом получения ксерогеля. Регулировка pH до значения 5–9 соответствует частичной нейтрализации силиката натрия.

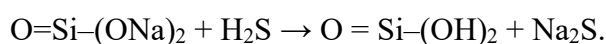
Рис. 1. Изображение СЭМ (а), ПЭМ высокого разрешения (б, и), энерго-дисперсионные спектры (г) образца ксерогеля SiO_2

В случае жидкого стекла гидролиз не протекает, а происходит активация молекулярных силикатов или прекурсоров кремниевой кислоты за счет частичного

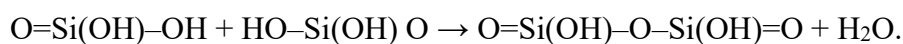
протонирования центров $\equiv\text{Si}-\text{O}$. Нейтрализация инициирует реакции конденсации, которые приводят к гелеобразованию [49].

Образование свободного $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ и преодоление сил электростатического отталкивания между частицами кремнезема является предпосылками для образования более крупных поликонденсатов кремнезема или коллоидного силиката [50].

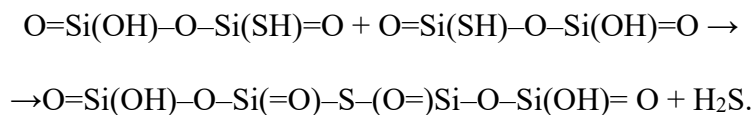
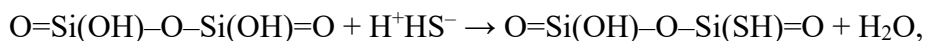
Нейтрализация силиката натрия до кремниевой кислоты при пропускании газообразного сероводорода происходит по следующему механизму [51]:



На втором этапе образуются димеры:



Использование сероводорода при синтезе ксерогеля может также привести к образованию сульфидных групп на поверхности диоксида кремния:



Эти группы могут способствовать адсорбции ионов меди (II) с образованием сульфида меди (II). Не до конца удаленные промывкой ионы натрия, высвобождающиеся после частичной нейтрализации силиката натрия, приводят к схлопыванию пор, тем самым уменьшая удельную поверхность ксерогеля [51].

Результаты просвечивающей электронной микроскопии показывают (Рис. 1б), что частицы ксерогеля являются неправильной формы и достигают размера до 1.0 мкм. При этом сам образец имеет типичную пористую структуру. Образец SiO_2 имеет аморфную структуру, что подтверждают данные просвечивающей электронной микроскопии, полученные при разрешении 5 нм (Рис. 1в). Результаты энергодисперсионного анализа показывают наличие небольшого количества остаточной серы и ионов натрия в образце

(Рис. 1г). Остаточная сера находится в порах ксерогеля в виде сульфида натрия, а также может вплетаться в кремнеземную матрицу в процессе конденсации кремниевой кислоты или/и образовывать тиоловые группы Si–SH [52].

Площадь удельной поверхности образца составила $145 \text{ м}^2/\text{г}$, объем монослоя $34 \text{ см}^2/\text{г}$. Элементный состав образца показывает наличие в образце натрия и серы, помимо кремния и кислорода (Рис. 1г).

3.2. Определение адсорбционных свойств синтезированных образцов.

Реакция среды играет важную роль в процессе адсорбционного удаления ионов меди (II) из водной среды. Исходя из этого, было изучено влияние pH среды на эффективность удаления ионов меди. Полученные экспериментальные данные представлены на Рис. 2а.

Рис. 2. а) Влияние pH на степень извлечения ионов меди (II) ($T = 25^\circ\text{C}$, $C_0 = 300 \text{ мг/л}$, $m_{\text{сорб}} = 0.2 \text{ г}$, $V_{\text{р-ра}} = 100 \text{ мл}$, $t = 60 \text{ мин}$) б) Зависимость адсорбционной емкости по ионам меди (II) от времени контакта для ксерогеля SiO_2 ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $C_0 = 300 \text{ мг/л}$, $m_{\text{сорб}} = 0.2 \text{ г}$, $V_{\text{р-ра}} = 100 \text{ мл}$)

Для образца ксерогеля, полученного из силиката натрия путем пропускания сероводорода с последующей промывкой, с увеличением pH раствора до 4–5 наблюдается рост степени извлечения ионов меди (II). Максимальное значение степени извлечения составляет $66 \pm 1.51 \%$.

Полученная зависимость степени извлечения от pH (Рис 2а) показывает, что оптимальное значение pH для извлечения ионов меди (II) находится в диапазоне от 4 до 5. Полученные данные согласуются с тем, что адсорбция металла происходит по ионообменному механизму. При уровне pH в пределах 2–6 металл присутствует в растворе

в виде иона. С увеличением pH уменьшается концентрация ионов водорода, что приводит к снижению конкуренции между ионами металла и ионами водорода за активные центры на поверхности ксерогеля. По этой причине, при низком значении pH наблюдается небольшой уровень адсорбции. Дальнейшее повышение pH раствора выше 5,6 приводит к осаждению ионов меди (II) в виде малорастворимого гидроксида [53, 54].

Результаты определения адсорбционной емкости синтезированного ксерогеля по ионам меди (II) в зависимости от времени приведены на Рис. 26. Как видно из полученных данных (Рис. 26), наблюдается рост адсорбционной емкости с увеличением времени контакта фаз, причем особенно значительно при времени контакта адсорбента с раствором до 20-ти минут и постепенное с 20 до 120 мин. Дальнейшее увеличение времени контакта фаз не приводит к значительному изменению адсорбционной емкости ксерогеля. Расчеты показали, что за время контакта фаз 100 мин адсорбционная емкость по ионам меди (II) составила 74 мг/г, при начальной концентрации ионов меди (II) 300 мг/л.

Полученные данные в виде изотермы адсорбции по ионам меди (II) представлены на Рис. 3а. Изотерма адсорбции показывает взаимосвязь между концентрациями адсорбата (ионов меди (II)) и степенью накопления его на сорбенте. По своему виду изотерма адсорбции по ионам меди (II) (Рис. 3а) может быть отнесена к изотермам модели Ленгмюра или I типа по классификации ИЮПАК. Для изотерм такого класса характерен выпнутый относительно оси концентраций начальный участок, так как с увеличением доли занятых адсорбционных мест, молекулам адсорбата сложнее найти вакантное место. При определенной концентрации адсорбата адсорбция достигает предела [54]. Согласно теории Ленгмюра, на поверхности адсорбента может адсорбироваться только один слой молекул. С ростом концентрации ионов меди выше 300 мг/л происходит насыщение поверхности ксерогеля ионами адсорбата. В области низких равновесных концентраций наблюдается вертикальный начальный участок изотерм, что характерно для сильного сродства

адсорбата к адсорбенту. Такое поведение изотерм характерно при хемосорбции веществ на поверхности сорбента, а также при ионообмене [55].

Рис. 3. Изотерма адсорбции по ионам меди (II) (а) и зависимость степени извлечения ионов меди (II) (б) для образца ксерогеля SiO_2 ($t = 100$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $V_{\text{р-ра}} = 100$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0.2$ г).

Для исследуемого образца максимальное извлечение 100% составило при начальных концентрациях 50–100 мг/л, затем плавно снижалось (в диапазоне C_0 от 100 до 400 мг/л). При увеличении начальной концентрации выше 400 мг/л – степень извлечения снижалась плавно – на данном участке наступает насыщение сорбента ионами адсорбируемого металла (Рис. 3б).

3.3. Модели изотерм адсорбции

Данные по исследованию процесса адсорбции на синтезированном образце ксерогеля были использованы для отображения изотерм насыщения поверхности сорбента в линеаризованной форме и определения механизма сорбции для последующей оптимизации процесса удаления ионов меди (II). Для анализа процесса адсорбции ионов меди (II) на поверхности ксерогеля были использованы изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича.

Результаты анализа данных равновесной адсорбции ионов меди на ксерогеле с использованием адсорбционных моделей Ленгмюра и Фрейндлиха представлены на Рис. 4а и 4б. Параметры моделей изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха представлены в Таблице 1. Значение R^2 изотермы Ленгмюра оказывается близким к единице, что показывает его лучшее соответствие экспериментальным данным.

Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов меди (II) на ксерогеле диоксида кремния в координатах линейного уравнения Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б) ($\tau = 100$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $V_{\text{р-ра}} = 100$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0.2$ г)

Таблица 1. Экспериментальные данные по адсорбции ионов меди (II) ксерогелем SiO_2 в координатах линейных уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха.

Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
K_L , л/мг	A_m , мг/г	R^2	K_F , (мг/г)·(л/мг) ^{1/n}	1/n	R^2
0.1300	71	0.9939	39.1	0.1100	0.6783

Результаты равновесной адсорбции для определения природы адсорбционных процессов как физических, так и химических также были проанализированы с использованием модели Дубинина-Радushкевича. Результаты представлены на графике зависимости $\ln A$ от ϵ^2 . По наклону прямой и отрезку, отсекаемому на оси ординат, были определены константы k и A_m (Рис. 5).

Рис. 5. Изотерма адсорбции ионов меди (II) на ксерогеле диоксида кремния в координатах уравнения Дубинина-Радushкевича. ($t = 100$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $V_{\text{р-ра}} = 100$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0.2$ г)

Значение E даёт информацию о механизме адсорбции, носит ли он физический или химический характер [56, 57]. Средняя свободная энергия адсорбции может быть рассчитана по формуле (9):

$$E = (-2k)^{-0.5}. \quad (9)$$

Если значение E находится в диапазоне от 8 до 16 кДж/моль, процесс протекает по ионообменному механизму, тогда как при $E < 8$ кДж/моль, процесс адсорбции носит физический характер [56]. Все рассчитанные параметры модели Дубинина-Радushкевича представлены в Таблице 2. Вычисленная по Ур. (6) величина адсорбции показывает отклонения от экспериментальных значений не более 10%, что укладывается в ошибку эксперимента (Таблица 2). Рассчитанное значение E для ксерогеля диоксида кремния равно 2.4 кДж/моль и меньше 8 кДж/моль, что указывает на протекание процесса физической адсорбции ионов меди (II). Однако, значение R^2 для уравнения равно 0.5846 и однозначно определить механизм протекания адсорбции с использованием данной модели невозможно.

Таблица 2. Параметры модели Дубинина-Радushкевича, рассчитанные графическим методом

$K_{Д-Р},$ моль ² /кДж ²	$A_m,$ ммоль/г	$A_m,$ мг/г	A_m (экспер), мг/г	$\Delta, \%$	$E,$ кДж/моль	R^2
0.0858	1.1	71	74	4.1	2.4	0.5846

3.4. Термодинамика адсорбции

Рассчитанные термодинамические параметры процесса адсорбции, приведены в Таблице 3. График зависимости $\ln K$ от $1/T$ представлен на Рис. 6.

Рис. 6. График зависимости параметров уравнения Вант-Гоффа при адсорбции ионов меди (II) на образце ксерогеля диоксида кремния. (T от 25 до 40°C, $C_0 = 200$ мг/л, $t = 60$ мин, $m_{\text{сорб}} = 0.2$ г)

Таблица 3. Термодинамические параметры процесса адсорбции ионов меди (II) на ксерогеле диоксида кремния

Т, К	Термодинамические параметры			
	K_d , л/г	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
298	1.12	-0.281	13.3	46.3
303	1.36	-0.775		
313	1.54	-1.124		

Изменение энтальпии адсорбции ΔH является мерой энергетического барьера, который необходимо преодолеть реагирующим молекулам [58]. Как видно из таблицы 3, положительное значение ΔH говорит о том, что адсорбция на ксерогеле диоксида кремния является эндотермическим процессом. Это означает, что повышение температуры будет способствовать адсорбции ионов меди (II) [59]. Такое поведение характерно для активированного процесса адсорбции [60]. Значения энергий Гиббса при различных температурах показывают, что для ксерогеля, полученного из силиката натрия пропусканием сероводорода, процесс адсорбции является самопроизвольным ($\Delta G < 0$).

Стабильность адсорбции повышается с увеличением температуры (K_d зависит от температуры). Адсорбция более благоприятна при температуре 40°C, так как значения ΔG уменьшаются с ростом температуры. Повышение адсорбционной емкости при повышении температуры можно объяснить увеличением подвижности ионов меди (II) и активацией адсорбционных участков на ксерогеле SiO₂.

Положительное значение ΔS показывает повышенную хаотичность на границе раздела твердое тело – раствор во время адсорбции ионов меди (II) на ксерогеле. Адсорбированные молекулы воды, которые вытесняются адсорбатом, приобретают большую энтропию, чем теряют молекулы адсорбата, таким образом обеспечивая преобладание хаотичности в системе [61].

3.5. Кинетика адсорбции

Для исследования кинетики процесса были использованы модели псевдопервого (уравнение Лагергрена) и псевдвторого порядка. Модель псевдопервого порядка используется для описания обратимого равновесия между жидкой и твердой фазами [62]. Модель, также известная как модель Лагергрена, представлена следующим Ур. (10):

$$\ln((A_e - A_t)/A_e) = -k_1/t, \quad (10)$$

где k_1 – константа скорости сорбции псевдопервого порядка (мин^{-1}), t – время (мин), A_e и A_t – сорбционные емкости в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно (мг/г).

Модель псевдвторого порядка предполагает наличие лимитирующей стадии хемосорбции. Уравнение кинетики хемосорбции псевдвторого порядка выражается Ур. (11) [63]:

$$\frac{1}{A_t} = \left(\frac{1}{k_2 A_e^2} \right) + \left(\frac{1}{A_e} \right) t, \quad (11)$$

где k_2 – константа скорости сорбции псевдвторого порядка ($\text{г/мг} \cdot \text{мин}$), t – время (мин), A_e и A_t – сорбционная ёмкость в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно (мг/г).

Начальная скорость сорбции ($t=0$) находят из следующего соотношения (12) [64]:

$$h = k_2 \cdot A_e^2. \quad (12)$$

Для кинетической модели псевдопервого порядка из линеаризованной зависимости $\ln(A_e - A_t)$ от времени (Рис. 7а) были определены кинетические параметры процесса адсорбции ионов меди (II) на ксерогеле диоксида кремния (k_1 и A_e), приведенные в Таблице 4. Для модели псевдвторого порядка из зависимости (t/A_t) от t по величине отрезков, полученных при пересечении прямых с осью ординат (Рис. 7б), определены значения

начальной скорости адсорбции и константы скорости псевдо-второго порядка для процесса адсорбции ионов Cu (II) (k_2 и A_e), которые также приведены в Таблице 4.

Рис. 7. Кинетические кривые сорбции ионов меди (II) на ксерогеле диоксида кремния в координатах уравнения псевдо-первого (а) и псевдовторого (б) порядка ($C_0 = 300$ мг/л,

$$m_{\text{сорб}} = 0.2 \text{ г}, t = 140 \text{ мин}, \text{pH} = 5)$$

Как видно из Таблицы 4, обе модели удовлетворительно описывают кинетику процесса адсорбции ионов меди (II) на ксерогеле, значения величин коэффициента корреляции составляют 0.9969 и 0.9933 для модели псевдопервого и псевдовторого порядка соответственно.

Таблица 4. Константы кинетических моделей адсорбции ионов меди (II) на ксерогеле SiO_2

$A_{\text{эксп}}$, мг/г	Модель псевдопервого порядка			Модель псевдовторого порядка			
	A_e , мг/г	k_1 , (мин ⁻¹)	R^2	h , мг/(г·мин)	A_e , мг/г	k_2 , г/(мг·мин)	R^2
74	38.5	0.0180	0.9969	5.8	74	0.0010	0.9933

В тоже время, теоретически рассчитанные значения равновесной адсорбции по уравнению псевдопервого порядка заметно отличаются от экспериментально найденных, что не позволяет применять эту модель (см. Табл. 4). Значения равновесной адсорбции ионов меди (II), теоретически рассчитанные по уравнению псевдовторого порядка, совпадают с экспериментально найденным значением, что подтверждает применимость модели псевдовторого порядка для определения скорости процесса адсорбции.

3.6. Механизм адсорбции

Качественную и количественную характеристику адсорбции ионов меди (II) на поверхности ксерогеля определяли с использованием энерго-дисперсионного анализа. Результаты энергодисперсионного анализа образца ксерогеля после адсорбции приведены на Рис. 8а. Как видно из Рис. 8а помимо кремния и кислорода, соответствующего диоксиду кремния в образце присутствует натрий, сера и медь. Натрий присутствует в образце в виде не до конца промытых ионов. Источником серы служат сульфид натрия, образующийся в результате синтеза, и сульфат ионы, так как в качестве источника ионов меди (II) был взят раствор сульфата меди (II). В образце также возможно образование сульфида меди (II). Предположительно сульфгидрильные группы Si-SH могут взаимодействовать с ионами меди (II) образуя меркаптиды металлов [52]. Энерго-дисперсионные спектры позволяют только качественно оценить наличие ионов меди на поверхности сорбента (Рис. 8а).

Для изучения механизма сорбции ионов меди (II) ксерогелем SiO₂ также были получены ИК-спектры как исходных образцов адсорбента, так и после использования. Полученные экспериментальные данные представлены на Рис. 8б.

Рис. 8. Энерго-дисперсионные спектры после адсорбции ионов меди (II) (а) и ИК-спектры (б) ксерогеля диоксида кремния до и после адсорбции

Широкие пики при 3423–3451 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям О–Н групп на поверхности ксерогеля и адсорбированным молекулам воды (Рис. 8б). Пик при 1631–1642 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям О–Н групп, и свидетельствует о наличии физически сорбированной воды. Полосы 1079–1094 см⁻¹ и 800 см⁻¹ относятся к асимметричным и симметричным колебаниям связей Si–O–Si. Пики при 957 см⁻¹ и 669 см⁻¹

¹ относятся к валентным колебаниям Si–ОН. Из анализа спектров следует, что образцы соответствуют диоксиду кремния в аморфном состоянии. У образца после адсорбции отсутствуют пики, относящиеся к силанольным группам (при 957 см⁻¹ и 669 см⁻¹), что свидетельствует о том, что эти группы участвуют в адсорбции [13].

Раздвоение пика при 1094 см⁻¹ свидетельствует о присутствии в образце после адсорбции гидроксида меди (II). Пик при 1113 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям –ОН групп, связанных с атомами меди [66]. Пик при 599 см⁻¹ – характерный пик образования связи Cu–O [66]. Таким образом в образце подтверждается образование гидроксида меди (II), который теряя воду переходит в оксид меди (II).

У образца ксерогеля до адсорбции наблюдается двойной пик при 2337 и 2358 см⁻¹, что свидетельствует о наличии сорбированного поверхностью углекислого газа. Уменьшение площади пика при 1094 см⁻¹ у образца после адсорбции свидетельствует о частичном разрушении силоксановых связей аморфного диоксида кремния. Это свидетельствует о взаимодействии поверхности ксерогеля с адсорбируемыми ионами меди (II). Также, возможно, происходит разрыв связей S–Si, которые образуются в результате барботирования сероводорода через раствор силиката натрия.

При этом до и после адсорбции не наблюдаются пики, соответствующие цистеиновым связям –S–H (2550 см⁻¹) и сульфиду натрия. Как правило, конкретные C–S, S–H и / или S–S вибрации не очень заметны в ИК-диапазоне из-за незначительного изменения дипольного момента при колебаниях этих связей [67, 68].

Моды, возникающие при 300 см⁻¹ и ниже, относятся к колебаниям Na⁺ и S²⁻. Спектр чистого сульфида натрия Na₂S имеет две моды: 203 см⁻¹ и 260 см⁻¹. Однако их величина, находится на уровне пределов шума прибора, не позволяя извлекать достоверные выводы [46]. Пики характерные для образования CuS находятся при 1038 см⁻¹ и 620 см⁻¹. При этом

идет перекрывание с пиком соответствующим ассиметричным колебаниям силоксановых связей, поэтому их трудно идентифицировать [65].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ксерогель диоксида кремния, синтезированный пропусканием сероводорода через силикат натрия, обладает высокой и эффективной способностью к адсорбции ионов меди (II). Адсорбционная способность зависит от pH, достигая максимума при нейтральных условиях (pH 4–6), за счет конкуренции ионов водорода и ионов меди (II) за активные центры поверхности. Оптимальное время контакта составило – 100 мин. Изотерма адсорбции Ленгмюра хорошо описывает полученные экспериментальные данные для адсорбции ионов меди на поверхности ксерогеля. Максимальная адсорбционная емкость исследуемого образца ксерогеля составила – 74 мг/г, при начальной концентрации ионов меди (II) – 300 мг/л. Установлено, что кинетику адсорбции исследуемых ионов меди (II) ксерогелем диоксида кремния наилучшим образом описывает модель псевдовторого порядка. Значение коэффициента корреляции составило при этом 0.9933. Начальная скорость сорбции – 5.8 мг/(г·мин). Данные элементного анализа и ИК – спектроскопии демонстрируют участие силанольных групп в образовании гидроксида и оксида меди.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия» (ЮФУ) за проведение исследований с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и энерго-дисперсионной спектроскопии. При создании графического абстракта

были использованы веб-платформы комплексного пакета генеративного искусственного интеллекта Leonardo.Ai (app.leonardo.ai) и PromeAI (promeai.pro).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M.* Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review // *Sustainable Materials and Technologies*. 2016. V. 9. P. 10–40.
<https://doi.org/10.1016/J.SUSMAT.2016.06.002>
2. *Bilal M., Ihsanullah I., Younas M., Ul Hassan Shah M.* Recent advances in applications of low-cost adsorbents for the removal of heavy metals from water: A critical review // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 278. P. 119510.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119510>
3. *Serafin J., Dziejarski B.* Activated carbons—preparation, characterization and their application in CO₂ capture: A review // *Environmental Science and Pollution Research*. 2024. V. 31. P. 40008–40062.
<https://doi.org/10.1007/S11356-023-28023-9>
4. *Maximoff S.N., Mittal R., Kaushik A., Dhau J.S.* Performance evaluation of activated carbon sorbents for indoor air purification during normal and wildfire events // *Chemosphere*. 2022. V. 304. P. 135314.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135314>
5. *Sedanov A.V., Kornienko N.V., Pyanova L.G., Delyagina M.S.* Carbon materials for application sorption. Review // *Prot Met Phys Chem Surf*. 2025. V. 61. P. 548–561.
<https://doi.org/10.1134/S2070205125700558>
6. *Sah R.P., Choudhury B., Das R.K.* A review on adsorption cooling systems with silica gel and carbon as adsorbents // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. V. 45. P. 123–134.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.01.039>

7. *Pérez-Botella E., Valencia S., Rey F.* Zeolites in adsorption processes: State of the art and future prospects // *Chem Rev.* 2022. V. 122. № 24. P. 17647–17695.
<https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.2C00140>
8. *Otunola B.O., Ololade O.O.* A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes // *Environ Technol Innov.* 2020. V. 18. P. 100692.
<https://doi.org/10.1016/J.ETI.2020.100692>
9. *Basu M., Guha A.K., Ray L.* Adsorption of lead on lentil husk in fixed bed column bioreactor // *Bioresource Technology.* 2019. V. 283. P. 86–95.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.133>
10. *Sheth Y., Dharaskar S., Khalid M., Sonawane S.* An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent: A review // *Sustainable Energy Technologies and Assessments.* 2021. V. 43. P. 100951.
<https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100951>
11. *Zhang Y., Ni S., Wang X., Zhang W., Lagerquist L., Qin M., Willför S., Xu C., Fatehi P.* Ultrafast adsorption of heavy metal ions onto functionalized lignin-based hybrid magnetic nanoparticles // *Chemical Engineering Journal.* 2019. V. 372. P. 82–91.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.111>
12. *Sabzehmeidani M.M., Ghaedi M.* Adsorbents based on nanofibers // *Interface Science and Technology, Elsevier.* 2021. V. 33. P. 389–443.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00005-9>
13. *Guzel Kaya G., Yilmaz E., Deveci H.* A novel silica xerogel synthesized from volcanic tuff as an adsorbent for high-efficient removal of methylene blue: parameter optimization using Taguchi experimental design // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* 2019. V. 94. № 8. P. 2729–2737.
<https://doi.org/10.1002/JCTB.6089>

14. *Rosales-Reina B., Cruz-Quesada, G., Padilla-Postigo, N., Irigoyen-Razquin, M., Alonso-Martínez, E., López-Ramón, M.V., Espinal-Viguri, M., Garrido, J.J.* Tunability of hybrid silica xerogels: surface chemistry and porous texture based on the aromatic precursor // *Gels*. 2023. V. 9. № 5. P. 382.
<https://doi.org/10.3390/gels9050382>
15. *Xie X., Zhu, Z., Meng Y., Wang L., Zhao F., Chen L., Jiang L., Yan M., Zhou X.* Ambient-dried silica xerogels with enhanced strength and thermal insulation via calcium ion-glycerol synergistic crosslinking // *Gels*. 2025. V.11. № 6. P. 462.
<https://doi.org/10.3390/gels11060462>
16. *Jadhav S.A., Patil V.S., Shinde P.S., Thoravat S.S., Patil P.S.* A short review on recent progress in mesoporous silicas for the removal of metal ions from water // *Chemical Papers*. 2020. V. 74. P. 4143–4157.
<https://doi.org/10.1007/S11696-020-01255-6>
17. *Wilfong W.C., Ji T., Duan Y., Shi F., Wang Q., Gray M.L.* Critical review of functionalized silica sorbent strategies for selective extraction of rare earth elements from acid mine drainage // *J Hazard Mater*. 2022. V. 424. P. 127625.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.127625>
18. *Souza I.D., Queiroz M.E.C.* Organic-silica hybrid monolithic sorbents for sample preparation techniques: A review on advances in synthesis, characterization, and applications // *J Chromatogr A*. 2024. V.1713. P. 464518.
<https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2023.464518>
19. *Cashin V.B., Eldridge D.S., Yu A., Zhao D.* Surface functionalization and manipulation of mesoporous silica adsorbents for improved removal of pollutants: A review // *Environ Sci (Camb)*. 2018. V. 4. № 2. P. 110–128.
<https://doi.org/10.1039/C7EW00322F>

20. *Li H., Chen X., Shen D., Wu F., Pleixats R., Pan J.* Functionalized silica nanoparticles: classification, synthetic approaches and recent advances in adsorption applications // *Nanoscale*. 2021. V. 13. № 38. P. 15998–16016.
<https://doi.org/10.1039/D1NR04048K>
21. *Manousi N., Kabir A., Furton K.G., Zachariadis G.A., Anthemidis A.* Automated solid phase extraction of Cd(II), Co(II), Cu(II) and Pb(II) coupled with flame atomic absorption spectrometry utilizing a new sol-gel functionalized silica sorbent // *Separations*. 2021. V. 8. № 7. P. 100.
<https://doi.org/10.3390/SEPARATIONS8070100>
22. *Hegde N.D., Hirashima H., Venkateswara Rao A.* Two step sol-gel processing of TEOS based hydrophobic silica aerogels using trimethylethoxysilane as a co-precursor // *Journal of Porous Materials*. 2007. V. 14. P. 165–171.
<https://doi.org/10.1007/S10934-006-9021-2>
23. *Wan Ibrahim W.A., Wan Ismail W.N., Abdul Keyon A.S., Sanagi M.M.* Preparation and characterization of a new sol-gel hybrid based tetraethoxysilane-polydimethylsiloxane as a stir bar extraction sorbent materials // *J Solgel Sci Technol*. 2011. V. 58. P. 602–611.
<https://doi.org/10.1007/S10971-011-2434-7>
24. *Annenkov V.V., Danilovtseva E.N., Pal'shin V.A., Verkhozina O.N., Zelinskiy S.N., Krishnan U.M.* Silicic acid condensation under the influence of water-soluble polymers: from biology to new materials// *RSC Adv*. 2017. V. 7. № 34. P. 20995–21027.
<https://doi.org/10.1039/C7RA01310H>
25. *Pietras-Ożga D., Piątkowska-Sawczuk K., Duro G., Pawlak B., Stolyarchuk N., Tomina V., Melnyk I., Giannakoudakis D.A., Barczak M.* Sol-gel-derived silica xerogels: Synthesis, properties, and their applicability for removal of hazardous pollutants // *Advanced Materials*

for Sustainable Environmental Remediation. Terrestrial and Aquatic Environments. 2022. P. 261–277.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90485-8.00008-4>

26. *Fan H.T., Su Z.J., Fan X.L., Guo M.M., Wang J., Gao S., Sun T.* Sol-gel derived organic-inorganic hybrid sorbent for removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution // *J Solgel Sci Technol.* 2012. V. 64. P. 418–426.

<https://doi.org/10.1007/S10971-012-2872-X>

27. *Vareda J.P., Valente A.J.M., Durães L.* Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review // *Journal of Environmental Management.* 2019. V. 246. P. 101–118.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>

28. *Kumar S., Malik M.M., Purohit R.* Synthesis methods of mesoporous silica materials // *Mater Today Proc.* 2017. V. 4. № 2. P. 350–357.

<https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2017.01.032>

29. *Sharma P., Prakash J., Kaushal R.* An insight into the green synthesis of SiO_2 nanostructures as a novel adsorbent for removal of toxic water pollutants// *Environ Res.* 2022. V. 212. P. 113328.

<https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.113328>

30. *Barczak M., Borowski P.* Silica xerogels modified with amine groups: Influence of synthesis parameters on porous structure and sorption properties // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2019. V. 281. P. 32–43.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.032>

31. *Katoueizadeh E., Rasouli M., Zebarjad S.M.* A Comprehensive study on the gelation process of silica gels from sodium silicate // *Journal of Materials Research and Technology.* 2020. V. 9. № 5. P. 10157–10165.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.020>

32. *Sun Z., Zhao Z., Kong Y., Ren J., Jiang X., Shen X.* Auto-continuous synthesis of robust and hydrophobic silica aerogel microspheres from low-cost aqueous sodium silicate for fast dynamic organics removal // *Gels*. 2022. V. 8. № 12. P. 778.

<https://doi.org/10.3390/GELS8120778>

33. *El-Feky H.H., Behiry M.S., Amin A.S., Nassar M.Y.* Facile fabrication of nano-sized SiO₂ by an improved sol–gel route: As an adsorbent for enhanced removal of Cd(II) and Pb(II) ions // *J Inorg Organomet Polym Mater*. 2022. V. 32. P. 1129–1141.

<https://doi.org/10.1007/S10904-021-02214-8>

34. *Wijaya K., Saputri W.D., Aziz T.A., Wangsa I., Heraldry E., Hakim L., Suseno A., Utami M.* Mesoporous silica preparation using sodium bicarbonate as template and application of the silica for hydrocracking of used cooking oil into biofuel // *Silicon*. 2022. V. 14. P. 1583–1591.

<https://doi.org/10.1007/S12633-021-00946-3>

35. *Shandurkov D., Danchova N., Spassov T., Petrov V., Tsekov R., Gutzov S., Kliment Ohridski S., Bouchier Blvd J.* Silica gels doped with gold nanoparticles: Preparation, structure and optical properties // *Gels*. 2023. V. 9. № 8. P. 663.

<https://doi.org/10.3390/GELS9080663>

36. *Pouretedal H.R., Kazemi M.* Characterization of modified silica aerogel using sodium silicate precursor and its application as adsorbent of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ ions // *International Journal of Industrial Chemistry*. 2012. V. 3. P. 1–8.

<https://doi.org/10.1186/2228-5547-3-20>

37. *Yousif A.M., Zaid O.F., El-Said W.A., Elshehy E.A., Ibrahim I.A.* Silica nanospheres-coated nanofibrillated cellulose for removal and detection of copper (II) ions in aqueous solutions // *Ind Eng Chem Res*. 2019. V. 58. № 12. P. 4828–4837.

<https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.8B06343>

38. *Li S., Yang Q., Ye Q., Deng X., Su Q., Cui X.* Performance of metakaolin-based geopolymer molecular sieve microspheres on dynamic recovery of Cu (II) // *Applied Clay Science*. 2024. V. 255. P. 107423.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107423>
39. *Katoueizadeh E., Rasouli M., Zebarjad S.M.* A Comprehensive study on the gelation process of silica gels from sodium silicate // *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. V. 9. № 5. P. 10157–10165.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.020>
40. *Durães L., Ochoa M., Rocha N., Patrício R., Duarte N., Redondo V., Portugal A.* Effect of the drying conditions on the microstructure of silica based xerogels and aerogels // *J Nanosci Nanotechnol*. 2012. V. 12. № 8. P. 6828–6834.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4560>
41. *Gurav J. L., Rao, A.V., Rao A.P., Nadargi D.Y., Bhagat S.D.* Physical properties of sodium silicate based silica aerogels prepared by single step sol–gel process dried at ambient pressure // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 476. № 1–2. P. 397–402.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.029>
42. *Ammaeva S.G., Isaev A.B., Kharlamova T.A.* Preparation of xerogel of silicon dioxide by acid hydrolysis of tetraethoxysilane and study into its sorption properties // *Chemical Problems*. 2021. V. 19. № 1. P. 56–63.
<https://doi.org/10.32737/2221-8688-2021-1-56-63>
43. *González-López M.E., Laureano-Anzaldo C.M., Pérez-Fonseca A.A., Arellano M., Robledo-Ortíz J.R.* A critical overview of adsorption models linearization: Methodological and statistical inconsistencies // *Separation & Purification Reviews*. 2022. V. 51. № 3. P. 358–372.
<https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1951757>

44. *Vitek R., Masini J.C.* Nonlinear regression for treating adsorption isotherm data to characterize new sorbents: Advantages over linearization demonstrated with simulated and experimental data // *Heliyon*. 2023. V. 9. № 4. P. e15128.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15128>
45. *Chu K.H., Hashim M.A., Hayder G., Bollinger J.-C.* Comparative evaluation of the dubinin–radushkevich isotherm and its variants // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2024. V. 63. № 34. P. 15002–15011.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c01895>
46. *Puccia V., Avena M.J.* On the use of the dubinin-radushkevich equation to distinguish between physical and chemical adsorption at the solid-water interface // *Colloid and Interface Science Communications*. 2021. V. 41. P. 100376.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100376>
47. *Shanaz A., Abdulgalim I., Richard S., Ilya P., Valery T.* Removal of copper (II) from aqueous solutions using silica xerogel as sorbent: adsorption properties and mechanism // *Colloids Interfaces*. 2025. V. 9. P. 58.
<https://doi.org/10.3390/colloids9050058>
48. *Girish C.R.* Determination of thermodynamic parameters in adsorption studies: A review// *Chem. Pap.* 2025. V. 79. P. 5687–5706.
<https://doi.org/10.1007/s11696-025-04218-x>
49. *Rao A.V., Zhao S., Pajonk G.M., Bangi U.K.H., Rao A.P., Koebel M.M.* Sodium silicate-based aerogels by ambient pressure drying. In *Springer Handbook of Aerogels*, Springer International Publishing: Cham. 2023. P. 393–417.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-27322-4_16
50. *Innocenzi P.* mesoporous ordered silica films: From self-assembly to order // *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. Springer International Publishing: Cham: 2022.

<https://doi.org/10.1007/978-3-030-89536-5>

51. *Minju N., Balagopal N.N., Savithri S.* Sodium silicate-derived aerogels: Effect of processing parameters on their applications // RSC Advances. 2021. V. 11. № 25. P. 15301–15322.
<https://doi.org/10.1039/D0RA09793D>
52. *Riley B.J., Chong S.* Environmental remediation with functional aerogels and xerogels// Glob Chall. 2020. V. 4. № 10. P. 2000013.
<https://doi.org/10.1002/gch2.202000013>
53. *Chouchane T., Khireddine O., Boukari A.* Kinetic studies of Ni(II) ions adsorption from aqueous solutions using the blast furnace slag (BF Slag) // J. Eng. Appl. Sci. 2021. V. 68. P. 34.
<https://doi.org/10.1186/s44147-021-00039-3>
54. *Al-Saydeh S.A., El-Naas M.H., Zaidi S.J.* Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2017. V. 56. P. 35–44.
<https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2017.07.026>
55. *Kołodęńska D., Krukowska-Bąk J., Kazmierczak-Razna J., Pietrzak R.* Uptake of heavy metal ions from aqueous solutions by sorbents obtained from the spent ion exchange resins // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. V. 244. P. 127–136.
<https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.02.040>
56. *S Soltani R.D.C., Khorramabadi G.S., Khataee A.R., Jorfi S.* Silica nanopowders/alginate composite for adsorption of lead (II) ions in aqueous solutions // J Taiwan Inst Chem Eng. 2014. V. 45. № 3. P. 973–980.
<https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2013.09.014>

57. *Marszałek A., Puszczalo E., Szymańska K., Sroka M., Kudlek E., Generowicz A.* Application of mesoporous silicas for adsorption of organic and inorganic pollutants from rainwater // *Materials*. 2024. V. 17. № 12. P. 2917.
<https://doi.org/10.3390/MA17122917>
58. *Unuabonah E.I., Adebawale K.O., Olu-Owolabi B.I., Yang L.Z., Kong L.X.* Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified kaolinite clay: equilibrium and thermodynamic studies // *Hydrometallurgy*. 2008. V. 93. № 1–2. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.02.009>
59. *Manohar D.M., Anoop Krishnan K., Anirudhan T.S.* Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay // *Water Research*. 2002. V. 36. № 6. P. 1609–1619.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00362-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00362-1)
60. *Zou W., Han R., Chen Z., Jinghua Z., Shi J.* Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006. V. 279. № 1. P. 238–246.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.01.008>
61. *Zambrano-Intriago L.A., Gorozabel-Mendoza M.L., Córdova Mosquera A., Delgado-Demera M.H., Duarte M.M.M.B., Rodríguez-Díaz J.M.* Kinetics, equilibrium, and thermodynamics of the blue 19 dye adsorption process using residual biomass attained from rice cultivation // *Biomass Conv. Bioref.* 2022. V. 12. P. 3843–3855.
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00944-2>
62. *Musah M. et al.* Adsorption kinetics and isotherm models: a review // *Caliphate Journal of Science and Technology*. 2022. V. 4. №. 1. P. 20–26.
<https://doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>

63. Niu Y., Yu W., Qin Z., Nie X., Yang S., Wan Q. Adsorption characteristics of copper ion on nanoporous silica // *Acta Geochimica*. 2019. V. 38. P. 517–529.
<https://doi.org/10.1007/S11631-019-00358-6>
64. Edet U.A., Ifelebuegu A.O. Kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling of the adsorption of phosphates from model wastewater using recycled brick waste // *Processes*. 2020. V. 8. № 6. P. 665.
<https://doi.org/10.3390/PR8060665>
65. Naveenkumar P., Paruthimal Kalaignan G., Arulmani S., Anandan S. Solvothermal synthesis of CuS/Cu(OH)₂ nanocomposite electrode materials for supercapacitor applications // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. V. 29. P. 16853–16863.
<https://doi.org/10.1007/S10854-018-9780-Y>
66. Dubal D.P., Gund G.S., Holze R., Lokhande C.D. Enhancement in supercapacitive properties of CuO thin films due to the surfactant mediated morphological modulation // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014. V. 712. P. 40–46.
<https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2013.10.025>
67. Liang R., Zou H. Removal of aqueous Hg(II) by thiol-functionalized nonporous silica microspheres prepared by one-step sol–gel method // *RSC Adv*. 2020. V. 10. № 31. P. 18534–18542.
<https://doi.org/10.1039/D0RA02759F>
68. Müller A.L.H., Picoloto R.S., Mello P.D.A., Ferrão M.F., Dos Santos M.D.F.P, Guimarães R.C.L., Müller E.I., Flores E.M.M. Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2012. V. 89. P. 82–87.
<https://doi.org/10.1016/J.SAA.2011.12.001>

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Изображение СЭМ (а), ПЭМ высокого разрешения (б, и), энерго-дисперсионные спектры (г) образца ксерогеля SiO_2

Рис. 2. а) Влияние pH на степень извлечения ионов меди (II) ($T = 25^\circ\text{C}$, $C_0 = 300$ мг/л, $m_{\text{сорб}} = 0.2$ г, $V_{\text{р-ра}} = 100$ мл, $t = 60$ мин) б) Зависимость адсорбционной емкости по ионам меди (II) от времени контакта для ксерогеля SiO_2 ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $C_0 = 300$ мг/л, $m_{\text{сорб}} = 0.2$ г, $V_{\text{р-ра}} = 100$ мл)

Рис. 3. Изотерма адсорбции по ионам меди (II) (а) и зависимость степени извлечения ионов меди (II) (б) для образца ксерогеля SiO_2 ($t = 100$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $V_{\text{р-ра}} = 100$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0.2$ г).

Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов меди (II) на ксерогеле диоксида кремния в координатах линейного уравнения Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б) ($t = 100$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $V_{\text{р-ра}} = 100$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0.2$ г)

Рис. 5. Изотерма адсорбции ионов меди (II) на ксерогеле диоксида кремния в координатах уравнения Дубинина-Радushкевича. ($t = 100$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $V_{\text{р-ра}} = 100$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0.2$ г).

Рис. 6. График зависимости параметров уравнения Вант-Гоффа при адсорбции ионов меди (II) на образце ксерогеля диоксида кремния. (T от 25 до 40°C , $C_0 = 200$ мг/л, $t = 60$ мин, $m_{\text{сорб}} = 0.2$ г)

Рис. 7. Кинетические кривые сорбции ионов меди (II) на ксерогеле диоксида кремния в координатах уравнения псевдо-первого (а) и псевдовторого (б) порядка ($C_0 = 300$ мг/л, $m_{\text{сорб}} = 0.2$ г, $t = 140$ мин, $\text{pH} = 5$)

Рис. 8. Энерго-дисперсионные спектры после адсорбции ионов меди (II) (а) и ИК-спектры (б) ксерогеля диоксида кремния до и после адсорбции

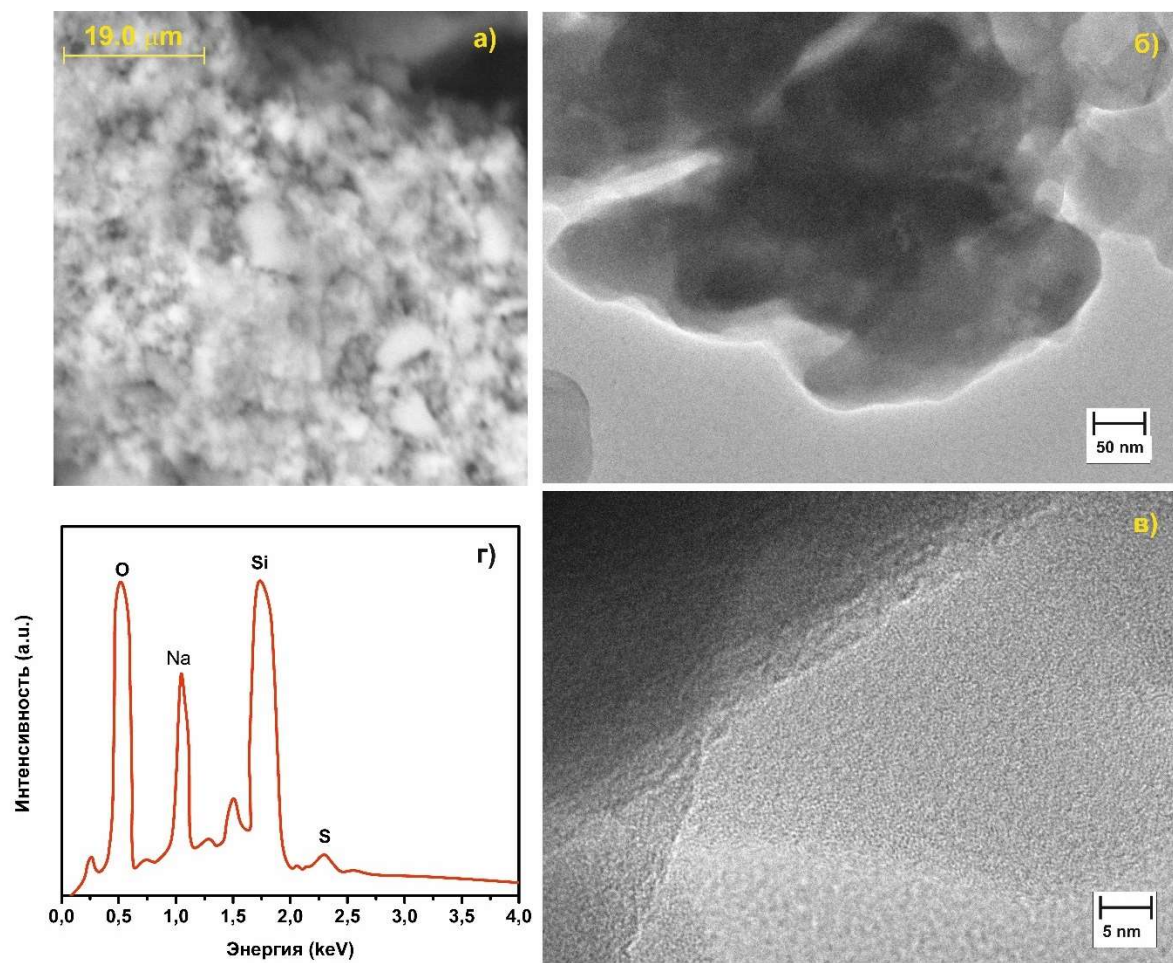


Рисунок 1. Исаев А.Б.

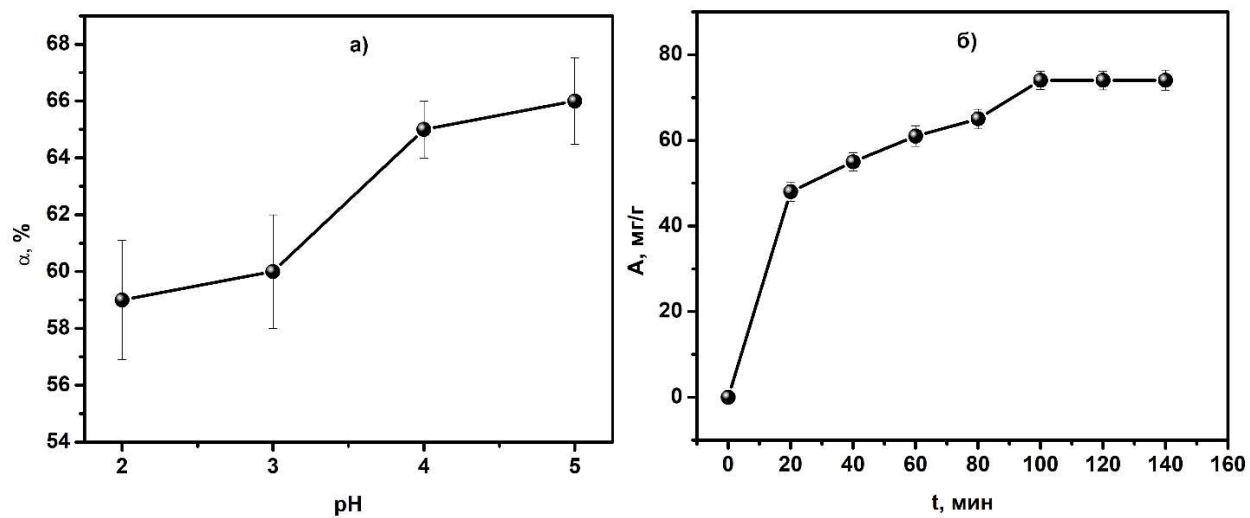


Рисунок 2. Исаев А.Б.

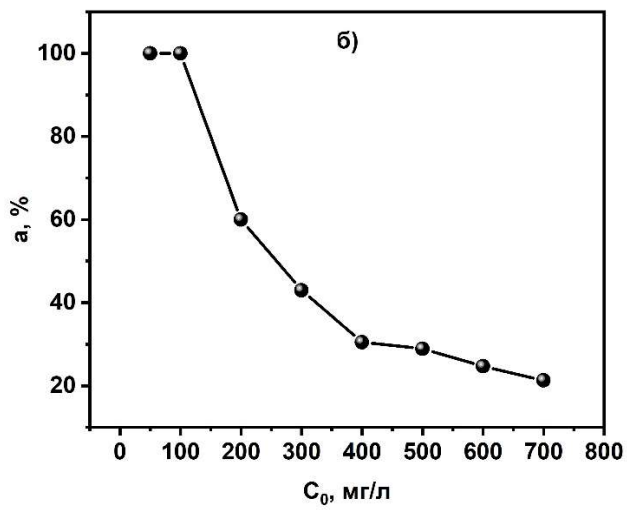
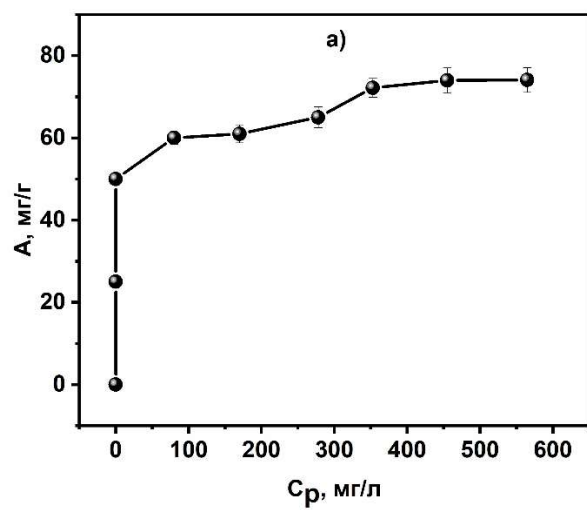


Рисунок 3. Исаев А.Б.

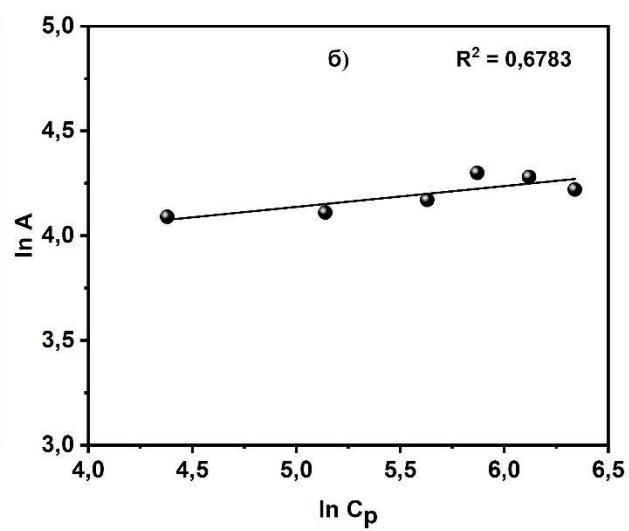
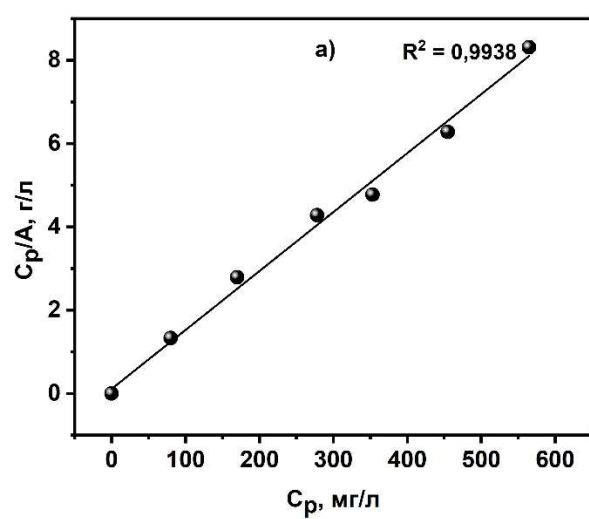


Рисунок 4. Исаев А.Б.

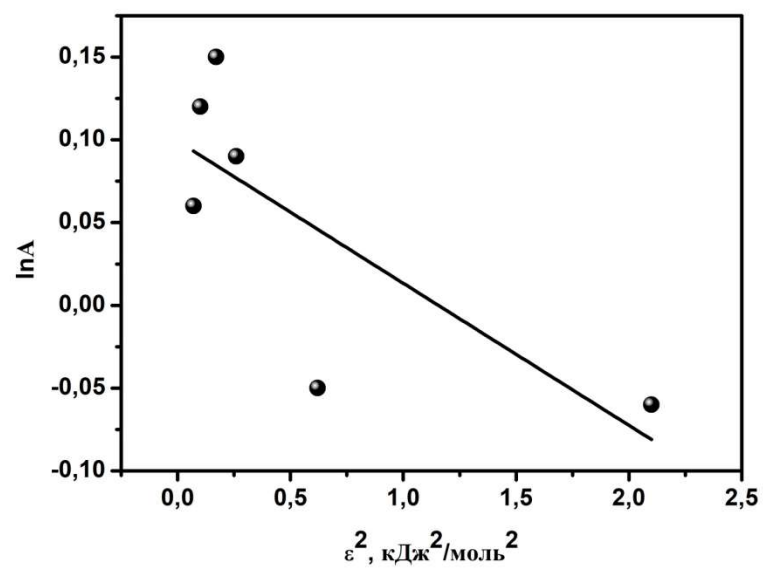


Рисунок 5. Исаев А.Б.

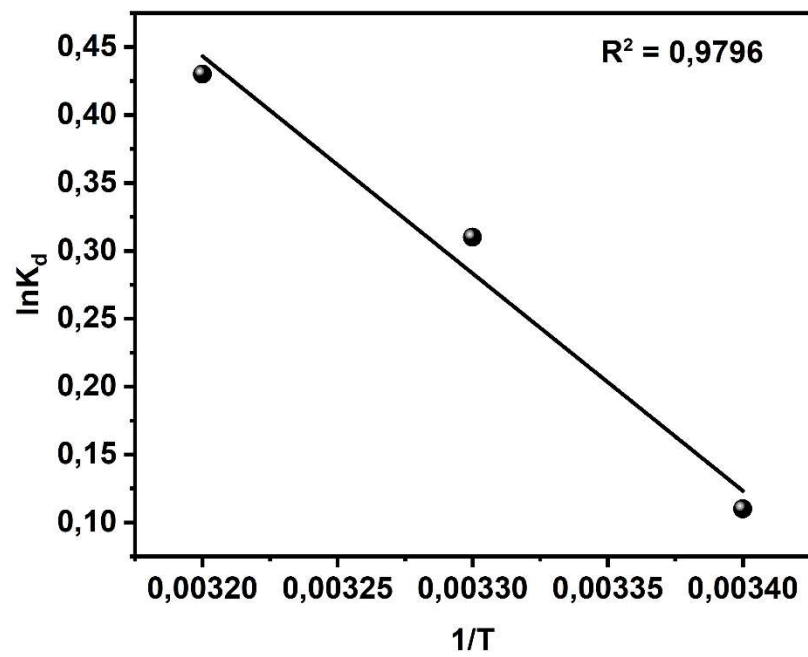


Рисунок 6. Исаев А.Б.

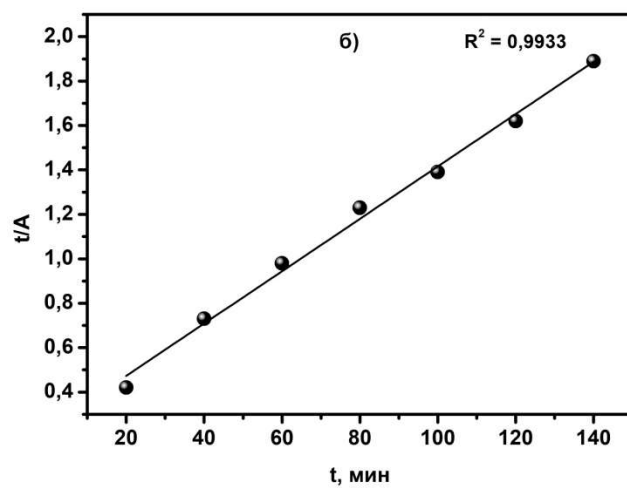
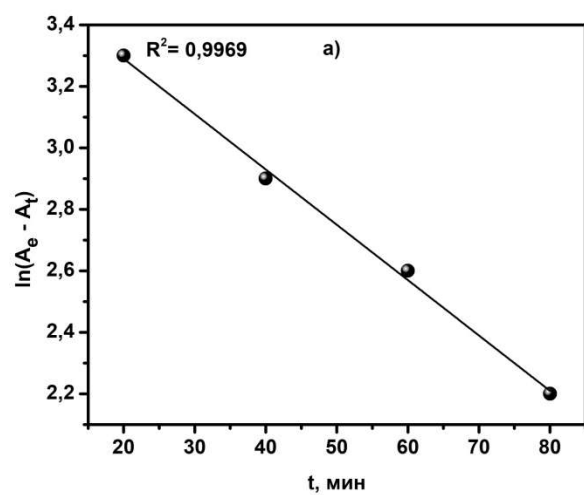


Рисунок 7. Исаев А.Б.

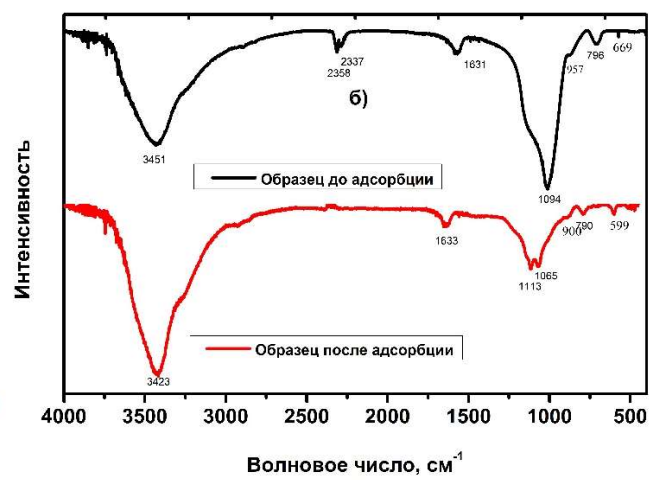
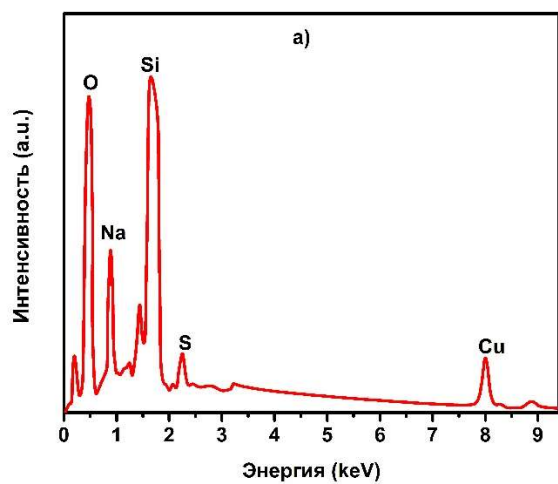


Рисунок 8. Исаев А.Б.