



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-19-0302

Hybridné kompozity pre komplexné čistenie priemyselných vôd

Zodpovedný riešiteľ **Mgr. Inna Melnyk, PhD.**

Príjemca **Ústav geotechniky SAV, v. v. i.**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Ústav geotechniky SAV, v.v.i.

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

O.O. Čuika Ústav chémie povrchov, Národná akadémia vied Ukrajiny, Ukrajina
Švédska poľnohospodárska univerzita, Švédsko
Vilniuská univerzita, Litva

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

-

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

články:

1. MELNYK, Inna** – TOMINA, Veronika – STOLYARCHUK, Nataliya – SEISENBAEVA, Gulaim – KESSLER, Vadim. Organic dyes (acid red, fluorescein, methylene blue) and copper(II) adsorption on amino silica spherical particles with tailored surface hydrophobicity and porosity. In Journal of Molecular Liquids, 2021, vol. 336, p. 116301. (2020: 6.165 – IF, Q1 – JCR, 0.929 – SJR, Q1 – SJR, karentované – CCC). (2021 – Current Contents, WOS, SCOPUS). ISSN 0167-7322. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116301>
2. PASICHNYK, Maria – VÁCLAVÍKOVÁ, Miroslava – MELNYK, Inna**. Fabrication of polystyrene-acrylic/ZnO nanocomposite films for effective removal of methylene blue dye from water. In Journal of Polymer Research, 2021, vol. 28, no. 2, p.56. (2020: 3.097 – IF, Q2 – JCR, 0.500 – SJR, Q2 – SJR, karentované – CCC). (2021 – Current Contents). ISSN 1022-9760. Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02418-z>
3. MELNYK, Inna** – TOMINA, Veronika – STOLYARCHUK, Nataliya – KATELNIKOVAS, Arthuras – KAREIVA, Aivaras – BEGANSKIENE, Aldona – DUDARKO, Oksana. Affordable phosphonic- and phenyl-functionalized silicate adsorbent for metal and dye cations uptake. In Journal of Porous Materials, 2022, vol. 29 no. 6, p. 1829-1838. (2021: 2.523 – IF, Q2 – JCR, 0.433 – SJR, Q2 – SJR, karentované – CCC). (2022 – Current Contents). ISSN 1380-2224. Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01292-4>
4. STOLYARCHUK, Nataliya – TOMINA, Veronika – BISWAJIT, Mishra – TRIPATHI, Bijay P. – VÁCLAVÍKOVÁ, Miroslava – DUDARKO, Oksana – MELNYK, Inna**. Direct synthesis of efficient silica-based adsorbents carrying EDTA groups for the separation of Cu(II) and

- Ni(II) ions. In *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, vol. 650, art. no. 129538. (2021: 5.518 – IF, Q2 – JCR, 0.758 – SJR, Q2 – SJR, karentované – CCC). (2022 – Current Contents). ISSN 0927-7757. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129538>
5. BODNAR YANKOVYCH, Halyna** – DUTKOVÁ, Erika – KYSHKAROVA, Viktoriia – VÁCLAVÍKOVÁ, Miroslava – MELNYK, Inna. A 'Turn-On' Carbamazepine Sensing Using a Luminescent SiO₂/(CH₂)₃NH₂/C₆H₅ System. In *Chemosensors*, 2023, vol. 11, iss. 6, art. no. 332. (2022: 4.2 – IF, Q2 – JCR, 0.52 – SJR, Q2 – SJR). ISSN 2227-9040. Dostupné na: <https://doi.org/10.3390/chemosensors11060332>
6. KYSHKAROVA, Viktoriia – BODNAR YANKOVYCH, Halyna – WZOREK, Zbigniew – NOWAK, Anna K. – MELNYK, Inna**. Novel Synthesis Strategy for the Use of Silica-Based Composites Modified With Styrene-Acrylic Copolymer as High-Performance Adsorbents for Cationic Dyes Removal From Aqueous Environment. In *ChemistrySelect*, 2023, vol.8, p.e202301949. (2022: 2.1 – IF, Q3 – JCR, 0.38 – SJR, Q2 – SJR). ISSN 2365-6549. Dostupné na: <https://doi.org/10.1002/slct.202301949>
7. MELNYK, Inna** – VÁCLAVÍKOVÁ, Miroslava – IVANIČOVÁ, Lucia – KAŇUCHOVÁ, Mária – SEISENBAEVA, Gulaim – KESSLER, Vadim. Features of the surface layer structure of the magnetosensitive materials functionalized by silica with thiourea groups and their applying for selective Cu(II) and Au(III) ions removal. In *Applied Surface Science*, 2023, vol.609, p.155253. (2022: 6.7 – IF, Q1 – JCR, 1.187 – SJR, Q1 – SJR). ISSN 0169-4332. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155253>
8. MELNYK, Inna** – TOMINA, Veronika – STOLYARCHUK, Nataliya – MARCIN BEHUNOVÁ, Dominika – VÁCLAVÍKOVÁ, Miroslava – SEMESHKO, Olha. Mesoporous polysilsesquioxane adsorbents with secondary amine groups for ions of metals, rare earth elements, and reactive dye removal. In *Applied Nanoscience*, 2023, vol.13, no., p.7349-7363. (2022: 0.485 – SJR, Q2 – SJR). ISSN 2190-5509. Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02919-x>
9. MAKOTA, Oksana** – DUTKOVÁ, Erika – BRIANČIN, Jaroslav – BEDNARČÍK, Jozef – LISNICHUK, Maksym – YEVCHUK, Iryna – MELNYK, Inna. Advanced Photodegradation of Azo Dye Methyl Orange Using H₂O₂-Activated Fe₃O₄@SiO₂@ZnO Composite under UV Treatment. In *Molecules*, 2024, vol. 29, no. 6, art. no. 1190. (2023: 4.2 – IF, Q2 – JCR, 0.744 – SJR, Q1 – SJR). ISSN 1420-3049. Dostupné na: <https://doi.org/10.3390/molecules29061190>
10. MELNYK, Inna** – TOMINA, Veronika – BODNAR YANKOVYCH, Halyna – KOLEV, Hristo – DUTKOVÁ, Erika – BREJAERT, Tory C. – KESSLER, Vadim – SEISENBAEVA, Gulaim. Insights into emulsion synthesis of self-assembled suprastructures formed by Janus silica particles with –NH₂/–SH surface groups. In *Nanoscale Advances*, 2024, vol. 6, no.12, p. 3146-3157. (2023: 4.6 – IF, Q2 – JCR, 0.953 – SJR, Q1 – SJR). ISSN 2516-0230. Dostupné na: <https://doi.org/10.1039/d3na00909b>
11. MAKOTA, Oksana** – BODNAR YANKOVYCH, Halyna – BONDARCHUK, OLEKSANDR – SALDAN, IVAN – MELNYK, Inna. Sphere-shaped ZnO photocatalyst synthesis for enhanced degradation of the Quinolone antibiotic, Ofloxacin, under UV irradiation. In *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, (2023: 6.2 – IF, 1.006 – SJR, Q1 – SJR). ISSN 09441344. Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33619-w>

pozvané prednášky:

1. O. Semeshko, V. Kyshkarova, V.V. Tomina, V. Sliesarenko, G.A. Seisenbaeva, A. Lobnik, I. Melnyk. The role of lanthanides and dyes in enhancing the photoluminescence of silica sensors for pharmaceutical monitoring in water, 5th International Scientific Conference NANOAPP 2024 of Nanomaterials & Applications, June 18-21, 2024, Ptuj, Slovenia
2. I.Melnyk. Silica-based particles with enhanced functionality for environmental protection, 10 European Silicon Days, July 10-12, 2023, Montpellier, France
3. I. Melnyk, V. Tomina, N. Stolyarchuk, M. Vaclavikova, G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler. Capabilities of sol-gel technique to produce hybrid materials for water purification purposes, The 6th international conference of CIS countries – “Sol-gel synthesis and research of inorganic compounds, hybrid functional materials and disperse systems” (SOL-GEL 2020), 11-15 October 2021, Samarkand, Uzbekistan

prednášky:

1. V. Tomina, N. Stolyarchuk, V. Kyshkarova, M. Vaclavikova, O. Semeshko, I. Melnyk.

Spherical Silica-Based Adsorbents With Functionalized Surfaces For Industrial Water Treatment, 20th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS-20), May 12-17, 2024, Hiroshima, Japan (Oral presentation)

2. V. Tomina, N. Stoliarchuk, V. Kyshkarova, H. Yankovych, O. Makota, O. Semeshko, and I. Melnyk. Removal of Organic and Inorganic Pollutants from Water Using Silica-Based Adsorbents, 5th Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration, EMCEI 2023, October 2-5, 2023, Rende (Cosenza), Italy (Oral presentation)

3. I. Melnyk et al. N-containing silica spherical particles: one-pot synthesis, particularities of structure, and extended applications, 16th International conference on materials chemistry (MC16), June 03-06, 2023, Dublin, Ireland (Oral presentation)

4. I. Melnyk. One-pot sol-gel technique to prepare functional adsorptive materials, Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" dedicated to the 90th birthday of Aleksey Chuiko, Academician of NAS of Ukraine, 21-22 October 2020, Kyiv, Ukraine (Oral presentation online) (Diploma for the best oral presentation)

Uplatnenie výsledkov projektu

Praktický význam tohto projektu je v jeho potenciáli revolučne zmeniť techniky čistenia vody tým, že poskytne inovatívne riešenia na účinné odstraňovanie rôznych kontaminantov.

Skúmaním chémie materiálov a vyvíjaním sorbentov so špecificky prispôbenými vlastnosťami umožňuje tento výskum vytvárať cenovo efektívne a vysoko výkonné sorpčné systémy, ktoré možno integrovať do existujúcich infraštruktúr na čistenie vody alebo používať v prenosných aplikáciách.

Okrem toho projekt prispieva k environmentálnej udržateľnosti zameraním sa na vývoj ekologicky šetrných technológií, ktoré znižujú ekologickú stopu procesov čistenia vody. Nové hybridné kompozitné sorbenty vyvinuté v rámci tohto výskumu majú potenciál zlepšiť odstraňovanie ťažkých kovov, organických znečisťujúcich látok a iných nebezpečných látok z vody, čím zabezpečujú bezpečnejšiu vodu na pitie a znižujú dopad na prírodné vodné zdroje.

Okrem toho schopnosť prispôbiť sorbenty na ciele kontaminanty umožňuje presnejšie a efektívnejšie čistiace procesy, čím sa znižuje odpad a zvyšuje recyklovateľnosť sorbentov. Tento aspekt je obzvlášť cenný v priemyselných odvetviach, kde je opätovné využitie vody kritické, ako v poľnohospodárstve a výrobe, kde môže čistená voda výrazne znížiť prevádzkové náklady a podporiť udržateľné postupy.

Celkovo projekt nielenže posúva vedecké poznatky a aplikáciu materiálových vied v environmentálnych kontextoch, ale tiež poskytuje priamy spôsob, ako zlepšiť kvalitu vody a verejné zdravie na celosvetovej úrovni. Tým, že rieši naliehavú potrebu účinných riešení na čistenie vody, sa tento výskum zaradí do medzinárodných snáh dosiahnuť bezpečnosť vody a udržateľnosť v čase rastúcich environmentálnych výziev.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Počas realizácie projektu boli dosiahnuté všetky stanovené ciele: boli vytvorené nové hybridné sorpčné materiály s rôznymi funkčnými skupinami, bola stanovená ich štruktúra a vlastnosti, a tiež bola preukázaná ich efektívnosť pri odstraňovaní znečisťujúcich látok rôznej povahy. Pre kremičité častice s N-obsahujúcimi skupinami boli nájdené optimálne podmienky syntézy a skúmané boli také parametre, ako pridávanie komponentov a štruktúra silánu, ktoré ovplyvňovali konečné vlastnosti sférických častíc pri jednostupňovej syntéze. Následne boli vytvorené série častíc s 3-aminopropyl skupinami, etyléndiamínovými skupinami a sekundárnymi aminoskupinami a boli stanovené ich veľkosť, povrchový náboj, počet aminoskupín, špecifický povrch a dostupnosť skupín pre sorpčné interakcie. Okrem toho, okrem povahy skupiny, bol skúmaný vplyv štruktúrovaného silánu, pričom tetraetylortosilikát bol nahradený mostíkovými silánmi obsahujúcimi medzi atómami kremíka etylénové a fenylénové mostíky. Takéto činidlá ovplyvnili pórovité charakteristiky materiálov, povahu povrchu (prítomnosť silanolových skupín), veľkosť častíc a tým pádom aj sorpčné vlastnosti. Prítomnosť veľkého počtu amínových skupín, zväčšený špecifický povrch a hydrofóbne skupiny na povrchu umožnili efektívne odstránenie iónov Cu(II), Ni(II), Nd(III), Dy(III), metylénovej modrej, fluoresceínu a červených kyslých farbív z vodných roztokov. Boli tiež pripravené kompozity s polymérmi obsahujúcimi kyslé skupiny, ako je poly(D, L-

laktid-ko-glykolid) a styren-akrylátový kopolymér. Tieto sférické častice selektívne adsorbovali ióny Fe(III) z roztoku kovových iónov a v troch cykloch postupne metylénovú modrú a farbivá rodamin 6G, v tomto poradí. Kremičité častice s etyléndiamíntriocetovými skupinami boli účinné pri odstraňovaní iónov Cu(II) a Ni(II) z riečnej vody. Vytvorenie častíc s amínovými a tiolovými skupinami na povrchu kremičitých častíc umožnilo adsorpciu iónov Eu(III) alebo fluoresceínu na amínové skupiny a iónov Ag(I) a Au(III) na tiolové skupiny, čo by sa potenciálne mohlo využiť v senzoroach.

Ďalšia skupina vyvinutých sorbentov obsahuje magnetické materiály, ktoré majú jadro z magnetitu a obal z polysiloxánu s funkčnými skupinami. Bol vyvinutý postup na výrobu takýchto materiálov s pórovitou a súvislou povrchovou vrstvou. Bolo zistené, že štruktúra magnetitu sa počas funkcionalizácie nemení. Veľkosť týchto častíc je 50-70 nm, ale niekedy sa agregujú, tvoriac aglomeráty až do 200 nm. Naviazanie tiomočovínových skupín umožnilo selektívne extrahovať ióny Cu(II) alebo Au(III) z vody, v závislosti od pH a koncentrovať ióny zlata z riečnej vody. Ďalšou funkcionalizáciou povrchu kyselinou meso-2,3-dimercaptosukcínovou boli pripravené kompozitov s vysokou mierou odstránenia iónov Hg(II). Pokrytie magnetických častíc silánmi s fenylénovým mostíkom umožnilo vytvorenie kompozitov s vysokou špecifickou povrchovou plochou a povrchovými aminovými, tiolovými skupinami alebo ich zmesou. Takéto materiály sa osvedčili pri odstraňovaní iónov As(III) ako aj antibiotika doxycyklínu. Naviazanie oxidu zinočnatého a oxidu kremičitého na povrch magnetitu viedlo k vytvoreniu kompozitov s fotokatalytickými vlastnosťami. Aktivácia povrchu peroxidom vodíka umožnila 96% rozklad azofarbiva metylénovej oranže. Realizovaný výskum umožnil prípravu materiálov s preddefinovanými vlastnosťami a povrchom a aplikáciu nových kompozitov pre potenciálne použitie pri čistení priemyselných vôd.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

During the project implementation, all set goals were achieved: new hybrid sorbent materials with various functional groups were created, their structure and properties were established, and their effectiveness in removing contaminants of different natures was demonstrated. Initially, for silica particles with N-containing groups, optimal synthesis conditions were identified, and parameters such as the order of component addition and the structure of the silane were studied for their impact on the final properties of spherical particles in a single-stage synthesis. Subsequently, a series of particles with 3-aminopropyl groups, ethylenediamine groups, and secondary amine groups were created, and their size, surface charge, number of amine groups, specific surface area, and availability of groups for sorption interactions were determined. Additionally, apart from the nature of the group, the influence of the structuring silane was studied by replacing tetraethyl orthosilicate with bridging silanes containing ethylene and phenylene bridges between silicon atoms. Such agents affected the porous characteristics of the materials, the nature of the surface (presence of silanol groups), particle size, and consequently, the sorption properties. The presence of a large number of amine groups, a developed specific surface area, and hydrophobic groups on the surface facilitated the effective removal of Cu(II), Ni(II), Nd(III), Dy(III), methylene blue, fluorescein, and acid red dyes from aqueous solutions. Composites with polymers containing acidic groups, such as poly(D, L-lactide-co-glycolide) and styrene-acrylic copolymer, were also created. These spherical particles selectively adsorbed Fe(III) ions from a solution of metal ions and, in three cycles, methylene blue and rhodamine 6G dyes, respectively. Silica particles with ethylenediaminetriacetic groups were effective in separating Cu(II) and Ni(II) ions from river water. The creation of particles with patches of amino and thiol groups on the silica particles' surface allowed for the adsorption of Eu(III) ions or fluorescein on the amine groups and Ag(I) and Au(III) ions on the thiol groups, which could potentially be used in sensors.

Another group of developed sorbents includes magnetically controlled materials that have a magnetite core and a polysiloxane shell with functional groups. A method has been developed to produce such materials with a porous and continuous surface layer. It has been established that the structure of magnetite does not change during functionalization. The size of these particles is 50-70 nm, but sometimes they aggregate, forming agglomerates up to 200 nm. The attachment of thiourea groups has made it possible to selectively extract Cu(II) or Au(III) ions from water, depending on the pH, and to concentrate

gold ions from river water. Furthermore, functionalization of the surface with meso-2,3-dimercaptosuccinic acid allowed for the creation of composites with high removal rates of Hg(II) ions. Coating magnetic particles with silanes that have a phenylene bridge enabled the creation of composites with high specific surface areas and surface amine, thiol groups, or their mixture. Such materials have proven effective in removing As(III) ions as well as the antibiotic doxycycline. Co-deposition of zinc oxide and silicon oxide on the surface of magnetite led to the creation of composites with photocatalytic properties. Surface activation with hydrogen peroxide facilitated a 96% degradation of the azo dye methylene orange. Thus, in summary, the conducted systematic studies have enabled the production of materials with predefined properties and surface design, and to predict the behavior of functional groups for potential use in the purification of industrial waters.