

DOI: 10.31319/2519-2884.48.2026.18

УДК 543.544

**Пиріг М.А.**, здобувач третього (доктор філософії) рівня освіти, e-mail: marta.a.pyrih@lpnu.ua

**Знак З.О.**, д.т.н., професор, ORCID: 0000-0002-3871-4063, e-mail: znak\_zo@ukr.net

Національний університет „Львівська політехніка”, м. Львів

**Pyrih Marta**, Postgraduate student

**Znak Zenovii**, Doctor of technical sciences, Head of the Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances

Lviv Polytechnic National University, Lviv

### ДОПУВАННЯ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ МАНГАНУ(IV) ОКСИДОМ ПІД ДІЄЮ НАДВИСОКОЧАСТОТНОГО ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

*У статті наведено результати допущання природного клиноптилоліту мангану(IV) оксидом під дією електромагнітного випромінювання надвисокочастотного (НВЧ) діапазону. Встановлено, що на утворення аморфної або кристалічної форми  $MnO_2$  передусім впливає питома потужність НВЧ-випромінювання. За малих значень питомої потужності НВЧ-енергії в межах 3,0...4,5 Вт/г утворюється аморфний  $MnO_2$ , а за понад 6,0 Вт/г — його кристалічна форма. Поглинання НВЧ-енергії повітряно-сухим клиноптилолітом, попередньо імпрегнованим розчином мангану нітрату, ймовірно зумовлене наявністю проміжних гідратних форм, які утворились під час сушіння за температури 80...90 °С.*

**Ключові слова:** клиноптилоліт; сорбент; модифікування; допущання; очищення вод; електромагнітне випромінювання.

*The article presents the results of doping natural clinoptilolite with manganese (IV) oxide under the influence of electromagnetic radiation in the microwave range. It was found that the formation of an amorphous or crystalline form of  $MnO_2$  is primarily influenced by the specific power of microwave radiation. At low values of the specific power of microwave energy within 3.0...4.5 W/g, amorphous  $MnO_2$  is formed, and at more than 6.0 W/g, its crystalline form is formed. The absorption of microwave energy by air-dry clinoptilolite, previously impregnated with a manganese nitrate solution, is probably due to the presence of intermediate hydrated forms that were formed during drying at a temperature of 80...90 °C.*

**Keywords:** clinoptilolite; sorbent; modification; doping; water purification; electromagnetic radiation.

#### Постановка проблеми

Природні підземні води є потужним джерелом забезпечення населення України питною водою. Особливо їх роль зростає внаслідок суттєвого погіршення якості поверхневих вод, спричиненого повномасштабною агресією росії, зокрема, безпосереднім впливом мілітарних дій на водні об'єкти, пошкодженням та руйнуванням водної інфраструктури. Окрім того, спостерігається збільшення дефіциту реагентів, необхідних для підготовки поверхневих вод до споживання. Водночас, Україна володіє великими запасами вод, які за низкою показників, наприклад, вмістом сполук заліза та мангану, сірководню тощо, не відповідають чинним нормативним документам. До них, наприклад, належать підземні та шахтні води [1, 2]. Їх використання дало б змогу покращити ситуацію із водозабезпеченням населення та зменшити уразливість водної інфраструктури, пов'язаної з природними поверхневими водоймами. Для видалення із води сполук заліза та мангану, а також сірководню зазвичай використовують каталітичні методи, зокрема, з використанням мангану(IV) оксиду (піролюзиту), якому притаманна висока окисна здатність (значення редокс-потенціалу 1.23 В). Одночасно із очищенням від вказаних сполук-полютантів часто виникає потреба, передусім у випадку використання шахтних вод,

вилучати з води високодисперсні частинки. З метою забезпечення економічності процесу очищення води [3] доцільне суміщення низки технологічних операцій, наприклад, прояснення води та окиснення вказаних сполук з використанням природного цеоліту типу клиноптилоліт, допованого мангану(IV) оксидом. Клиноптилоліт часто використовують у технологіях підготовки вод як фільтрувальний матеріал [4—6], а допування клиноптилоліту йонами або сполуками металів надає йому додаткових функціональних властивостей [7, 8].

Попередніми дослідженням встановлено, що модифікування клиноптилоліту мангану оксидами під дією надвисокочастотного (НВЧ) електромагнітного випромінювання забезпечує окиснення сполук заліза(II), мангану(II) і сірководню у модельних розчинах. Тому вивчення процесу модифікування клиноптилоліту під дією НВЧ-випромінювання дасть змогу встановити раціональні умови цілеспрямованого допування цеоліту частинками  $MnO_2$ .

#### **Аналіз останніх досліджень та публікацій**

Мангану(IV) оксид можна синтезувати на основі різних окисно-відновних реакцій, що лежать в основі таких методів, як золь-гель, твердофазної реакції, гідротермального тощо [9]. У цих методах синтезу  $MnO_2$  здебільшого використовують як прекурсор калію перманганат [10].

В останні роки набуває розвитку мікрохвильовий метод синтезу різноманітних неорганічних оксидів [11], у тому числі  $MnO_2$ . Так, зокрема, реалізують метод, який, по суті, також належить до гідротермальних, оскільки  $MnO_2$  синтезують за рахунок взаємодії  $KMnO_4$  з  $MnSO_4$  або  $MnSO_4$  з  $(NH_4)_2S_2O_8$  у водному середовищі [12]. Мікрохвильовий метод синтезу  $MnO_2$ , порівняно із вказаними вище методами, є значно швидшим і ефективнішим. Водночас застосування калію перманганату, а також концентрованої сульфатної кислоти, необхідної для деяких варіантів синтезу  $MnO_2$ , спряжені з певними формально-правовими труднощами. Тому доцільним є використання інших прекурсорів, наприклад, магнію нітрату. Так, відновленням  $Mg(NO_3)_2$  тетраетилсилікатом за присутності аміаку отримували дисперсний композит  $MnO_x/SiO_2$  [13], який, однак, не можна використати у ролі фільтрувального завантаження для очищення вод через високу дисперсність.

У гідротермальних методах разом із  $MnO_2$  утворюються солі (наприклад, калію або амонію сульфати, залежно від реагентів, які використовують під час синтезу). Це спричиняє необхідність промивання частинок синтезованого  $MnO_2$  або композитів  $MnO_2$ /клиноптилоліт (у випадку допування цеоліту).

Раніше виконаними дослідженнями було встановлено можливість допування природного клиноптилоліту частинками мангану оксидів внаслідок розкладу мангану нітрату, розчином якого попередньо імпрегнували частинки цеоліту. Проте фазовий склад утворених оксидів та вплив різних чинників на селективність їх утворення не вивчали. Водночас можна було спрогнозувати, що наявність сполук-диполів у складі клиноптилоліту після його імпрегнування розчином мангану нітрату забезпечить ефективне поглинання НВЧ-випромінювання, що спричинить розклад солі-прекурсора з утворенням відповідних оксидів. До таких диполів належать молекули води, якщо дії НВЧ-випромінювання піддавали вологий клиноптилоліт. НВЧ-енергію також здатна поглинати кристалогідратна вода [14] у складі  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Цей кристалогідрат може утворюватися у порах і на поверхні частинок клиноптилоліту під час сушіння модифікованого цим розчином клиноптилоліту. Окрім того, НВЧ-випромінювання може також поглинати хімічно зв'язана (кристалогідратна) вода, що входить до складу вихідного клиноптилоліту (фізично сорбованою водою у цьому випадку нехтуємо, оскільки у повітряно-сухому цеоліті її вміст не перевищує 0,25 % мас.). Водночас необхідно зауважити, що алюмосилікатний каркас клиноптилоліту (після його зневоднення) «прозорий» для НВЧ-випромінювання, тобто НВЧ-енергію не поглинає.

#### **Формулювання мети дослідження**

Мета дослідження — виявлення особливостей допування природного клиноптилоліту мангану оксидами, зокрема мангану(IV) оксидом під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання.

#### **Виклад основного матеріалу**

Дослідження виконували з використанням природного клиноптилоліту родовища Сокирниця (Закарпатська область). Попередньо природний мінерал збагачували фізичними методами

(під час подрібнення та промивання водою), завдяки чому вміст клиноптилоліту як мінералу зростав до 80...90 %. При цьому практично видаляли монтморилоніт, карбонати, слюду (мусковіт), твердість яких за шкалою Мооса менша (відповідно 1,0...2,0; 2,5...3,0; 2,0...2,5), ніж клиноптилоліту (3,0...4,0). Попереднє збагачування необхідне для зменшення втрат мангану нітрату як прекурсора під час модифікування клиноптилоліту як породи: під час цього процесу деяка частина  $Mn(NO_3)_2$  сорбується дрібнодисперсними частинками домішок, які змиваються з поверхні частинок цеоліту.

Вміст клиноптилоліту та домішок у вихідному мінералі та після його фізичного збагачування визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра AERIS Research (Malvern PANalytical) з програмним забезпеченням HighScore Plus для якісного та кількісного аналізу.

У дослідженнях використовували фракцію клиноптилоліту з розмірами 1,5—2,0 мм (еквівалентний діаметр 1,75 мм), яку використовують у процесах очищення вод фільтруванням.

Для отримання допованого частинками мангану оксидами клиноптилоліт попередньо імпрегнували 0,5 М розчином  $Mn(NO_3)_2$  за масового співвідношення клиноптилоліт : розчин = 1:5 за постійного перемішування впродовж 3 год. В одній серії досліджували розклад сорбованого  $Mn(NO_3)_2$  у вологому клиноптилоліті, який виділяли із розчину фільтруванням під вакуумом. Вміст вологи визначали ваговим методом після висушування зразка клиноптилоліту за температури  $450 \pm 10$  °C до сталої маси – за цих умов досягалась повна дегідратація цеоліту. У другій серії досліджень використовували повітряно-сухий клиноптилоліт. Його отримували експозицією виділеного з розчину  $Mn(NO_3)_2$  клиноптилоліту за температури 30...40 °C впродовж 12 год, а потім — за температури 80...90 °C до досягнення сталої маси. Такий режим висушування забезпечував повільне видалення вологи із цеоліту.

Оброблення клиноптилоліту, попередньо насиченого розчином  $Mn(NO_3)_2$ , НВЧ-випромінюванням здійснювали у НВЧ-печі «Samsung» 3 (частота НВЧ-випромінювання 2,45 ГГц) за потужності 300...800 Вт (рис. 1).

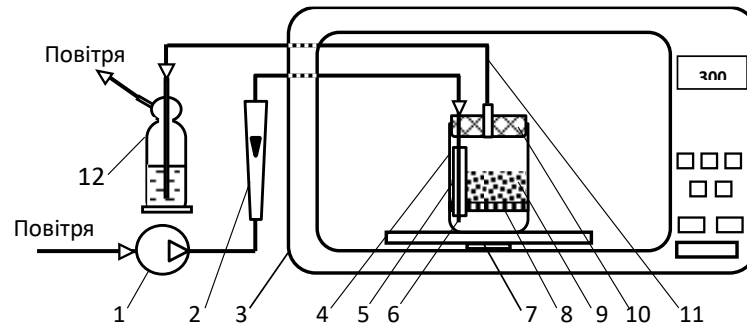


Рис. 1. Схема установки для дослідження допування клиноптилоліту мангану оксидами під дією НВЧ-випромінювання: 1 — мікрокомпресор; 2 — ротаметр; 3 — НВЧ-піч; 4 — кварцова склянка; 5 — кварцова трубка; 6, 11 — фторопластові трубки; 7 — обертова підставка; 8 — перфорована пластина; 9 — клиноптилоліт; 10 — фторопластова кришка; 12 — поглинальна склянка

Наважку клиноптилоліту 9 масою  $100 \pm 0,5$  г поміщали на перфоровану керамічну пластину 8, яку розташовували на відстані  $\approx 50$  мм над дном кварцової склянки 4, що необхідно для подавання повітря під шар клиноптилоліту та його рівномірного розподілу по площі шару цеоліту. Кварцову склянку 4 закривали фторопластовою кришкою 10 з двома отворами. В один з них вмонтовано фторопластову гнучку трубку 6 із внутрішнім діаметром 4 мм, яка проходила під перфоровану керамічну пластину 8 для подачі повітря у шар клиноптилоліту 9 для створення окисної (кисневої) атмосфери у ньому. Таке середовище необхідне для формування саме мангану(IV) оксидів [15]. Повітря подавали мікрокомпресором 1, розташованим ззовні НВЧ-печі 3. У другий отвір кришки 10 вмонтовано штуцер, до якого під'єднано фторопластову гнучку трубку 11 для відведення газів із склянки 4 та їх очищення від нітрату оксидів у поглинальній склянці 12, заповненій розчином лугу.

У разі використання повітряно-сухого клиноптилоліту у перших дослідах під склянкою 4 розміщували склянку з водою (на рис. 1 не показано) для поглинання НВЧ-енергії (так зване «водяне навантаження»). У разі, якщо сухий клиноптилоліт не поглинав би НВЧ-випромінювання, то це могло б негативно вплинути на НВЧ-піч.

Вміст мангану та обмінних катіонів ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) у вихідному клиноптилоліті та цеоліті після оброблення НВЧ-випромінюванням визначали методом EDX-аналізу (прилад INCA Energy 350, інтегрований у систему сканувального електронного мікроскопа Zeiss EVO-40XVP). Фазовий склад клиноптилоліту, допованого мангану оксидами, ідентифікували з використанням рентгенівського дифрактометра Aeris Research (фірма PANalytical).

За вмістом обмінних катіонів ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), що містились у природному клиноптилоліті, та у модифікованому розчином  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , дійшли висновку, що сорбція йонів мангану(II) відбувається як за рахунок йонного обміну, так і адсорбції розчину мангану нітрату у порах і каналах цеоліту. Типовий спектр EDX клиноптилоліту, допованого сполуками мангану подано на рис. 2. При цьому встановили, що спершу на йони  $\text{Mn}^{2+}$  обмінюються такі обмінні йони клиноптилоліту, як  $\text{Na}^+$  та  $\text{Mg}^{2+}$  (саме такий випадок проілюстрований на рис. 2; де на спектрах EDX наявні рефлекси для  $\text{K}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$ , а для  $\text{Na}^+$  та  $\text{Mg}^{2+}$  — відсутні).

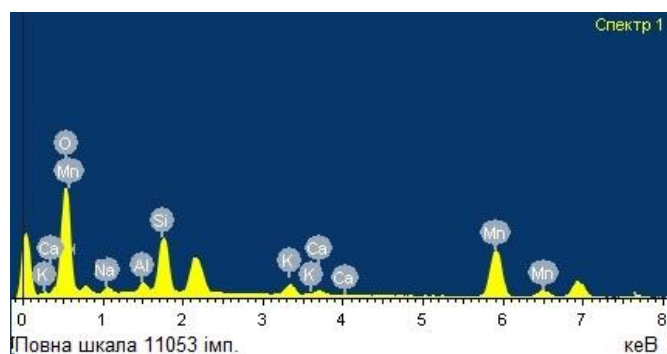


Рис. 2. Типовий спектр EDX клиноптилоліту, допованого оксидами мангану

Окрім того, за вмістом алюмінію, силіцію та кисню розраховано масовий вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$ , які формують алюмосилікатний каркас клиноптилоліту ( $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ ). Відтак з урахуванням вмісту мангану у клиноптилоліті розрахунково визначили, що манган у складі цеоліту, обробленого НВЧ-випромінюванням за присутності кисню, здебільшого перебуває у вигляді оксидів  $\text{MnO}_2$ . Похибка визначення становила 10...15 %, що зумовлене нерівномірністю складу та морфологією частинок природного клиноптилоліту, а також нерівномірністю вмісту  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ .

Однак фазовий стан мангану(IV) оксиду у складі клиноптилоліту залежить від умов розкладу  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  під дією НВЧ-випромінювання.

У першій серії дослідів використовували повітряно-сухий клиноптилоліт (висушений за температури 80...90 °С). Рентгенофазовим аналізом кристалогідратів  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , характерних для мангану нітрату, які мають кристалічну будову і здатні поглинати НВЧ-енергію, у ньому не виявлено. Водночас такий повітряно-сухий клиноптилоліт поглинав НВЧ-випромінювання, що спричинило його розклад з виділенням  $\text{NO}_2$ . При цьому з часом клиноптилоліт набував усе темнішого забарвлення, що свідчило про утворення мангану оксидів (рис. 3). Нерівномірність забарвлення частинок зумовлена, як зазначалось вище, нерівномірністю складу та структури природного клиноптилоліту. Ймовірно поглинання НВЧ-енергії спричинене наявністю аморфних проміжних форм  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  — комплексів зі змінним числом молекул води, які можуть утворюватися під час сушіння [16]. Така структурна дисордінація без яскраво вираженої кристалічної структури характерна для гідратів нітратів. Ймовірність існування таких форм також, ймовірно, зумовлена координуванням молекул води  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  з поверхневими ОН-групами клиноптилоліту.



Рис. 3. Світлина клиноптилоліту, допованого оксидами мангану під дією НВЧ-випромінювання.

За потужності НВЧ-випромінювання в діапазоні 300...450 Вт, що відповідало питомій потужності 3,0...4,5 Вт/г, упродовж близько 30 хв утворений клиноптилоліт набував темно-коричневого кольору. При цьому температура в масі клиноптилоліту (середньо-масова температура) дорівнювала 160...180 °С. Можна припустити, що, оскільки мінерал клиноптилоліту практично «прозорий» для НВЧ-випромінювання, температура локально може зростати до значно вищих значень. В отриманих за вказаних значень питомої потужності зразках клиноптилоліту кристалічних фаз мангану оксидів не виявлено (рис. 4). Оскільки відповідно до елементного аналізу утворюється оксид, який за складом дуже близький до  $MnO_2$ , дійшли висновку, що утворювався аморфний мангану оксид. Можливо, при цьому утворювалась й деяка кількість аморфних нестехіометричних оксидів  $MnO_x$  ( $1,5 \leq x \leq 2,0$ ).

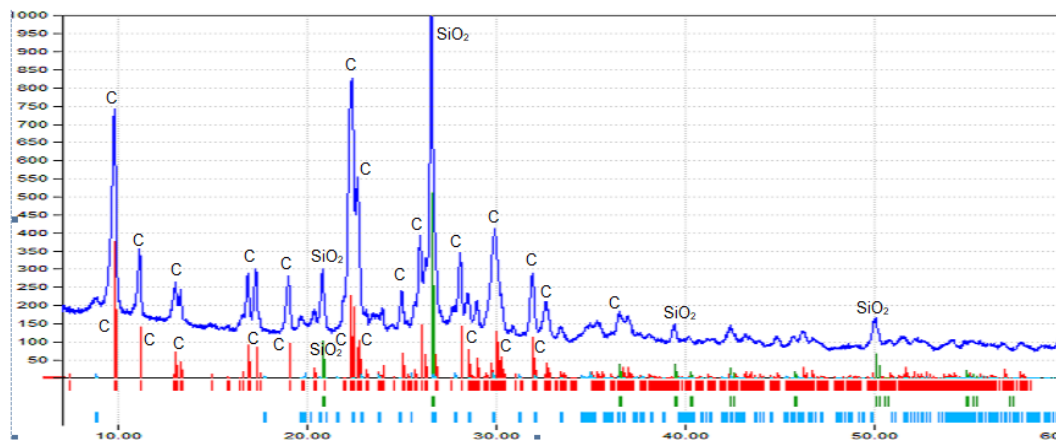


Рис. 4. Дифрактограма клиноптилоліту, допованого мангану оксидами за питомої потужності НВЧ-випромінювання 3,0...4,5 Вт/г (С — клиноптилоліт)

Про це свідчить вигляд частинок мангану оксидів на поверхні клиноптилоліту (рис. 5).

При збільшенні питомої потужності НВЧ-випромінювання до 600...800 Вт (питома потужність 6...8 Вт/г) впродовж 15...20 хв клиноптилоліт набував темно-коричневого, аж до чорного забарвлення. При цьому також спостерігали виділення  $NO_2$ . На дифрактограмах отриманих продуктів (рис. 5) чітко ідентифікували кристалічну фазу, притаманну для  $MnO_2$ . Утворення кристалічного  $MnO_2$ , ймовірно, зумовлене значно вищими локальними температурами, завдяки вищій питомій потужності НВЧ-випромінювання.

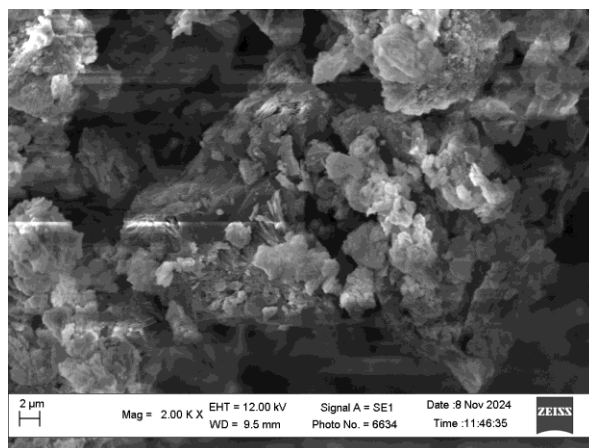


Рис. 5. Світлина клиноптилоліту, допована аморфними частинками  $MnO_2$

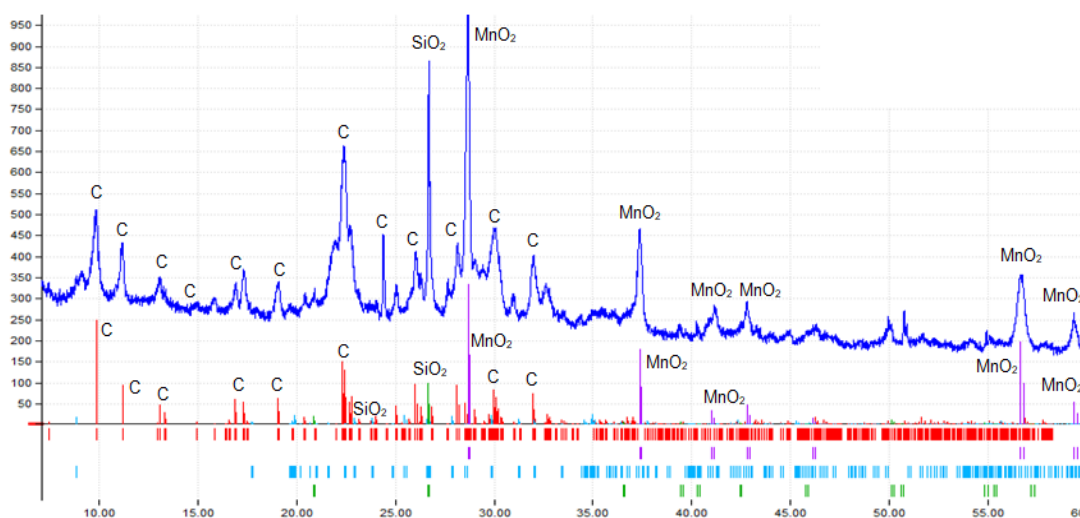


Рис. 6. Дифрактограма клиноптилоліту, допованого мангану оксидами за питомої потужності НВЧ-випромінювання 6,0...8,0 Вт/г (С — клиноптилоліт)

В іншій серії досліджень використовували вологий клиноптилоліт, імпрегнований розчином мангану нітрату. Вміст води (фізично сорбованої води) становив 35...40 %. Форми мангану оксидів, отриманих за таких самих значень питомої потужності НВЧ-випромінювання, як вказано вище, були такими самими (аморфний  $MnO_2$  за питомої потужності 3,0...4,5 Вт/г і кристалічний — за 6,0...8,0 Вт/г). Проте тривалість процесу (до закінчення розкладання мангану нітрату, яке фіксували за зміною маси клиноптилоліту) була більшою на 8...10 хв. Це зумовлено тим, що на випаровування води потрібна пропорційна кількість енергії, що й спричиняє збільшення тривалості процесу.

Отже, зміною умов розкладання мангану нітрату, яким попередньо модифікували природний клиноптилоліт, можна контролювати форму  $MnO_2$ , яким доповують клиноптилоліт — аморфну або кристалічну. При цьому варто зауважити, що аморфний  $MnO_2$  часто виявляє вищу каталітичну активність, аніж кристалічна форма, що зумовлено наявністю великої кількості вакансій і високою рухливістю атомів кисню [17].

#### Висновки

1. Значення питомої енергії НВЧ-випромінювання впливає на формування аморфної або кристалічної фази  $MnO_2$  внаслідок розкладання мангану нітрату під дією НВЧ-випромінювання: за

питомої потужності 3,0...4,5 Вт/г формується аморфна, а за 6,0...8,0 Вт/г — кристалічна фаза мангану оксиду. Отже, є можливість під дією НВЧ-випромінювання селективно синтезувати необхідні для певних технологічних процесів форми мангану оксиду або композитів на їх основі (наприклад композит  $\text{MnO}_2$ /клинотилоліт).

2. Розкладання  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  під дією НВЧ-випромінювання відбувається внаслідок поглинання НВЧ-енергії як молекулами води (у разі вологого клинотилоліту, що містить фізично сорбовану воду), так і кристалогідратною водою (у разі використання повітряно-сухого клинотилоліту); тому стан води у клинотилоліті не впливає на перебіг розкладу  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  з утворенням відповідної фази  $\text{MnO}_2$ , а впливає лише на тривалість цього процесу.

### Список використаної літератури

1. Shvets, I., Zbykovskyy, Y., Bohomaz, O. Groundwater quality in coal mines of Ukraine: possibility of using it as drinking water. *Journal of Ecological Engineering*. 2025. 26(10). P. 26—41. doi.org/10.12911/22998993/204961
2. Clay, A.N., Joubert, S., Moeketsi, N.N. Mineimpacted water: From waste to resource. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2022. 122(1). P. 1—4. doi.org/10.17159/2411-9717/1556/2022
3. Dvořáček, J., Malíková, P., Sousedíková, R., Heviánková, S., Rys, P., Osíčková, I. Water production as an option for utilizing closed underground mines. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2022, 122(10). P. 1—7. doi.org/10.17159/2411-9717/1439/2022
4. Mkilima, T., Devrishov, D., Kydyrbekova, Ubasdulayeva, N., Tleukolov, A., Khassenova, A., Yussupova, N., Birimzhanova, D. Natural Zeolite for The Purification of Saline Groundwater and Irrigation Potential Analysis. *Molecules*. 2022. 27(22): 7729. doi.org/10.3390/molecules27227729
5. Margeta, K., Zabukovec, N., Šiljeg, V., Farkas, A. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. *Water Treatment*. 2013. 16 January. doi.org/10.5772/50738
6. Pandová, M., Rimár, A., Panda, J., Valíček, M., Kušnerová, M., Harničárová, A study of using natural sorbent to reduce iron cations from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020. 17(10). 3686. doi.org/10.3390/ijerph17103686.
7. Znak, Z., Zin, O., Mashtaler, A., Korniy, S., Sukhatskiy, Yu., Gogate, P.R., Mnykh, R., Thanekar, P. Improved modification of clinoptilolite with silver using ultrasonic radiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021. 73. 105496. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105496
8. Znak, Z., Kochubei, V. Influence of Natural Clinoptilolite Modification with Ions and Zero-Valent Silver on its Sorption Capacity. *Chemistry & Chemical Technology*. 2023. 17(3). P. 646—654. doi.org/10.23939/chcht17.03.646
9. Selim, M.S., Hao, Z., Jiang, Y., Yi, M., Zhang, Y. Controlled-synthesis of  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  nanorods through a  $\gamma$ -manganite precursor route. *Materials Chemistry and Physics*. 2019. 235(1), 121733 doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121733
10. Shrestha, A.M., Kazama, S., Sawangjang, B., Takizawa, S. Improvement of Removal Rates for Iron and Manganese in Groundwater Using Dual-Media Filters Filled with Manganese-Oxide-Coated Sand and Ceramic in Nepal. *Water*. 2024. 16. 2450. doi.org/10.3390/w16172450.
11. Leonelli, C., Colombini, E., Mortalò C. Contribution of Microwave Irradiation in the Synthesis of Inorganic Compounds: An Italian Approach: Review. *Inorganics*. 2025. 13(410). doi.org/10.3390/inorganics13120410
12. Cuéllar-Herrera, L., Arce-Estrada, E., Romero-Serrano, A., Ortiz-Landeros, J., Cabrera-Sierra, R., Tirado-López, C., Hernández-Ramírez, A., López-Rodríguez, J. Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Electronic Materials*. 2021.50:5577—5589. doi.org/10.1007/s11664-021-09098-x
13. Pei, X., Wang, H., Zhao, H., Xu, J., He, C., Ji, Z. Investigation on denitrification performance of microwave synthesized high-efficiency  $\text{MnO}_x$  catalysts for low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. 1008 (15). 176533

- doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176533
14. Ryschenko, I.M., Rusinov, A.I., Blinkov, N.A. Influence of microwave radiation on temperature characteristics of dehydration. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. 5/6(77). P. 29–34. doi.org/10.15587/1729-4061.2015.51359
  15. Małeckı, A., Gajerski, R., Łabuś, S., Prochowska-Klisch, B., Wojciechowski, K.T. Mechanism of Thermal Decomposition of d-metals Nitrates Hydrates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000. 60(1):17–23. doi.org/ 10.1023/A:1010155931266
  16. Galwey, A.K. Chapter 12 — Dehydration of Crystalline Hydrates. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003. 2. P. 595-656. doi.org/10.1016/S1573-4374(03)80016-X
  17. Zhu, M., Tian, H., Niu, R., Li, X., Zhang, F., Chu, K. Amorphous MnO<sub>2</sub> with low-coordinated Mn sites for efficient electrochemical urea production from CO<sub>2</sub> and NO. *New Journal of Chemistry*. 2025. 49. P. 20507—20511. doi.org/10.1039/D5NJ03566J

## **DOPING OF NATURAL CLINOPTYLOLITE WITH MANGANESE(IV) OXIDE UNDER THE ACTION OF ULTRA-FREQUENCY ELECTROMAGNETIC RADIATION**

### **Abstract**

Natural clinoptilolite has a high adsorption capacity for many pollutants, a significant cation exchange capacity and the ability to retain highly dispersed particles due to the morphology of the surface of its particles. Therefore, it is widely used in natural water purification and wastewater conditioning technologies, as well as in other areas. Modification of natural zeolites with ions or metal compounds, for example, silver, manganese, allows providing clinoptilolite particles with additional properties, in particular antibacterial and catalytic. Previous studies have shown that doping of clinoptilolite with manganese (IV) oxide particles can be carried out by decomposition of manganese nitrate under the influence of microwave electromagnetic radiation and without the use of potassium permanganate, which is traditionally used as a precursor for the synthesis of MnO<sub>2</sub>.

Studies on the synthesis of manganese(IV) oxide on the surface of natural clinoptilolite particles under the influence of microwave energy were carried out after saturation with a manganese nitrate solution. Based on the results of EDX analysis of the original and manganese nitrate-modified clinoptilolite, it was established that the sorption of manganese ions occurs by two mechanisms, namely ion exchange and adsorption of a manganese nitrate solution. It was also established that clinoptilolite, pre-impregnated with a Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution, is capable of absorbing microwave energy regardless of the presence of physically sorbed water in it. In this case, manganese nitrate decomposes with the formation of manganese(IV) oxide. Its formation was established on the basis of the analysis of the elemental composition of clinoptilolite, in particular, the mass content of silicon, aluminium, oxygen and manganese. The calculation error is due to the uneven composition and morphology of the surface of the particles of the initial clinoptilolite and the uneven adsorption of the precursor - manganese nitrate.

By the method of X-ray phase analysis, it was established that the form of manganese(IV) oxide primarily depends on the specific power of microwave energy. At a specific power within 3.0...4.5 W/g, an amorphous form of MnO<sub>2</sub> is formed. And at a specific power of more than 6.0 W/g - a crystalline one. At the same time, the content of physically sorbed water practically does not affect the formation of a certain phase of MnO<sub>2</sub>, but affects the duration of the process.

### **References**

- [1] Shvets, I., Zbykovskyy, Y., Bohomaz, O. (2025). Groundwater quality in coal mines of Ukraine: possibility of using it as drinking water. *Journal of Ecological Engineering*. 26(10). P. 26—41. doi.org/10.12911/22998993/204961
- [2] Clay, A.N., Joubert, S., Moeketsi, N.N. (2022). Mineimpacted water: From waste to resource. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 122(1). P. 1–4. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/1556/2022>

- [3] Dvořáček, J., Malíková, P., Sousedíková, R., Heviánková, S., Rys, P., Osičková, I. (2022). Water production as an option for utilizing closed underground mines. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 122(10). P. 1–7. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/1439/2022>
- [4] Mkilima, T., Devrishov, D., Kydyrbekova, Ubasdulayeva, N., Tleukolov, A., Khassenova, A., Yussupova, N., Birimzhanova, D. (2022). Natural Zeolite for The Purification of Saline Groundwater and Irrigation Potential Analysis. *Molecules*. 27(22): 7729. doi: 10.3390/molecules27227729
- [5] Margeta, K., Zabukovec, N., Šiljeg, V., Farkas, A. (2013). Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. *Water Treatment*. 16 January. DOI: 10.5772/50738
- [6] Pandová, M. Rimár, A. Panda, J. Valíček, M. Kušnerová, M. Harničárová, "A study of using natural sorbent to reduce iron cations from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020. 17(10). 3686. doi: 10.3390/ijerph17103686.
- [7] Znak, Z., Zin, O., Mashtaler, A., Korniy, S., Sukhatskiy, Yu., Gogate, P.R., Mnykh, R., Thanekar, P. (2021). Improved modification of clinoptilolite with silver using ultrasonic radiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 73. 105496 <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105496>
- [8] Znak, Z., Kochubei, V. (2023). Influence of Natural Clinoptilolite Modification with Ions and Zero-Valent Silver on its Sorption Capacity. *Chemistry & Chemical Technology*. 17(3). P. 646—654. <https://doi.org/10.23939/chcht17.03.646>
- [9] Selim, M.S., Hao, Z., Jiang, Y., Yi, M., Zhang, Y. (2019). Controlled-synthesis of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods through a  $\gamma$ -manganite precursor route. *Materials Chemistry and Physics*. 235(1), 121733 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121733>
- [10] Shrestha, A.M., Kazama, S., Sawangjang, B., Takizawa, S. (2024). Improvement of Removal Rates for Iron and Manganese in Groundwater Using Dual-Media Filters Filled with Manganese-Oxide-Coated Sand and Ceramic in Nepal. *Water*. 16. 2450. doi: 10.3390/w16172450.
- [11] Leonelli, C., Colombini, E., Mortalò C. (2025). Contribution of Microwave Irradiation in the Synthesis of Inorganic Compounds: An Italian Approach: Review. *Inorganics*. 13(410). <https://doi.org/10.3390/inorganics13120410>
- [12] Cuéllar-Herrera, L., Arce-Estrada, E., Romero-Serrano, A., Ortiz-Landeros, J., Cabrera-Sierra, R., Tirado-López, C., Hernández-Ramírez, A., López-Rodríguez, J. (2021). Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Electronic Materials*. 50:5577—5589. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09098-x>
- [13] Pei, X., Wang, H., Zhao, H., Xu, J., He, C., Ji, Z. (2024). Investigation on denitrification performance of microwave synthesized high-efficiency MnO<sub>x</sub> catalysts for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR. *Journal of Alloys and Compounds*. 1008(15). 176533. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176533>
- [14] Ryschenko, I.M., Rusinov, A.I., Blinkov, N.A.(2015). Influence of microwave radiation on temperature characteristics of dehydration. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 5/6(77). P. 29—34. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.51359>
- [15] Małeckı, A., Gajerski, R., Łabuś, S., Prochowska-Klisch, B., Wojciechowski, K.T. (2000). Mechanism of Thermal Decomposition of d-metals Nitrates Hydrates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 60(1):17—23. DOI: 10.1023/A:1010155931266
- [16] Galwey, A.K. (2003). Chapter 12 — Dehydration of Crystalline Hydrates. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2. P. 595-656. [https://doi.org/10.1016/S1573-4374\(03\)80016-X](https://doi.org/10.1016/S1573-4374(03)80016-X)
- [17] Zhu, M., Tian, H., Niu, R., Li, X., Zhang, F., Chu, K. (2025). Amorphous MnO<sub>2</sub> with low-coordinated Mn sites for efficient electrochemical urea production from CO<sub>2</sub> and NO. *New Journal of Chemistry*. 49. P. 20507—20511. <https://doi.org/10.1039/D5NJ03566J>

Надійшла до редколегії 11.11.2025

Прийнята після рецензування 16.12.2025

Опублікована 26.03.2026