УДК: 544.723:546.302:547.458.5

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХИТОЗАНОМ

В.А. Габрин, Т.Е. Никифорова

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Шереметевский пр. 7, Иваново, Российская Федерация, 153008 E-mail: gabrinvictoria@gmail.com, tatianaenik@mail.ru

В работе изучены кинетические и сорбционные характеристики, полученные в процессе сорбции ионов Си(II) в интервале концентраций 1571-3672 мг/л и при времени контакта, варьируемом в интервале 5-120 мин для гидрогелевого сорбента на основе сиитого хитозана, полученного из кислотного гидрогеля, содержащего хитозан с молекулярной массой 220 кДа и степенью дезацетилирования 88%, последовательно сшитого эпихлоргидрином Установлено, что сорбционное равновесие в системе «водный раствор CuSO₄ – гидрогелевый сорбент на основе сшитого хитозана» достигается при времени контакта фаз, равном 80 мин. Установлено, что равновесие достигаемое в гетерофазной системе, является стабильным, что подтверждается нестационарным температурным воздействием с последующим снятием температурного возмущения на стадии насыщения. При описании кинетики сорбции в линейных координатах первого и второго порядков подтверждена воспроизводимость кинетики второго порядка, и как следствие, реализация механизма ковалентного связывания с активными центрами сорбента. Привлечение к анализу дифференциального метода Вант-Гофа подтверждает сохранения кинетики второго порядка, поскольку значения порядков, полученные дифференциальным методом близки и можно заключить, что повышение исходной концентрации катиона не меняет и не влияет коренным образом на механизмы и порядок сорбции ионов тяжелых металлов. Показано, что константы внутридиффузионного массопереноса, на участке $au^{1/2}$ начиная с 7, соответствующий переходу кинетической кривой на плато насыщения, снижаются с ростом толщины пограничного слоя, на основании чего так же можно заключить о вкладе внутридиффузионного торможения в лимитирующую стадию сорбции, что в свою очередь характерно для адсорбции именно на твердых пористых адсорбентах.

Ключевые слова: хитозан, медь, кинетика сорбции, диффузия из растворов

SORPTION KINETICS OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS MEDIA BY A MODIFIED CHITOSAN

V.A. Gabrin, T.E. Nikiforova

Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky Ave. 7, Ivanovo, Russian Federation, 153008 E-mail: gabrinvictoria@gmail.com, tatianaenik@mail.ru

The work studied the kinetic and sorption characteristics obtained during the sorption of Cu(II) ions in the concentration range of 1571-3672 mg/l and with a contact time varied in the range of 5-120 min for a hydrogel sorbent based on cross-linked chitosan obtained from an acidic hydrogel, containing chitosan with a molecular weight of 220 kDa and a deacetylation degree of 88%, sequentially cross-linked with epichlorohydrin. It has been established that sorption equilibrium in the system «aqueous solution of $CuSO_4$ —hydrogel sorbent based on cross-linked chitosan» is achieved at a phase contact time of 80 min. It has been established that the equilibrium achieved in a heterophase system is stable, which is confirmed by non-stationary temperature effects followed by the removal of temperature disturbances at the saturation stage. When describing the

sorption kinetics in linear coordinates of the first and second orders, the reproducibility of the second order kinetics was confirmed, and as a consequence, the implementation of the mechanism of covalent binding with the active centers of the sorbent. Involvement of the differential Van't-Hoff method in the analysis confirms the conservation of second-order kinetics, since the order values obtained by the differential method are close and it can be concluded that an increase in the initial concentration of the cation does not change or fundamentally affect the mechanisms and order of sorption of heavy metal ions. It has been shown that the constants of intra-diffusion mass transfer, in the $\tau^{1/2}$ section starting from 7, corresponding to the transition of the kinetic curve to the saturation plateau, decrease with increasing thickness of the boundary layer, on the basis of which we can also conclude about the contribution of intra-diffusion inhibition to the limiting stage of sorption, which in turn is typical for adsorption specifically on solid porous adsorbents.

Keywords: chitosan, copper, sorption kinetics, diffusion from solutions

Для цитирования:

Габрин В.А., Никифорова Т.Е. Кинетика сорбции тяжелых металлов из водных сред модифицированным хитозаном. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва).* 2024. Т. LXVIII. № 3. С. 25–31. DOI: 10.6060/rcj.2024683.4.

For citation:

Gabrin V.A., Nikiforova T.E. Sorption kinetics of heavy metals from aqueous media by a modified chitosan. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 3. P. 25–31. DOI: 10.6060/rcj.2024683.4.

ВВЕДЕНИЕ

Распространение тяжелых металлов, как одна из актуальных проблем качества воды, происходит в результате сброса сточных вод, в том числе гальванических и нефтехимических предприятий [1–4]. Тяжелые металлы представляют собой неорганические загрязнители, которые обусловливают риск возникновения опасности для здоровья человека и могут оказывать негативное влияние, как на настоящее, так и на последующие поколения [5]. Среди наиболее распространенных тяжелых металлов можно выделить медь, кадмий, железо, ртуть, свинец, никель и т.п. Присутствие тяжелых металлов в воде, используемой с технологической и бытовой целью, зачастую приводит к коррозионному разрушению рабочих поверхностей оборудований и приборов. Поэтому эффективное удаление тяжелых металлов остается актуальной задачей [6-10].

Одним из наиболее эффективных, и при этом доступных как с точки зрения эксплуатационных решений, так и стоимости процесса, является сорбционная водоочистка. Известно, что эффективность сорбционной очистки непосредственно определяется используемыми в процессах сорбционными материалами [12–14]. Для извлечения ионов тяжелых металлов из водных сред используют различные по происхождению и механизму действия сорбенты [15]. В частности, в качестве альтернативы широкоизвестных и используемых

неорганических сорбентов, таких как цеолиты, активные угли, пористые каркасы и т.п., в исследовательском пространстве пристальное внимание получают биосорбенты [4, 16]. Однако наиболее выражены сорбционные характеристики присутствуют у хитозансодержащих сорбентов [6]. Сорбционная емкость хитозана также может быть увеличена при сшивании хитозана на стадии получения геля [10-18]. Относительно новыми сорбентами, отвечающими данным требованиям, являются гранулы предварительно сшитого хитозана. Главным достоинством этого уникального биополимера является его способность к разноплановой модификации с целью улучшения адсорбционных характеристик при постоянстве структурных свойств [19-22].

ставлено в виде двух моделей — «мостиковой» и «подвесной» [6].

В «мостиковой» модели ионы металлов связаны с двумя аминогруппами из одной цепи или из разных цепей, посредством меж- или внутримолекулярного комплексообразования, в отличие от «подвесной» модели, в которой ион металла связан только с одной аминогруппой подвесным образом, а гидроксильные группы и атомы кислорода в молекулах воды могут участвовать в координации. Различия в механизмах сорбции в конечном итоге может влиять как на полноту и эффективность очистки водных сред, так и на продолжительность данного процесса. Поэтому необходимо конкретизировать для каждого вида биополимерного сорбента тип реализуемого механизма для более успешного контроля сорбционной очистки [6, 22].

Цель работы — изучение кинетических и сорбционных характеристик гидрогелевого сорбента на основе сшитого хитозана, эффективного в извлечении ионов меди из водных сред.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение гидрогелевого сорбента на основе сшитого хитозана осуществлялось по методике, описанной ранее [22]. Физико-химические характеристики, морфология полученного сорбента воспроизводится и согласуется с данными приведенными в работе [22].

Кинетику сорбции ионов Cu(II) сорбентом на основе сшитого хитозана исследовали на примере сорбции ионов меди в статических условиях методом ограниченного объема раствора. Получение кинетических кривых сорбции осуществляли следующим образом: в пробирки объемом 10 см³ помещали навески гидрогелевых гранул сорбентов в количестве 0,05 г в пересчете на сухой хитозан, к которым приливали по 10 мл водного раствора сульфата меди с концентрацией ионов меди(II) равной 1500-3500 мг/л и pH водного раствора 5.3. Время контакта раствора и сорбента варьировалось от 5 до 120 мин. В каждый момент времени, по истечении времени контакта, растворы отделяли от сорбентов и определяли концентрацию ионов с помощью методом молекулярно-абсорбционной спектроскопии с помощью спектрофотометра UV-Vis Varian Cary 50.

В данной работе определение фактической концентрации катионов Cu^{2+} в растворах до и после сорбции осуществляли методом спектрофотометрии в режиме термостатирования (25 \pm 0,1 °C). Предварительно получали окрашенные комплексы с характеристической длиной волны и известным

коэффициентом светопоглощения (уравнение 1). Интенсивно окрашенные комплексы аммиака и катионов меди получали добавлением избытка NH₄OH к водным растворам CuSO₄ различной концентрации при поддержании pH равной 8.

$$CuSO_4 + 4NH_4OH = [Cu(NH_4)_3]SO_4 + 4H_2O_4(1)$$

Электронные спектры поглощения получали в интервале длин волн излучения 350-700 нм, т.к. характеристический пик для аммиакатов меди находится на длине волны 631. Величины поглощенного света, с учетом справочного коэффициента светопоглощения для комплексов меди, использовались в расчетах фактической концентрации катиона.

Данные, полученные в кинетических экспериментах, использовались в дальнейшем для расчета величин сорбции ионов тяжелых металлов и иных показательных констант сорбционного равновесия, необходимых для детального описания механизмов извлечения тяжелых металлов из водных растворов полученными в работе гидрогелевыми сорбентами на основе хитозана.

Сорбционную емкость (q_{τ} , мг/г) вычисляли по формуле (2):

$$q_{\tau} = \frac{C_0 - C_{\tau}}{m} \cdot V \,, \tag{2}$$

где: C_0 – начальная концентрация ионов, мг/л; C_{τ} – концентрация ионов по истечении заданного времени контакта; m – масса сорбента, г; V – объем раствора, мл.

Обработка кинетических кривых сорбции ионов металлов осуществлялась в рамках моделей первого (3) и второго (4) порядков:

$$\lg(q_e - q_\tau) = \lg q_e - k_1 \tau,$$
 (3)

$$\frac{\tau}{q_{\tau}} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{\tau}{q_e},\tag{4}$$

где: k_1 — константа скорости процесса сорбции по модели первого порядка, мг/мин; k_2 — константа скорости процесса сорбции по модели второго порядка, г/мг·мин, $q_{\rm e}$ и $q_{\rm \tau}$ —сорбционная емкость в момент равновесия и в данный момент времени соответственно, мг/г.

Исследование внутридиффузионного массопереноса осуществляли с применением модели Вебера-Морриса (5):

$$q_{\tau} = k_{id} \cdot \sqrt{\tau} + c, \qquad (5)$$

где: k_{id} – константа скорости внутрипористой диффузии; с – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были получены кинетические кривые сорбции ионов меди гидрогелевым сорбентом на основе сшитого хитозана. Зависимость изменения сорбционной емкости сорбента во времени при начальной концентрации ионов меди в растворе 1571-3762 мг/л представлена на рис. 1.

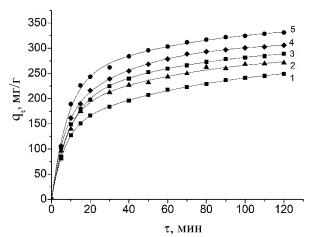


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов меди гидрогелевым сорбентом на основе сшитого хитозана

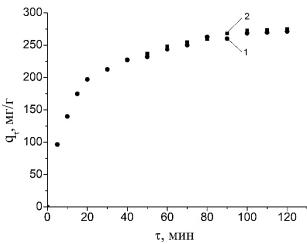


Рис. 2. Кривые сорбции ионов меди из раствора концентрацией 2000 мг/л: полученная в стационарных условиях (1) и при кратковременном температурном воздействии в момент достижения равновесия (2)

Установлено, что время достижения сорбционного равновесия составляет 80 мин. Видно, что представленные кривая характеризуются платом насыщения, ход которого незначительно отклоняется от параллельного хода оси абсцисс.

Чтобы сделать заключение о типе достигаемого сорбционного равновесия был применен метод выведения гетерофазной системы, находящейся в равновесном состоянии из состояния равновесия путем нестационарного температурного воздействия: изменения температуры в ходе кинетического эксперимента на промежутке от 80 мин и возвращения исходной температуры по завершении эксперимента. Вид кинетической кривой сорбции ионов меди, полученной при выведении системы из равновесия приведен на рис. 2.

Видно, что величина сорбции ионов меди в нормальных условиях и в условиях нестационарного температурного воздействия близки, расхождение в значениях величин находится в пределах погрешности эксперимента (не более 10 %). Таким образом, можно сделать вывод, что равновесное состояние в системе «сорбент-раствор ионов тяжелых металлов» является стабильным для разработанного биосорбента на основе хитозана.

Распределение элементов по поверхности сорбента получено методом энергодисперсионного элементного анализа образца с последующим получением суммарного спектра элементов. Данные сведены в табл. 1.

Таблица 1
Элементный состав гидрогелевого сорбента на основе спитого хитозана до и после сорбнии ионов Сп(П)

сшитого хитозана до и после сородии ионов Си(11)							
Элемент	Bec. %						
	До сорбции	После сорбции					
С	32,42	26,60					
N	8,37	6,88					
0	59,21	51,36					
Cu	-	8,45					
S	-	6,71					

Видно, что распределение катионов меди на поверхности сорбента является равномерным. При этом сорбция металла из водных растворов CuSO₄ протекает в эквивалентном соотношении с сульфат-ионами (уровень сигнала Cu и S практически одинаковый). Можно заключить, что очистка воды от ионов меди протекает путем ее обессоливания.

Используемый в работе сорбент имеет различные функциональные группы (гидроксильные и аминогруппы) [6, 22], которые могут быть вовлечены в процесс сорбции ионов меди посредством образования с ней ковалентных связей. Поэтому в данной работе проведена обработка кинетических кривых сорбции ионов Cu(II) для гидрогелевых гранул сшитого хитозана в координатах первого и второго порядков с обобщением расчетных параметров в табл. 2.

Исходя из значений коэффициентов корреляции, адсорбция ионов меди(II) на поверхности образца адекватно описывается уравнением второго порядка. Полученные теоретические значения

 $q_{\rm e}$ близки к экспериментальным значениям сорбционной емкости ($q_{\rm t}$). Вероятно, этапом, определяющим скорость процесса сорбции ионов меди (II), является образование ковалентных связей за счет

обмена электронами между адсорбентом и адсорбатом. В этом случае принято считать, что реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1.

Таблица 2 Константы скорости процесса сорбции, сорбционные емкости и коэффициенты корреляции, полученные при обработке кинетических кривых сорбции ионов Cu(II) в линейных координатах моделей первого и второго порядков

$C(Cu^{2+})_{ucx}$	a 155/5	Пе	рвый порядок			Второй порядок	
${ m M}\Gamma/{ m J}$	$q_{ au}$, MГ/Г	$q_{ m e}$, мг/г	k_1 , мин ⁻¹	R^2	$q_{ m e}$, мг/г	k_2 , мг·мин·г ⁻¹	R^2
1571,7	236,4	186,2	0,0136	0,91	271,24	$3,1\cdot 10^{-4}$	0,99
2012	271,13	222,8	0,0141	0,92	295	3 · 10 - 4	0,99
2501,6	289,4	245,5	0,0149	0,93	329	2,51·10-4	0,99
3283	306	282	0,0163	0,93	355	2,37·10-4	0,99
3762	331,2	234	0,0171	0,92	358,42	$2,29 \cdot 10^{-4}$	0,99

Сохраняется высокая корреляция к кинетической модели сорбции по второму порядку. Снижение констант скорости по модели второго порядка с ростом исходной концентрации ионов меди в растворе, в первую очередь, может быть связано с вкладом со стороны диффузионного торможения и более быстрым выравниванием градиента концентраций по обе стороны межфазной поверхности «жидкость-твердое». Также за счет этого плато насыщения при исходной концентрации 3762 мг/л проявляется несколько раньше, чем при 1571,7 мг/л.

Воспроизводимость кинетики сорбции по второму порядку также проверяли путем обработки кинетических экспериментов в интервале исходных концентраций ионов меди в растворе.

Некоторые выходные данные кинетики сорбции ионов меди были обработаны дифференциальным методом Вант-Гоффа. Данный метод обычно применим для описания формальной кинетики химических реакций и определения порядков данных реакций (рис. 3).

Рассматриваемый сорбционный процесс включает множество промежуточных стадий, что формально подтверждается корреляцией данных кинетики сорбции в линейных координатах уравнения второго порядка. Поэтому принимать значения порядков реакции, полученных в рамках дифференциального метода некорректно. Тем не менее, значения порядков, полученные дифференциальным методом ($n=4,5\pm0,5$ в обоих случаях), позволяют оценить влияние концентрации металла на механизм сорбции. Поскольку значения порядков близки можно заключить, что повышение исходной концентрации загрязнителя не меняет и не влияет коренным образом на механизмы и порядок сорбции ионов тяжелых металлов.

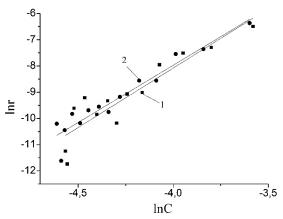


Рис. 3. Применение дифференциального метода Вант-Гоффа для обработки кинетических кривых сорбции с начальной концентрацией ионов меди 2000 (1) и 2500 (2) мг/л

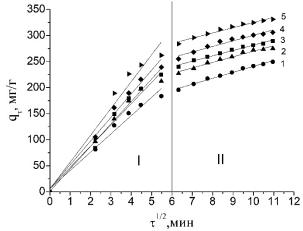


Рис. 4. Процесс внутренней диффузии ионов меди(II) в интервале концентраций 1570-3800 мг/л по модели Вебера-Морриса для сорбента на основе сшитого хитозана

Проведена оценка вклада внутридиффузионного массопереноса катионов меди из фазы вод-

ного раствора в фазу гидрогелевого сорбента на основе сшитого хитозана. Расчет параметров внутренней диффузии осуществлялся путем обработки кинетических кривых сорбции (рис. 1) в координатах Вебера-Морриса (уравнение 5). Полученные результаты представлены графически (рис. 4) и сведены в табл. 3.

Таблица 3 Параметры внутренней диффузии ионов Cu(II) по модели Вебера-Морриса для сорбента на основе сшитого хитозана. \mathbb{R}^2 – коэффициент корреляции

ешитого житозана: и козффициент коррениции							
$C_0(Cu^{2+}),$ $M\Gamma/\Pi$	Участок	k_{id} , мг/(г·мин $^{1/2}$)	с, мг/г	\mathbb{R}^2			
1571,7	I	35,07	6,02	0,94			
	II	11,45	126,16	0,95			
2012	I	40,75	6,17	0,93			
	II	10,68	162,92	0,96			
2501,6	I	43,08	6,23	0,97			
	II	10,28	178,67	0,99			
3283	I	45,36	6,67	0,95			
	II	10,66	193,76	0,99			
3762	I	51,52	5,46	0,92			
	II	9,96	225	0,99			

Установлено, что в ходе концентрирования катионов в фазе сорбента можно выделить две последовательные стадии массопереноса ионов меди. Первый участок кинетических кривых соответствует диффузии Cu(II) из объема раствора к поверхности сорбента с образованием граничного слоя толщиной с (мг/л, табл. 3), что характерно для внешнедиффузионного массопереноса. В интервале $\tau^{1/2}$ от 5,5 до 6,5 наблюдается излом, соответствующий снижению влияния внешнедиффузионного и увеличение внутридиффузионного фактора. Второй участок относится к распределению ионов Cu(II) в объеме фазы сорбента (внутридиффузионный массоперенос). Процесс на участке $\tau^{1/2}$ от 7, соответствующий переходу кинетической кривой на плато насыщения, ограничивается переносом ионов меди(II) в фазе сорбента. При этом видно, что константа внутридиффузионного массопереноса снижается с ростом толщины пограничного слоя, на основании чего можно заключить о вкладе внутридиффузионного торможения в лимитирующую стадию сорбции катионов на амино- и гидроксогруппах. Это в свою очередь характерно для процессов адсорбции на твердых пористых адсорбентах. В связи с вышеизложенным можно сделать вывод, что сорбция катионов меди гидрогелевым сорбентом на основе сшитого хитозана является диффузионно контроллируемым процессом на стадии внутридиффузионного массопереноса.

ВЫВОДЫ

Получены кинетические параметры извлечения ионов меди(II) для гидрогелевого сорбента на основе сшитого хитозана. Показано, что время достижения сорбционного равновесия происходит после 80 мин контакта сорбента с раствором. Процесс сорбции ионов Cu(II) в интервале концентраций 1500-3500 мг/л описывается в рамках модели кинетики второго порядка, что указывает на комплексообразующий характер взаимодействия таких катионов с активными центрами сорбента. Выявлено, что ключевым механизмом сорбции ионов меди на гидрогелевом сорбенте из сшитого хитозана является последовательная координация электроотрицательной аминогруппой и гидроксогруппой аминополисахарида, соответствующая «подвесному» типу. Снижение констант скорости с ростом исходной концентрации ионов меди в растворе, в первую очередь, может быть связано с вкладом со стороны диффузионного торможения и более быстрым выравниванием градиента концентраций по обе стороны межфазной поверхности «жидкость-твердое». Выявлено, что в ходе сорбции катионов меди на гидрогелевом сорбенте имеет место диффузионное торможение, характерное для адсорбции на твердых пористых адсорбентах. Полученные данные по извлечению ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием разработанного гидрогелевого сорбента на основе сшитого хитозана могут быть использованы для повышения эффективности защиты естественных водных систем и снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

- Zamora-Ledezma C., Negrete-Bolagay D., Figueroa F., et al. Environ. Technol. Innov. 2021. V. 22. P. 101504. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101504.
- Ida S., Eva T. Water (Switzerland). 2021. V. 13. DOI: 10.3390/w13081121.
- Shrestha R., Ban S., Devkota S., et al. J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 105688. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105688.
- Кунин А.В., Ильин А.А., Морозов Л.Н., и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 132–150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
- Krishnan S., Zulkapli N.S., Kamyab H., et al. Environ. Technol. Innov. 2021. V. 22. P. 101525. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101525.
- Никифорова Т.Е., Габрин В.А., Разговоров П.Б. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. Вып. 3. С. 231–243. DOI: 10.31857/S0044185623700298.
- Rathi B.S., Kumar P.S., Vo D.V.N. Sci. Total Environ. 2021.
 V. 797. P. 149134. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149134.
- 8. *Malik L.A., Bashir A., Qureashi A., et al.* Environ. Chem. Lett. 2019. V. 17. DOI: 10.1007/s10311-019-00891-z.
- 9. *Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Вокурова Д.А., и др.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2023. Т. 67. Вып. 3. С. 63–72. DOI: 10.6060/RCJ.2023673.9.
- Franco P., Cardea S., Tabernero A., et al. Molecules. 2021.
 V. 26. P. 1–35. DOI: 10.3390/molecules26154440.
- Kostag M., El Seoud O.A. Carbohydr. Polym. Technol. Appl. 2021. V. 2. 100079. DOI: 10.1016/j.carpta.2021.100079.
- Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zakharov O.N., et al. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 6. P. 44–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6144.
- Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В., et al. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2022. Т. 66. Вып. 4. С. 55–62. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8.
- Гордина Н.Е., Борисова Т.Н., Клягина К.С. et al. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 90–96. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6633.
- Ouyang D., Zhuo Y., Hu L, et al. Minerals. 2019. V. 9. P. 1–16. DOI: 10.3390/min9050291.
- Saheed I.O., Da Oh W., Suah F.B.M. J. Hazard. Mater. 2021.
 V. 408. P. 124889. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124889.
- Weiβpflog J., Gündel A., Vehlow D., et al. Molecules. 2020.
 V. 25. DOI: 10.3390/molecules25112482.
- Qiu B., Tao X., Wang H., et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2021.
 V. 155. DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105081.
- Upadhyay U., Sreedhar I., Singh S.A., et al. Carbohydr. Polym. 2021. V. 251. P. 117000. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117000.
- Vakili M., Deng S., Cagnetta G., et al. Sep. Purif. Technol. 2019.
 V. 224. P. 373–387. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.05.040.
- 21. *Masoumi H., Ghaemi A., Gilani H.G.* Sep. Purif. Technol. 2021. V. 260. P. 118221. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118221.
- 22. Фуфаева В.А., Никифорова Т.Е. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. Вып. 2. С. 163–169. DOI: 10.31857/S004418562202005X.

REFERENCES

- Zamora-Ledezma C., Negrete-Bolagay D., Figueroa F., et al. Environ. Technol. Innov. 2021. V. 22. P. 101504. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101504.
- Ida S., Eva T. Water (Switzerland). 2021. V. 13. DOI: 10.3390/w13081121.
- Shrestha R., Ban S., Devkota S., et al. J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 105688. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105688.
- Kunin A.V., Ilyin A.A., Morozov L.N., et al. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023.
 V. 66. N 7. P. 132–150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j (in Russian).
- Krishnan S., Zulkapli N.S., Kamyab H., et al. Environ. Technol. Innov. 2021. V. 22. P. 101525. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101525.
- Nikiforova T.E., Gabrin V.A., Razgovorov P.B. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2023. V. 59. N 3. P. 313–324. DOI: 10.1134/S2070205123700363.
- Rathi B.S., Kumar P.S., Vo D.V.N. Sci. Total Environ. 2021.
 V. 797. P. 149134. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149134.
- Malik L.A., Bashir A., Qureashi A., et al. Environ. Chem. Lett. 2019. V. 17. DOI: 10.1007/s10311-019-00891-z.
- Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Vokurova D.A., et al. Ros. Khim. Zh. 2023. V. 67. N 3. P. 63–72. DOI: 10.6060/ rcj.2023673.9. (in Russian)
- Franco P., Cardea S., Tabernero A., et al. Molecules. 2021.
 V. 26. P. 1–35. DOI: 10.3390/molecules26154440.
- Kostag M., El Seoud O.A. Carbohydr. Polym. Technol. Appl. 2021. V. 2. 100079. DOI: 10.1016/j.carpta.2021.100079.
- 12. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zakharov O.N., et al. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2020. V. 63. N 6. P. 44–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6144.
- Afineevskii A.V., Prozorov D.A, Smirnov D.V., et al. Ros. Khim. Zh. 2022. V. 66. N 4. P. 55–62. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8. (in Russian).
- Gordina N.E., Borisova T.N. Klyagina K.S., et al. Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 9. P. 90–96. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6633. (in Russian).
- Ouyang D., Zhuo Y., Hu L, et al. Minerals. 2019. V. 9. P. 1–16. DOI: 10.3390/min9050291.
- Saheed I.O., Da Oh W., Suah F.B.M. J. Hazard. Mater. 2021.
 V. 408. P. 124889. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124889.
- Weiβpflog J., Gündel A., Vehlow D., et al. Molecules. 2020.
 V. 25. DOI: 10.3390/molecules25112482.
- Qiu B., Tao X., Wang H., et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2021.
 V. 155. DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105081.
- Upadhyay U., Sreedhar I., Singh S.A., et al. Carbohydr. Polym. 2021. V. 251. P. 117000. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117000.
- 20. *Vakili M., Deng S., Cagnetta G., et al.* Sep. Purif. Technol. 2019. V. 224. P. 373–387. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.05.040.
- Masoumi H., Ghaemi A., Gilani H.G. Sep. Purif. Technol. 2021.
 V. 260. P. 118221. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118221.
- Fufaeva V.A., Nikiforova T.E. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. N 2. P. 262–268. DOI: 10.1134/ S2070205122020058.

Поступила в редакцию 10.03.2024 Принята к опубликованию 18.04.2024

Received 10.03.2024 Accepted 18.04.2024