

УДК 544.723, 544.726, 544-971

СОРБЦИЯ КАДМИЯ, СВИНЦА И ХРОМА (VI) ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ*

© А.Э. Паришина^{1**}, К.Г. Боголицын^{1,2}, Н.Л. Иванченко¹, Д.А. Поломарчук¹

¹ Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: a.parshina@narfu.ru

² Институт экологических проблем Севера ФИЦКИА УрО РАН, наб. Северной Двины, 109, Архангельск, 163000 (Россия)

Цель данной работы заключается в установлении механизма сорбции ионов тяжелых металлов [Cd(II), Pb(II), Cr(VI)] целлюлозными комплексами (ЦК) арктических бурых водорослей *Laminaria digitata* и *Saccharina latissima*. Указанные комплексы представляют собой волокнистые мезопористые материалы, обладающие активными сорбционными центрами -COOH, -OH, -NH₂, а также развитой поверхностью, что позволяет говорить о них как о потенциально эффективных препаратах для энтеросорбционного выведения ионов тяжелых металлов. Исследованы кинетика, термодинамика сорбции, а также влияние кислотности среды на сорбционную емкость. Установлено, что скорость сорбции максимальна в течение первых 20 мин контакта двух фаз, сорбционное равновесие достигается к 60 минутам. Согласно значениям энтальпии сорбции, температура оказывает положительное воздействие на сорбцию (эндотермический процесс), с максимумом сорбционной емкости 17.18 и 31.06 [Cd(II)], 37.03 и 75.88 [Pb(II)], 137.62 и 145.96 [Cr(VI)] мг/г. Оптимальный pH среды: 5–6 для кадмия и свинца, и 2 для хрома (VI), что указывает на возможность использования препарата в широком диапазоне кислотности, соответствующее условиям желудочно-кишечного тракта человека. Полученные результаты указывают на высокую перспективность применения ЦК в качестве энтеросорбента, эффективного для применения в целях здоровьесбережения.

Ключевые слова: бурые водоросли, энтеросорбент, тяжелые металлы, кинетика, термодинамика, механизм сорбции. *Исследование выполнено в рамках проектной части государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ в сфере научной деятельности 0793-2020-0005 с использованием научного оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова.*

Введение

Тяжелые металлы (ТМ) являются опасными токсикантами, провоцирующими множество как острых, так и хронических заболеваний. Из-за хорошей растворимости и быстрой абсорбции в крови и тканях, средства к жизненно важным элементам (цинк, кальций), они способны замещать их в организме, накапливаться и вызывать длительные интоксикации. Путем проникновения в клетки, взаимодействуя с клеточными мембранами, а также органеллами и биологически важными молекулами (ДНК, РНК, ферменты, липиды), ионы

Паришина Анастасия Эдуардовна – аспирант,
e-mail: a.parshina@narfu.ru

Боголицын Константин Григорьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой,
e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

Иванченко Николай Леонидович – кандидат химических наук, доцент, e-mail: n.ivanchenko@narfu.ru

Поломарчук Дарья Алексеевна – студент,
e-mail: PiratkaSlastoyna@yandex.ru

тяжелых металлов нарушают их нормальное функционирование, что приводит к системным сбоям в клетках и организме [1]. Другим критическим фактором является то, что тяжелые металлы не подвергаются биодеструкции, то есть они могут накапливаться в воде, почве, растениях, сохраняя свою активность долгое время, а затем мигрировать в организм человека [2, 3].

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprtm.20220311299s

** Автор, с которым следует вести переписку.

Спектр тяжелых металлов, которые оказывают преимущественно негативный характер на организм человека, достаточно широк. Однако можно выделить несколько наиболее опасных – кадмий, свинец, хром. Они считаются приоритетными токсикантами в сфере здравоохранения и причисляются к известным канцерогенам [2, 4].

Поскольку все три элемента активно добываются и перерабатываются, то основными их источниками являются обогатительные фабрики, металлоперерабатывающие и обрабатывающие, лакокрасочные, электрохимические предприятия, производство пластмасс, пестицидов и многое другое [5, 6]. В результате трансграничных переносов минеральные токсиканты попадают в природные пресные и морские воды. Их выбросы и сбросы становятся источником загрязнения окружающей среды, откуда затем по пищевым цепям через воду и пищу токсиканты попадают в организм человека [7].

Кадмий и свинец наиболее часто проникают ингаляционным путем посредством вдыхания сигаретного дыма, загрязненного воздуха, а также через желудочно-кишечный тракт с пищей и водой [8, 9]. В отличие от свинца и кадмия, хром может активно проникать через кожные покровы, вызывая контактный дерматит, как, например, у строителей, работающих с цементными смесями [10].

Одним из наиболее перспективных и эффективных методов борьбы с интоксикацией является энтеросорбция. Данный метод подразумевает пероральное использование сорбента, который будет функционировать в условиях желудочно-кишечного тракта человека. Спектр применяемых препаратов, используемых в качестве сорбентов, достаточно широк и включает в себя различные материалы минерального происхождения, волокна, угли, биополимеры [11]. К природным сорбентам в настоящее время относятся такие материалы, как хитозан, торф, дрожжи, бактериальная, грибная, водорослевая биомасса и многие другие [12–14].

Среди указанных материалов большой перспективностью обладают сорбенты на основе водорослевой биомассы. Чаще всего в качестве сорбентов предлагается использование полисахаридной составляющей водорослей, представленной, например, альгинатами. Однако после извлечения альгинатной матрицы остается ценный натуральный продукт – водорослевая клетчатка или целлюлозный комплекс (ЦК), который благодаря наличию целлюлозы и белка в составе, следовательно, присутствию карбоксильных, гидроксильных и аминок групп, а также свойствам целлюлозной составляющей, таким как преимущественное содержание метастабильной Ia, мезопористость, возможность формирования пространственных фибриллированных сетчатых структур, обладает потенциалом применения в качестве природного энтеросорбента, эффективного в широкой области кислотно-основных свойств среды.

В данной работе представлено исследование сорбционной активности ЦК бурых водорослей *Laminaria digitata* и *Saccharina latissima*. В качестве адсорбата выступают ионы тяжелых металлов: Cd (II), Pb (II), Cr (VI). Изучено влияние времени сорбции, pH среды и температуры на эффективность связывания, а также исследованы кинетика и термодинамика сорбции.

Экспериментальная часть

Объект исследования. Объектом исследования являются образцы бурых водорослей видов *Laminaria digitata* и *Saccharina latissima*, отобранные в летний период в акватории о. Б. Соловецкий (Белое море). Водоросли промыли от загрязнений, высушили в сушильном шкафу BINDER VD 23 при температуре 30 °C до воздушно-сухого состояния. Сухие водоросли измельчали в гриндере Brauer BR1182, фракционировали. Частицы с размером 0.25–0.50 мм отбирали для дальнейших экспериментов. Образцы хранили в герметичной стеклянной таре в темном помещении.

Выделение целлюлозных комплексов. Целлюлозные комплексы выделены согласно схеме, разработанной авторами (рис. 1).



Рис. 1. Схема получения целлюлозного комплекса

Измельченные водоросли экстрагировали в аппарате Сокслета хлороформом в течение 16 ч для удаления липидно-пигментного комплекса и повышения гидрофильности объекта. Затем обезжиренную биомассу водоросли экстрагировали раствором соляной кислоты в трех повторностях. После кислотной обработки твердый остаток промыли дистиллированной водой до нейтральной реакции, после чего проводили экстракцию раствором карбоната натрия для удаления альгинатов в три последовательных стадии. Последний этап – отмывка биомассы водой в шесть стадий. Полученный ЦК сушили лиофильно (Lyovarog L-200, ВУСНІ, Германия) для дальнейших исследований.

Сорбция тяжелых металлов. Для экспериментов по сорбции готовили водные растворы $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в диапазоне концентраций ионов металлов 10–100 мг/л для Cd(II), 10–200 мг/л для Pb (II), 20–200 мг/л для Cr (VI). Навеску образца целлюлозных комплексов (ЦК) массой 0.5 г помещали в колбу, добавляли 250 мл раствора соли, смесь помещали в термостат LOIP LT-117P. При постоянном перемешивании проводили сорбцию в заданных условиях температуры и pH раствора. По окончании времени сорбции отбирали аликвоту раствора (2 мл), центрифугировали (5 мин, 9000 об./мин). Проводили разбавление и подкисление раствором азотной кислоты (0.1 моль/л) и определение остаточного содержания металла в образце методом атомно-адсорбционной спектроскопии (AA-7000G, Shimadzu, Германия) при длинах волн для кадмия, свинца и хрома – 228.8, 283.3 и 357.9 нм, соответственно [15].

Величину сорбции определяли по уравнению,:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V,$$

где q_e – величина сорбции (мг/г), C_0 – исходная концентрация (мг/л), C_e – равновесная концентрация (мг/л), m – масса сорбента (г), V – объем, взятый для сорбции (л).

Исследование кинетики сорбции и процесса десорбции. К навеске образца 0.5 г добавляли 250 мл раствора тяжелых металлов с концентрацией 60 мг/л. Колбу помещали в термостат при температуре 37 °С и через определенные промежутки времени в течение 120 мин производили отбор аликвоты раствора (2 мл), в которой определяли остаточное содержание металла методом, описанным выше. Для определения кинетических параметров процесса использовали уравнения кинетики псевдопервого, псевдвторого порядка, модели Еловича и внутричастичной диффузии в нелинейном виде (уравнения (1)–(4) электронного приложения).

После проведения эксперимента по сорбции сорбент отделяли от раствора центрифугированием, переносили в чистую колбу и добавляли 250 мл 0.1 моль/л HNO_3 для проведения десорбции ТМ. Вычисления проводили при помощи программного обеспечения MS Excel Solver. Статистический анализ проводили по методу согласия Пирсона (метод χ^2) с уровнем значимости $\alpha=0.05$.

Изотермы сорбции. Для построения изотерм сорбции проведен эксперимент при температурах 27–47 °С, pH раствора соли, время 1 ч. Варьировали концентрацию металлов в диапазоне 10–100 мг/л для Cd (II), 10–200 мг/л для Pb (II), 20–200 мг/л для Cr (VI). Полученные данные анализировали при помощи нелинейных уравнений моделей изотерм сорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Сипс в нелинейном виде (уравнения (5)–(9) электронного приложения).

Исследование термодинамики сорбции. Для определения термодинамических характеристик сорбции провели эксперименты в различных температурных условиях. Использовали концентрации металла 10–100 мг/л для Cd(II), 10–200 мг/л для Pb(II), 20–200 мг/л для Cr(VI), pH раствора соли (6–7). Температуры задавали в диапазоне 27–47 °С. Рассчитывали величины изменения свободной энергии Гиббса, изменение энтальпии и энтропии (уравнения (10) и (11) электронного приложения).

Исследование влияния pH на сорбцию. В данном эксперименте варьировали pH среды в диапазоне 2–6, концентрацию металлов 10–100 мг/л для Cd(II), 10–200 мг/л для Pb(II), 20–200 мг/л для Cr(VI). Температура – 37 °С, время сорбции – 1 ч.

Обсуждение результатов

Характеристика сорбента. В результате комплексного последовательного извлечения компонентов состава бурых водорослей удалось получить целлюлозные комплексы, являющиеся волокнистым материалами с явно выраженной фибриллярностью и физико-химическими характеристиками, приведенными в таб-

лице 1. Внешне ЦК представляют собой порошки коричневого цвета с пластинчатым видом частиц. Химически они представлены на 80–85% целлюлозой и белком, оставшаяся часть биомассы приходится на прочно связанные остатки полисахаридов (альгинаты, ламинаран, фукоидан), маннита.

Основным компонентом комплекса является целлюлоза, которая, согласно данным рентгенографических исследований [16], содержит преимущественно фазу I β , вероятно, экранированную белковой компонентой. На это указывают невысокие значения степени кристалличности образцов – 52–63%. Структуру образцов также исследовали методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота. Установлено, что ЦК являются мезопористыми материалами со средней шириной пор 7–9 нм.

Основываясь на результатах анализа состава и свойств исследуемых объектов, можно предположить высокую сорбционную активность комплексов ввиду наличия развитой волокнистой поверхности, а также функциональных групп основных компонентов (-COOH, -OH, -NH₂), за счет которых может быть осуществлена физическая или химическая сорбция ионов тяжелых металлов.

Зависимость сорбции от времени. Как показано на рисунке 2, скорость сорбции максимальна в течение первых 10–20 мин контакта сорбента с раствором, с последующим установлением сорбционного равновесия к 60 мин, вследствие чего данное время было выбрано для дальнейших исследований.

Основными факторами, определяющими эффективность сорбции металлов являются индивидуальные особенности ионов: значения ионного радиуса, гидратированного радиуса, электроотрицательности [17]. Так, известно, что катионы с меньшим ионным радиусом (Cd²⁺ 1.09 Å, Pb²⁺ 1.33 Å [18]) обладают более высокой плотностью заряда, вследствие этого такие катионы имеют больший гидратированный радиус [19]. Это приводит к тому, что силы взаимодействия с поверхностью становятся более слабыми, это проявляется в более низкой сорбционной способности [20]. Электроотрицательность – еще одна характеристика ионов, которая обуславливает их различную сорбируемость. Известно, что чем выше электроотрицательность, тем выше величина сорбции данного металла [21]. Вышеуказанные факторы определяют более высокую сорбционную емкость ЦК по отношению к ионам свинца. Тот факт, что емкость ЦК *S. latissima* по кадмию также находится на высоком уровне, вероятно, обусловлен более развитой поверхностью данного образца, выражаемой в показателе удельной площади поверхности, в сравнении с ЦК *L. digitata*.

Таблица 1. Физико-химические характеристики ЦК [16]

	ЦК <i>L. digitata</i>	ЦК <i>S. latissima</i>
Целлюлоза, % с.в.	56.0	51.3
Белок, % с.в.	26.0	32.7
Степень полимеризации, ед.	940	1140
Медное число, мг Cu/100 г	1.12	0.92
Целлюлоза I α , %	5.9/2.7*	13.3/15.8*
Целлюлоза I β , %	94.1/97.3*	86.7/84.2*
Степень кристалличности, %	52/54*	55/63*
Удельная поверхность, м ² /г**	2.94	3.92
Диаметр пор, нм**	7.56	9.69

*геометрия на отражение/просвет (рентгенографический анализ).

** порометрия методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота.

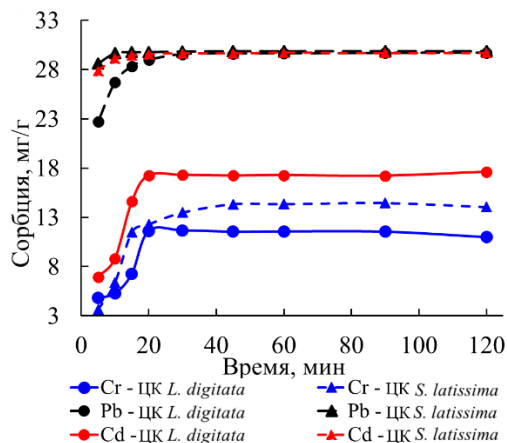


Рис. 2. Зависимость сорбции кадмия, свинца, хрома (VI) от времени (0.5 г ЦК, 250 мл раствора ТМ с концентрацией 60 мг/л, температура 37 °С)

В эксперименте по десорбции (рис. 1 электронного приложения) можно отметить, что наиболее высокий процент десорбции достигается с ЦК *L. digitata* кадмия (91%). Десорбция свинца и хрома находится в пределах 70–74% и 69–83% соответственно.

Кинетика сорбции. Скорость сорбции является существенным фактором, который во многом определяет возможность использования изучаемого материала в качестве энтеросорбента. Как правило, взаимодействие сорбата с сорбентом имеет высокую скорость в первые моменты контакта, после чего выходит на постоянный уровень. Важным также является время наступления сорбционного равновесия, которое не должно быть слишком большим, чтобы удовлетворять условиям нахождения сорбента в среде ЖКТ. Изучение кинетики сорбции позволяет определить факторы, которые влияют на динамику и лимитируют скорость процесса.

Константы скорости сорбции первого порядка кадмия и свинца практически не отличаются, однако для константы скорости второго порядка можно отметить, что сорбция кадмия протекает быстрее (табл. 2). Это можно объяснить свойствами данных ионов: ион кадмия имеет меньший радиус, вследствие чего скорость его сорбции возрастает в сравнении с ионами большего радиуса [22].

Сравнивая полученные результаты для кадмия и свинца с результатами исследований сорбции хрома (VI), можно отметить, что данный процесс протекает с большей вероятностью согласно кинетике псевдопервого порядка. Значения величин констант скорости этого процесса указывают на то, что сорбция хрома (VI) из раствора на целлюлозных комплексах бурых водорослей протекает существенно медленнее. Вероятно, это можно связать с тем, что хром (VI) присутствует в растворе не в катионной, а в анионной сложной форме, следовательно, это вызывает как электростатические, так и пространственные затруднения.

Стоит отметить, что модель внутрочастичной диффузии описывает процесс сорбции хрома (VI) лучше, чем сорбцию свинца. При этом величина толщины слоя C_i существенно меньше, чем для Pb. Авторами работы [23] отмечено, что C_i также может быть показательной для установления механизма протекания адсорбции – поверхностной или объемной. Так, если величины C_i близки к значениям q_e , это означает, что процесс протекает преимущественно на поверхности. В случае, если $C_i \ll q_e$, тогда имеет место сорбция в порах и внутренней структуре сорбентов.

Таблица 2. Параметры кинетических моделей при сорбции кадмия, свинца и хрома (VI) целлюлозными комплексами

Модель кинетики	Показатель	Cd		Pb		Cr	
		ЦК <i>L.d.</i>	ЦК <i>S.l.</i>	ЦК <i>L.d.</i>	ЦК <i>S.l.</i>	ЦК <i>L.d.</i>	ЦК <i>S.l.</i>
Псевдопервого порядка	k_1	0.35	0.60	0.35	0.47	0.09	0.07
	q_e	8.29	15.70	29.07	29.73	11.76	14.80
	χ^2	0.013	0.003	0.049	0.008	1.164	0.806
	R^2	0.995	0.993	0.994	0.993	0.936	0.972
	p-value	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999	1.000
Псевдвторого порядка	k_2	0.11	0.22	0.03	0.07	0.01	0.01
	q_e	8.56	15.86	30.04	30.21	13.17	16.78
	χ^2	0.010	0.002	0.041	0.045	1.652	1.722
	R^2	0.999	1.000	0.999	0.999	0.902	0.938
	p-value	1.000	1.000	1.000	1.000	0.996	0.995
Еловича	α	$1.99 \cdot 10^7$	$1.97 \cdot 10^{12}$	$7.60 \cdot 10^{10}$	$3.89 \cdot 10^{19}$	5.25	3.86
	β	2.61	2.08	1.00	1.67	0.43	0.30
	χ^2	0.068	0.05	0.307	0.140	2.490	2.803
	R^2	0.931	0.962	0.912	0.952	0.707	0.799
	p-value	1.000	1.000	1.000	1.000	0.980	0.970
Внутрочастичной диффузии	k_{id}	0.46	0.70	1.61	1.39	1.06	1.38
	C	5.13	10.93	18.01	20.21	3.08	3.16
	χ^2	6.339	13.01	22.319	14.336	7.570	8.833
	R^2	0.426	0.332	0.427	0.352	0.668	0.717
	p-value	0.712	0.161	0.008	0.157	0.578	0.541
Предельная сорбция	q_m^*	17.18 ¹	31.06 ¹	37.03 ²	75.88 ³	137.62 ⁴	145.96 ⁴

*рассчитанная по модели Лэнгмюра при температуре ¹ – 37 °С, ² – 47 °С, ³ – 27 °С, ⁴ – 42 °С.

Кинетические исследования позволили установить, что как модель псевдопервого, так и псевдодвухго порядка хорошо описывают полученные результаты (рис. 2 электронного приложения). Это может указывать на то, что сорбцию ионов тяжелых металлов контролируют разнообразные процессы, включающие в себя физическую, химическую сорбцию, ионный обмен, хелатирование и др. [24].

Влияние pH на сорбцию. pH является одним из наиболее важных факторов, определяющих сорбцию. От его уровня зависит как состояние сорбента (ионизация функциональных групп), форма существования иона в растворе (рис. 3 электронного приложения), а также возможность применения сорбента в среде ЖКТ человека (pH 1–3 в желудке, 6–7.5 в двенадцатиперстной, тонкой и прямой кишке).

В эксперименте по оценке влияния уровня кислотности среды на сорбционную емкость ЦК использовали растворы солей с pH в диапазоне 2–6 (рис. 3). Данный диапазон ограничен максимальным значением pH 6 ввиду того, что в щелочной среде ионы тяжелых металлов склонны к образованию нерастворимых гидроксидов, осаждение которых на поверхности сорбента будет вносить серьезную погрешность в результаты эксперимента.

Установлено, что сорбция кадмия и свинца возрастает по мере уменьшения кислотности среды, с максимальным значением при pH 6. Сорбция хрома (VI) имеет тенденцию к возрастанию сорбционной емкости с ростом кислотности раствора. Данные результаты согласуются с результатами, полученными в других исследованиях [25].

Указанные зависимости обусловлены физическим состоянием ионов в растворе. Согласно диаграммам состава смеси ионов при различных pH, в изучаемом интервале pH 2–6 ионы кадмия и свинца присутствуют в форме катионов Cd^{2+} и Pb^{2+} , а хром (VI) – в анионной форме гидрохромата $(HCrO_4)^-$. Таким образом, исходя из элементарных электростатических взаимодействий, в кислой среде, когда происходит протонирование поверхности сорбента и он обретает положительный заряд, происходит отталкивание катионов кадмия и свинца и, наоборот, существенное притяжение гидрохромат-анионов. При переходе в нейтральную среду заряд поверхности меняется на противоположный, вследствие чего сорбция катионов с ростом pH возрастает.

Сравнивая полученные в данной работе результаты по адсорбции ионов тяжелых металлов с эффективностью других сорбционных препаратов, можно отметить, что целлюлозные комплексы арктических бурых водорослей проявляют высокую адсорбционную активность (табл. 1 электронного приложения): на уровне и даже выше, чем у волокнистых, угольных сорбентов, а также в сравнении с другими водорослевыми препаратами (табл. 2 электронного приложения). При этом водорослевая масса без предварительных обработок не может являться полноценным энтеросорбентом ввиду разнообразного химического состава (в том числе компонентов, взаимодействующих с внутренней средой организма), что не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к данным субстанциям. Помимо этого многие перечисленные сорбенты, обладая высокой сорбционной емкостью, достигают ее за существенно более длительный период (от нескольких часов до нескольких дней). Большинство энтеросорбентов в процессе их получения требуют затруднительного процесса активации/предварительной обработки, функционализации, что значительно усложняет и удорожает их получение. В то время как ЦК бурых водорослей получены в рамках комплексной схемы без дорогостоящих реактивов и процедур активации, а также не исключает возможность дальнейшей модификации для получения материалов с заданными свойствами.

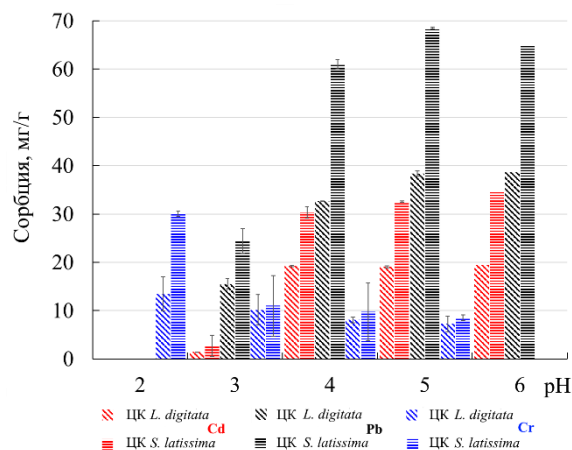


Рис. 3. Зависимость сорбции кадмия, свинца, хрома (VI) от уровня pH раствора (0.5 г ЦК, 250 мл раствора ТМ, концентрация Cd – 100 мг/л, Pb – 200 мг/л, Cr – 200 мг/л, температура 37 °C)

Изотермы сорбции. Знание механизма сорбции помогает установить, посредством каких взаимодействий протекает сорбция, следовательно, можно будет получить оценочную характеристику их энергетики. Знание типа взаимодействий позволит получать сорбенты направленного действия, принимать решение о необходимости поверхностной модификации или формирования специфической пористой структуры.

Для характеристики изотерм сорбции на практике наиболее часто используют модели Лэнгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радушкевича, Сипс, поскольку эти модели позволяют охарактеризовать изучаемые процессы с различных позиций, а суммируя все результаты, можно получить наиболее полную картину протекания сорбции. Результаты определения параметров сорбции приведены в таблице 3 электронного приложения.

Модель адсорбции Лэнгмюра используется в подавляющем большинстве исследований. Она предполагает, что сорбция монослойна и взаимодействий между частицами адсорбата не происходит [26]. Результаты исследования показали, что модель Лэнгмюра достаточно хорошо описывает протекающие процессы, в большинстве случаев лучше, чем все остальные модели. Сорбция хрома (VI) отличается отсутствием постоянного значения сорбционной емкости с ростом концентрации (рис. 4 электронного приложения). Поэтому значения параметра максимальной сорбционной емкости для хрома (VI) согласно модели Лэнгмюра существенно выше, чем кадмия и свинца, и достигает 137 мг/г (ЦК *L. digitata*) и 145 мг/г (ЦК *S. latissima*).

Модель сорбции Фрейндлиха предполагает возможность связывания частиц адсорбата в несколько слоев, а также преимущественно используется для описания процессов на неоднородной поверхности сорбентов [27]. Во всех экспериментах получены значения интенсивности сорбции $n < 10$, что указывает на благоприятствующие условия. Обратная величина $1/n$ характеризует присутствие химического вклада в связывание ионов ТМ ($1/n < 1$). Исключение – сорбция хрома (VI) при высоких температурах (42 и 47 °С), где $1/n > 1$. Но также можно отметить, что все значения n для хрома (VI) близки к единице, поэтому подобные компромиссные значения могут указывать на смешанный механизм сорбции.

Модель Темкина позволяет учесть взаимодействия между сорбентом и адсорбатом в области средних концентраций. K_T для кадмия и свинца в достаточной близки (134 и 164 л/моль, b_T – 624 и 1544 Дж/моль), то в случае сорбции хрома (VI) данные параметры существенно меньше, что позволяет предположить, что сорбция хрома (VI) протекает преимущественно по физическому механизму [28].

Модель Дубинина-Радушкевича является аналогом модели Лэнгмюра, но носит более общий характер – при ее использовании учитывается сорбция не только на гомогенной поверхности, как в модели Лэнгмюра, но и на гетерогенной [29]. Уравнение данной модели позволяет рассчитать значение энергии взаимодействия E . Известно, что если $E > 8$ кДж/моль, то сорбция преимущественно химическая, если $E < 8$ кДж/моль, – физическая [30]. Согласно полученным результатам, сорбция свинца и кадмия (E 14–21 и 8–13 кДж/моль, соответственно) протекает посредством образования химических связей и/или ионного обмена с активными группами сорбента [31]. Сорбция хрома (VI) (E 0.1–0.2 кДж/моль) всего вероятнее физическая, что подтверждает полученные ранее результаты с использованием других моделей сорбции.

Модель Сипс является комбинацией моделей Лэнгмюра и Фрейндлиха и позволяет избежать ограничений по концентрациям сорбируемого вещества, которые определяются двумя вышеуказанными моделями [32]. Учитывая, что в случае сорбции хрома (VI) и свинца данная модель является наиболее подходящей для описания экспериментальных данных, можно заключить, что поверхность сорбентов ЦК не является однородной, а имеется значительный вклад участков с неоднородным распределением активных центров в сорбционную емкость образцов.

Как следует из полученных результатов, выбранные модели достаточно хорошо описывают экспериментальные результаты (рис. 4 электронного приложения). По степени уменьшения точности описания экспериментальных результатов модели можно расположить в следующем порядке:

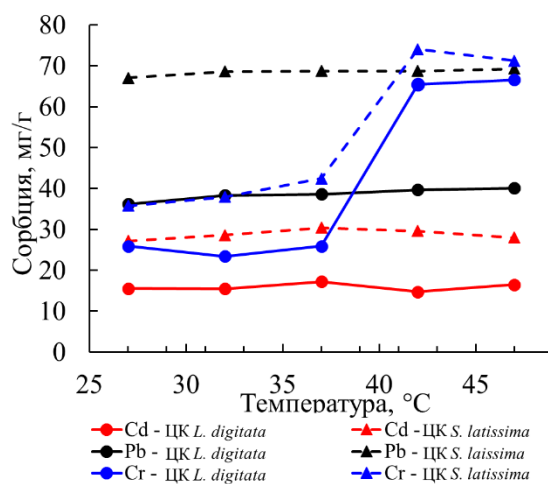
Лэнгмюр > Сипс > Темкин > Фрейндлих > Дубинин-Радушкевич (кадмий),

Сипс > Лэнгмюр > Дубинин-Радушкевич \geq Темкин \sim Фрейндлих (свинец),

Сипс > Лэнгмюр > Фрейндлих > Дубинин-Радушкевич > Темкин (хром (VI)).

Влияние температуры на сорбцию. Как следует из рисунка 4, температура оказывает влияние на сорбцию ионов ТМ биомассой ЦК бурых водорослей в различной степени. Для сорбции кадмия и свинца влияние температуры оказалось не настолько выраженным, как для хрома (VI), хотя можно отметить небольшую тенденцию к возрастанию величины сорбционной емкости ЦК с ростом температуры. Подобные зависимости значительного роста сорбции хрома (VI) с ростом температуры также подтверждаются в работе [23].

Рис. 4. Зависимость сорбции кадмия, свинца, хрома (VI) от температуры (0.5 г ЦК, 250 мл раствора ТМ, 100 мг/л для Cd, 200 мг/л для Pb, 200 мг/л для Cr, pH 6 – для Cd, 5 – для Pb, 2 – для Cr, время 1 ч)



Величины изменения свободной энергии Гиббса (табл. 4 электронного приложения) изменяются не только при переходе от одной температуры к другой, но также установлено, что существует тенденция к увеличению значения ΔG при переходе от сорбции из растворов с меньшей концентрацией к растворам с большей концентрацией. При этом также меняется знак ΔG с отрицательного (при низких концентрациях) на положительный (высокие концентрации). Это указывает на то, что сорбция из низко концентрированных растворов протекает более самопроизвольно и процесс является термодинамически благоприятным. Значения основных термодинамических характеристик сорбции ионов кадмия, свинца и хрома (VI) приведены в таблице 5 электронного приложения.

Положительные значения изменения энтальпии сорбции всех ионов ТМ указывают на эндотермический характер сорбции. Величины ΔH практически во всех случаях находятся в диапазоне 73–87 кДж/моль. Данные значения изменения энтальпии сорбции являются пограничными, так как согласно принятой классификации при $\Delta H < 80$ кДж/моль процесс сорбции является физическим, а при $\Delta H > 80$ кДж/моль – химическим.

Учитывая результаты, полученные из изотерм сорбции, можно предположить наличие комбинированного механизма сорбции ионов ТМ на образцах ЦК бурых водорослей с более выраженной хемосорбцией кадмия и свинца и физической сорбцией хрома (VI). Физический механизм сорбции также подтверждают величины энергии активации, которые во всех случаях составляют меньше 40 кДж/моль [33].

Выводы

Исследованы явления сорбции ионов кадмия, свинца и хрома (VI) целлюлозным комплексом арктических бурых водорослей видов *Laminaria digitata* и *Saccharina latissima*. Кинетические исследования показали, что процессы подчиняются моделям псевдодвухго и псевдопервого порядков. Сорбция протекает эффективно и максимально быстро в первые минуты контакта двух фаз с достижением сорбционного равновесия к 60 минутам. Выявлен механизм сорбции, который носит смешанный эндотермический характер с преобладанием химических (сорбция кадмия и свинца) и физических (сорбция хрома (VI)) взаимодействий посредством ионного обмена, комплексообразования, а также электростатических взаимодействий и адгезии в порах сорбента; модели изотерм Сипс и Лэнгмюра наиболее точно описывают сорбционные процессы на ЦК бурых водорослей. pH среды оказывает значительное влияние на сорбционную емкость ЦК, оптимальный pH для хрома (VI) – 2, для кадмия и свинца – 6 и 5, соответственно; температура – менее выраженный фактор влияния на сорбцию, но не в случае с хромом (VI), когда сорбция сильно возрастает с повышением температуры в области 42 и 47 °C. Учитывая условия оптимального протекания сорбции ионов тяжелых металлов, а также ее эффективность, можно предположить высокие перспективы использования полученных образцов целлюлозных комплексов бурых водорослей в качестве энтеросорбционных препаратов.

Список литературы

1. Briffa J., Sinagra E., Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans // Heliyon. 2020. Vol. 6. N9. Pp. 1–26. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e04691.

2. Chakraborty R., Asthana A., Singh A.K., Jain B.S., Abu Bin Hasan S. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2022. Vol. 102. N2. Pp. 342–379. DOI: 10.1080/03067319.2020.1722811.
3. Schiller A. da P., Gonçalves A.C., Braccini A.L., Schwantes D., Campagnolo M.A., Conradi E., Zimmermann J. Potential of agricultural and agroindustrial wastes as adsorbent materials of toxic heavy metals: a review // *Desalination and Water Treatment*. 2020. Vol. 187. Pp. 203–218. DOI: 10.5004/dwt.2020.25094.
4. Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J. Heavy metal toxicity and the environment // *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*. Basel, 2012. Vol. 101. Pp. 133–164. DOI: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
5. Alengebawy A., Abdelkhalek S.T., Qureshi S.R., Wang M. Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: ecological risks and human health implications // *Toxics*. 2021. Vol. 9. 42. DOI: 10.3390/toxics9030042.
6. Huang L., Rad S., Xu L., Gui L., Song X., Li Y., Wu Z., Chen Z. Risk assessment in Huixian wetland, South China // *Water*. 2020. Vol. 12. 431. DOI: 10.3390/w12020431.
7. Engwa G.A., Ferdinand P.U., Nwalo F.N., Unachukwu M.N. Mechanism and health effects of heavy metal toxicity in humans // *Poisoning in the Modern World – New Tricks for an Old Dog?* London, 2019. Pp. 1–23.
8. Jyothi N.R. Heavy metal sources and their effects on human health // *Heavy Metals – Their Environmental Impacts and Mitigation*. London, 2020. Pp. 1–10. DOI: 10.5772/intechopen.95370.
9. Janaydeh M., Ismail A., Zulkifli S.Z., Omar H. Toxic heavy metal (Pb and Cd) content in tobacco cigarette brands in Selangor state, Peninsular Malaysia // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2019. Vol. 191. N10. Pp. 1–8. DOI: 10.1007/s10661-019-7755-y.
10. Shelnutt S.R., Goad P., Belsito D.V. Dermatological toxicity of hexavalent chromium // *Critical Reviews in Toxicology*. 2007. Vol. 37. Pp. 375–387. DOI: 10.1080/10408440701266582.
11. Тарасенко Ю.А., Герашенко И.И., Картель Н.Т. Энтеросорбция как метод выведения из организма тяжелых металлов и радионуклидов // *Поверхность*. 2014. Т. 6. №21. С. 110–121.
12. Gutiérrez C., Hansen H.K., Hernández P., Pinilla C. Biosorption of cadmium with brown macroalgae // *Chemosphere*. 2015. Vol. 138. Pp. 164–169. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.06.002.
13. Mousavi S.M., Hashemi S.A., Babapoor A., Savardashtaki A., Esmaceli H., Rahnama Y., Mojoudi F., Bahrani S., Jahandideh S., Asadi M. Separation of Ni (II) from industrial wastewater by Kombucha Scoby as a colony consisted from bacteria and yeast: Kinetic and equilibrium studies // *Acta Chimica Slovenica*. 2019. Vol. 66. №4. Pp. 865–873. DOI: 10.17344/acsi.2019.4984.
14. Fatullayeva S., Tagiyev D., Zeynalov N. A review on enterosorbents and their application in clinical practice: Removal of toxic metals // *Colloids and Interface Science Communications*. 2021. Vol. 45. 100545. DOI: 10.1016/j.colcom.2021.100545.
15. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-2002. Методика измерений валового содержания кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. М., 2011.
16. Bogolitsyn K., Parshina A., Aleshina L. Structural features of brown algae cellulose // *Cellulose*. 2020. Vol. 27. Pp. 9787–9800. DOI: 10.1007/s10570-020-03485-z.
17. Guarín-Romero J.R., Rodríguez-Estupiñán P., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. Simple and competitive adsorption study of nickel (II) and chromium (III) on the surface of the brown algae *Durvillaea antarctica* biomass // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4. Pp. 18147–18158. DOI: 10.1021/acsomega.9b02061.
18. Mahmoodi P., Farhadian M., Solaimany Nazar A.R., Bashiri R. Effect of anions interaction on the removal efficiency of nanofilters for the potable water treatment // *Advances in Environmental Technology*. 2017. Vol. 2. Pp. 197–205. DOI: 10.22104/AET.2017.470.
19. Borhade A.V., Kshirsagar T.A., Dholi A.G., Agashe J.A. Removal of heavy metals Cd²⁺, Pb²⁺, and Ni²⁺ from aqueous solutions using synthesized azide cancrinite, Na₈[AlSiO₄]₆(N₃)_{2.4}(H₂O)_{4.6} // *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2015. Vol. 60. Pp. 586–593. DOI: 10.1021/je500698x.
20. Bohli T., Ouederni A., Villaescusa I. Simultaneous adsorption behavior of heavy metals onto microporous olive stones activated carbon: analysis of metal interactions // *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*. 2017. Vol. 2. N1. Pp. 1–15. DOI: 10.1007/s41207-017-0030-0.
21. Mehta S.K., Gaur J.P. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: Progress and prospects // *Critical Reviews in Biotechnology*. 2005. Vol. 25. N3. Pp. 113–152. DOI: 10.1080/07388550500248571.
22. Igwe J.C., Abia A.A. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob // *Eletica Quimica*. 2007. Vol. 32. N1. Pp. 33–42. DOI: 10.1590/S0100-46702007000100005.
23. Shooto N.D. Removal of lead(II) and chromium(VI) ions from synthetic wastewater by the roots of harpagophytum procumbens plant // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. Vol. 8. N6. 104541. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104541.
24. Kumar R., Sharma R.K., Singh A.P. Sorption of Ni(II), Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions by cellulose grafted with poly(HEMA-co-AAc): Kinetic, isotherm and thermodynamic study // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019. Vol. 7. 103088. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103088.
25. Batoool F., Akbar J., Iqbal S., Noreen S., Bukhari S.N.A. Study of isothermal, kinetic, and thermodynamic parameters for adsorption of cadmium: an overview of linear and nonlinear approach and error analysis // *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2018. Vol. 2018. Pp. 1–11. DOI: 10.1155/2018/3463724.

26. Ahad R.I.A., Syiem M.B., Rai A.N. Cd(II) sorption by *Nostoc* sp. JRD1: Kinetic, thermodynamic and isotherm studies // *Environmental Technology & Innovation*. 2021. Vol. 21. 101283. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101283.
27. Al-Ghouthi M.A., Da'ana D.A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 393. Pp. 1–22. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
28. Khan T.A., Chaudhry S.A., Ali I. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. Vol. 202. Pp. 165–175. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.12.021.
29. Banerjee S., Chattopadhyaya M.C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product // *Arabian Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 10. Pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.06.005.
30. Tang Y., Liao X., Zhang X., Peng G., Gao J., Chen L. Enhanced adsorption of hexavalent chromium and the microbial effect on quartz sand modified with Al-layered double hydroxides // *Science of the Total Environment*. 2021. Vol. 762. 143094. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143094.
31. Swelam A.A., Awad M.B., Gedamy Y.R., Tawfik A. Fe₃O₄ nanoparticles: Synthesis, characterization and application in removal of iron from aqueous solution and groundwater // *Egyptian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 62. Pp. 1189–1209. DOI: 10.21608/EJCHEM.2019.5527.1488.
32. Saadi R., Saadi Z., Fazaeli R., Fard N.E. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2015. Vol. 32. Pp. 787–799. DOI: 10.1007/s11814-015-0053-7.
33. Mahmoud M.A. Kinetics and thermodynamics of aluminum oxide nanopowder as adsorbent for Fe (III) from aqueous solution // *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. 2015. Vol. 4. Pp. 142–149. DOI: 10.1016/j.bjbas.2015.05.008.

Поступила в редакцию 19 апреля 2022 г.

После переработки 27 июля 2022 г.

Принята к публикации 6 сентября 2022 г.

Для цитирования: Паршина А.Э., Боголицын К.Г., Иванченко Н.Л., Поломарчук Д.А. Сорбция кадмия, свинца и хрома (VI) целлюлозными комплексами арктических бурых водорослей // *Химия растительного сырья*. 2022. №3. С. 325–336. DOI: 10.14258/jcprm.20220311299.

Parshina A.E.^{1}, Bogolitsyn K.G.^{1,2}, Ivanchenko N.L.¹, Polomarchuk D.A.¹ SORPTION OF CADMIUM, LEAD, AND CHROMIUM (VI) BY CELLULOSIC COMPLEXES OF ARCTIC BROWN ALGAE*

¹ *Northern (Arctic) Federal University. M.V. Lomonosov, emb. Northern Dvina, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia), e-mail: a.parshina@narfu.ru*

² *Institute of Ecological Problems of the North FITSKIA Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, emb. Northern Dvina, 109, Arkhangelsk, 163000 (Russia)*

The purpose of this work is to establish the mechanism of sorption of heavy metal ions (Cd, Pb, and Cr (VI)) by cellulose complexes (CC) of the arctic brown algae *Laminaria digitata* and *Saccharina latissima*. These complexes are fibrous mesoporous materials with active sorption centers -COOH, -OH, and -NH₂ and a developed surface, which makes them potentially effective preparations for the enterosorption removal of heavy metal ions. The kinetics and thermodynamics of sorption have been studied as well as the influence of the acidity on the sorption capacity. It has been established that the sorption rate is highest during the first minutes of contact between the two phases; the sorption equilibrium is reached by 60 min. According to the sorption enthalpy values, temperature has a positive effect on sorption (endothermic process), with a maximum sorption capacity at 37 °C. Optimal pH of the medium: 5-6 for cadmium and lead, and 2 for chromium (VI), which indicates the possibility of using this material in a wide range of medium acidity, corresponding to the conditions of the human gastrointestinal tract. The results obtained indicate a high prospect of using CC as an effective enterosorbent for health preservation.

Keywords: brown algae, enterosorbent, heavy metals, kinetics, thermodynamics, sorption mechanism.

* Corresponding author.

References

1. Briffa J., Sinagra E., Blundell R. *Heliyon*, 2020, vol. 6, no. 9, pp. 1–26. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e04691.
2. Chakraborty R., Asthana A., Singh A.K., Jain B.S., Abu Bin Hasan S. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2022, vol. 102, no. 2, pp. 342–379. DOI: 10.1080/03067319.2020.1722811.
3. Schiller A. da P., Gonçalves A.C., Braccini A.L., Schwantes D., Campagnolo M.A., Conradi E., Zimmermann J. *Desalination and Water Treatment*, 2020, vol. 187, pp. 203–218. DOI: 10.5004/dwt.2020.25094.
4. Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, Basel, 2012, vol. 101, pp. 133–164. DOI: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
5. Alengebawy A., Abdelkhalek S.T., Qureshi S.R., Wang M. *Toxics*, 2021, vol. 9, 42. DOI: 10.3390/toxics9030042.
6. Huang L., Rad S., Xu L., Gui L., Song X., Li Y., Wu Z., Chen Z. *Water*, 2020, vol. 12, 431. DOI: 10.3390/w12020431.
7. Engwa G.A., Ferdinand P.U., Nwalo F.N., Unachukwu M.N. *Poisoning in the Modern World – New Tricks for an Old Dog?* London, 2019, pp. 1–23.
8. Jyothi N.R. *Heavy Metals – Their Environmental Impacts and Mitigation*, London, 2020, pp. 1–10. DOI: 10.5772/intechopen.95370.
9. Janaydeh M., Ismail A., Zulkifli S.Z., Omar H. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, vol. 191, no. 10, pp. 1–8. DOI: 10.1007/s10661-019-7755-y.
10. Shelnutt S.R., Goad P., Belsito D.V. *Critical Reviews in Toxicology*, 2007, vol. 37, pp. 375–387. DOI: 10.1080/10408440701266582.
11. Tarasenko Yu.A., Gerashchenko I.I., Kartel' N.T. *Poverkhnost'*, 2014, vol. 6, no. 21, pp. 110–121. (in Russ.).
12. Gutiérrez C., Hansen H.K., Hernández P., Pinilla C. *Chemosphere*, 2015, vol. 138, pp. 164–169. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.06.002.
13. Mousavi S.M., Hashemi S.A., Babapoor A., Savardashtaki A., Esmaeili H., Rahnama Y., Mojoudi F., Bahrani S., Jahandideh S., Asadi M. *Acta Chimica Slovenica*, 2019, vol. 66, no. 4, pp. 865–873. DOI: 10.17344/acsi.2019.4984.
14. Fatullayeva S., Tagiyev D., Zeynalov N. *Colloids and Interface Science Communications*, 2021, vol. 45, 100545. DOI: 10.1016/j.colcom.2021.100545.
15. PND F 16.1:2.2:2.3:3.36-2002. *Metodika izmereniy valovogo sodержaniya kadmiya, kobal'ta, margantsa, medi, nikleya, svintsa, khroma i tsinka v pochvakh, donnykh otlozheniyakh, osadkakh stochnykh vod i otkhodakh metodom plamennoy atomno-absorbtsionnoy spektrometrii*. [PND F 16.1:2.2:2.3:3.36-2002. Methodology for measuring the gross content of cadmium, cobalt, manganese, copper, nickel, lead, chromium and zinc in soils, bottom sediments, sewage sludge and waste by flame atomic absorption spectrometry]. Moscow, 2011. (in Russ.).
16. Bogolitsyn K., Parshina A., Aleshina L. *Cellulose*, 2020, vol. 27, pp. 9787–9800. DOI: 10.1007/s10570-020-03485-z.
17. Guarín-Romero J.R., Rodríguez-Estupiñán P., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. *ACS Omega*, 2019, vol. 4, pp. 18147–18158. DOI: 10.1021/acsomega.9b02061.
18. Mahmoodi P., Farhadian M., Solaimany Nazar A.R., Bashiri R. *Advances in Environmental Technology*, 2017, vol. 2, pp. 197–205. DOI: 10.22104/AET.2017.470.
19. Borhade A.V., Kshirsagar T.A., Dholi A.G., Agashe J.A. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2015, vol. 60, pp. 586–593. DOI: 10.1021/je500698x.
20. Bohli T., Ouederni A., Villaescusa I. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 2017, vol. 2, no. 1, pp. 1–15. DOI: 10.1007/s41207-017-0030-0.
21. Mehta S.K., Gaur J.P. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2005, vol. 25, no. 3, pp. 113–152. DOI: 10.1080/07388550500248571.
22. Igwe J.C., Abia A.A. *Eclética Química*, 2007, vol. 32, no. 1, pp. 33–42. DOI: 10.1590/S0100-46702007000100005.
23. Shooto N.D. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, vol. 8, no. 6, 104541. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104541.
24. Kumar R., Sharma R.K., Singh A.P. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, vol. 7, 103088. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103088.
25. Batool F., Akbar J., Iqbal S., Noreen S., Bukhari S.N.A. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018, vol. 2018, pp. 1–11. DOI: 10.1155/2018/3463724.
26. Ahad R.I.A., Syiem M.B., Rai A.N. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, vol. 21, 101283. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101283.
27. Al-Ghouti M.A., Da'ana D.A. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, vol. 393, pp. 1–22. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
28. Khan T.A., Chaudhry S.A., Ali I. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 202, pp. 165–175. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.12.021.
29. Banerjee S., Chattopadhyaya M.C. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, vol. 10, pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.06.005.
30. Tang Y., Liao X., Zhang X., Peng G., Gao J., Chen L. *Science of the Total Environment*, 2021, vol. 762, 143094. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143094.
31. Swelam A.A., Awad M.B., Gedamy Y.R., Tawfik A. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2019, vol. 62, pp. 1189–1209. DOI: 10.21608/EJCHEM.2019.5527.1488.

32. Saadi R., Saadi Z., Fazaeli R., Fard N.E. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, vol. 32, pp. 787–799. DOI: 10.1007/s11814-015-0053-7.
33. Mahmoud M.A. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 2015, vol. 4, pp. 142–149. DOI: 10.1016/j.bjbas.2015.05.008.

Received April 19, 2022

Revised July 27, 2022

Accepted September 6, 2022

For citing: Parshina A.E., Bogolitsyn K.G., Ivanchenko N.L., Polomarchuk D.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 3, pp. 325–336. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220311299.