

## Электронный дополнительный материал

УДК 544.723, 544.726, 544-971

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

© А.Э. Паршина<sup>1\*\*</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, Н.Л. Иванченко<sup>1</sup>, Д.А. Поломарчук<sup>1</sup>

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

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

---

\* Полный текст статьи опубликован: 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.

\*\* Автор, с которым следует вести переписку.

$$q_t = q_e - q_e e^{-k_1 t} \text{ (псевдопервый порядок);} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2}{1 + k_2 q_e t} \text{ (псевдовторой порядок);} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \text{ (модель Еловича);} \quad (3)$$

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \text{ (модель внутричастичной диффузии),} \quad (4)$$

где  $q_t$  – сорбция в момент времени  $t$  (мг/г),  $k_1$  – константа первого порядка ( $\text{мин}^{-1}$ ),  $t$  – время (мин),  $k_2$  – константа второго порядка ( $\text{г}/(\text{мг}\cdot\text{мин})$ ),  $\beta$  – десорбционная константа Еловича,  $\alpha$  – начальная скорость сорбции ( $\text{мг}/(\text{г}\cdot\text{мин})$ ),  $k_{id}$  – константа внутричастичного взаимодействия ( $\text{мг}/(\text{г}\cdot\text{мин}^{0.5})$ ),  $C$  – толщина приграничного слоя (мг/г).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \text{ (модель Лэнгмюра);} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \text{ (модель Фрейндлиха);} \quad (6)$$

$$q_e = q_m \exp\left(-\beta \left[ RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right) \text{ (модель Дубинина-Радушкевича);} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_t + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \text{ (модель Темкина);} \quad (8)$$

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^n}{1 + K_S C_e^n} \text{ (модель Сипс),} \quad (9)$$

где  $q_e$  – величина сорбции (мг/г),  $q_m$  – предельная сорбция (мг/г),  $K_L$  – константа Лэнгмюра (л/г),  $C_e$  – равновесная концентрация (мг/л),  $K_F$  – константа Фрейндлиха ( $(\text{мг}/\text{г}) \cdot (\text{л}/\text{мг})^{1/n}$ ),  $n$  – интенсивность сорбции (Фрейндлих),  $\beta$  – константа Дубинина-Радушкевича,  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль·К),  $T$  – температура (К),  $b_T$  – константа Темкина (л/мг),  $K_S$  – константа Сипс ( $(\text{л}/\text{мг})^{1/n}$ ),  $n$  – степенная функция (Сипс).

$$\Delta G = -RT \ln K_D \quad (10)$$

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

где  $\Delta G$  – изменение свободной энергии Гиббса (кДж/моль),  $K_D$  – константа распределения (л/г),  $q_e$  – равновесная сорбционная емкость (мг/г),  $C_e$  – равновесная концентрация красителя (мг/л),  $\Delta H$  – изменение энталпии сорбции, кДж/моль,  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 кДж/моль·К),  $T$  – температура (К),  $\Delta S$  – изменение энтропии сорбции (Дж/моль·К).

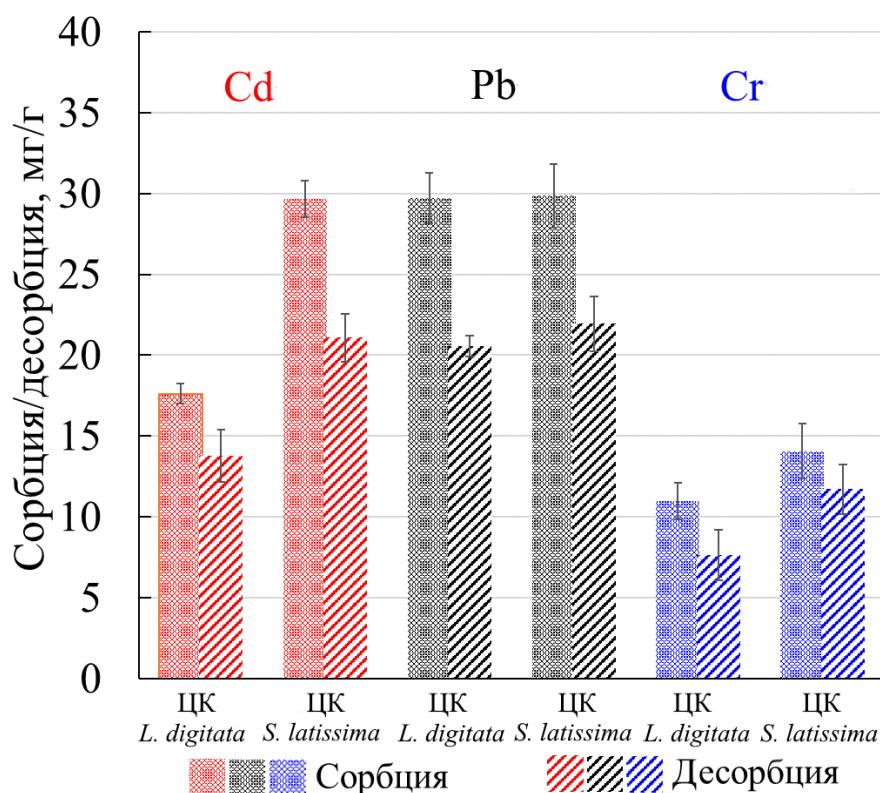


Рис. 1 – Сорбция и десорбция кадмия, свинца, хрома (VI)

Модель псевдопервого порядка (ППП) предполагает, что величина адсорбции пропорциональна числу свободных активных центров на поверхности сорбента. То есть определяющей здесь является концентрация одного компонента (сорбента). Согласно модели кинетики псевдовторого порядка (ПВП), скорость адсорбции будет зависеть от концентрации двух компонентов, а именно активных центров сорбента и адсорбата, то есть ионов металла [1].

Модели Еловича и внутричастичной диффузии значительно хуже позволяют охарактеризовать исследуемые процессы, тем не менее статистические характеристики указывают на то, что полученные результаты достоверны. Модель кинетики Еловича широко используется для сопоставительной оценки скоростей сорбции и десорбции, поскольку позволяет получить расчетные величины начальной скорости адсорбции ( $\alpha$ ) и коэффициента десорбции ( $\beta$ ).

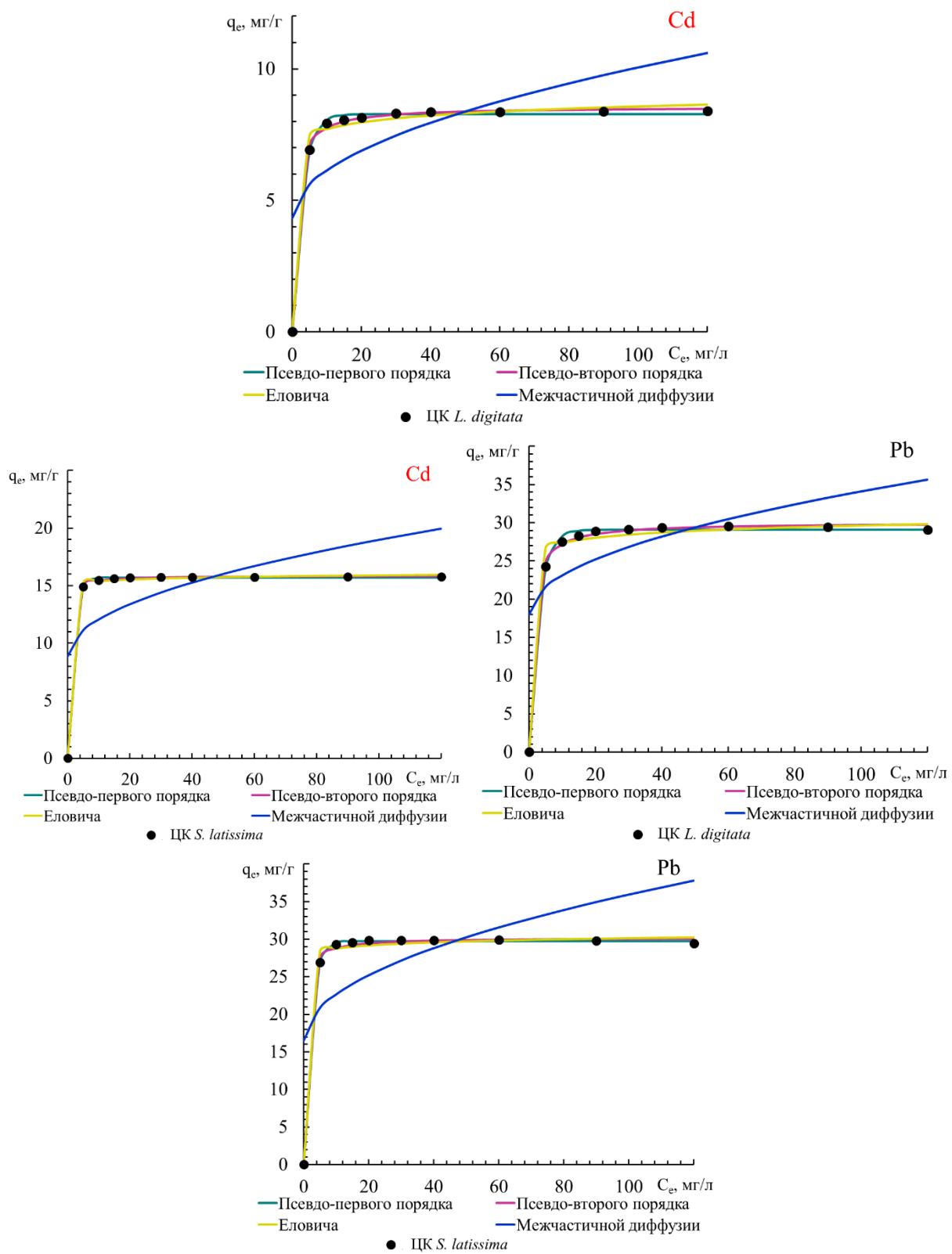
Модель внутричастичной диффузии используется для выявления лимитирующего процесса сорбции, которая обычно протекает в несколько этапов: перенос массы, поверхностная диффузия и диффузия в поры. Важным параметром здесь является величина  $C_i$ , которая характеризует толщину поверхностного слоя. Следовательно, чем выше значение данного параметра, тем более выражены эффекты поверхностного слоя в кинетике сорбции [2].

Таблица 1. Степень извлечения ионов ТМ R, %

| C, мг/л | 27 °C   |         | 32 °C   |         | 37 °C   |         | 42 °C   |         | 47 °C   |         |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|         | ЦК L.d. | ЦК S.l. |
| Cd      |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 10      | 98.0    | 99.2    | 97.9    | 98.5    | 98.2    | 98.2    | 97.3    | 98.2    | 92.3    | 97.3    |
| 20      | 96.5    | 95.3    | 97.6    | 97.5    | 95.2    | 96.4    | 96.0    | 98.3    | 88.7    | 98.6    |
| 40      | 73.6    | 93.2    | 72.7    | 98.1    | 71.9    | 97.5    | 71.2    | 98.6    | 71.0    | 98.4    |
| 60      | 51.7    | 79.0    | 51.3    | 92.4    | 51.3    | 93.4    | 48.5    | 92.3    | 49.3    | 92.1    |
| 80      | 38.5    | 60.3    | 38.4    | 70.1    | 40.8    | 73.7    | 37.8    | 71.4    | 39.6    | 75.4    |
| 100     | 11.1    | 34.4    | 31.0    | 57.1    | 34.4    | 60.7    | 29.5    | 56.0    | 33.0    | 59.2    |
| Pb      |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 10      | 95.0    | 91.6    | 98.9    | 95.2    | 99.2    | 97.9    | 99.7    | 98.6    | 99.5    | 99.4    |
| 20      | 80.9    | 93.2    | 94.2    | 95.0    | 94.9    | 97.6    | 96.8    | 99.3    | 98.2    | 99.3    |
| 40      | 90.2    | 89.1    | 97.7    | 96.6    | 98.3    | 98.5    | 98.5    | 99.1    | 98.8    | 99.0    |
| 60      | 93.6    | 93.0    | 94.4    | 98.0    | 97.3    | 99.0    | 97.8    | 99.0    | 98.9    | 99.3    |
| 80      | 71.2    | 92.3    | 76.8    | 96.1    | 83.3    | 98.4    | 79.8    | 98.7    | 83.8    | 98.6    |
| 100     | 63.2    | 96.2    | 63.2    | 98.2    | 65.6    | 98.7    | 67.7    | 99.3    | 71.2    | 99.2    |
| 120     | 56.4    | 97.7    | 56.6    | 97.5    | 58.1    | 98.2    | 57.8    | 97.9    | 58.6    | 98.8    |
| 150     | 45.9    | 83.6    | 47.3    | 89.0    | 48.4    | 89.0    | 48.6    | 89.1    | 48.8    | 89.5    |
| 180     | 38.7    | 74.6    | 41.8    | 75.6    | 42.3    | 76.1    | 42.2    | 76.2    | 42.0    | 76.0    |
| 200     | 36.2    | 68.7    | 38.6    | 67.0    | 38.3    | 68.5    | 40.1    | 69.3    | 39.6    | 68.7    |
| Cr      |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 20      | 39.7    | 53.8    | 37.6    | 53.9    | 38.6    | 63.4    | 65.4    | 74.7    | 66.6    | 75.8    |
| 40      | 36.1    | 55.0    | 42.1    | 57.5    | 38.8    | 62.7    | 65.8    | 74.7    | 66.4    | 75.3    |
| 80      | 32.0    | 49.0    | 30.9    | 47.7    | 30.2    | 52.4    | 65.8    | 74.0    | 65.8    | 72.1    |
| 120     | 26.1    | 42.7    | 26.2    | 42.0    | 29.7    | 46.6    | 68.6    | 73.5    | 66.4    | 71.2    |
| 160     | 23.7    | 33.1    | 28.8    | 40.5    | 32.6    | 48.7    | 42.0    | 63.1    | 41.6    | 68.2    |
| 200     | 25.9    | 35.7    | 23.4    | 37.9    | 25.9    | 42.5    | 37.8    | 62.5    | 42.6    | 66.0    |

Таблица 2. Сопоставление результатов эксперимента с сорбционной эффективностью других сорбентов

| TM | Сорбент   | q <sub>m</sub> , мг/г | Ссылка                   |
|----|---|-----------------------|--------------------------|
| Cd | Активированный уголь из оливковой косточки                | 62.91                 | [3]                      |
|    | Бурая водоросль <i>Durvillaea antarctica</i>              | 95.3                  | [4]                      |
|    | Бурая водоросль <i>Lessonia nigrescens</i>                | 109.5                 | [4]                      |
|    | Модифицированная целлюлоза                                | 33.2                  | [5]                      |
|    | ЦК <i>Laminaria digitata</i>                              | 17.2                  | Экспериментальные данные |
|    | ЦК <i>Saccharina latissima</i>                            | 31.1                  | Экспериментальные данные |
| Pb | Бурая водоросль <i>Sargassum tenerrimum</i>               | 20.84                 | [6]                      |
|    | Бурая водоросль <i>Cystoseira trinodis</i>                | 49.08                 | [7]                      |
|    | Бурая водоросль <i>Sargassum muticum</i>                  | 76.6                  | [8]                      |
|    | Нанокристаллическая целлюлоза <i>Eichhornia crassipes</i> | 30.36                 | [9]                      |
|    | Льняное волокно   | 23.21                 | [10]                     |
|    | Активированный уголь                                      | 49.18                 | [11]                     |
|    | Нановолокнистая целлюлоза <i>Eichhornia crassipes</i>     | 87.10                 | [9]                      |
|    | Модифицированная целлюлоза                                | 41.2                  | [5]                      |
|    | Полисорб  | 102.11                | [11]                     |
|    | Белый уголь   | 150.28                | [11]                     |
| Cr | ЦК <i>Saccharina latissima</i>                            | 75.9                  | Экспериментальные данные |
|    | ЦК <i>Laminaria digitata</i>                              | 37.0                  | Экспериментальные данные |
|    | Бурая водоросль <i>Cystoseria barbata</i>                 | 27.8                  | [12]                     |
|    | Бурая водоросль <i>Cystoseria crinita</i>                 | 29.3                  | [12]                     |
|    | Бурая водоросль <i>Sargassum myriocystum</i>              | 31.57                 | [13]                     |
|    | Бурая водоросль <i>Laminaria digitata</i>                 | 109.18                | [14]                     |
|    | Модифицированная хлопковая целлюлоза                      | 11.1                  | [15]                     |
| Cr | ЦК <i>Laminaria digitata</i>                              | 137.6                 | Экспериментальные данные |
|    | ЦК <i>Saccharina latissima</i>                            | 146.0                 | Экспериментальные данные |



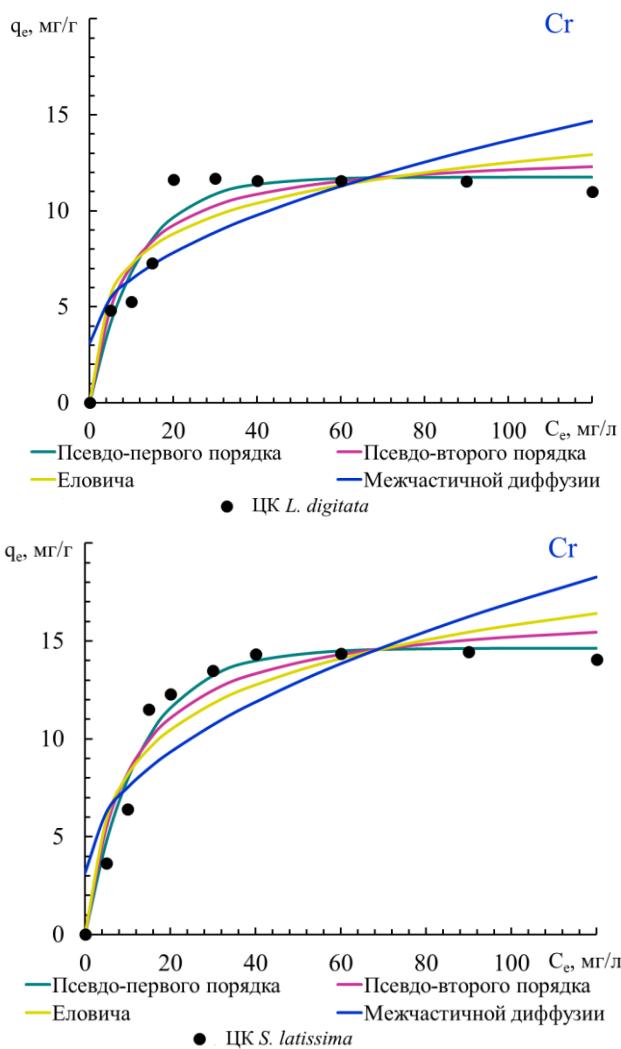


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции кадмия, свинца, хрома (VI) на образцах ЦК (0.5 г ЦК, 250 мл раствора ТМ, 10–100 мг/л для Cd, 10–200 мг/л для Pb, 10–200 мг/л для Cr, температура 37 °С)

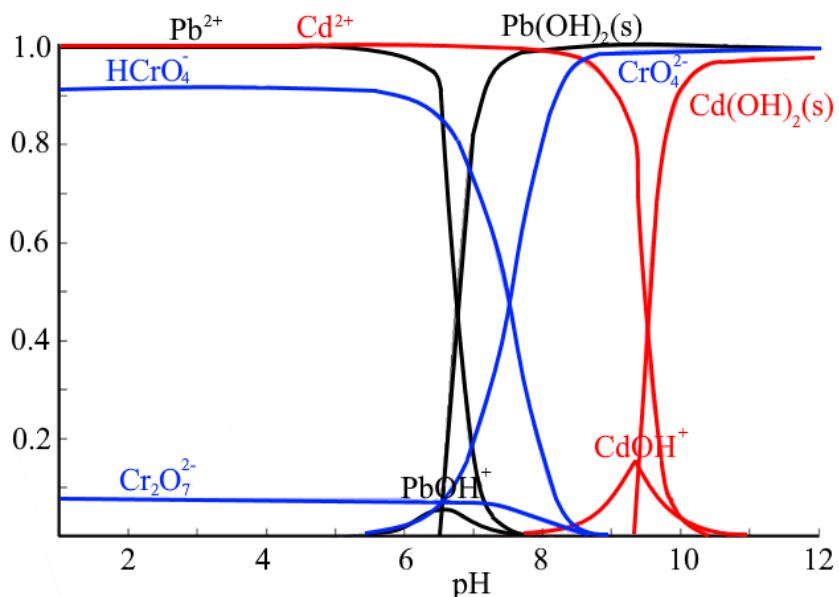
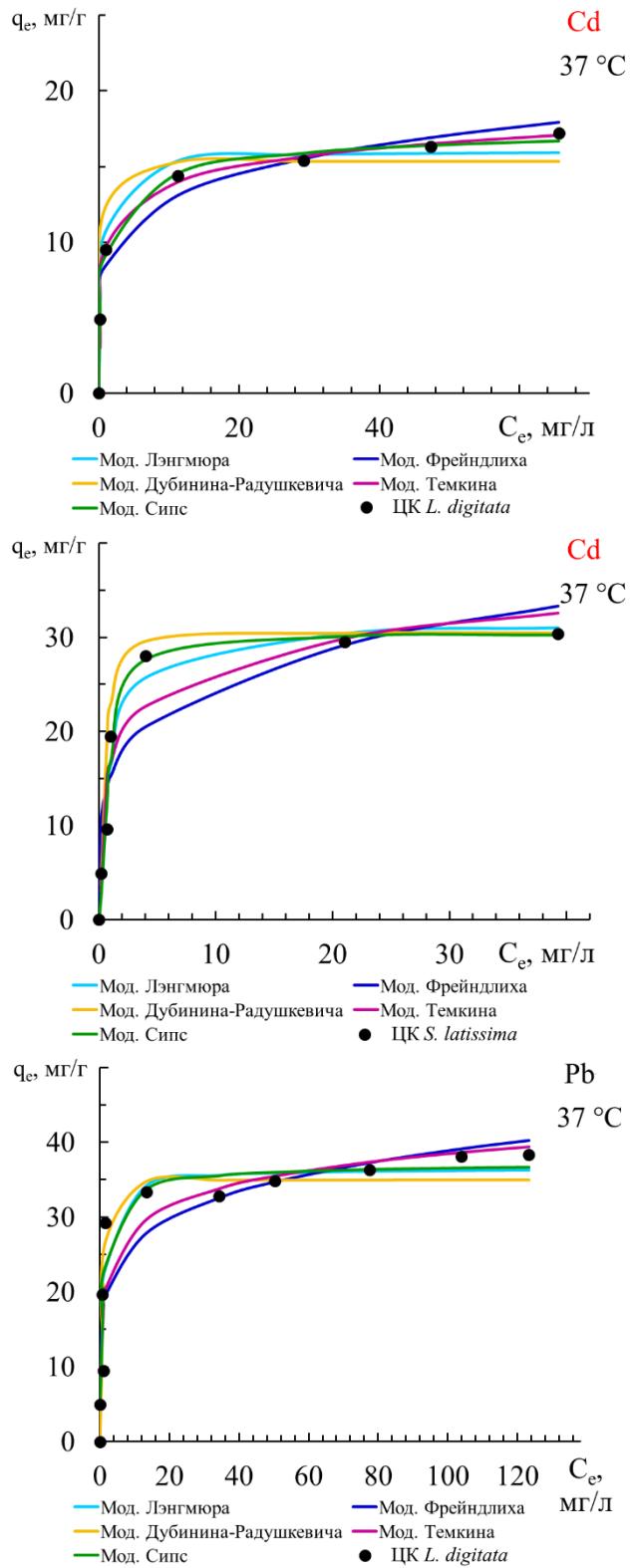


Рис. 3. Диаграммы распределения ионов кадмия, свинца и хрома (VI) в диапазоне pH 1–12

Таблица 3. Характеристики изотерм сорбции ТМ

| °C        | ЦК          | Мод. Лэнгмюра |       |              | Мод. Фрейндлиха |       |              | Мод. Темкина |        |              | Мод. Дубинина-Радушкевича |       |              | Мод. Сипс |                      |              |
|-----------|-------------|---------------|-------|--------------|-----------------|-------|--------------|--------------|--------|--------------|---------------------------|-------|--------------|-----------|----------------------|--------------|
|           |             | $q_m$         | $K_L$ | $R^2$        | $n$             | $K_F$ | $R^2$        | $b_T$        | $K_T$  | $R^2$        | $q_m$                     | $E$   | $R^2$        | $q_m$     | $K_S$                | $R^2$        |
| <b>Cd</b> |             |               |       |              |                 |       |              |              |        |              |                           |       |              |           |                      |              |
| 47        | <i>L.d.</i> | 15.82         | 0.01  | <b>0.999</b> | 6.45            | 7.27  | <b>0.963</b> | 1484.06      | 69.55  | <b>0.946</b> | 21.68                     | 10.13 | <b>0.889</b> | 20.92     | 0.57                 | <b>0.994</b> |
| 42        | <i>S.l.</i> | 27.40         | 0.01  | <b>0.989</b> | 3.79            | 7.52  | <b>0.983</b> | 624.55       | 15.25  | <b>0.960</b> | 40.28                     | 10.31 | <b>0.743</b> | 58.87     | 0.26                 | <b>0.942</b> |
| 37        | <i>L.d.</i> | 15.55         | 0.02  | <b>1.000</b> | 5.92            | 8.42  | <b>0.821</b> | 1517.54      | 266.19 | <b>0.905</b> | 26.65                     | 9.05  | <b>0.852</b> | 15.21     | 6.12                 | <b>0.998</b> |
| 32        | <i>S.l.</i> | 28.90         | 0.02  | <b>1.000</b> | 3.58            | 12.78 | <b>0.760</b> | 606.07       | 44.13  | <b>0.843</b> | 28.58                     | 8.11  | <b>0.810</b> | 28.98     | 2.00                 | <b>0.979</b> |
| 27        | <i>L.d.</i> | 17.18         | 0.01  | <b>0.997</b> | 5.07            | 8.03  | <b>0.937</b> | 1289.62      | 87.07  | <b>0.988</b> | 30.54                     | 9.90  | <b>0.963</b> | 17.79     | 1.10                 | <b>0.997</b> |
| 47        | <i>S.l.</i> | 31.06         | 0.01  | <b>0.999</b> | 3.15            | 12.25 | <b>0.784</b> | 528.07       | 23.34  | <b>0.862</b> | 30.51                     | 7.41  | <b>0.832</b> | 31.13     | 1.18                 | <b>0.972</b> |
| 42        | <i>L.d.</i> | 14.97         | 0.02  | <b>1.000</b> | 5.64            | 7.86  | <b>0.841</b> | 1544.27      | 164.42 | <b>0.912</b> | 26.63                     | 8.51  | <b>0.877</b> | 14.80     | 2.40                 | <b>0.999</b> |
| 37        | <i>S.l.</i> | 28.41         | 0.02  | <b>1.000</b> | 3.81            | 13.35 | <b>0.704</b> | 654.86       | 60.89  | <b>0.813</b> | 26.05                     | 8.39  | <b>0.748</b> | 28.31     | 6.13                 | <b>0.993</b> |
| 32        | <i>L.d.</i> | 16.83         | 0.01  | <b>0.999</b> | 3.80            | 6.06  | <b>0.898</b> | 1035.69      | 11.46  | <b>0.960</b> | 14.32                     | 4.47  | <b>0.959</b> | 16.51     | 0.51                 | <b>0.997</b> |
| 27        | <i>S.l.</i> | 30.21         | 0.01  | <b>0.999</b> | 3.54            | 13.24 | <b>0.699</b> | 588.56       | 37.51  | <b>0.844</b> | 15.99                     | 8.16  | <b>0.907</b> | 29.23     | 5.39                 | <b>0.985</b> |
| <b>Pb</b> |             |               |       |              |                 |       |              |              |        |              |                           |       |              |           |                      |              |
| 47        | <i>L.d.</i> | 35.42         | 0.32  | <b>0.884</b> | 4.51            | 13.33 | <b>0.854</b> | 443.21       | 5.97   | <b>0.842</b> | 33.49                     | 8.22  | <b>0.889</b> | 20.92     | 0.57                 | <b>0.994</b> |
| 42        | <i>S.l.</i> | 75.88         | 0.23  | <b>0.933</b> | 2.39            | 3.25  | <b>0.817</b> | 136.83       | 1.59   | <b>0.846</b> | 63.55                     | 8.84  | <b>0.969</b> | 58.87     | 0.26                 | <b>0.942</b> |
| 37        | <i>L.d.</i> | 35.32         | 0.98  | <b>0.932</b> | 5.26            | 16.22 | <b>0.912</b> | 531.98       | 29.78  | <b>0.906</b> | 34.23                     | 10.21 | <b>0.869</b> | 37.69     | 0.77                 | <b>0.943</b> |
| 32        | <i>S.l.</i> | 73.10         | 0.48  | <b>0.918</b> | 4.13            | 29.31 | <b>0.766</b> | 153.04       | 2.89   | <b>0.801</b> | 72.99                     | 10.54 | <b>0.825</b> | 68.08     | 0.18                 | <b>0.987</b> |
| 27        | <i>L.d.</i> | 34.90         | 1.00  | <b>0.890</b> | 6.05            | 18.51 | <b>0.879</b> | 560.23       | 53.60  | <b>0.859</b> | 33.00                     | 11.62 | <b>0.812</b> | 37.45     | 1.14                 | <b>0.921</b> |
| 47        | <i>S.l.</i> | 74.56         | 0.86  | <b>0.930</b> | 4.69            | 33.61 | <b>0.769</b> | 194.81       | 11.05  | <b>0.768</b> | 64.52                     | 11.32 | <b>0.907</b> | 67.96     | 1.35                 | <b>0.976</b> |
| 42        | <i>L.d.</i> | 35.49         | 1.20  | <b>0.920</b> | 5.83            | 18.14 | <b>0.927</b> | 624.31       | 103.63 | <b>0.924</b> | 34.97                     | 12.50 | <b>0.845</b> | 39.64     | 1.04                 | <b>0.952</b> |
| 37        | <i>S.l.</i> | 72.55         | 1.21  | <b>0.984</b> | 4.67            | 34.32 | <b>0.821</b> | 253.45       | 30.49  | <b>0.887</b> | 67.00                     | 12.91 | <b>0.960</b> | 68.58     | 1.73                 | <b>0.995</b> |
| 32        | <i>L.d.</i> | 37.03         | 1.55  | <b>0.944</b> | 6.92            | 20.69 | <b>0.875</b> | 623.89       | 134.39 | <b>0.858</b> | 34.00                     | 12.91 | <b>0.787</b> | 37.19     | 2.37                 | <b>0.943</b> |
| 27        | <i>S.l.</i> | 71.07         | 1.65  | <b>0.976</b> | 5.39            | 35.72 | <b>0.811</b> | 236.30       | 28.79  | <b>0.835</b> | 58.00                     | 12.91 | <b>0.898</b> | 70.00     | 1.92                 | <b>0.987</b> |
| <b>Cr</b> |             |               |       |              |                 |       |              |              |        |              |                           |       |              |           |                      |              |
| 47        | <i>L.d.</i> | 58.56         | 0.01  | <b>0.999</b> | 1.39            | 0.71  | <b>0.999</b> | 239.58       | 0.08   | <b>0.944</b> | 20.63                     | 0.10  | <b>0.714</b> | 52.45     | $1.20 \cdot 10^{-2}$ | <b>1.000</b> |
| 42        | <i>S.l.</i> | 56.22         | 0.01  | <b>0.998</b> | 1.58            | 1.69  | <b>0.992</b> | 204.36       | 0.13   | <b>0.990</b> | 29.02                     | 0.13  | <b>0.799</b> | 100.05    | $4.85 \cdot 10^{-3}$ | <b>0.997</b> |
| 37        | <i>L.d.</i> | 41.72         | 0.01  | <b>0.985</b> | 1.51            | 0.92  | <b>0.976</b> | 307.16       | 0.11   | <b>0.941</b> | 20.29                     | 0.10  | <b>0.796</b> | 40.28     | $8.98 \cdot 10^{-3}$ | <b>0.985</b> |
| 32        | <i>S.l.</i> | 63.04         | 0.01  | <b>0.992</b> | 1.50            | 1.53  | <b>0.996</b> | 208.49       | 0.14   | <b>0.951</b> | 29.98                     | 0.13  | <b>0.768</b> | 115.50    | $9.61 \cdot 10^{-3}$ | <b>0.996</b> |
| 27        | <i>L.d.</i> | 63.35         | 0.01  | <b>0.969</b> | 1.30            | 0.62  | <b>0.965</b> | 249.68       | 0.08   | <b>0.897</b> | 21.49                     | 0.10  | <b>0.690</b> | 92.33     | $4.59 \cdot 10^{-3}$ | <b>0.969</b> |
| 47        | <i>S.l.</i> | 71.07         | 0.01  | <b>0.990</b> | 1.51            | 1.93  | <b>0.989</b> | 181.06       | 0.15   | <b>0.949</b> | 33.98                     | 0.17  | <b>0.722</b> | 127.47    | $1.11 \cdot 10^{-2}$ | <b>0.992</b> |
| 42        | <i>L.d.</i> | 137.62        | 0.01  | <b>0.989</b> | 0.90            | 0.62  | <b>0.988</b> | 70.87        | 0.08   | <b>0.984</b> | 53.72                     | 0.11  | <b>0.817</b> | 92.86     | $1.05 \cdot 10^{-3}$ | <b>0.992</b> |
| 37        | <i>S.l.</i> | 145.96        | 0.01  | <b>0.980</b> | 0.83            | 0.68  | <b>0.984</b> | 56.77        | 0.09   | <b>0.990</b> | 61.83                     | 0.14  | <b>0.813</b> | 121.79    | $1.37 \cdot 10^{-3}$ | <b>0.992</b> |
| 32        | <i>L.d.</i> | 130.15        | 0.01  | <b>0.970</b> | 0.75            | 0.27  | <b>0.983</b> | 59.49        | 0.06   | <b>0.987</b> | 60.44                     | 0.09  | <b>0.887</b> | 90.38     | $2.16 \cdot 10^{-4}$ | <b>0.991</b> |
| 27        | <i>S.l.</i> | 137.26        | 0.01  | <b>0.975</b> | 1.00            | 1.34  | <b>0.975</b> | 69.02        | 0.11   | <b>0.994</b> | 57.15                     | 0.17  | <b>0.769</b> | 103.22    | $2.96 \cdot 10^{-3}$ | <b>0.991</b> |



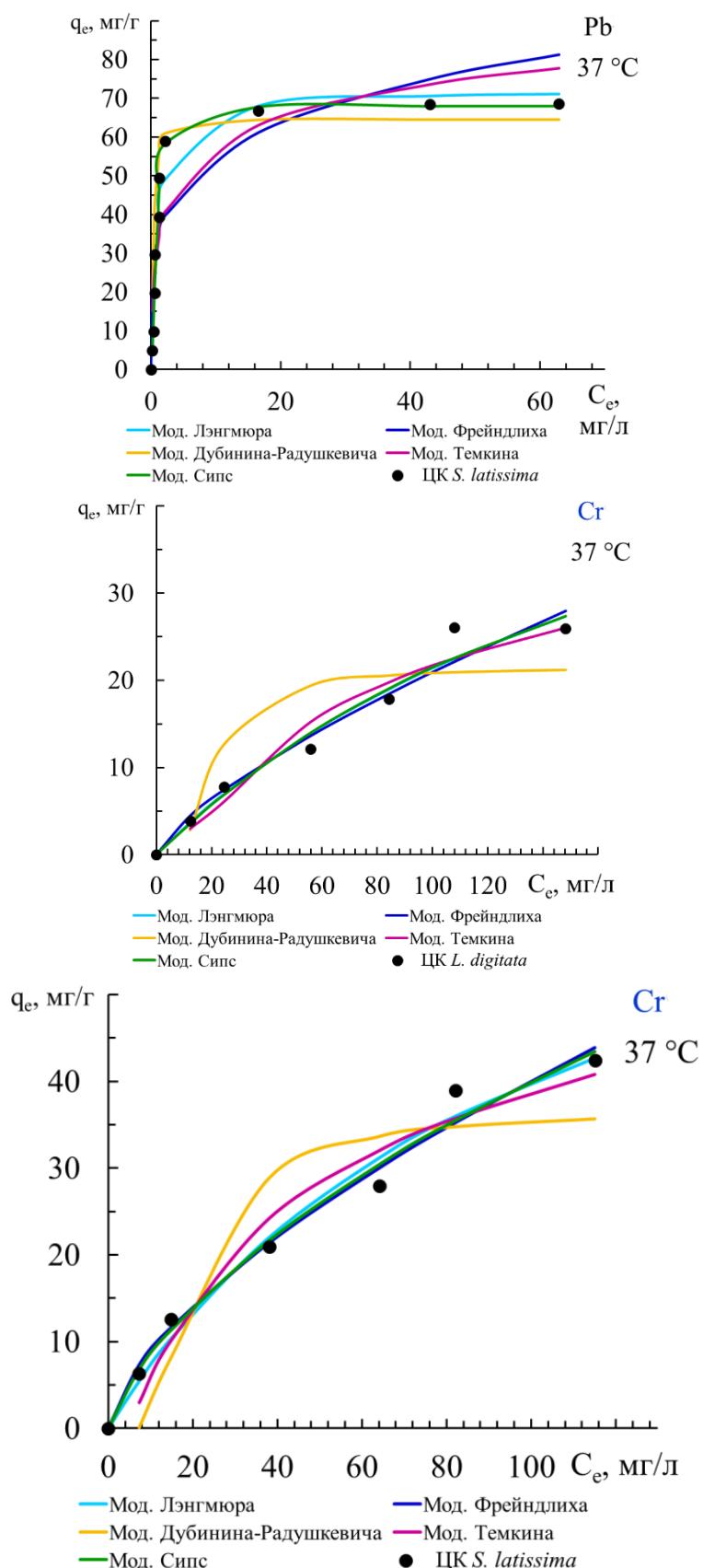


Рис. 4. Изотермы сорбции кадмия, свинца, хрома (VI) (0,5 г ЦК, 250 мл раствора ТМ, 10-100 мг/л для Cd, 10-200 мг/л для Pb, 10-200 мг/л для Cr, pH 6 – для Cd, 5 – для Pb, 2 – для Cr, время 1 ч)

Таблица 4. Величины изменения энергии Гиббса,  $-\Delta G$ , кДж/моль

| C, мг/л | 27 °C    |          | 32 °C    |          | 37 °C    |          | 42 °C    |          | 47 °C    |          |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|         | ЦК L. d. | ЦК S. I. |
| Cd      |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 10      | 9.71     | 11.97    | 9.55     | 10.44    | 9.96     | 9.96     | 8.99     | 10.03    | 6.21     | 8.94     |
| 20      | 8.27     | 7.52     | 9.28     | 9.14     | 7.45     | 8.20     | 7.95     | 10.13    | 5.15     | 10.66    |
| 40      | 2.56     | 6.55     | 2.44     | 9.81     | 2.35     | 9.14     | 2.26     | 10.69    | 2.24     | 10.31    |
| 60      | 0.17     | 3.31     | 0.13     | 6.22     | 0.13     | 6.60     | -0.15    | 6.20     | -0.07    | 6.13     |
| 80      | -1.17    | 1.04     | -1.18    | 2.12     | -0.93    | 2.57     | -1.24    | 2.29     | -1.05    | 2.80     |
| 100     | -5.19    | -1.61    | -2.00    | 0.71     | -1.61    | 1.09     | -2.18    | 0.60     | -1.77    | 0.93     |
| Pb      |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 10      | 7.36     | 5.96     | 11.26    | 7.44     | 12.10    | 9.53     | 14.24    | 10.65    | 13.36    | 12.86    |
| 20      | 3.60     | 6.52     | 6.94     | 7.37     | 7.29     | 9.28     | 8.51     | 12.33    | 9.95     | 12.35    |
| 40      | 5.53     | 5.24     | 9.32     | 8.34     | 10.07    | 10.48    | 10.44    | 11.75    | 10.97    | 11.60    |
| 60      | 6.68     | 6.44     | 7.04     | 9.66     | 8.99     | 11.57    | 9.53     | 11.51    | 11.17    | 12.31    |
| 80      | 2.25     | 6.21     | 2.99     | 7.99     | 4.01     | 10.35    | 3.42     | 10.78    | 4.10     | 10.59    |
| 100     | 1.35     | 8.07     | 1.35     | 10.00    | 1.62     | 10.89    | 1.85     | 12.29    | 2.26     | 11.95    |
| 120     | 0.64     | 9.31     | 0.67     | 9.10     | 0.82     | 9.94     | 0.79     | 9.57     | 0.87     | 10.96    |
| 150     | -0.41    | 4.07     | -0.27    | 5.22     | -0.16    | 5.21     | -0.14    | 5.24     | -0.12    | 5.35     |
| 180     | -1.15    | 2.69     | -0.83    | 2.82     | -0.77    | 2.89     | -0.79    | 2.91     | -0.81    | 2.88     |
| 200     | -1.42    | 1.96     | -1.16    | 1.77     | -1.19    | 1.94     | -1.00    | 2.03     | -1.05    | 1.96     |
| Cr      |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 20      | 1.04     | -0.38    | 1.27     | -0.39    | 1.15     | -1.38    | 0.80     | -1.28    | 0.74     | -1.90    |
| 40      | 1.43     | -0.50    | 0.79     | -0.75    | 1.13     | -1.30    | 1.24     | -1.33    | 0.85     | -1.66    |
| 80      | 1.88     | 0.09     | 2.01     | 0.23     | 2.09     | -0.24    | -1.95    | -2.71    | -1.70    | -2.78    |
| 120     | 2.59     | 0.74     | 2.58     | 0.81     | 2.15     | 0.34     | -1.64    | -2.70    | -1.63    | -2.85    |
| 160     | 2.91     | 1.76     | 2.25     | 0.96     | 1.81     | 0.13     | -1.63    | -2.54    | -1.70    | -2.36    |
| 200     | 2.62     | 1.46     | 2.96     | 1.23     | 2.62     | 0.76     | -1.59    | -2.61    | -1.72    | -2.25    |

Таблица 5. Термодинамические характеристики сорбции

| ТМ | Образец                | $\Delta S$ , кДж/моль·К | $\Delta H$ , кДж/моль | $E_a$ , кДж/моль |
|----|------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------|
| Cd | ЦК <i>L. digitata</i>  | 131.4                   | 15.8                  | 2.4              |
|    | ЦК <i>S. latissima</i> | 233.7                   | 84.6                  | 4.9              |
| Pb | ЦК <i>L. digitata</i>  | 265.5                   | 73.3                  | 1.6              |
|    | ЦК <i>S. latissima</i> | 317.5                   | 87.8                  | 3.8              |
| Cr | ЦК <i>L. digitata</i>  | 268.3                   | 84.2                  | 2.8              |
|    | ЦК <i>S. latissima</i> | 244.0                   | 75.2                  | 7.3              |

**Список литературы**

1. 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 // J. Mol. Liq. 2015. Vol. 202. Pp. 165–75. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.12.021.
2. Kajjumba G.W., Emik S., Öngen A., Kurtulus Özcan H., Aydin S. Modelling of adsorption kinetic processes-errors, theory and application // Adv. Sorption Process Appl., London: IntechOpen, 2019. Pp. 1–19. DOI: 10.5772/intechopen.80495.
3. Bohli T., Ouederni A., Villaescusa I. Simultaneous adsorption behavior of heavy metals onto microporous olive stones activated carbon: analysis of metal interactions // Euro-Mediterranean J Environ Integr 2017. Vol. 2. Pp. 1–15. DOI: 10.1007/s41207-017-0030-0.
4. 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.
5. Daochalermwong A., Chanka N., Songsriote K., Dittanet P., Niamnuy C., Seubsai A. Removal of heavy metal ions using modified celluloses prepared from pineapple leaf fiber // ACS Omega. 2020. Vol. 5. Pp. 5285–5296. DOI: 10.1021/acsomega.9b04326.
6. Tukarambai M., Venakateswarlu P. A study of lead removal using sargassum tenerimum (brown algae): Biosorption in column study // Mater Today Proc. 2020. Vol. 27. Pp. 421–425. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.11.254.
7. Salehi P., Tajabadi F.M., Younesi H., Dashti Y. Optimization of lead and nickel biosorption by Cystoseira trinodis (brown algae) using response surface methodology // Clean - Soil, Air, Water. 2014. Vol. 42. Pp. 243–250. DOI: 10.1002/clen.201100429.
8. Hannachi Y., Hafidh A. Biosorption potential of Sargassum muticum algal biomass for methylene blue and lead removal from aqueous medium // Int. J. Environ Sci. Technol. 2020. Vol. 17. Pp. 3875–3890. DOI: 10.1007/s13762-020-02742-9.
9. Ramos-Vargas S., Huirache-Acuña R., Rutiaga-Quiñones J.G., Cortés-Martínez R. Effective lead removal from aqueous solutions using cellulose nanofibers obtained from water hyacinth // Water Sci. Technol. Water Supply. 2020. Vol. 20. Pp. 2715–2736. DOI: 10.2166/ws.2020.173.
10. Kajeiou M., Alem A., Mezghich S., Ahfir N.D., Mignot M., Devouge-Boyer C. et al. Competitive and non-competitive zinc, copper and lead biosorption from aqueous solutions onto flax fibers // Chemosphere. 2020. Vol. 260. 127505. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127505.
11. Andrusenko S.F., Anfinogenova O.I., Denisova E.V. The assessment of the sorption capacity of enterosorbents at the risk of heavy metal poisoning // Entomol. Appl. Sci. Lett. 2020. Vol. 7. Pp. 10–13.
12. Yalçın S., Özyürek M. Biosorption potential of two brown seaweeds in the removal of chromium // Water Sci. Technol. 2018. Vol. 78. Pp. 2564–2576. DOI: 10.2166/wst.2019.007.
13. Jayakumar R., Rajasimman M., Karthikeyan C. Column studies on sorption of Cr (VI) from aqueous and electroplating wastewater using acid-treated marine brown algae Sargassum myriocystum // Energy Sources, Part A Recover Util Environ Eff. 2019. Pp. 1–18. DOI: 10.1080/15567036.2019.1680768.
14. Dittert I.M., de Lima Brandão H., Pina F., da Silva E.A.B., De Souza S.M.A.G.U., de Souza A.Ô.A.U. et al. Integrated reduction/oxidation reactions and sorption processes for Cr(VI) removal from aqueous solutions using Laminaria digitata macro-algae // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 237. Pp. 443–454. DOI: 10.1016/j.cej.2013.10.051.
15. Sun X., Wang Z., Liu Y., Yang G. Chromium(VI) removal by Fe(III)-loaded succinylated mercerized cellulose from aqueous solution // BioResources. 2016. Vol. 11. Pp. 3038–3048. DOI: 10.15376/biores.11.2.3038-3048.