

УДК 544.723

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОЖУРЫ МАНДАРИНОВ В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ Веществ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

© *И.Г. Шайхиев¹, С.В. Свергузова^{2*}, К.И. Шайхиева¹, Сиссе Хадим², Ю.С. Воронина²*

¹ *Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия)*

² *Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 (Россия), e-mail: pe@intbel.ru*

Обобщены литературные данные по использованию отхода сельскохозяйственного производства, кожуры мандаринов (*Citrus reticulata*) в качестве сорбционного материала для удаления различных загрязняющих веществ, в основном ионов металлов и металлоидов и красителей из водных сред. В обзоре на основании анализа различных литературных источников приведены сведения об объемах образования отходов от переработки цитрусовых, в том числе и мандаринов. Приведены сведения о содержании различных химических соединений в составе цедры мандаринов. Показаны пути использования кожуры мандаринов в различных отраслях промышленного производства. Приведены сведения о значениях максимальной сорбционной емкости кожуры мандаринов по загрязняющим веществам. Определено, что изомеры адсорбции различных поллютантов кожурой мандаринов в большинстве случаев описываются моделью Ленгмюра, а кинетика процесса в большинстве случаев соответствует модели псевдвторого порядка. Показана возможность получения карбонизатов и активированных углей из цедры *Citrus reticulata* и использование последних в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов и красителей из водных сред. Показано, что увеличить сорбционные показатели порошка цедры мандаринов и карбонизатов по различным загрязняющим веществам возможно химической модификацией различными реагентами.

Ключевые слова: цедра мандаринов, состав, ионы металлов и металлоидов, красители, адсорбция, модификация.

Работа выполнена в рамках реализации федеральной программы поддержки университетов «Приоритет 2030» с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Введение

В современном мире интенсивно развивается новое инновационное направление в области охраны окружающей среды – использование отходов промышленного и сельскохозяйственного производства, а также компонентов биомассы растительного происхождения в качестве реагентов для удаления различных загрязняющих веществ из сточных и природных вод [1–10]. Наиболее значимыми, а также ежегодно возобновляемыми, эффективными, биологически разлагаемыми являются отходы от переработки сельскохозяйственного сырья. Одними из крупнотоннажных являются отходы от переработки зерновых культур (солома, плодовые оболочки зерен, мучка), таких как пшеница [11], рис [12–14], ячмень [15], овес [16], гречиха [17],

Шайхиев Ильдар Гильманович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инженерной экологии, e-mail: ildars@inbox.ru

Свергузова Светлана Васильевна – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой промышленной экологии, e-mail: pe@intbel.ru

Шайхиева Карина Ильдаровна – студент, e-mail: shaikhievak@gmail.ru

Сиссе Хадим – аспирант, e-mail: pe@intbel.ru

Воронина Юлия Сергеевна – аспирант, e-mail: yuliavoronina@mail.ru

рожь [18], кукуруза [19] и др. Несколько меньшие объемы отходов образуются при переработке бахчевых [20], бобовых [21] и луковичных [22, 23] сельскохозяйственных культур. Все указанные отходы широко исследовались в качестве реагентов для очистки водных сред от ионов металлов, красителей, нефти и продуктов ее переработки, пестицидов, фармацевтических препаратов и т.д.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Кроме овощей и зерновых культур человечество выращивает и перерабатывает огромное количество фруктовых и ягодных культур. При их переработке образуется большое количество отходов в виде скорлупы оболочек [24–26] и фруктовых косточек [27–29], а также оболочек плодов различных фруктов [30–32], которые широко исследовались в качестве сорбционных металлов (СМ) различных загрязняющих веществ из водных сред. Среди последних далеко не последнее место занимают цитрусовые, к которым относятся апельсины, мандарины, лимоны, грейпфрут, помело и др.

Среди вышеназванных представителей цитрусовых второе место после апельсина занимают мандарины. Интерес к последним объясняется тем, что у плодов мандаринов гораздо легче отделяется кожура по сравнению с плодами других цитрусовых. Также мандарины отличаются легкостью отделения сегментов по сравнению с другими плодами. Общий валовой сбор мандаринов в настоящее время (сезон 2021/2022 г.) превысил 37 млн тонн [33]. Китай является основным мировым производителем с 27 млн тонн, за ним следует Европейский Союз (3.2 млн тонн), Турция (1.8 млн тонн), Марокко (1.4 млн тонн), США (0.758 млн тонн), ЮАР (0.66 млн тонн) [33].

Плоды мандаринов в основном используются в пищевой промышленности – для питания людей, где занимают третье место после бананов и яблок [34]. Также мякоть мандаринов используется для приготовления различных напитков, в том числе соков, джемов, варений, цукатов и других пищевых продуктов. После отделения мякоти остаются отходы в виде цедры, объем которой в мировом масштабе составляет несколько миллионов тонн в год, и косточек мандаринов [35].

Определены некоторые физико-химические показатели кожуры фруктов, в том числе и цитрусовых, такие как пористость, объемная плотность, точка нулевого заряда (pH_{zpc}), pH поверхности, поверхностные заряды, водопоглощение, общая площадь поверхности по методу БЭТ, сканирующая электронная микроскопия, ИК-Фурье-спектроскопия и термогравиметрия. Выявлено, что площадь поверхности кожуры фруктов по БЭТ невысока и составляет от 0.60 до 1.2 м²/г. Значения pH_{zpc} и pH поверхности кожуры цитрусовых находятся в диапазоне pH=3–4 [36].

Указан состав кожуры цитрусовых, в том числе и мандаринов. Выявлено, что в их составе присутствуют различные полифенольные соединения [37], полисахариды [38], эфирные масла [39]. Найден состав сырой кожуры мандаринов: пищевые волокна – 7.21±0.03%, протеины – 4.39±0.02%, кислот – 3.36±0.05%, углеводы – 80.1±2.87%, каротиноиды – 2143±25.24 мкг/г, танины – 2±0.2 мг/кг, аскорбиновая кислота – 28±1.94 мг/100 г, зольность – 4.92±0.03% [40].

Фенольные соединения в коже цитрусовых представлены в основном фенольными кислотами (преимущественно кофейной, *n*-кумаровой, феруловой и синапиновой), флавононами (нарингин и гесперидин) и полиметоксилированными флавонами (небилетин и тангеретин). Также было отмечено, что цитрусовая цедра содержит больше этих соединений, чем соответствующие съедобные части фруктов [37]. Определено, что содержание феруловой, *n*-кумаровой, синапиновой, кофейной, *n*-гидроксibenзойной, ванилиновой и протокатеховой кислот в экстрактах из кожуры мандарина сацума (*Citrus unshiu* Marc.), полученных путем обработки ультразвуком мощностью 8 Вт при 30 °С в течение 10 мин, составили 1513.2, 140.8, 132.7, 64.2, 34.1, 34.1 и 15.8 мкг/г сухого вещества соответственно [37]. В то же время суммарное содержание галловой, гидроксibenзойной кислоты, ванилиновой, кумаровой и феруловой кислоты в экстрактах из кожуры мандарина кинноу (*Citrus reticulata* Var. *kinnow*) после микроволнового воздействия составило 175.22, 72.19, 316.69, 830.27 и 2386.0 мкг/г соответственно [41]. Основными полифенольными соединениями, выявленными в экстрактах из кожуры мандарина, идентифицированы гесперидин, нарингин, тангеридин и рутин, на долю которых приходилось почти 86% от общего количества экстрагированных фенолов [42].

Определено содержание моносахаров в экстракте горячей водой из кожуры мандарина понкан (*Citrus reticulata* Blanco cv. *Ponkan*), которое составило: арабиноза – 17.7%, манноза – 1.8%, галактоза – 17.6%, глюкоза – 2.9%, рамноза – 2.7%. Содержание урсоловых кислот, протеинов и фенольных соединений составило 57.3% [38]. В то же время в работе [43] определено, что содержание арабинозы в коже мандарина составляет 27.5–40.6%, галактозы – 4.1–18.5%, рамнозы – 6.2–11.7%, ксилозы – 10.4%, глюкозы – 8.9% от суммы всех сахаров.

В составе кожуры цитрусовых, в том числе мандаринов, содержатся эфирные масла. Состав эфирного масла разный в зависимости от спелости плодов, условий хранения и метода экстракции [44]. Оно содержит 85–99% летучих и 1–15% нелетучих компонентов [45]. Масло из кожуры цитрусовых состоит из ~97% монотерпенов, спиртов и альдегидов. Сложные эфиры составляют 1.8–2.8% [45].

Выявлено, в частности, что лимонен является основным компонентом масла, обнаруженным в кожуре различных видов цитрусовых. Определено, что содержание монотерпеновых углеводов в составе эфирных масел из кожуры апельсина составляет 76,08–98,90%, оксигенированных монотерпенов – 0,65–13,62%, сесквитерпеновых углеводов – 0,2–0,25%, оксигенированных сесквитерпенов – до 0,12% [46]. В составе эфирных масел из кожуры мандаринов идентифицированы следующие соединения: лимонен – 74,38–92,6%, γ -терпинен – 3,39–3,9%, мирцен – 0,73–2,1%, α -пинен – 0,5–0,61%, β -пинен – 1,55%, сабинен – 0,3%, линалоол – 0,31–0,54%, *cis*-лимонен оксид – 2,75%, *cis-p*-мента-2,8-диен-1-ол – 2,26%, карвон – 1,87%, *trans*-карвеол – 1,75%, (E)-патченол – 0,8%, (Z)-патченол – 1,24%, *p*-мента-1,8-диен-7-ол – 0,90%, *trans-p*-мента-2,8-диенол – 0,68% и др. [46].

В работе [47] идентифицированы 37 основных компонентов из масла, полученного из кожуры мандаринов. Основными компонентами были лимонен (46,7%), гераниаль (19,0%), нерал (14,5%), геранил ацетат (3,9%), гераниол (3,5%), β -кариофиллен (2,6%), нерол (2,3%), цитронеллаль (1,3%), нерил ацетат (1,1%).

В работе [48] в составе масла из кожуры мандаринов различных сортов идентифицировано 59 основных компонентов. Определено, что основными компонентами из класса монотерпенов являются лимонен (46,71–74,29%), γ -терпинен (0,17–19,97%), α -пинен (2,09–7,20%), β -пинен (2,30–5,27%), мирцен – (3,13–7,15%) и др. Общее содержание химических соединений из класса сесквитерпенов составило 1,09–2,60%, спиртов – 2,22–2,53%, в том числе линалоола – от 0,60 до 1,90%. Суммарное содержание алифатических и монотерпеновых альдегидов составило 0,25–4,16%, сложных эфиров – 0,42–1,17%, флавонов – 0,17–0,53% [48]. Кроме названных классов химических соединений, в кожуре мандаринов определены кумарины и фуранокумарины [49], каратиноиды [40, 50].

Наличие большого количества биологически активных соединений в составе кожуры цитрусовых, в том числе и мандаринов, способствует проявлению последними антиоксидантных [37, 41, 42, 46, 51], антимикробных и фунгицидных свойств [52, 53].

Кроме того, кожуру цитрусовых рекомендуется использовать в качестве источника для выделения биосахаров и гесперидина [54], для производства пищевых пленок [55], биоэтанола [56, 57]. Указывается, что отходы от переработки мандаринов возможно использовать для получения ферментов, эфирных масел и других продуктов, которые можно использовать в пищу человеку, в медицинской и косметической промышленности [58]. Весьма оригинальным видится использование мелкодисперсного порошка кожуры мандаринов в составе буровых растворов [59, 60]. Определено, что оптимальная концентрация порошка из мандариновой кожуры составляет до 1,5% по объему воды [59].

Одним из путей использования кожуры плодов, в том числе и цитрусовых, является применение в качестве сорбционных материалов для извлечения различных загрязняющих веществ из водных сред [61–67].

Использование кожуры мандаринов для удаления ионов металлов из водных сред

Кожура мандаринов, как показано выше, имеет в своем составе большое количество биологически активных соединений, содержащих в своем составе различные функциональные группировки. Данное обстоятельство должно способствовать проявлению высоких сорбционных характеристик при адсорбции различных ионов металлов из водных сред.

В частности, исследовалось влияние значений pH водной среды на удаление ионов Cr(VI) пектином из цедры мандарина. Последний экстрагировался этанолом из измельченных корок *Citrus reticulate* и высушивался при температуре 40 °C в течение 12 ч. При начальной концентрации ионов Cr(VI) 10 мг/дм³ добавление 0,5 г пектина приводило к снижению концентрации названных ионов на 78% и 80% при pH 3 и 4 соответственно. В случае начальной концентрации поллютанта 20 мг/дм³ эффективность удаления составила 88% при pH 3 и 6 [68].

Исследовалось удаление ионов Hg²⁺ кожурой мандарина из модельных растворов. Кроме нативной цедры использовались образцы, подвергнутые обработке раствором NaOH или же карбонизированные. Найдено, что максимальная адсорбционная способность по ионам Hg²⁺ составила 19,01, 23,26 и 34,84 мг/г соответственно. Выявлено, что изотермы адсорбции наиболее точно описываются моделью Ленгмюра, а кинетика процесса подчиняется модели псевдоторгового порядка [69].

Нативная и модифицированная 0,6 М раствором лимонной кислоты кожура мандарина исследовались для удаления ионов Hg²⁺ из модельных растворов. Определено, что максимальная сорбционная емкость, вычисленная из уравнения Ленгмюра для нативной и модифицированной цедры мандарина, составила 22,72 и

19.83 мг/г соответственно. Определено, что изотермы более точно описываются моделью Ленгмюра, а кинетика процесса соответствует модели псевдвторого порядка [70].

Исследована адсорбция ионов Ni^{2+} измельченной цедрой *Citrus reticulate* в статических условиях из модельных растворов при различных температурах. Определено, что максимальная сорбционная емкость ионов Ni^{2+} составила от 80 до 158 мг/г при температурах 30 °С и 50 °С соответственно. Термодинамические параметры процесса ($\Delta G^0 = -4.72, -6.56$ и -8.80 кДж/моль при температурах 30, 40 и 50 °С соответственно; $\Delta H^0 = 53.89$ кДж/моль; $\Delta S^0 = 0.192$ Дж/моль·К) указывают на протекание физической адсорбции. Выявлено, что наибольшее удаление названных ионов наблюдается при pH=6. Выявлена возможность десорбции 0.05 М раствором HCl, при этом степень десорбции составила более 95% [71].

Изучена адсорбция ионов Pb^{2+} нативной измельченной цедрой мандарина в статических условиях. Определено, что максимальная сорбционная емкость по ионам свинца составила 22.78 мг/г. Изотермы адсорбции описываются моделью Ленгмюра, а кинетика процесса – моделью псевдвторого порядка [72]. Также для удаления ионов Pb^{2+} применялся магнитный нанокomпозиционный сорбционный материал из измельченной цедры мандарина и Fe_3O_4 . Выявлено, что максимальная сорбционная емкость 100.0 мг/г достигается при температуре 25 °С, pH=5, дозировке сорбента 0.6 г/дм³. Изотерма адсорбции, как и в большинстве случаев, описывается моделью Ленгмюра, а кинетика процесса – моделью псевдвторого порядка [73].

Учитывая тот факт, что эксперименты проводились в различных условиях, сравнивать значения, в частности, максимальной сорбционной емкости, некорректно. Сравнение возможно проводить в том случае, когда эксперименты проводились в одинаковых условиях. Так, например, сравнивались сорбционные показатели модифицированных 0.2 М растворами NaOH и CaCl_2 корок мандарина в дозировках, 3, 7 и 11 г/дм³ для удаления ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} из речной воды. Начальные концентрации ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} составили 0.003 и 0.002 мг/дм³ соответственно. Выявлено, что наибольшая степень удаления ионов Cd^{2+} , составляющая 90.33%, достигается при дозировке сорбционного материала 3 г/дм³. По ионам Pb^{2+} модификат кожуры мандарина оказался неэффективен [74].

Также проводилось исследование по удалению ионов Cr (VI) и Pb^{2+} измельченной (фракция 0.3–0.6 мм) кожурой *Citrus reticulate var. Clementina*. Выявлено, что наибольшее удаление названных ионов достигается при pH=4. Определено, что максимальная сорбционная емкость по ионам Cr (VI) составила 20.53 мг/г, по ионам Pb^{2+} – 39.68 мг/г [75]. Существенно увеличить сорбционную емкость по названным ионам удалось при использовании в качестве сорбционного материала гидрогеля пектина из мандариновых корок, обработанного CaCl_2 , хлоридом железа и винной кислотой для образования металлоорганического каркаса. Максимальная сорбционная емкость по ионам Cr (VI) и Pb^{2+} составили 825.97 и 913.88 мг/г соответственно. Выявлено, что кинетика процессов описывается моделью псевдвторого порядка, а изотермы хорошо описываются моделью Ленгмюра. Значения энергии активации (E_a) для адсорбции ионов Cr (VI) и Pb^{2+} составили 228.58 и 152.04 кДж/моль соответственно, что указывает на протекание хемосорбции. Эффективность композиционного сорбционного материала подтверждена высокой степенью удаления (99.73, 99.87 и 99.87%) и (99.02, 98.55 и 98.55%) ионов Cr (VI) и Pb^{2+} из водопроводной, морской и сточной воды соответственно [76].

Измельченная цедра мандаринов и еще 3 сорбционных материала (отходы чая, лузга подсолнечника и бычьи кишки) исследовались в качестве сорбционных материалов для извлечения ионов Cr (VI) и Fe^{3+} из модельных растворов с варьированием параметров. Определено, что по ионам Cr (VI) и Fe^{3+} максимальная сорбционная емкость кожуры мандарина составила 30.86 и 73.0 мг/г соответственно, что выше таковых показателей по ионам железа для других исследованных сорбентов. Изотермы адсорбции более точно описываются моделью Ленгмюра ($R^2=0.99$), а кинетика процесса описывается моделью псевдвторого порядка ($R^2=0.99$) [77].

Измельченная кожа мандаринов исследована для извлечения ионов Cd^{2+} , Cr (III) и Zn^{2+} из модельных растворов. Определено, что максимальная сорбционная емкость по названным ионам располагается в следующий ряд: Cd^{2+} (450 мг/г) > Cr (III) (350 мг/г) > Zn^{2+} (260 мг/г). Выявлено, что наибольшая степень удаления ионов металлов наблюдается при pH=6, дозировке сорбционного материала 2 г/дм³ и 60-минутном взаимодействии. Изотермы адсорбции адекватно описываются моделью Ленгмюра, а кинетика процесса описывается моделью псевдвторого порядка [78].

Кожура *Citrus reticulata* использовалась в качестве биосорбента для удаления ионов Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} из модельных растворов в статических и динамических условиях. Определено, что максимальная сорбционная емкость по названным ионам составила 1.37, 1.31 и 1.92 ммоль/г соответственно. Наибольшая степень удаления ионов металлов достигалась при $\text{pH}=4.8$. Сорбционное равновесие по ионам Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} достигается за 10, 15 и 5 мин соответственно. В динамических условиях максимальная сорбционная емкость составила 1.35, 1.30 и 1.85 ммоль/г соответственно [79].

Кожура мандарина благородного (*Citrus nobilis*) исследовалась в качестве биосорбента двухвалентных ионов тяжелых металлов Cd^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} из модельных растворов. Найдено, что по сорбционной емкости ионы металлов расположились в следующий ряд: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Сорбционное равновесие достигалось через 20 мин контактирования, а максимальное удаление ионов металлов достигалось при $\text{pH}=5$ [80].

Для удаления ионов Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} из водных растворов изготовлен композиционный сорбционный материал из чайных отходов, листьев клена и кожуры мандаринов в различных пропорциях. Из уравнения Ленгмюра определены максимальные сорбционные емкости сорбционного материала, которые составили по ионам Cd^{2+} 31.73 мг/г, по ионам Cu^{2+} – 41.06 мг/г, по ионам Pb^{2+} – 76.25 мг/г и по ионам Zn^{2+} – 26.63 мг/г. Максимальное поглощение названных ионов достигалось при $\text{pH}=5.5$ и дозировке сорбционного материала 5 г/дм³. Изотермы адсорбции обсчитывались различными моделями. Найдено, что среди двухпараметрических моделей уравнение Ленгмюра точнее всего описывает изотермы адсорбции. Среди трехпараметрических моделей по ионам Cu^{2+} и Zn^{2+} изотерма Хана лучше остальных описывает условия биосорбции, тогда как по ионам Cd^{2+} и Pb^{2+} модель Sips обеспечивает наилучшую корреляцию данных о биосорбционном равновесии [81].

Исследовалась адсорбция ионов Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cr (III) из модельных растворов. Выявлено, что по сорбционной емкости названные ионы расположились в следующий ряд: $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}$ (III) [71]. Авторы утверждают, что кинетика процесса имеет первый порядок.

Несколько иные данные были получены в работе [82], где авторы исследовали адсорбцию 8 ионов металлов и металлоидов нативной и модифицированной раствором HNO_3 цедрой мандарина. По полученным данным выявлено, что модификация сорбционного материала позволяет увеличить сорбционную емкость свыше 40% по сравнению с нативным материалом. Сорбционная емкость модифицированной кожуры мандарина расположилась в следующий ряд, мг/г: Cr (III) (28.46) > Mn (VII) (27.85) > Co^{2+} (26.81) > Ni^{2+} (26.58) > Cu^{2+} (25.65) > Zn^{2+} (9.78) > Pb^{2+} (7.48) > Cd^{2+} (5.78). Выявлено, что наибольшая степень удаления металлов осуществляется при $\text{pH}=5$ [82].

Определено, что цедра мандаринов не только эффективно удаляет ионы тяжелых металлов и металлоидов из водных растворов, но адсорбирует ионы лантаноидов, таких как лантан и церий [83].

Использование кожуры мандаринов для удаления красителей и других органических соединений из водных сред

Имеется небольшое количество публикаций по использованию цедры *Citrus reticulata* в качестве сорбционного материала для удаления красителей и других органических соединений из водных сред. В частности, методом планирования эксперимента исследовалось извлечение красителя «Метиленовый синий» кожурой маракуйи и мандарина. Выявлено, что для измельченной цедры наибольшая степень извлечения названного красителя наблюдалась при следующих условиях: $\text{pH}=11.0$, время достижения сорбционного равновесия – 42.9 ч, начальная концентрация красителя – 3.2 мг/дм³, масса биосорбента – 0.2 г, температура – 25 °С и скорости перемешивания 60 об./мин. Эффективность удаления поллютанта при данных условиях превышает 95% [84].

Цедру лимона, апельсина и мандарина модифицировали лимонной кислотой или же получали АУ и использовали для извлечения красителя «Метиленовый синий» (50 ppm) из водных растворов. Выявлено, что наибольшая степень извлечения красителя наблюдается при использовании кожуры мандарина, обработанной лимонной кислотой (~65%). Модифицированные кислотой кожура апельсина и лимона показали несколько меньшую степень удаления поллютанта. Нативные корки цитрусовых имели сопоставимую степень извлечения красителя (~42–45%). АУ из кожуры цитрусовых показали наихудшую удаляющую способность по метиленовому синему (22–30%) [85].

В работе [86] предложено использование мандариновой кожуры для адсорбции красителя марки «Сафраниновый оранжевый» из модельных растворов. Найдено, что максимальная сорбционная емкость по

красителю составила 464 мг/г при 318 К. При дозировке сорбционного материала 0.4 г/дм³ время установления равновесия и удаления – 120 мин. Экспериментальные данные показали лучшее соответствие при описании изотермы моделью Ленгмюра. Кинетика процесса соответствует модели псевдвторого порядка. Термодинамические расчеты указали на самопроизвольный, эндотермический и обратимый характер адсорбции красителя на цедре мандарина. Основные предлагаемые адсорбционные механизмы – водородные связи, π-взаимодействия и электростатические взаимодействия [86]. Повторное использование сорбционного материала показало хорошую эффективность, так как адсорбционная способность сохранялась более 50% после четырех циклов регенерации (от 77.90 до 41.55 мг/г) [86].

Несколько лигноцеллюлозных материалов, в том числе и измельченная цедра *Citrus reticulata*, исследовались для удаления препарата «Ципрофлоксацин» – антибиотика группы фторхинолонов. Выявлено, что максимальная сорбционная емкость составила 77,08 мг/г. Вычисленные термодинамические параметры ($E=0.92$ кДж/моль, $\Delta G^0=-10.76$, -11.23 и -12.01 кДж/моль при температурах 298, 308 и 318 К соответственно; $\Delta H^0=7.68$ кДж/моль; $\Delta S^0=61.74$ Дж/моль·К) указывают на протекание физической адсорбции [87].

Получение карбонизатов и активированного угля из кожуры мандаринов и их использование для удаления различных поллютантов из водных сред

Одним из путей использования кожуры мандаринов является получение из них активированных углей (АУ) и карбонизатов при высокотемпературной обработке [88]. В частности, изучен процесс микроволновой обработки цедры мандарина. Активация проводилась с использованием H_3PO_4 , $ZnCl_2$ и KOH . Найдено, что площадь образца АУ из кожуры мандарина после активации фосфорной кислотой составила 853 м²/г. В другой работе карбонизат из кожуры мандарина имел суммарную площадь поверхности 115.3 м²/г, объем пор – 0.3 м³/г [89].

Выявлено, что пиролиз цедры *Citrus reticulata var Ponkan* происходил в основном в диапазоне температур 130–400 °С, при котором происходило выделение большого количества CO_2 и CO , а CH_4 и H_2 – при температурах >400 °С. Определено, что конденсируемая фракция представлена в основном фураном, кислотами, кетонами и фенольными соединениями, на долю которых приходится 84.68% [90].

Полученные из кожуры мандаринов АУ и карбонизаты исследовались для удаления ИТМ и красителей из водных сред. Так, в частности, сообщается, что карбонизат из цедры мандарина использовался для удаления ионов Cu^{2+} из модельных растворов. Выявлено, что при начальной концентрации ионов меди в растворе 5 мг/дм³ полное извлечение последних достигается при дозировке карбонизата 3.75 г/дм, pH=7 и времени контактирования 150 мин. Изотерма адсорбции описывается моделью Фрейндлиха, а кинетика процесса соответствует модели псевдвторого порядка. Указывается, что после регенерации сорбента раствором HCl , карбонизат сохраняет 94% своей активности [91]. Абсолютно противоположные данные по модели адсорбции и порядку кинетики процесса приводятся в работе [85] по исследованию адсорбции ионов Cu^{2+} АУ из корок мандарина. Найдено, что максимальная сорбционная емкость нативной цедры мандарина по ионам Cu^{2+} составляет ~20 мг/г, АУ – 60 мг/г. Изотерма адсорбции ионов меди на АУ описывается моделью Ленгмюра, а кинетика адсорбции подчиняется модели псевдопервого порядка [85].

АУ, полученный из кожуры мандарина и активированный $CaCl_2$ и $FeCl_3$, исследовался для извлечения фосфат-ионов из модельных растворов. Показано, что активация хлоридом железа (III) способствует достижению более высокой сорбционной емкости (1.655 мг/г) по сравнению с образцом АУ, активированным хлоридом кальция (0.354 мг/г) и исходным АУ (0.104 мг/г). Анализ кинетических зависимостей показал, что процесс более точно описывается моделью псевдвторого порядка ($R^2=0.999$). Изотермы адсорбции фосфат-ионов АУ, активированным $FeCl_3$, более точно описываются моделью Ленгмюра, остальные две – моделью Фрейндлиха [92].

Краситель «Малахитовый зеленый» удаляли из модельных растворов с помощью карбонизированной кожуры мандарина. Найдено, что значение максимальной сорбционной емкости составило 357.14 мг/г, а время достижения сорбционного равновесия составило 150 мин. Выявлено, что изотерма адсорбции более точно описывается моделью Фрейндлиха ($R^2=0.997$), а кинетика процесса соответствует модели псевдвторого порядка. При вычислении термодинамических параметров было обнаружено, что свободная энергия Гиббса составляла -6.94 кДж/моль, а изменение энтальпии составило 55.64 кДж/моль, что свидетельствует о протекании самопроизвольного, эндотермического физического процесса [93].

Увеличить сорбционную емкость АУ из цедры мандаринов по красителю «Малахитовый зеленый» возможно композиционным материалом, полученным при связывании АУ нанонульвалентным железом методом жидкофазного химического восстановления. Определено, что максимальная сорбционная емкость по красителю составила 909.09 мг/г. Как и в предыдущем случае, изотерма адсорбции более точно описывалась моделью Фрейндлиха ($R^2=0.999$), а кинетика процесса соответствует модели псевдвторого порядка ($R^2=0.987$). По термодинамическим параметрам процесс характеризовался как эндотермический ($\Delta H^0=145.79$ кДж/моль) и самопроизвольный ($\Delta G^0=-2.89$ кДж/моль) [94].

АУ из кожуры мандарина исследовался для удаления красителя марки «Acid Red 35» из модельных растворов. Биоуголь был получен из остатков кожуры мандарина путем обезвоживания с 50% серной кислотой с последующим окислением, затем реакцией с триэтилентетраминем. Оптимальное значение pH для адсорбции красителя Acid Red 35 наблюдалось при pH=1.5. Самое высокое значение эффективности удаления красителя составило 97.50% при начальной концентрации поллютанта 300 мг/дм³ и дозировке сорбента 2.5 г/дм³. Найдено, что АУ имел максимальную адсорбционную способность по названному красителю 476.19 мг/г. Определено, что модель Дубинина-Радускевича лучше всего согласовывалась с экспериментальными изотермами. Скорость адсорбции в основном соответствовала псевдвторому порядку с хорошей корреляцией ($R^2>0.99$). Процесс механизма адсорбции красителя AR35 с помощью МБТ в основном включает адсорбцию анионов за счет сил электростатического притяжения, которые развиваются при увеличении числа положительно заряженных участков при кислых значениях pH [95].

АУ из кожуры мандарина исследовался для удаления красителей марок «Метиленовый синий» и «Метиленовый оранжевый» из модельных растворов. При начальной концентрации красителя «Метиленовый синий» 5 и 10 мг/дм³ и дозировке АУ 5 г/дм³, степень извлечения данного красителя составили 99.77 и 99.02% соответственно. Эффективность извлечения красителя «Метиленовый оранжевый» несколько ниже. Для красителя «Метиленовый синий» полученная изотерма обсчитывалась с использованием двухпараметровых моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Выявлено, что изотерма более точно описывается моделью Ленгмюра, а кинетика процесса соответствует модели псевдвторого порядка. Термодинамические параметры процесса ($\Delta G^0=-5.07, -3.01$ и 1.96 кДж/моль при температурах 293, 293 и 303 К соответственно; $\Delta H^0=12.17$ кДж/моль; $\Delta S^0=31.59$ Дж/моль·К) указывают на протекание физической адсорбции [96].

Также АУ, полученный из кожуры мандарина и активированный с использованием NH_4Cl или ZnCl_2 , исследовался для извлечения красителей марок «Methyl orange» и «Fast green FCF» из водных растворов. Выявлено, что наибольшая площадь поверхности (1085 м²/г) наблюдается у АУ, обработанного хлоридом цинка, наименьшая – у нативного АУ (8.5 м²/г). Выявлено, что наибольшие значения максимальной сорбционной емкости (16.27 мг/г для красителя «Methyl orange», 12.45 мг/г по красителю «Fast green FCF») достигались при использовании АУ, активированного ZnCl_2 , что вполне закономерно. Выявлено, что в обоих случаях изотермы более точно описываются моделью Ленгмюра, а кинетике процесса соответствуют модели псевдвторого порядка [97].

Таким образом, в приведенных выше материалах обобщены литературные данные по использованию измельченной кожуры мандаринов в качестве сорбционного материала для удаления ионов металлов, красителей и некоторых органических соединений из водных сред. Установлено, что изотермы сорбции в большинстве случаев более полно описываются моделью Ленгмюра, а кинетика процесса чаще всего подчиняется модели псевдвторого порядка. Приведены значения сорбционных показателей по различным загрязняющим веществам. Показано, что повысить сорбционные характеристики возможно путем химической модификации кожуры *Citrus reticulata* различными реагентами.

Список литературы

1. Afroze S., Sen T.K. A Review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents // Water Air Soil Pollution. 2018. Vol. 229. Article 225. DOI: 10.1007/s11270-018-3869-z.
2. Chakraborty R., Asthana A., Singh A.K., Jain B., Susan A.B.H. 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. Галимова Р.З., Латыпова Л.Ф., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В., Воронина Ю.С. Кинетика сорбции ионов железа (III) из водных растворов нативной и модифицированной листвой тополя // Экономика строительства и природопользования. 2022. №1–2 (82–83). С. 115–121.

4. Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З., Дряхлов В.О., Шайхiev И.Г., Свергузова С.В., Воронина Ю.С. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов нативными и модифицированными опилками акации ушковидной // Экономика строительства и природопользования. 2022. №1–2 (82–83). С. 185–192.
5. Bilal M., Ihsanullah I., Younas M., Shah M.U.H. Recent advances in applications of low-cost adsorbents for the removal of heavy metals from water: A critical review // Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 278. 119510. DOI: 10.1016/J.SEPUR.2021.119510.
6. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Хунади Л., Иевлева Е.С., Воронина Ю.С. Сорбционная очистка модельного раствора от ионов Fe³⁺ биомассой скорлупы арахиса // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. №4. С. 58–63.
7. Свергузова С.В., Бомба И.В., Воронина Ю.С. Очистка маслосодержащих эмульсий листовым опадом вишни и рябины // Chemical Bulletin. 2018. Т. 1. №4. С. 4–10.
8. Varghese A.G., Paul S.A., Latha M.S. Remediation of heavy metals and dyes from wastewater using cellulose-based adsorbents // Environmental Chemical Letters. 2019. Vol. 17. Pp. 867–877. DOI: 10.1007/s10311-018-00843-z.
9. Khunt H., Dholakiya H., Valand S. A Review on Utilization of Agriculture Waste for Wastewater Treatment // IRE Journals. 2021. Vol. 2, issue 8. Pp. 23–31. DOI: 10.13140/RG.2.2.27198.82243.
10. Zhou Y., Lu J., Zhou Y., Liu Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review // Environmental Pollution. 2019. Vol. 252. Pp. 352–365. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.05.072
11. Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—a review of the recent literature // Bioresource technology. 2010. Vol. 101. N14. Pp. 5043–5053. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.030.
12. Lata S., Samadder S.R. Removal of heavy metals using rice husk: a review // International Journal of Environmental Research and Development. 2014. Vol. 4. N2. Pp. 165–170.
13. Syuhadah N., Rohasliney H. Rice husk as biosorbent: A review // Health and the Environmental Journal. 2012. Vol. 3. N1. Pp. 89–95.
14. Chuah T.G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Choong S. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview // Desalination. 2005. Vol. 175. N3. Pp. 305–316. DOI: 10.1016/J.DE-SAL.2004.10.014.
15. Шайхiev И.Г., Гальблауб О.А., Гречина А.С. Использование отходов от переработки ячменя в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. №23. С. 110–117.
16. Свергузова С.В., Шайхiev И.Г., Гречина А.С., Шайхieva К.И. Использование отходов от переработки биомассы овса в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Экономика строительства и природопользования. 2018. №2(67). С. 51–60.
17. Svergzova S.V., Shaikhiev I.G., Galimova R.Z., Grechina A.S. Using wastes of buckwheat processing as sorption materials for the removal of pollutants from aqueous media: a review // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 945. 012044. DOI: 10.1088/1757-899X/945/1/012044.
18. Iqbal D.N., Yousaf H., Masood N., Iqbal M., Nazir A. Factors affecting the efficiency of rye husk as a potential biosorbent for the removal of metallic pollutants from aqueous solutions // Desalination and Water Treatment. 2020. Vol. 206. Pp. 74–82. DOI: 10.5004/dwt.2020.26345.
19. Sharma A., Tomer A., Singh J., Chhikara B.S. Biosorption of metal toxicants and other water pollutants by Corn (Maize) plant: A comprehensive review // Journal of Integrated Science and Technology. 2019. Vol. 7. N2. Pp. 19–28.
20. Shaikhiev I.G., Kraysman N.V., Svergzova S.V. Using cucurbits by-products as reagents for disposal of pollutants from water environments (a literature review) // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2021. Vol. 11. N5. Pp. 12689–12705. DOI: 10.33263/BRIAC115.1268912705.
21. Шайхieva К.И., Фридланд С.В., Свергузова С.В. Использование биомассы отходов от переработки фасоли (*Phaseolus vulgaris*) и гороха (*Pisum sativum*) в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Химия растительного сырья. 2021. №4. С. 47–64.
22. Shaikhiev I.G., Kraysman N.V., Svergzova S.V. Onion (*Allium Cepa*) processing waste as a sorption material for removing pollutants from aqueous media // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2022. Vol. 12. N3. Pp. 3173–3185.
23. Shaikhiev I.G., Kraysman N.V., Svergzova S.V. Use of garlic processing by-products to remove pollutants from aqueous media // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2022. Vol. 12. N4. Pp. 4518–4528.
24. Шайхiev И.Г., Свергузова С.В., Шайхieva К.И., Сапронова Ж.А. Использование скорлупы грецкого ореха (*Juglans regia*) в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из природных и сточных вод // Химия растительного сырья. 2020. № 2. С. 5–18. DOI: 10.14258/jcprm.2020025622.
25. Shaikhiev I.G., Svergzova S.V., Fomina E.V., Galimova R.Z. Use of chestnut shell (*Castanea*) as adsorption material for removing pollutants from natural and sewage waters: a review // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 945. 012072. DOI: 10.1088/1757-899X/945/1/012072.
26. Shaikhiev I.G., Kraysman N.V., Svergzova S.V. Review of almond (*Prunus Dulcis*) shell use to remove pollutants from aquatic environments // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2021. Vol. 11. N6. Pp. 14866–14880. DOI: 10.33263/BRIAC116.1486614880.
27. Шайхiev И.Г., Шайхieva К.И., Свергузова С.В., Винограденко Ю.А. Удаление поллютантов из сточных вод измельченной скорлупой косточек абрикосов // Химия растительного сырья. 2021. Т. 3. С. 39–54. DOI: 10.14258/jcprm.2021038405.
28. Patel S. Potential of fruit and vegetable wastes as novel biosorbents: summarizing the recent studies // Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. 2012. Vol. 11. N4. Pp. 365–380. DOI: 10.1007/s11157-012-9297-4.

29. Shafiq M., Alazba A.A., Amin M.T. Removal of heavy metals from wastewater using date palm as a biosorbent: a comparative review // *Sains Malaysiana*. 2018. Vol. 47. N1. Pp. 35–49. DOI: 10.17576/jsm-2018-4701-05.
30. Pathak P.D., Mandavgane S.A., Kulkarni B.D. Fruit peel waste as a novel low-cost bio adsorbent // *Reviews in Chemical Engineering*. 2015. Vol. 31. N4. Pp. 361–381. DOI: 10.1515/revce-2014-0041.
31. Bhattacharjee C., Dutta S., Saxena V.K. A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent // *Environmental Advances*. 2020. Vol. 2. 100007. DOI: 10.1016/j.en-vadv.2020.100007.
32. Akpomie K.G., Conradie J. Banana peel as a biosorbent for the decontamination of water pollutants. A review // *Environmental Chemistry Letters*. 2020. Vol. 18. N4. Pp. 1085–1112. DOI: 10.1007/s10311-020-00995-x.
33. Citrus: World Markets and Trade. USDA Foreign Agricultural Service. Global Market Analysis, 2022. 13 p.
34. Goldenberg L., Yaniv Y., Porata R., Carmi N. Mandarin fruit quality: a review // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2018. Vol. 98. Pp. 18–26. DOI: 10.1002/jsfa.8495.
35. Kumar H., Bhardwaj K., Sharma R., Nepovimova E., Kuča K., Dhanjal D.S., Verma R., Bhardwaj P., Sharma S., Kumar D. Fruit and vegetable peels: utilization of high value horticultural waste in novel industrial applications // *Molecules*. 2020. Vol. 25. 2812. DOI: 10.3390/molecules25122812.
36. Pathak P.D., Mandavgane S.A., Kulkarni B.D. Fruit peel waste: characterization and its potential uses // *Current Science*. 2017. Vol. 113. N3. Pp. 444–454. DOI: 10.18520/cs/v113/i03/444-454.
37. Singh B., Singh J.P., Kaur A., Singh N. Phenolic composition, antioxidant potential and health benefits of citrus peel // *Food Research International*. 2020. Vol. 132. 109114. DOI: 10.1016/j.foodres.2020.109114.
38. Colodel C., Vriesmann L.C., Petkowicz C.L.de O. Cell wall polysaccharides from Ponkan mandarin (*Citrus reticulata* Blanco cv. *Ponkan*) peel // *Carbohydrate Polymers*. 2018. Vol. 195. Pp. 120–127. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.04.066.
39. Kamaliroosta L., Zolfaghari M., Shafiee S., Larijani K., Zojaji M. Chemical identifications of citrus peels essential oils // *Journal of Food Biosciences and Technology*. 2016. Vol. 6. N2. Pp. 69–76.
40. Ojha P., Karki T.B., Sitaula R. Physio-chemical and functional quality evaluation of mandarin peel powder // *Journal of Agriculture Science and Technology*. 2016. Vol. 18. Pp. 575–582.
41. Hayat K., Hussain S., Abbas S., Farooq U., Ding B., Xia S., Jia C., Zhang X., Xia W. Optimized microwave-assisted extraction of phenolic acids from citrus mandarin peels and evaluation of antioxidant activity in vitro // *Separation and Purification Technology*. 2009. Vol. 70. Pp. 63–70. DOI: 10.1016/J.SEPUR.2009.08.012.
42. Ferreira S.S., Silva A.M., Nunes F.M. *Citrus reticulata* Blanco peels as a source of antioxidant and anti-proliferative phenolic compounds // *Industrial Crops & Products*. 2018. Vol. 111. Pp. 141–148. DOI: 10.1016/J.INDCROP.2017.10.009.
43. Zhang H., Chen J., Li J., Yan L., Li S., Ye X., Liu D., Ding T., Linhardt R., Orfila C., Chen S. Extraction and characterization of RG-I enriched pectic polysaccharides from mandarin citrus peel // *Food Hydrocolloids*. 2018. Vol. 79. Pp. 579–586. DOI: 10.1016/J.FOODHYD.2017.12.002.
44. Bousbia N., Vian M.A., Ferhat M.A., Meklati B., Chemat F. A new process for extraction of essential oil from Citrus peels: Microwave hydrodiffusion and gravity // *Journal of Food Engineering*. 2009. Vol. 90. Pp. 409–413. DOI: 10.1016/J.JFOODENG.2008.06.034.
45. Sajid A., Sarfraz R.A., Hanif M.A., Shahid M. Evaluation of chemical composition and biological activities of *Citrus pseudolimon* and *Citrus grandis* peel essential oils // *Journal of Chemical Society of Pakistan*. 2016. Vol. 38. N2. Pp. 266–273.
46. Singh B., Singh J.P., Kaur A., Yadav M.P. Insights into the chemical composition and bioactivities of citrus peel essential oils // *Food Research International*. 2021. Vol. 143. 110231.
47. Chutia M., Bhuyan P.D., Pathak M.G., Sarma T.C., Boruah P. Antifungal activity and chemical composition of *Citrus reticulata* Blanco essential oil against phytopathogens from North East India // *LWT-Food Science and Technology*. 2008. Vol. 42. Pp. 777–780. DOI: 10.1016/j.lwt.2008.09.015.
48. Kostadinovic S., Jovanov D., Mirhosseini H. Comparative investigation of cold pressed oils from peels of different mandarin varieties // *The IIOAB Journal*. 2011. Vol. 3. N2. Pp. 7–14.
49. Ramirez-Pelayo C., Martínez-Quinones J., Gil J., Durango D. Coumarins from the peel of citrus grown in Colombia: composition, elicitation and antifungal activity // *Heliyon*. 2019. Vol. 5. e01937. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01937.
50. Agócs A., Nagy V., Szabó Z. Comparative study on the carotenoid composition of the peel and the pulp of different citrus species // *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 2007. Vol. 8. Pp. 390–394. DOI: 10.1016/j.ifset.2007.03.012.
51. Rincón A.M., Vásquez A., Padilla M. Composición química y compuestos bioactivos de las harinas de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis*), mandarina (*Citrus reticulata*) y toronja (*Citrus paradisi*) cultivadas en Venezuela // *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*. 2005. Vol. 55. N3. Pp. 305–310. DOI: 10.37761/rsqp.v84i3.200.
52. Kademi H.I., Garba U. Citrus peel essential oils: a review on composition and antimicrobial activities // *International Journal of Food Safety, Nutrition, Public Health and Technology*. 2017. Vol. 9. N5. Pp. 38–44.
53. Khan M.M., Iqbal M., Hanif M.A., Mahmood M.S., Naqvi S.A., Shahid M., Jaskani M.J. Antioxidant and antipathogenic activities of citrus peel oils // *Journal of Essential Oil Bearing Plants*. 2012. Vol. 15. N6. Pp. 972–979.
54. Cho E.J., Lee Y.G., Chang J., Bae H.-J. A high-yield process for production of biosugars and hesperidin from mandarin peel wastes // *Molecules*. 2020. Vol. 25. 4286. DOI: 10.3390/molecules25184286
55. Omar A.A., El-Sayed A.I., Mohamed A.H. Tangerine (*Citrus reticulata* L.) wastes: chemistry, properties and applications // *In Mediterranean Fruits Bio-wastes*. 2022. Pp. 287–302. DOI: 10.1007/978-3-030-84436-3_11.
56. Boluda-Aguilar L., García-Vidal L., González-Castañeda F. del P., López-Gómez A. Mandarin peel wastes pretreatment with steam explosion for bioethanol production // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. Pp. 3506–3513. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.12.063.

57. Живкова В. Някони примери за оползотворяване на отпадъци от плодове и зеленчуци // Известия на Съюза на Учените – Варна. Сенрия Икономически науки. 2018. Т. 7. №1. С. 163–173.
58. Barnossi A.E., Moussaid F., Housseini A.I. Tangerine, banana and pomegranate peels valorisation for sustainable environment: A review // Biotechnology Reports. 2021. Vol. 29. e00574. DOI: 10.1016/j.btre.2020.e00574.
59. Medved I., Gaurina-Medimurec N., Mavar K.N., Mijic P. Waste mandarin peel as an eco-friendly water-based drilling fluid additive // Energies. 2022. Vol. 15. 2591. DOI: 10.3390/en15072591.
60. Al-Hameedi A.T.T., Alkinani H.H., Dunn-Norman S., Alkhamis M., Feliz J.D. Full-set measurements dataset for a water-based drilling fluid utilizing biodegradable environmentally friendly drilling fluid additives generated from waste // Data in Brief. 2020. Vol. 28. 104945. DOI: 10.1016/j.dib.2019.104945.
61. Ganesan S. Waste fruit cortexes for the removal of heavy metals from water // Environmental Chemistry for a Sustainable World. Springer Nature, Switzerland AG, 2021. Vol. 49. Pp. 323–350.
62. Solangi N.H., Kumar J., Mazari S.A., Ahmed S., Fatima N., Mujawaret N.M. Development of fruit waste derived bio-adsorbents for wastewater treatment: A review // Journal of Hazardous Materials. 2021. Vol. 416. 125848. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2021.125848.
63. Payal R., Jain A. Waste fruit cortexes for the removal of heavy metals from wastewater // Inorganic Pollutants in Wastewater: Methods of Analysis, Removal and Treatment. 2017. Vol. 16. Pp. 275–293. DOI: 10.21741/9781945291357-8.
64. Bhatnagar A., Sillanpää M., Witek-Krowiak A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review // Chemical Engineering Journal. 2015. Vol. 270. Pp. 244–271. DOI: 10.1016/J.CEJ.2015.01.135.
65. Mahato N., Agarwal P., Mohapatra D., Sinha M., Dhyani A., Pathak B., Tripathi M.K., Angaiah S. Biotransformation of citrus waste-II: Bio-sorbent materials for removal of dyes, heavy metals and toxic chemicals from polluted water // Processes. 2021. Vol. 9. 1544. DOI: 10.3390/pr9091544.
66. Othman N., Mohd-Asharuddin S. Local fruit waste as a potential biosorbent for wastewater containing heavy metals: an overview // IEEE Symposium on Business, Engineering and Industrial Applications. 2012. Pp. 352–356. DOI: 10.1109/ISBEIA.2012.6422902.
67. Gómez-Aguilar D.L., Rodríguez-Miranda J.P., Salcedo-Parra O.J. Fruit Peels as a sustainable waste for the biosorption of heavy metals in wastewater: A review // Molecules. 2022. Vol. 27. 2124. DOI: 10.3390/molecules27072124.
68. Zapata L.M.B. Efecto del pH en la adsorción de cromo hexavalente por la pectina de *Citrus reticulata* en soluciones sintéticas. Tesis para optar el título profesional. Universidad Privada del Norte, Lima, Peru, 2020. 58 p. DOI: 10.1590/S1517-70762010000400003.
69. Husein D.Z. Adsorption and removal of mercury ions from aqueous solution using raw and chemically modified Egyptian mandarin peel // Desalination and Water Treatment. 2013. Vol. 51. Pp. 6761–6769. DOI: 10.1080/19443994.2013.801793.
70. Bernal K.M.V. Evaluación de un adsorbente natural a partir de residuos de cascara de mandarina para la adsorción de mercurio de aguas residuales artificiales. Propuesta de trabajo de grado, Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Bogota, Columbia, 2019. 15 p.
71. Ajmal M., Rao R.A.K., Ahmad R., Ahmad J. Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater // Journal of Hazardous Materials. 2000. Vol. B79. Pp. 117–131. DOI: 10.1016/S0304-3894(00)00234-X.
72. Batista T.S., Lira T.K.B., Souza J.S.B. Remoção de chumbo(ii) em efluentes utilizando diferentes biomassas adsorventes // Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB. 2012.
73. Lingamdinne L.P., Vemula K.R., Chang Y.I., Yang J.-K., Karri R.R., Koduru J.R. Process optimization and modeling of lead removal using iron oxide nanocomposites generated from bio-waste mass // Chemosphere. 2020. Vol. 243. 125257. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125257.
74. Lucin G.A.S., Ramirez M.M. del R. Evaluación bioadsorbente de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis*) y mandarina (*Citrus reticulata*) en aguas estuarinas con presencia de cadmio y plomo. Trabajo de titulación presentado como requisito para la obtención del título de ingeniera ambiental, Universidad Agraria del Ecuador, Guayaquil, Ecuador, 2021. 86 p.
75. Vergara J.F.V. Bioadsorción de iones de plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando la cascara de la mandarina (*Citrus reticulata* var. *Clementina*). Trabajo de titulación previo a la obtención del título ingeniera ambiental. Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Ecuador, 2017. 115 p.
76. Mahmoud M.E., Mohamed A.K. Novel derived pectin hydrogel from mandarin peel based metal-organic frameworks composite for enhanced Cr (VI) and Pb (II) ions removal // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 164. Pp. 920–931. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.090.
77. Babapoor A., Rafiei O., Mousavi Y., Azizi M., Paar M., Nuri A. Comparison and optimization of operational parameters in removal of heavy metal ions from aqueous solutions by low-cost adsorbents // International Journal of Chemical Engineering. 2022. DOI: 10.1155/2022/3282448.
78. Al-Qahtani K.M. Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals // Journal of Taibah University for Science. 2016. Vol. 10. N5. Pp. 700–708. DOI: 10.1016/j.jtusc.2015.09.001.
79. Pavan F.A., Lima I.S., Lima E.C., Airoidi C., Gushikemet Y. Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions // Journal of Hazardous Materials. 2006. Vol. B137. Pp. 527–533. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.025.
80. Inagaki C.S., Caretta T. de O., Alfaya R.V. da S., Alfaya A.A. da S. Mexerica mandarin (*Citrus nobilis*) peel as a new biosorbent to remove Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from industrial effluent // Desalination and Water Treatment. 2013. Vol. 51. Pp. 5537–5546. DOI: 10.1080/19443994.2012.759156.

81. Abdolali A., Ngo H.H., Guo W., Lu S., Chen S.-S., Nguyen N.C., Zhang X., Wang J., Wu Y. A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study // *Science of the Total Environment*. 2016. Vol. 542. Pp. 603–611. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.095.
82. Abdić Š., Memić M., Šabanović E., Sulejmanović J., Begić S. Adsorptive removal of eight heavy metals from aqueous solution by unmodified and modified agricultural waste: tangerine peel // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2018. Vol. 15. Pp. 2511–2518. DOI: 10.1007/s13762-018-1645-7.
83. Torab-Mostaedi M. Biosorpcija lantana i cerijuma iz vodenih rastvora pomoću kore mandarine (*Citrus reticulata*): Ravnotežna, kinetička i termodinamička ispitivanja // *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. 2013. Vol. 19. Pp. 79–88.
84. Pavan F.A., Gushikem Y., Mazzocato A.C., Dias S., Lima E. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels // *Dyes and Pigments*. 2007. Vol. 72. Pp. 256–266. DOI: 10.1016/J.DYEPIG.2005.09.001
85. Melo J., Ramón J.A., Saavedra S. Evaluacion de la adsorcion de Cu⁺² y azul de metileno en biosorbentes de bajo costo obtenidos a partir de biomasa residual de la agroindustria de cítricos // *Revista Ambiental Agua, Aire y Suelo*. 2017. Vol. 8. N2. Pp. 15–26.
86. Januário E.F.D., Vidovix T.B., Araújo L.A.D., Beltran L.B., Bergamasco R., Vieira A.M.S. Investigation of *Citrus reticulata* peels as an efficient and low-cost adsorbent for the removal of safranin orange dye // *Environmental Technology*. 2021. Pp. 1–15. DOI: 10.1080/09593330.2021.1946601.
87. Tolić K., Pavlović D.M., Stankir N., Runje M. Biosorbents from tomato, tangerine, and maple leaves for the removal of Ciprofloxacin from aqueous media // *Water Air Soil Pollution*. 2021. Vol. 232. 218. DOI: 10.1007/s11270-021-05153-9.
88. Ercus H. Mikrodaga destekli piroliz yöntemi ile mandalina kabuğu ve atık çay posasından aktif karbon üretimi. Yüksek lisans tezi çevre mühendisliği, Karabük Üniversitesi, Turkey, 2021. 79 p.
89. Pavan F.A., Mazzocato A.C., Jacques R.A., Dias S.L.P. Ponkan peel: a potential biosorbent for removal of Pb (II) ions from aqueous solution // *Biochemistry Engineering Journal*. 2008. Vol. 40. N2. Pp. 357–362. DOI: 10.1016/j.bej.2008.01.004.
90. da Silva J.C.G., Andersen S.L.F., Costa R.L., Moreira R.de F.P.M., Joséet H.J. Bioenergetic potential of Ponkan peel waste (*Citrus reticulata*) pyrolysis by kinetic modelling and product characterization // *Biomass and Bioenergy*. 2019. Vol. 131. 10540. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.105401.
91. Unugul T., Nigiz F.U. Synthesis of acid treated carbonized mandarin peel for purification of copper // *Water Practice & Technology*. 2020. Vol. 15. N2. Pp. 460–471. DOI: 10.2166/wpt.2020.033.
92. Son C., An W., Lee G. Adsorption characteristics of phosphate ions by pristine, CaCl₂ and FeCl₃-activated biochars originated from tangerine peels // *Separations*. 2021. Vol. 8. 32. DOI: 10.3390/separations8030032.
93. Yalvaç G.M., Bayrak B. Use of natural and effective mandarin peel in elimination of malachite green from the aqueous media: adsorption properties, kinetics and thermodynamics // *Desalination and Water Treatment*. 2020. Vol. 177. Pp. 176–185. DOI: 10.5004/dwt.2020.24876.
94. Yildirim G.M., Bayrak B. The synthesis of biochar-supported nano zero-valent iron composite and its adsorption performance in removal of malachite green // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021. Pp. 1–13. DOI:10.1007/s13399-021-01501-1.
95. Yılmaz M., Eldeeb T.M., Hassaan M.A., El-Nemr M.A., Ragab S., Nemr A.E. Adsorption of Acid Red 35 (AR35) dye onto Mandarin Biochar-TETA (MBT) derived from Mandarin peels // *Research Square*. 2022. Pp. 1–41. DOI: 10.21203/rs.3.rs-1324698/v1.
96. Unugul T., Nigiz F.U. Preparation and characterization an active carbon adsorbent from waste mandarin peel and determination of adsorption behavior on removal of synthetic dye solutions // *Water Air Soil Pollution*. 2020. Vol. 231. 538. DOI: 10.1007/s11270-020-04903-5.
97. Park H., Kim J., Lee Y., Chon K. Enhanced adsorptive removal of dyes using mandarin peel biochars via chemical activation with NH₄Cl and ZnCl₂ // *Water*. 2021. Vol. 13. 495. DOI: 10.3390/W13111495.

Поступила в редакцию 27 сентября 2022 г.

После переработки 10 октября 2022 г.

Принята к публикации 3 ноября 2022 г.

Для цитирования: Шайхиев И.Г., Свергузова С.В., Шайхиева К.И., Сиссе Хадим, Воронина Ю.С. Использование кожуры мандаринов в качестве сорбционных материалов для удаления загрязняющих веществ из водных сред // *Химия растительного сырья*. 2023. №1. С. 61–75. DOI: 10.14258/jcrpm.20230111931.

Shaikhiev I.G.¹, Svergzova S.V.^{2*}, Shaikhieva K.I.¹, Cisse Khadim², Voronina Yu.S.² USING TANGERINE PEEL AS A SORPTION MATERIALS TO REMOVING POLLUTANTS FROM WATER ENVIRONMENTS

¹ Kazan National Research Technological University, ul. K. Marksa, 68, Kazan, 420015 (Russia)

² Belgorod State Technological University V.G. Shukhov, ul. Kostyukova, 46, Belgorod, 308012 (Russia), e-mail: pe@intbel.ru

The literature data on the use of agricultural waste, mandarin peel (*Citrus reticulata*) as a sorption material for the removal of various pollutants, mainly metal and metalloid ions and dyes from aqueous media, are summarized. The review, based on the analysis of various literary sources, provides information on the volume of waste generation from the processing of citrus fruits, including tangerines. Information is given on the content of various chemical compounds in the composition of tangerine peel. Ways of using mandarin peel in various branches of industrial production are shown. Information on the values of the maximum sorption capacity of the peel of tangerines for pollutants is given. It has been determined that adsorption isotherms of various pollutants by tangerine peel are in most cases described by the Langmuir model, and the kinetics of the process in most cases corresponds to a pseudo-second order model. The possibility of obtaining carbonizates and activated carbons from the peel of *Citrus reticulata* and the use of the latter as sorbents of heavy metal ions and dyes from aqueous media is shown. It is shown that it is possible to increase the sorption parameters of tangerine peel powder and carbonizates for various pollutants by chemical modification with various reagents.

Keywords: tangerine peel, composition, metal and metalloid ions, dyes, adsorption, modification.

References

1. Afroze S., Sen T.K. *Water Air Soil Pollution*, 2018, vol. 229, article 225. DOI: 10.1007/s11270-018-3869-z.
2. Chakraborty R., Asthana A., Singh A.K., Jain B., Susan A.B.H. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2022, vol. 102, no. 2, pp. 342–379. DOI: 10.1080/03067319.2020.1722811.
3. Galimova R.Z., Latypova L.F., Shaykhiyev I.G. Svergzova S.V. Voronina Yu.S. *Ekonomika stroitel'stva i prirodopol'zovaniya*, 2022, no. 1–2 (82–83), pp. 115–121. (in Russ.).
4. Nguyen T.K.T., Galimova R.Z. Dryakhlov V.O., Shaykhiyev I.G. Svergzova S.V., Voronina Yu.S. *Ekonomika stroitel'stva i prirodopol'zovaniya*, 2022, no. 1–2 (82–83), pp. 185–192. (in Russ.).
5. Bilal M., Ihsanullah I., Younas M., Shah M.U.H. *Separation and Purification Technology*, 2021, vol. 278, 119510. DOI: 10.1016/J.SEPUR.2021.119510.
6. Svergzova S.V., Saprionova Zh.A., Khunadi L., Iyevleva Ye.S., Voronina Yu.S. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*. 2021, vol. 24, no. 4, pp. 58–63. (in Russ.).
7. Svergzova S.V., Bomba I.V., Voronina Yu.S. *Chemical Bulletin*, 2018, vol. 1, no. 4, pp. 4–10. (in Russ.).
8. Varghese A.G., Paul S.A., Latha M.S. *Environmental Chemical Letters*, 2019, vol. 17, pp. 867–877. DOI: 10.1007/s10311-018-00843-z.
9. Khunt H., Dholakiya H., Valand S. *IRE Journals*, 2021, vol. 2, issue 8, pp. 23–31. DOI: 10.13140/RG.2.2.27198.82243.
10. Zhou Y., Lu J., Zhou Y., Liu Y. *Environmental Pollution*, 2019, vol. 252, pp. 352–365. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.05.072.
11. Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M. *Bioresource technology*, 2010, vol. 101, no. 14, pp. 5043–5053. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.030.
12. Lata S., Samadder S.R. *International Journal of Environmental Research and Development*, 2014, vol. 4, no. 2, pp. 165–170.
13. Syuhadah N., Rohasliney H. *Health and the Environmental Journal*, 2012, vol. 3, no. 1, pp. 89–95.
14. Chuah T.G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Choong S. *Desalination*, 2005, vol. 175, no. 3, pp. 305–316. DOI: 10.1016/J.DESAL.2004.10.014.
15. Shaykhiyev I.G., Gal'blaub O.A., Grechina A.S. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 23, pp. 110–117. (in Russ.).
16. Svergzova S.V., Shaykhiyev I.G., Grechina A.S., Shaykhiyeva K.I. *Ekonomika stroitel'stva i prirodopol'zovaniya*, 2018, no. 2(67), pp. 51–60. (in Russ.).
17. Svergzova S.V., Shaikhiev I.G., Galimova R.Z., Grechina A.S. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 945, 012044. DOI: 10.1088/1757-899X/945/1/012044.
18. Iqbal D.N., Yousaf H., Masood N., Iqbal M., Nazir A. *Desalination and Water Treatment*, 2020, vol. 206, pp. 74–82. DOI: 10.5004/dwt.2020.26345.
19. Sharma A., Tomer A., Singh J., Chhikara B.S. *Journal of Integrated Science and Technology*, 2019, vol. 7, no. 2, pp. 19–28.
20. Shaikhiev I.G., Kraysman N.V. Svergzova S.V. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2021, vol. 11, no. 5, pp. 12689–12705. DOI: 10.33263/BRIAC115.1268912705.
21. Shaykhiyeva K.I., Fridland S.V., Svergzova S.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 47–64. (in Russ.).
22. Shaikhiev I.G., Kraysman N.V. Svergzova S.V. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2022, vol. 12, no. 3, pp. 3173–3185.
23. Shaikhiev I.G., Kraysman N.V. Svergzova S.V. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2022, vol. 12, no. 4, pp. 4518–4528.

* Corresponding author.

24. Shaykhiyev I.G., Svergzuzova S.V., Shaykhiyeva K.I., Sapronova Zh.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 5–18. DOI: 10.14258/jcprm.2020025622. (in Russ.).
25. Shaikhiev I.G., Svergzuzova S.V., Fomina E.V., Galimova R.Z. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 945, 012072. DOI: 10.1088/1757-899X/945/1/012072.
26. Shaikhiev I.G., Kraysman N.V., Svergzuzova S.V. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2021, vol. 11, no. 6, pp. 14866–14880. DOI: 10.33263/BRIAC116.1486614880.
27. Shaykhiyev I.G., Shaykhiyeva K.I., Svergzuzova S.V., Vinogradenko Yu.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, vol. 3, pp. 39–54. DOI: 10.14258/jcprm.2021038405. (in Russ.).
28. Patel S. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2012, vol. 11, no. 4, pp. 365–380. DOI: 10.1007/s11157-012-9297-4.
29. Shafiq M., Alazba A.A., Amin M.T. *Sains Malaysiana*, 2018, vol. 47, no. 1, pp. 35–49. DOI: 10.17576/jsm-2018-4701-05.
30. Pathak P.D., Mandavgane S.A., Kulkarni B.D. *Reviews in Chemical Engineering*, 2015, vol. 31, no. 4, pp. 361–381. DOI: 10.1515/revce-2014-0041.
31. Bhattacharjee C., Dutta S., Saxena V.K. *Environmental Advances*, 2020, vol. 2, 100007. DOI: 10.1016/j.en-adv.2020.100007.
32. Akpomie K.G., Conradie J. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, vol. 18, no. 4, pp. 1085–1112. DOI: 10.1007/s10311-020-00995-x.
33. *Citrus: World Markets and Trade. USDA Foreign Agricultural Service. Global Market Analysis*, 2022. 13 p.
34. Goldenberg L., Yaniv Y., Porata R., Carmi N. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2018, vol. 98, pp. 18–26. DOI: 10.1002/jsfa.8495.
35. Kumar H., Bhardwaj K., Sharma R., Nepovimova E., Kuča K., Dhanjal D.S., Verma R., Bhardwaj P., Sharma S., Kumar D. *Molecules*, 2020, vol. 25, 2812. DOI: 10.3390/molecules25122812.
36. Pathak P.D., Mandavgane S.A., Kulkarni B.D. *Current Science*, 2017, vol. 113, no. 3, pp. 444–454. DOI: 10.18520/cs/v113/i03/444-454.
37. Singh B., Singh J.P., Kaur A., Singh N. *Food Research International*, 2020, vol. 132, 109114. DOI: 10.1016/j.foodres.2020.109114.
38. Colodel C., Vriesmann L.C., Petkowicz C.L.de O. *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 195, pp. 120–127. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.04.066.
39. Kamaliroosta L., Zolfaghari M., Shafiee S., Larijani K., Zojaji M. *Journal of Food Biosciences and Technology*, 2016, vol. 6, no. 2, pp. 69–76.
40. Ojha P., Karki T.B., Sitaula R. *Journal of Agriculture Science and Technology*, 2016, vol. 18, pp. 575–582.
41. Hayat K., Hussain S., Abbas S., Farooq U., Ding B., Xia S., Jia C., Zhang X., Xia W. *Separation and Purification Technology*, 2009, vol. 70, pp. 63–70. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2009.08.012.
42. Ferreira S.S., Silva A.M., Nunes F.M. *Industrial Crops & Products*, 2018, vol. 111, pp. 141–148. DOI: 10.1016/J.INDCROP.2017.10.009.
43. Zhang H., Chen J., Li J., Yan L., Li S., Ye X., Liu D., Ding T., Linhardt R., Orfila C., Chen S. *Food Hydrocolloids*, 2018, vol. 79, pp. 579–586. DOI: 10.1016/J.FOODHYD.2017.12.002.
44. Bousbia N., Vian M.A., Ferhat M.A., Meklati B., Chemat F. *Journal of Food Engineering*, 2009, vol. 90, pp. 409–413. DOI: 10.1016/J.JFOODENG.2008.06.034.
45. Sajid A., Sarfraz R.A., Hanif M.A., Shahid M. *Journal of Chemical Society of Pakistan*, 2016, vol. 38, no. 2, pp. 266–273.
46. Singh B., Singh J.P., Kaur A., Yadav M.P. *Food Research International*, 2021, vol. 143, 110231.
47. Chutia M., Bhuyan P.D., Pathak M.G., Sarma T.C., Boruah P. *LWT-Food Science and Technology*, 2008, vol. 42, pp. 777–780. DOI: 10.1016/j.lwt.2008.09.015.
48. Kostadinovic S., Jovanov D., Mirhosseini H. *The IIOAB Journal*, 2011, vol. 3, no. 2, pp. 7–14.
49. Ramírez-Pelayo C., Martínez-Quinones J., Gil J., Durango D. *Heliyon*, 2019, vol. 5, e01937. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01937.
50. Agócs A., Nagy V., Szabó Z. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2007, vol. 8, pp. 390–394. DOI: 10.1016/j.ifset.2007.03.012.
51. Rincón A.M., Vásquez A., Padilla M. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 2005, vol. 55, no. 3, pp. 305–310. DOI: 10.37761/rsqp.v84i3.200.
52. Kademi H.I., Garba U. *International Journal of Food Safety, Nutrition, Public Health and Technology*, 2017, vol. 9, no. 5, pp. 38–44.
53. Khan M.M., Iqbal M., Hanif M.A., Mahmood M.S., Naqvi S.A., Shahid M., Jaskani M.J. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 2012, vol. 15, no. 6, pp. 972–979.
54. Cho E.J., Lee Y.G., Chang J., Bae H.-J. *Molecules*, 2020, vol. 25, 4286. DOI: 10.3390/molecules25184286.
55. Omar A.A., El-Sayed A.I., Mohamed A.H. *In Mediterranean Fruits Bio-wastes*, 2022, pp. 287–302. DOI: 10.1007/978-3-030-84436-3_11.
56. Boluda-Aguilar M., García-Vidal L., González-Castañeda F. del P., López-Gómez A. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, pp. 3506–3513. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.12.063.
57. Zhivkova V. *Izvestiya na Sŭyuzna na Uchenite – Varna. Senriya Ikonomicheski nauki*, 2018, vol. 7, no. 1, pp. 163–173 (in Bulg.).
58. Barnossi A.E., Moussaid F., Housseini A.I. *Biotechnology Reports*, 2021, vol. 29, e00574. DOI: 10.1016/j.btre.2020.e00574.

59. Medved I., Gaurina-Medimurec N., Mavar K.N., Mijic P. *Energies*, 2022, vol. 15, 2591. DOI:10.3390/en15072591.
60. Al-Hameedi A.T.T., Alkinani H.H., Dunn-Norman S., Alkhamis M., Feliz J.D. *Data in Brief*, 2020, vol. 28, 104945. DOI: 10.1016/j.dib.2019.104945.
61. Ganesan S. *Environmental Chemistry for a Sustainable World*. Springer Nature, Switzerland AG, 2021, vol. 49, pp. 323–350.
62. Solangi N.H., Kumar J., Mazari S.A., Ahmed S., Fatima N., Mujawaret N.M. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, vol. 416, 125848. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2021.125848.
63. Payal R., Jain A. *Inorganic Pollutants in Wastewater: Methods of Analysis, Removal and Treatment*, 2017, vol. 16, pp. 275–293. DOI: 10.21741/9781945291357-8.
64. Bhatnagar A., Sillanpää M., Witek-Krowiak A. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 270, pp. 244–271. DOI: 10.1016/J.CEJ.2015.01.135.
65. Mahato N., Agarwal P., Mohapatra D., Sinha M., Dhyani A., Pathak B., Tripathi M.K., Angaiah S. *Processes*, 2021, vol. 9, 1544. DOI: 10.3390/pr9091544.
66. Othman N., Mohd-Asharuddin S. *IEEE Symposium on Business, Engineering and Industrial Applications*, 2012, pp. 352–356. DOI: 10.1109/ISBEIA.2012.6422902.
67. Gómez-Aguilar D.L., Rodríguez-Miranda J.P., Salcedo-Parra O.J. *Molecules*, 2022, vol. 27, 2124. DOI: 10.3390/molecules27072124.
68. Zapata L.M.B. *Efecto del pH en la adsorción de cromo hexavalente por la pectina de Citrus reticulata en soluciones sintéticas. Tesis para optar el título profesional*. Universidad Privada del Norte, Lima, Peru, 2020, 58 p. DOI: 10.1590/S1517-70762010000400003.
69. Husein D.Z. *Desalination and Water Treatment*, 2013, vol. 51, pp. 6761–6769. DOI: 10.1080/19443994.2013.801793.
70. Bernal K.M.V. *Evaluación de un adsorbente natural a partir de residuos de cascara de mandarina para la adsorción de mercurio de aguas residuales artificiales*. Propuesta de trabajo de grado, Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Bogota, Columbia, 2019, 15 p.
71. Ajmal M., Rao R.A.K., Ahmad R., Ahmad J. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, vol. B79, pp. 117–131. DOI: 10.1016/S0304-3894(00)00234-X.
72. Batista T.S., Lira T.K.B., Souza J.S.B. *Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB*. 2012.
73. Lingamdinne L.P., Vemula K.R., Chang Y.I., Yang J.-K., Karri R.R., Koduru J.R. *Chemosphere*, 2020, vol. 243, 125257. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125257.
74. Lucin G.A.S., Ramirez M.M. del R. *Evaluación bioadsorbente de cáscaras de naranja (Citrus sinensis) y mandarina (Citrus reticulata) en aguas estuarinas con presencia de cadmio y plomo*. Trabajo de titulación presentado como requisito para la obtención del título de ingeniera ambiental, Universidad Agraria del Ecuador, Guayaquil, Ecuador, 2021. 86 p.
75. Vergara J.F.V. *Bioadsorción de iones de plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando la cascara de la mandarina (Citrus reticulata var. Clementina)*. Trabajo de titulación previo a la obtención del título ingeniera ambiental. Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Ecuador, 2017. 115 p.
76. Mahmoud M.E., Mohamed A.K. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 164, pp. 920–931. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.090.
77. Babapoor A., Rafiei O., Mousavi Y., Azizi M., Paar M., Nuri A. *International Journal of Chemical Engineering*, 2022. DOI: 10.1155/2022/3282448.
78. Al-Qahtani K.M. *Journal of Taibah University for Science*, 2016, vol. 10, no. 5, pp. 700–708. DOI: 10.1016/j.jtusci.2015.09.001.
79. Pavan F.A., Lima I.S., Lima E.C., Airoidi C., Gushikemet Y. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. B137, pp. 527–533. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.025.
80. Inagaki C.S., Caretta T. de O., Alfaya R.V. da S., Alfaya A.A. da S. *Desalination and Water Treatment*, 2013, vol. 51, pp. 5537–5546. DOI: 10.1080/19443994.2012.759156.
81. Abdolali A., Ngo H.H., Guo W., Lu S., Chen S.-S., Nguyen N.C., Zhang X., Wang J., Wu Y. *Science of the Total Environment*, 2016, vol. 542, pp. 603–611. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.095.
82. Abdić Š., Memić M., Šabanović E., Sulejmanović J., Begić S. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, vol. 15, pp. 2511–2518. DOI: 10.1007/s13762-018-1645-7.
83. Torab-Mostaedi M. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2013, vol. 19, pp. 79–88.
84. Pavan F.A., Gushikem Y., Mazzocato A.C., Dias S., Lima E. *Dyes and Pigments*, 2007, vol. 72, pp. 256–266. DOI: 10.1016/J.DYEPIG.2005.09.001
85. Melo J., Ramón J.A., Saavedra S. *Revista Ambiental Agua, Aire y Suelo*, 2017, vol. 8, no. 2, pp. 15–26.
86. Januário E.F.D., Vidovix T.B., Araújo L.A.D., Beltran L.B., Bergamasco R., Vieira A.M.S. *Environmental Technology*, 2021, pp. 1–15. DOI: 10.1080/09593330.2021.1946601.
87. Tolić K., Pavlović D.M., Stankir N., Runje M. *Water Air Soil Pollution*, 2021, vol. 232, 218. DOI: 10.1007/s11270-021-05153-9.
88. Ercus H. *Mikroldaga destekli piroliz yöntemi ile mandalina kabuğu ve atık çay posasından aktif karbon üretimi*. Yüksek lisans tezi çevre mühendisliği, Karabük Üniversitesi, Turkey, 2021, 79 p.
89. Pavan F.A., Mazzocato A.C., Jacques R.A., Dias S.L.P. *Biochemistry Engineering Journal*, 2008, vol. 40, no. 2, pp. 357–362. DOI: 10.1016/j.bej.2008.01.004.
90. da Silva J.C.G., Andersen S.L.F., Costa R.L., Moreira R.de F.P.M., Joséet H.J. *Biomass and Bioenergy*, 2019, vol. 131, 10540. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.105401.

91. Unugul T., Nigiz F.U. *Water Practice & Technology*, 2020, vol. 15, no. 2, pp. 460–471. DOI: 10.2166/wpt.2020.033.
92. Son C., An W., Lee G. *Separations*, 2021, vol. 8, 32. DOI: 10.3390/separations8030032.
93. Yalvaç G.M., Bayrak B. *Desalination and Water Treatment*, 2020, vol. 177, pp. 176–185. DOI: 10.5004/dwt.2020.24876.
94. Yildirim G.M., Bayrak B. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, pp. 1–13. DOI:10.1007/s13399-021-01501-1.
95. Yılmaz M., Eldeeb T.M., Hassaan M.A., El-Nemr M.A., Ragab S., Nemr A.E. *Research Square*, 2022, pp. 1–41. DOI: 10.21203/rs.3.rs-1324698/v1.
96. Unugul T., Nigiz F.U. *Water Air Soil Pollution*, 2020, vol. 231, 538. DOI: 10.1007/s11270-020-04903-5.
97. Park H., Kim J., Lee Y., Chon K. *Water*, 2021, vol. 13, 495. DOI: 10.3390/W13111495.

Received September 27, 2022

Revised October 10, 2022

Accepted November 3, 2022

For citing: Shaikhiev I.G., Sverguzova S.V., Shaikhieva K.I., Cisse Khadim, Voronina Yu.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 1, pp. 61–75. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230111931.

