

УДК 661.183.3; 541.183/183.7

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОРОШКА ЛИСТЬЕВ ПЛОДОВЫХ ДЕРЕВЬЕВ И ЯГОДНЫХ КУСТАРНИКОВ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

© *Е.В. Товстик**, *А.В. Захаров*

Вятский государственный университет, ул. Московская, 36, Киров, 610000 (Россия), e-mail: usr20174@vyatsu.ru

Представлены результаты исследования адсорбции метиленового синего из водных растворов порошком листьев плодовых деревьев и ягодных кустарников. Адсорбционную способность определяли по методике, разработанной для активированного угля. Пригодность спектрофотометрического метода анализа для определения адсорбционной способности порошка листьев подтверждали результатами оценки линейности и повторяемости методики. Проведен анализ применимости моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ для описания экспериментальных изотерм адсорбции метиленового синего на порошке смеси листьев с размером частиц 0.25 мм. Путем сопоставления коэффициентов корреляции показано, что модель Ленгмюра и БЭТ лучше, чем модель Фрейндлиха, описывает экспериментальные данные по адсорбции красителя на порошке. С применением графического метода получены значения констант адсорбции для модели Ленгмюра ($K_L = 1.17$ л/ммоль) и БЭТ ($K_{БЭТ} = 319.75$ г/ммоль). Среди исследуемых плодовых деревьев наибольшей адсорбционной способностью обладал порошок листьев вишни (0.532 ± 0.017 ммоль/г), среди ягодных кустарников – порошок листьев аронии черноплодной, черной смородины и крыжовника (0.529 ± 0.002 ; 0.472 ± 0.011 и 0.479 ± 0.004 ммоль/г). На основании сравнительной оценки полученных результатов с величиной адсорбционной способности активированного угля (0.704 ммоль/г) сделано заключение о пригодности порошка листьев плодовых деревьев и ягодных кустарников для удаления метиленового синего из водных растворов.

Ключевые слова: адсорбционная способность, метиленовый синий, изотерма адсорбции, порошок листьев, плодовые деревья, ягодные кустарники.

Введение

Материалы с высокой адсорбционной способностью, низкой стоимостью, а также легким разделением актуальны во многих сферах деятельности, в том числе в области очистки сточных вод от загрязнителей [1]. Поиск таких материалов в основном нацелен на сорбцию неорганических ионов, в том числе тяжелых металлов, антибиотиков, гербицидов, нефтепродуктов, синтетических красителей и фенола. Определенные успехи в этом направлении достигнуты за счет создания наноматериалов с высокой удельной поверхностью и значительным объемом микропор [2].

Наиболее дешевыми, а также решающими проблему утилизации отходов сельского и лесного хозяйства, являются сорбенты, произведенные на основе целлюлозосодержащего сырья [3, 4]. Например, шелуха семян, скорлупа орехов, стебли, початки, жмых, листья, кожура, солома, плодовые косточки [5–12] и др. Среди отходов лесной промышленности – щепы, опилки или древесная пыль, стружка, кора, гидролизный лигнин [13–16]. Все чаще сорбцию на активированных и/или модифицированных формах данных материалов рассматривают как альтернативный метод очистки сточных вод от загрязнителей.

Метиленовый синий является одним из наиболее распространенных катионных красителей, используемых во многих отраслях промышленности для крашения. Попадание метиленового синего со сточными водами предприятий в поверхностные воды нежелательно ввиду его токсичности [17]. К настоящему времени адсорбционная способность в

Товстик Евгения Владимировна – кандидат биологических наук, доцент, старший научный сотрудник, e-mail: usr20174@vyatsu.ru
Захаров Андрей Витальевич – преподаватель, e-mail: av_zaharov@vyatsu.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

отношении метиленового синего установлена для многих материалов растительного происхождения, включая модифицированную кору, древесину хвойных и лиственных пород [18–21]. Листья плодовых деревьев и ягодных кустарников для этих целей исследованы в меньшей степени. Вместе с тем следует отметить экономическую целесообразность использования листьев для производства сорбентов в связи с ежегодной возобновляемостью листового опада [22].

Оценку сорбции метиленового синего проводят на основании результатов, полученных с помощью различных методик, в том числе спектрофотометрии. Величина регистрируемой при этом адсорбционной способности сорбентов варьирует в широком диапазоне. Среди наиболее близких растительных сорбентов – порошок листьев *Syringa vulgaris* (188.2 мг/г или 0.588 ммоль/г) и *Psidium guajava* (295 мг/г или 0.922 ммоль/г) [23, 24].

Процесс сорбции красителей из водных растворов порошком листьев объясняется наличием в их структуре соединений (целлюлоза, гемицеллюлоза, пектины, лигнин, полифенолы, растительные пигменты, белок) с различными функциональными группами (карбоксильные, карбонильные, гидроксильные, амино-, нитро-), которые могут создавать активные центры [25]. Неровную, шероховатую поверхность листовых пластинок также считают благоприятными условиями для связывания красителей из растворов [26].

Цель настоящей работы – установление адсорбционной способности порошка листьев плодовых деревьев и ягодных кустарников в отношении метиленового синего спектрофотометрическим методом.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали листья плодовых деревьев (*Prunus subg. Cerasus*, *Prunus L.*, *Malus*) и ягодных кустарников (*Aronia melanocarpa*, *Viburnum*, *Ribes uva-crispa*, *Ribes nigrum*) по отдельности и в смеси. Проба порошка смеси листьев составлялась путем объединения индивидуальных проб листьев после измельчения в равных массовых соотношениях. Отбор листьев производили в сухую погоду (сентябрь 2021 г.) со здоровых, хорошо развитых, не поврежденных насекомыми и микроорганизмами растений.

Доставленные в лабораторию листья промывали под проточной водой для удаления пыли, сушили при комнатной температуре в тени. С целью увеличения сорбционной способности, высушенные листья измельчали до порошка тонкого помола в лабораторной мельнице, пропускали через сито с диаметром отверстий размером 0.25 мм.

При рассмотрении порошка смеси листьев под микроскопом он представлял собой кусочки листовых пластинок и черешков различной формы, от светло-зеленого до темно-желтого цвета, иногда с коричневыми вкраплениями, пластинки имели шероховатую поверхность (рис. 1).

Определение адсорбционной способности порошка листьев проводили по методике, разработанной для активированного угля [27]. Навеску порошка листьев отдельных видов и их смеси для исследования отбирали на аналитических весах (с точностью до 0.0001 г). В качестве адсорбата использовали метиленовый синий (3,7-Бис(диметиламино)фенотиазин-5 хлорид). Адсорбционную способность определяли по разнице значений оптических плотностей (длина волны 664 нм, кювета с толщиной слоя 10 мм) основного раствора метиленового синего (4.769 ммоль/л) до и после контакта с порошком листьев в течение одного часа. Согласно данным литературы концентрации, достигаемые при экспозиции 60 мин, являются равновесными и применимыми для определения подходящих моделей адсорбционного процесса [24, 28].

Изотермы сорбции строили на основании данных об адсорбции метиленового синего порошком смеси листьев из растворов с концентрацией, равной 0.47; 0.94; 2.34; 3.13; 4.69 ммоль/л. Измерение оптической плотности растворов метиленового синего после контакта с порошком листьев производили на спектрофотометре марки ПЭ-5300 ВИ («Экротех», Россия).

Расчет адсорбционной способности листьев (a , ммоль/г) производили по формуле (1):

$$a = \frac{(A_0 - A_1) \cdot C_0 \cdot 0.05}{A_0 \cdot m}, \quad (1)$$

где A_0 и A_1 – оптическая плотность стандартного и испытуемого раствора метиленового синего соответственно; C_0 – исходная концентрация красителя, ммоль/л; 0.05 – объем основного раствора, л; m – навеска порошка измельченных листьев, г.



Рис. 1. Внешний вид листовых пластинок объединенной пробы растительного сырья

Поскольку в работе для определения адсорбционной способности порошка листьев использовали методику, разработанную для активированного угля, предварительно проводили ее валидационную оценку по показателям линейности и повторяемости [29]. В этом случае использовали объединенную пробу растительного сырья (порошок смеси листьев).

Оценку линейности методики осуществляли по 5 уровням концентрации метиленового синего на одном образце сырья в трехкратной повторности. Растворы для измерения оптической плотности готовили путем разбавления и увеличения аликвоты основного раствора метиленового синего после контакта с порошком листьев. Критерием приемлемости линейности считали коэффициент корреляции (r), величина которого должна быть близка к единице ($|r| \geq 0.99$).

Повторяемость методики определяли на одном образце сырья в шести повторностях с использованием одних и тех же реактивов, а также оборудования. Критерий приемлемости выражался величиной коэффициента вариации ($RSD \leq 4.0\%$).

Для описания процесса сорбции на границе твердое тело – раствор использовали модели изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ (Бранауэра, Эмметта и Теллера) [4, 5]. Критерием приемлемости линейности являлся коэффициент корреляции (r), по величине которого судили об адекватности описания конкретной моделью процесса сорбции.

Классический линейный вид уравнений изотермы Ленгмюра приведены в формулах (2), (3); адсорбционной модели Фрейндлиха – (4), (5); модели БЭТ – (6), (7).

$$a = \frac{a_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}, \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{a} = \frac{1}{K_L \times a_m} + \frac{C_e}{a_m}, \quad (3)$$

где K_L – константа уравнения Ленгмюра; a_m – адсорбционная емкость сорбента при насыщении, ммоль/л; C_e – равновесная концентрация адсорбата в растворе, ммоль/л.

$$a = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}}, \quad (4)$$

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (5)$$

где K_F – константа равновесия уравнения Фрейндлиха; величина $1/n$ – величина, характеризующая активность взаимодействия адсорбент – адсорбат.

$$a = \frac{a_m \times K_{БЭТ} \times C_e \times C_s}{(C_s - C_e) \times [C_s + (K_{БЭТ} - 1) \times C_e]}, \quad (6)$$

$$\frac{C_e}{a \times (C_s - C_e)} = \frac{1}{a_m \times K_{БЭТ}} + \frac{(K_{БЭТ} - 1) \times C_e}{a_m \times K_{БЭТ} \times C_s}, \quad (7)$$

где $K_{БЭТ}$ – константа уравнения БЭТ; C_s – максимальная концентрация адсорбата в растворе, ммоль/л.

Обсуждение результатов

Пригодность спектрофотометрического метода определения адсорбционной способности порошка смеси листьев в отношении метиленового синего была подтверждена результатами оценки линейности (рис. 2) и повторяемости (табл. 1).

Результаты определения адсорбционной способности описывались уравнением линейной зависимости, величина коэффициента корреляции при этом составила 0.99.

Согласно таблице 1, величина RSD составила 3.81%, что свидетельствовало о прецизионности методики в условиях повторяемости.

Экспериментальная изотерма адсорбции метиленового синего из раствора на порошке смеси листьев представлена на рисунке 3.

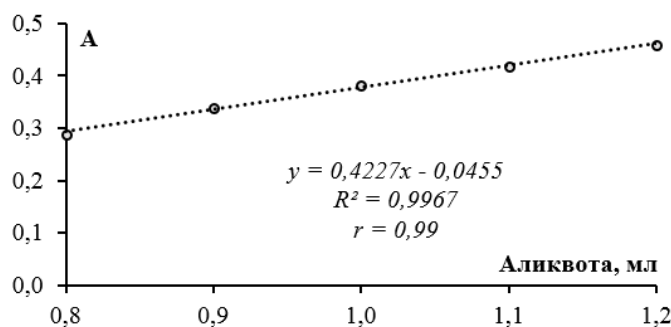


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации метиленового синего после контакта с порошком

Таблица 1. Определение повторяемости методики определения адсорбционной способности порошка смеси листьев (масса навески 0.1700 г)

Оптическая плотность исследуемого раствора, А	Оптическая плотность стандартного раствора, А	x_i	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$	Метрологические характеристики
0.353	0.497	0.399	0.014	0.00019	$S_x=0.0147$ $S_{\bar{x}}=0.0059$ $\Delta X=0.0154$ $\varepsilon=3.99\%$ $RSD=3.81\%$
0.356		0.391	0.006	0.00003	
0.353		0.399	0.014	0.00019	
0.357		0.389	0.003	0.00001	
0.364		0.369	0.017	0.00028	
0.365		0.366	0.019	0.00038	
Среднее значение: $\bar{x}=0.386$ Сумма значений, $\sum(x_i - \bar{x})^2=0.0011$					

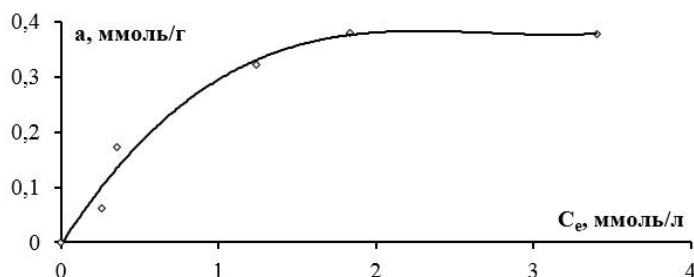


Рис. 3. Экспериментальная изотерма адсорбции метиленового синего из раствора на порошке смеси листьев

Из рисунка 3 следует, что при малой концентрации метиленового синего в растворе (0.47 и 0.94 ммоль/л) наблюдается резкий подъем кривой, при этом величина адсорбции практически прямо пропорциональна равновесной концентрации метиленового синего в растворе, что говорит о сильном взаимодействии адсорбата с поверхностью адсорбента. С ростом концентрации кривая постепенно выходит на плато, что свидетельствует о насыщении поверхности и прекращении процесса связывания метиленового синего.

Для описания механизма сорбции были построены изотермы адсорбции в координатах соответствующих линейных уравнений (рис. 4).

Согласно полученным данным, по адекватности описания процесса адсорбции метиленового синего порошком смеси листьев рассмотренные модели располагались в ряд: модель Ленгмюра ($r=0.99$), модель БЭТ ($r=0.99$), модель Френдлиха ($r=0.94$). Процесс адсорбции лучше описывался моделями Ленгмюра и БЭТ. Согласно допущениям, адсорбция в этих случаях возникает на энергетически эквивалентных адсорбционных центрах при мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции соответственно. Поскольку модели изотермы Ленгмюра и БЭТ в большей степени соответствовали экспериментальным данным, чем модель изотермы Френдлиха, их использовали для расчета констант равновесия графическим методом (табл. 2).

Значения коэффициентов корреляции при линейаризации изотерм показывают, что адсорбция порошка смеси листьев с максимальной вероятностью описывается обоими уравнениями. При этом величины предельной адсорбционной емкости адсорбента, рассчитанные с использованием адекватных моделей, равны 0.796 и 0.300 ммоль/г соответственно.

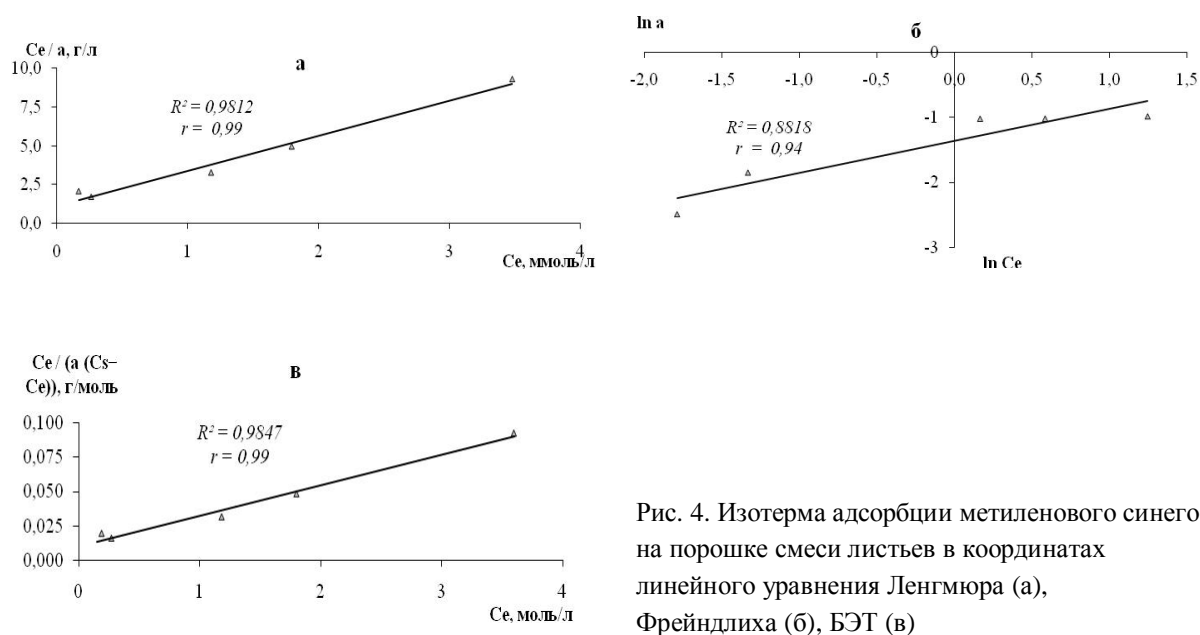


Рис. 4. Изотерма адсорбции метиленового синего на порошке смеси листьев в координатах линейного уравнения Ленгмюра (а), Френдлиха (б), БЭТ (в)

Таблица 2. Константы уравнений Ленгмюра и БЭТ для метиленового синего после сорбции порошком смеси листьев

Модель Ленгмюра		Модель БЭТ	
Параметр	Рассчитанное значение	Параметр	Рассчитанное значение
K_L , л/ммоль	1.17	$K_{БЭТ}$, г/ммоль	319.75
a_m , ммоль/г	0.796	a_m , ммоль/г	0.300
r	0.99	r	0.99

Поскольку метод БЭТ неприменим для изучения микропористых систем, в нашем случае уравнение БЭТ можно считать полуэмпирическим и удовлетворяющим небольшому отрезку изотермы полимолекулярной адсорбции [30].

Среди исследованных растительных видов в случае плодовых деревьев наибольшей адсорбционной способностью обладали листья вишни (0.532 ± 0.017 ммоль/г), в меньшей степени – сливы и яблони (0.249 ± 0.002 и 0.393 ± 0.004 ммоль/г). У ягодных кустарников наибольшую адсорбционную способность регистрировали в случае листьев аронии черноплодной, черной смородины и крыжовника (0.529 ± 0.002 ;

0.472±0.011 и 0.479±0.004 ммоль/г), в меньшей степени – калины (0.346±0.001 ммоль/г). Согласно данным ГОСТа 4453-74, адсорбционная способность активированного угля по метиленовому синему в зависимости от марки варьирует от 210–225 мг/г, или 0.657–0.703 ммоль/г. Величина адсорбционной способности порошка листьев отдельных видов и их смеси по отношению к метиленовому синему составила от 35 до 76% от величины адсорбционной способности активированного угля. Учитывая отсутствие затрат на активацию и модификацию порошка листьев плодовых деревьев и ягодных кустарников, данный вид растительного сырья можно рассматривать в качестве недорогого сорбента метиленового синего при очистке сточных вод.

Выводы

В качестве альтернативы активированному углю для удаления катионного красителя из водного раствора предложены листья плодовых деревьев и ягодных кустарников. Согласно данным валидируемой методики, адсорбент в виде порошка смеси листьев тонкого помола с размером частиц 0.25 мм эффективен для удаления метиленового синего. Пригодность порошка листьев плодовых деревьев и ягодных кустарников в качестве адсорбента метиленового синего доказана путем сопоставления данных по адсорбции с изотермами Ленгмюра ($r=0.99$) и БЭТ ($r=0.99$). Константы уравнений адсорбции составили $K_L=1.17$ л/ммоль и $K_{БЭТ}=319.75$ г/ммоль соответственно. Среди исследуемых растительных видов наибольшей адсорбционной способностью по отношению к метиленовому синему обладали листья вишни, аронии черноплодной, черной смородины и крыжовника.

Полученные результаты указывают на экономическую целесообразность использования листьев плодовых деревьев и ягодных кустарников, без предварительной активации и модификации, для очистки сточных вод от метиленового синего.

Список литературы

1. Da X., Jinsong R., Zhihao B., Kailin L., Li F., Dan S., Li Z., Wei L., Xiaoyin L., Shuang Y., Panf D., Yuxin Z. Magnetic double-core-shell MnO₂-NiFe-DE as a multifunctional scavenger for efficient removal of tetracycline, anionic and cationic dyes // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. Vol. 628. Pp. 769–783. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.07.187.
2. Xianglu Y., Aijun T., Zehua Z., Hong M., Wei W. Facile and novel preparation of 2D-MoS₂/carbon nanodots composite with high adsorption efficiency and capacity for dye removal // *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 450. Article 138319. DOI: 10.1016/j.ccej.2022.138319.
3. Amar I.A., Zayid E.A., Dhikeel S.A., Najem M.Y. Biosorption removal of methylene blue dye from aqueous solutions using phosphoric acid-treated balanites aegyptiaca seed husks powder // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2022. Vol. 12. N6. Pp. 7845–7862. DOI: 10.33263/BRIAC126.78457862.
4. Vieira Y., dos Santos J.M.N., Georgin J., Oliveira M.L.S., Pinto D., Dotto G.L. An overview of forest residues as promising low-cost adsorbents // *Gondwana Research*. 2022. Vol. 110. Pp. 393–420. DOI: 10.1016/j.gr.2021.06.018.
5. Sinha R., Kumar R., Abhishek K. et al. Single-step synthesis of activated magnetic biochar derived from rice husk for hexavalent chromium adsorption: Equilibrium mechanism, kinetics, and thermodynamics analysis // *Groundwater for Sustainable Development*. 2022. Vol. 18. Article 100796. DOI: 10.1016/j.gsd.2022.100796.
6. Samiyammal P., Kokila A., Pragasan L.A., Rajagopal R., Sathya R., Ragupathy S., Krishnakumar M., Minnam R., Vasudeva R. Adsorption of brilliant green dye onto activated carbon prepared from cashew nut shell by KOH activation: Studies on equilibrium isotherm // *Environmental Research*. 2022. Vol. 212. Article 113497. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113497.
7. Fan H., Li F., Huang H., Yang J., Zeng D., Liu J., Mou H. pH graded lignin obtained from the by-product of extraction xylan as an adsorbent // *Industrial Crops and Products*. 2022. Vol. 184. Article 114967. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.114967.
8. Tehreem S., Yousra M., Alamer K.H., Alsudays I.M., Sarwar S., Kamal A., Naeem S. Analysis of the role of various biochar in the remediation of heavy metals in contaminated water and its kinetics study // *Journal of Saudi Chemical Society*. 2022. Vol. 26. N5. Article 101518. DOI: 10.1016/j.jscs.2022.101518.
9. Hashemzadeh F., Ariannezhad M., Derakhshandeh S.H. Evaluation of Cephalexin and Amoxicillin removal from aqueous media using activated carbon produced from Aloe vera leaf waste // *Chemical Physics Letters*. 2022. Vol. 800. Article 139656. DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139656.
10. Gubitosa J., Rizzi V., Cignolo D., Fini P., Fanelli F., Cosma P. From agricultural wastes to a resource: Kiwi Peels, as long-lasting, recyclable adsorbent, to remove emerging pollutants from water. The case of Ciprofloxacin removal // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2022. Vol. 29. Article 100749. DOI: 10.1016/j.scp.2022.100749.
11. Huang X., Sheng X., Guo Y., Sun Y., Fatehi P., Shi H. Rice straw derived adsorbent for fast and efficient phosphate elimination from aqueous solution // *Industrial Crops and Products*. 2022. Vol. 184. Article 115105. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115105.

12. Ahmad A.Y., Al-Ghouthi M.A., Khraisheh M., Zouari N. Insights into the removal of lithium and molybdenum from groundwater by adsorption onto activated carbon, bentonite, roasted date pits, and modified-roasted date pits // *Biore-source Technology Reports*. 2022. Vol. 18. Article 101045. DOI: 10.1016/j.biteb.2022.101045.
13. Li X., Huang Y., Liang X., Huang L., Wei L., Zheng X., Albert H.A., Huang Q., Liu Z., Li Z. Characterization of biochars from woody agricultural wastes and sorption behavior comparison of cadmium and atrazine // *Biochar*. 2022. Vol. 4. Article 27. DOI: 10.1007/s42773-022-00132-7.
14. Sippel I.Y., Akhmetgaleeva G.A., Magdin K.A. Removal of oils from water surfaces with modified Linden sawdust // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2020. Vol. 677. Article 052016. DOI: 10.1088/1755-1315/677/5/052016/meta.
15. Velić N., Stjepanović M., Begović L., Habuda-Stanić M., Velić D., Jakovljević T. Valorisation of Waste Wood Biomass as Biosorbent for the Removal of Synthetic Dye Methylene Blue from Aqueous Solutions // *South-east European forestry*. 2018. Vol. 9(2). Pp. 115–122. DOI: 10.15177/seefer.18-13.
16. Липунов И.Н., Никифоров А.Ф., Первова И.Г., Толмачева Н.О. Извлечение фенола из сточных вод сорбентами на основе древесных отходов // *Водное хозяйство России*. 2018. №6. С. 101–111. DOI: 10.35567/1999-4508-2018-6-8.
17. Moorthy A.K., Rathi B.G., Shukla S.P., Kumar K., Bharti V.S. Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2021. Vol. 82. Article 103552. DOI: 10.1016/j.etap.2020.103552.
18. Семенович А.В., Лоскутов С.Р. Адсорбция катионных красителей модифицированной коры хвойных древесных пород // *Химия растительного сырья*. 2004. №3. С. 121–125.
19. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Королькова И.В., Мороз А.А., Счисленко С.А., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Изучение сорбционных и лечебно-профилактических свойств энтеросорбента из коры лиственницы // *Химия растительного сырья*. 2018. №1. С. 201–209. DOI: 10.14258/jcprm.2018012680.
20. Веприкова Е.В., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Структура и сорбционные свойства пористых углеродных сорбентов из коры осины // *Химия растительного сырья*. 2019. №3. С. 325–333. DOI: 10.14258/jcprm.2019035180.
21. Бенько Е.М., Лунин В.В. Адсорбция метиленового голубого на лигноцеллюлозных растительных материалах // *Журнал физической химии*. 2018. Т. 92. №9. С. 1465–1469. DOI: 10.1134/S0044453718090066.
22. Алексеева А.А., Степанова С.В. Применение листового опада для удаления пленки нефти с поверхности воды // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. №22. С. 304–306.
23. Mosoarca G., Vancea C., Popa S., Gheju M., Boran S. *Syringa vulgaris* leaves powder a novel low-cost adsorbent for methylene blue removal: isotherms, kinetics, thermodynamic and optimization by Taguchi method // *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10. Article 17676. DOI: 10.1038/s41598-020-74819-x.
24. Ponnusami V., Vikram S., Srivastava S.N. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 152. N1. Pp. 276–286. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.107.
25. Bulgariu L., Escudero L.B., Bello O.S., Iqbal M., Nisar J., Adegoke K.A., Alakhras F., Kornaros M., Anastopoulos I. The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 276. Pp. 728–747. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.001.
26. Choi H.J., Yu S.W. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by agricultural bioadsorbent corncob // *Environmental Engineering Research*. 2019. Vol. 24(1). Pp. 99–106. DOI: 10.4491/eer.2018.107
27. ОФС.1.2.3.0021.15 Определение адсорбционной активности энтеросорбентов // Государственная фармакопея Российской Федерации: XIV издание. М., 2015. Т. 1. С. 1096–1099.
28. Mosoarca G., Popa S., Vancea C., Dan M., Boran S. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using a New Natural Lignocellulosic Adsorbent-Raspberry (*Rubus idaeus*) Leaves Powder // *Polymers*. 2022. Vol. 14(10). 1966. DOI: 10.3390/polym14101966.
29. ОФС.1.1.0012.15. Валидация аналитических методик // Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание. М., 2018. Т. 1. С. 276–288.
30. Мальцев А.А., Бибииков С.Б., Калининченко В.Н., Гудков М.В., Мельников В.П., Варфоломеев С.Д. Определение удельной поверхности углеродных электродных материалов для электродов суперконденсаторов методом адсорбции красителя метиленового синего // *Журнал физической химии*. 2018. Т. 92. №4. С. 645–650. DOI: 10.7868/S0044453718040210.

Поступила в редакцию 16 октября 2022 г.

После переработки 15 ноября 2022 г.

Принята к публикации 14 июня 2023 г.

Для цитирования: Товстик Е.В., Захаров А.В. Адсорбционная способность порошка листьев плодовых деревьев и ягодных кустарников по данным спектрофотометрии // *Химия растительного сырья*. 2023. №3. С. 283–291. DOI: 10.14258/jcprm.20230311992.

*Tovstik E.V.**, *Zakharov A.V.* ADSORPTION CAPACITY OF LEAF POWDER OF FRUIT TREES AND BERRY BUSHES ACCORDING TO SPECTROPHOTOMETRY DATA

Vyatka State University, Moskovskaya st., 36, Kirov, 610000 (Russia), e-mail: usr20174@vyatsu.ru

The results of the study of the adsorption of methylene blue from aqueous solutions by the powder of the leaves of fruit trees and berry bushes are presented. The adsorption capacity was determined by the method developed for activated carbon. The suitability of the spectrophotometric analysis method for determining the adsorption capacity of leaf powder was confirmed by the results of linearity and repeatability assessment. The applicability of the Langmuir, Freundlich and BET models to describe experimental adsorption isotherms of methylene blue on a powder mixture of leaves with a particle size of 0.25 mm is analyzed. By comparing the correlation coefficients, it is shown that the Langmuir and BET model describe experimental data on dye adsorption on powder better than the Freundlich model. The values of adsorption constants for the Langmuir model ($K_L=1.17$ l/mmol) and BET ($K_{BET}=319.75$ g/mmol) were obtained using the graphical method. Among the studied fruit trees, cherry leaf powder had the greatest adsorption capacity (0.532 ± 0.017 mmol/g), among berry bushes – aronia, blackcurrant and gooseberry leaf powder (0.529 ± 0.002 ; 0.472 ± 0.011 and 0.479 ± 0.004 mmol/g). Based on a comparative assessment of the results obtained with the value of the adsorption capacity of activated carbon (0.704 mmol/g), a conclusion was made about the suitability of the powder of the leaves of fruit trees and berry bushes for the removal of methylene blue from aqueous solutions.

Keywords: adsorption capacity, methylene blue, adsorption isotherm, leaf powder, fruit trees, berry bushes.

References

1. Da X., Jinsong R., Zhihao B., Kailin L., Li F., Dan S., Li Z., Wei L., Xiaoyin L., Shuang Y., Panf D., Yuxin Z. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, vol. 628, pp. 769–783. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.07.187.
2. Xianglu Y., Aijun T., Zehua Z., Hong M., Wei W. *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 45015, article 138319. DOI: 10.1016/j.ccej.2022.138319.
3. Amar I.A., Zayid E.A., Dhikeel S.A., Najem M.Y. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2022, vol. 12, no. 6, pp. 7845–7862. DOI: 10.33263/BRIAC126.78457862.
4. Vieira Y., dos Santos J.M.N., Georgin J., Oliveira M.L.S., Pinto D., Dotto G.L. *Gondwana Research*, 2022, vol. 110, pp. 393–420. DOI: 10.1016/j.gr.2021.06.018.
5. Sinha R., Kumar R., Abhishek K. et al. *Groundwater for Sustainable Development*, 2022, vol. 18, article 100796. DOI: 10.1016/j.gsd.2022.100796.
6. Samiyammal P., Kokila A., Pragasan L.A., Rajagopal R., Sathya R., Ragupathy S., Krishnakumar M., Minnam R., Vasudeva R. *Environmental Research*, 2022, vol. 212, article 113497. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113497.
7. Fan H., Li F., Huang H., Yang J., Zeng D., Liu J., Mou H. *Industrial Crops and Products*, 2022, vol. 184, article 114967. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.114967.
8. Tehreem S., Yousra M., Alamer K.H., Alsudays I.M., Sarwar S., Kamal A., Naeem S. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2022, vol. 26, no. 5, article 101518. DOI: 10.1016/j.jscs.2022.101518.
9. Hashemzadeh F., Ariannezhad M., Derakhshandeh S.H. *Chemical Physics Letters*, 2022, vol. 800, article 139656. DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139656.
10. Gubitosa J., Rizzi V., Cignolo D., Fini P., Fanelli F., Cosma P. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2022, vol. 29, article 100749. DOI: 10.1016/j.scp.2022.100749.
11. Huang X., Sheng X., Guo Y., Sun Y., Fatehi P., Shi H. *Industrial Crops and Products*, 2022, vol. 184, article 115105. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115105.
12. Ahmad A.Y., Al-Ghouti M.A., Khraisheh M., Zouari N. *Bioresource Technology Reports*, 2022, vol. 18, article 101045. DOI: 10.1016/j.biteb.2022.101045.
13. Li X., Huang Y., Liang X., Huang L., Wei L., Zheng X., Albert H.A., Huang Q., Liu Z., Li Z. *Biochar.*, 2022, vol. 4, article 27. DOI: 10.1007/s42773-022-00132-7.
14. Sippel I.Y., Akhmetgaleeva G.A., Magdin K.A. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2020, vol. 677, article 052016. DOI: 10.1088/1755-1315/677/5/052016/meta.
15. Velić N., Stjepanović M., Begović L., Habuda-Stanić M., Velić D., Jakovljević T. *South-east European forestry*, 2018, vol. 9(2), pp. 115–122. DOI: 10.15177/see-for.18-13.
16. Lipunov I.N., Nikiforov A.F., Pervova I.G., Tolmacheva N.O. *Vodnoye khozyaystvo Rossii*, 2018, no. 6, pp. 101–111. DOI: 10.35567/1999-4508-2018-6-8. (in Russ.).
17. Moorthy A.K., Rathi B.G., Shukla S.P., Kumar K., Bharti V.S. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2021, vol. 82, article 103552. DOI: 10.1016/j.etap.2020.103552.
18. Semenovich A.V., Loskutov S.R. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2004, no. 3, pp. 121–125. (in Russ.).
19. Veprikova Ye.V., Kuznetsova S.A., Korol'kova I.V., Moroz A.A., Schislenko S.A., Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 1, pp. 201–209. DOI: 10.14258/jcprm.2018012680. (in Russ.).
20. Veprikova Ye.V., Ivanov I.P., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 325–333. DOI: 10.14258/jcprm.2019035180. (in Russ.).
21. Ben'ko Ye.M., Lunin V.V. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2018, vol. 92, no. 9, pp. 1465–1469. DOI: 10.1134/S0044453718090066. (in Russ.).
22. Alekseyeva A.A., Stepanova S.V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, no. 22, pp. 304–306. (in Russ.).

* Corresponding author.

23. Mosoarca G., Vancea C., Popa S., Gheju M., Boran S. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, article 17676. DOI: 10.1038/s41598-020-74819-x.
24. Ponnusami V., Vikram S., Srivastava S.N. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 152, no. 1, pp. 276–286. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.107.
25. Bulgariu L., Escudero L.B., Bello O.S., Iqbal M., Nisar J., Adegoke K.A., Alakhras F., Kornaros M., Anastopoulos I. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 276, pp. 728–747. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.001.
26. Choi H.J., Yu S.W. *Environmental Engineering Research*, 2019, vol. 24(1), pp. 99–106. DOI: 10.4491/eer.2018.107.
27. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii: XIV izdaniye*. [State Pharmacopoeia of the Russian Federation: XIV edition]. Moscow, 2015, vol. 1, pp. 1096–1099. (in Russ.).
28. Mosoarca G., Popa S., Vancea C., Dan M., Boran S. *Polymers*, 2022, vol. 14(10). 1966. DOI: 10.3390/polym14101966.
29. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii: XIV izdaniye*. [State Pharmacopoeia of the Russian Federation: XIV edition]. Moscow, 2018, vol. 1, pp. 276–288. (in Russ.).
30. Mal'tsev A.A., Bibikov S.B., Kalinichenko V.N., Gudkov M.V., Mel'nikov V.P., Varfolomeyev S.D. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2018, vol. 92, no. 4, pp. 645–650. DOI: 10.7868/S0044453718040210. (in Russ.).

Received October 16, 2022

Revised November 15, 2022

Accepted June 14, 2023

For citing: Tovstik E.V., Zakharov A.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 3, pp. 283–291. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230311992.

