

Вестник Курганской ГСХА. 2023. № 3 (47). С. 52–61  
Vestnik Kurganskoj GSNA. 2023; (3-47): 52–61

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья  
УДК 628.3:633.358  
Код ВАК 4.3.1

EDN: UCEENU

## ВЛИЯНИЕ РЕАГЕНТНОЙ МОДИФИКАЦИИ ОБОЛОЧЕК СТРУЧКОВ ГОРОХА (*PISUMSATIVUM*) НА СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПО ИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Булат Гусманович Зиганшин<sup>1</sup>✉, Карина Ильдаровна Шайхиева<sup>2</sup>, Светлана Владимировна Степанова<sup>3</sup>, Румия Захидовна Галимова<sup>4</sup>, Екатерина Игоревна Байгильдеева<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Казанский государственный аграрный университет, Казань, Россия

<sup>2, 3, 4, 5</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

<sup>1</sup> zigan66@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-8250-9403>

<sup>2</sup> shaykhievak@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1188-7885>

<sup>3</sup> ssvkan@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4831-313x>

<sup>4</sup> rumiushka666@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3043-8292>

<sup>5</sup> baigildeeva\_e\_i@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4611-4412>

**Аннотация.** Исследован процесс адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  измельченными нативными и модифицированными оболочками стручков гороха (далее – ОСГ) посевного (*Pisum sativum*). Модификация оболочек стручков гороха проводилась в 3 %-х растворах серной кислоты и гидроксида натрия. Приведены данные по элементному анализу нативных и модифицированных исследуемых сорбционных материалов. Приведены методики по получению изотерм адсорбции исследуемых ионов тяжелых металлов и обработки модифицирующими растворами. Построены изотермы адсорбции в рамках зависимостей  $A$  (сорбционная емкость, ммоль/г) –  $C_e$  (равновесная концентрация иона металла в растворе). Полученные изотермы адсорбции обработаны в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Определены уравнения регрессии и коэффициенты аппроксимации полученных изотерм адсорбции. Выявлено, что в подавляющем большинстве случаев изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  нативными и модифицированными оболочками стручков гороха наиболее точно описываются моделью Фрейндлиха, что указывает на протекание адсорбции на активных центрах на поверхности сорбционного материала, обладающих большой сорбционной емкостью. Определены термодинамические параметры процессов адсорбции, такие как энергия Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) и энергия активации адсорбции ( $E_a$ ), значения которых в интервале ( $-40 < \Delta G < 0$  кДж/моль) и ( $0 < E_a < 8$  кДж/моль) свидетельствуют о протекании во всех случаях физической адсорбции. Выявлено, что увеличение сорбционных характеристик модифицированных образцов оболочек стручков гороха обусловлено увеличением площади поверхности модификатов, снижением их кристалличности, повышением количества функциональных кислородсодержащих группировок за счет частичного гидролиза биополимеров, входящих в состав матрицы ОСГ.

**Ключевые слова:** оболочки стручков гороха, ионы металлов, адсорбция, модификация, механизм процесса.

**Для цитирования:** Зиганшин Б.Г., Шайхиева К.И., Степанова С.В., Галимова Р.З., Байгильдеева Е.И. Влияние реагентной модификации оболочек стручков гороха (*Pisum sativum*) на сорбционные характеристики по ионам тяжелых металлов // Вестник Курганской ГСХА. 2023. № 3 (47). С. 52–61. EDN: UCEENU.

### Scientific article

## INFLUENCE OF REAGENT MODIFICATION OF PEA POD SHELLS (*PISUM SATIVUM*) ON SORPTION CHARACTERISTICS REGARDING HEAVY METAL IONS

Bulat G. Ziganshin<sup>1</sup>✉, Karina I. Shaikhieva<sup>2</sup>, Svetlana V. Stepanova<sup>3</sup>, Rumiya Z. Galimova<sup>4</sup>, Ekaterina I. Baigildeeva<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Kazan state agrarian university, Kazan, Russia

<sup>2, 3, 4, 5</sup> Kazan national research technological university, Kazan, Russia

<sup>1</sup> zigan66@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-8250-9403>

<sup>2</sup> shaykhievak@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1188-7885>

<sup>3</sup> ssvkan@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4831-313x>

<sup>4</sup> rumiushka666@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3043-8292>

<sup>5</sup> baigildeeva\_e\_i@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4611-4412>

**Abstract.** The process of adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions by crushed native and modified shells of pea pods (*Pisum sativum* – garden peas) (hereinafter referred to as SPP) has been studied. The SPPs were modified in 3 % solutions of sulfuric acid and sodium hydroxide. The data on the elemental analysis of native and modified sorption materials under study are presented. The techniques for obtaining adsorption isotherms of the heavy metal ions under study and for treatment by modifying solutions are provided. Adsorption isotherms are constructed within the framework of the dependencies  $A$  (sorption capacity, mmol/g) –  $C_p$  (equilibrium concentration of a metal ion in solution). The obtained adsorption isotherms were processed within the framework of the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich models. The regression equations and approximation coefficients of the obtained adsorption isotherms are determined. It was revealed that in the vast majority of cases, the adsorption isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions by native and modified pea pod shells are manifested most accurately by the Freundlich model, which demonstrates the course of adsorption on the active sites on the surface of the sorption material with a large sorption capacity. The study has determined thermodynamic parameters of adsorption processes, such as Gibbs free energy ( $\Delta G^\circ$ ) and activation energy in adsorption ( $E_a$ ), which values in the range ( $-40 < \Delta G^\circ < 0$  kJ/mol) and ( $0 < E_a < 8$  kJ/mol) represent the course of physical adsorption in all cases. It was revealed that the increase in sorption characteristics of modified samples of SPPs is due to an increase of modifiers in the surface area, a decrease in their crystallinity, and an increase in the number of oxygen-containing functional groups due to partial hydrolysis of biopolymers that make up the SPP matrix.

**Keywords:** shells of pea pod, metal ions, adsorption, modification, process mechanism.

**For citation:** Ziganshin B.G., Shaikhiya K.I., Stepanova S.V., Galimova R. Z., Baigildeeva E.I. Influence of reagent modification of pea pod shells (*Pisum sativum*) on sorption characteristics regarding heavy metal ions. Vestnik Kurganskoj GSHA. 2023; (3-47): 52–61. EDN: UCEENU. (In Russ).

**Введение.** Загрязнение Мирового океана различными химическими веществами является насущной проблемой современности. Одну из лидирующих позиций загрязнителей занимают ионы тяжелых металлов (далее – ИТМ), которые попадают в водные объекты, в частности, с недостаточно очищенными сточными водами различных производств. Для удаления ИТМ на предприятиях чаще всего применяют химический метод, который заключается в обработке сточных вод щелочными реагентами, в результате которой образующиеся гидроксиды металлов выпадают в осадок. Как правило, в качестве подщелачивающего реагента используется так называемая «пушонка» – 5–10 %-й раствор суспензии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Недостатком данного реагента является образование большого количества осадка гидроксида кальция и соответствующих гидроксидов ИТМ, целевое выделение которых индивидуально весьма затруднительно. К тому же образующийся осадок забивает запорную и трубопроводную аппаратуру, что усложняет технологический процесс.

Одним из эффективных методов удаления ИТМ из сточных вод является сорбционный способ. Однако применяемые активированные угли дороги (100–200 тыс. руб./т), требуют регенерации, что приводит к существенному удорожанию процесса. Выходом из создавшегося положения является применение альтернативных сорбционных целлюлозосодержащих материалов из дешевых отходов от переработки сельскохозяйственного сырья и древесной биомассы. Данное направление в настоящее время широко развивается в мировом пространстве. Показано, что солома [1–4], плодовые оболочки [5] зерновых культур [6–8], багасса сахарного тростника [9], отходы от переработки лука [10], чеснока [11], бахчевых культур [12], кожура плодов деревьев [13–15] и овощей [16] и другие сельскохозяйственные отходы [17–18] являются эффективными сорбционными материалами для удаления ИТМ из природных и сточных вод.

Отдельную группу составляют отходы от переработки бобовых культур, обусловленную нали-

чием в их составе белковых соединений, предполагающую высокие сорбционные характеристики по ИТМ. Показано, что отходы от переработки фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris*) и гороха посевного (*Pisum sativum*) [19], сои культурной (*Glycine max*) [20], нута бараньего (*Cicer arietinum*) и других бобовых культур эффективно удаляют ИТМ из загрязненных ими сред.

В Российской Федерации одной из культур, широко используемой для питания человека, является горох посевной. После выделения бобов гороха, оболочки стручков гороха (ОСГ), как правило, складываются в буртах на местах переработки, ухудшая экологическую обстановку на территории предприятий. Одним из путей вторичного использования ОСГ является их применение в качестве сорбционных материалов для извлечения ИТМ из водных сред.

В связи с вышеизложенным исследовалась адсорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  из модельных растворов нативными и модифицированными ОСГ в статических условиях. Ионы меди, никеля и цинка являются наиболее распространенными поллютантами в составе сточных вод гальванических производств машиностроительных, приборостроительных, химических и др. предприятий.

**Материалы и методы.** Для построения изотерм адсорбции в круглодонные колбы объемом 250 см<sup>3</sup> приливалось по 100 см<sup>3</sup> растворов, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в концентрациях от 5 до 2000 мг/дм<sup>3</sup>. Затем в колбы вносилось по 1 г ОСГ. Колбы с навесками закрывались пробками и перемешивались в течение 3 часов на шейкере при стандартной температуре. По окончании указанного промежутка времени ОСГ с сорбированными ИТМ отфильтровывался через бумажный фильтр под вакуумом, а в фильтрах определялось остаточное (равновесное) содержание ИТМ.

Количество ИТМ, сорбированное ОСГ, рассчитывалось по формуле:

$$A = (C_0 - C_p) \times 100/m \times (1 \times 1000),$$

где  $C_0$  – начальная концентрация ИТМ, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $C_p$  – равновесная концентрация ИТМ в рас-

творе, ммоль/дм<sup>3</sup>; 100 – объем раствора, в котором проводилось сорбционное взаимодействие, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбционного материала, г; 1000 – переход от см<sup>3</sup> к дм<sup>3</sup>.

Модификация нативных ОСГ проводилась следующим образом. К 10 г ОСГ, помещенных в круглодонные колбы объемом 1000 см<sup>3</sup>, приливалось по 500 см<sup>3</sup> 3 %-х растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или NaOH. Содержимое колб интенсивно перемешивалось с использованием мешалки в течение 5 часов при комнатной температуре. По окончании времени взаимодействия СМ отфильтровывался через бумажный фильтр под вакуумом, промывался дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивался при температуре 95–100 °С в сушильном шкафу до достижения постоянной массы.

Остаточные концентрации ИТМ в модельных растворах определялись согласно ГОСТированным методикам по определению массовых концентраций ионов Cu<sup>2+</sup> (ПНД Ф 14.1:2.48-96), Ni<sup>2+</sup> (ПНД Ф 14.1.46-96) и Zn<sup>2+</sup> (ПНД Ф 14.1:2.60-96).

Определение содержания элементов (С, Н, N) проводилось на анализаторе марки «Vario EL» путем сжигания навески ОСГ и последующего разделения продуктов сгорания на адсорбционных колонках.

ИК-спектры образцов ОСГ снимались в интервале частот 400–4000 см<sup>-1</sup> с математическим обеспечением «OMNIC» на ИК-Фурье спектрометре «Avatar-360» в виде таблеток с KBr.

Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре марки «Ultima IV Rigaku» с использованием трубок с медным катодом. Определение изменения струк-

турного состава образцов проводилось методом сравнения интенсивности соответствующих линий рентгенограммы.

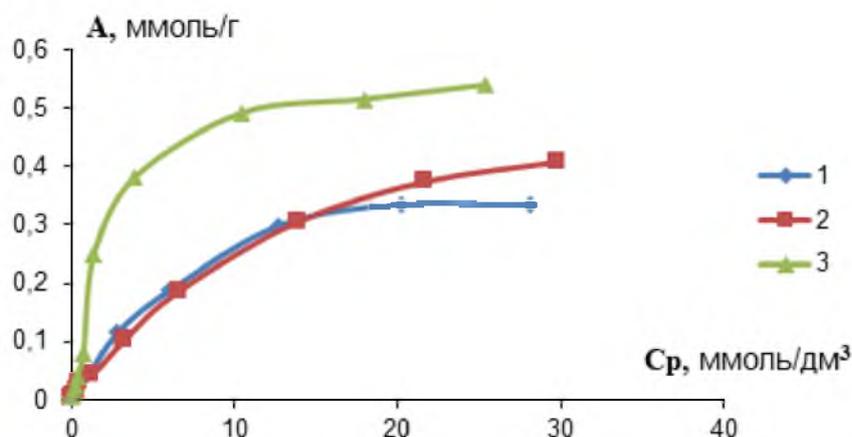
С помощью зондового микроскопа марки «MultiMode V» получены изображения и гистограммы топографии поверхности исходного и модифицированного образцов ОСГ. В качестве основного топографического параметра учитывается высота поверхности в данной точке относительно базовой плоскости, которая представляет в данном случае плоскость, соприкасающаяся с самой нижней точкой рассматриваемой поверхности.

#### Результаты исследований и их обсуждение.

По полученным данным строились изотермы адсорбции – зависимости сорбционной емкости ОСГ от равновесной концентрации ИТМ в растворе после проведения сорбционного взаимодействия.

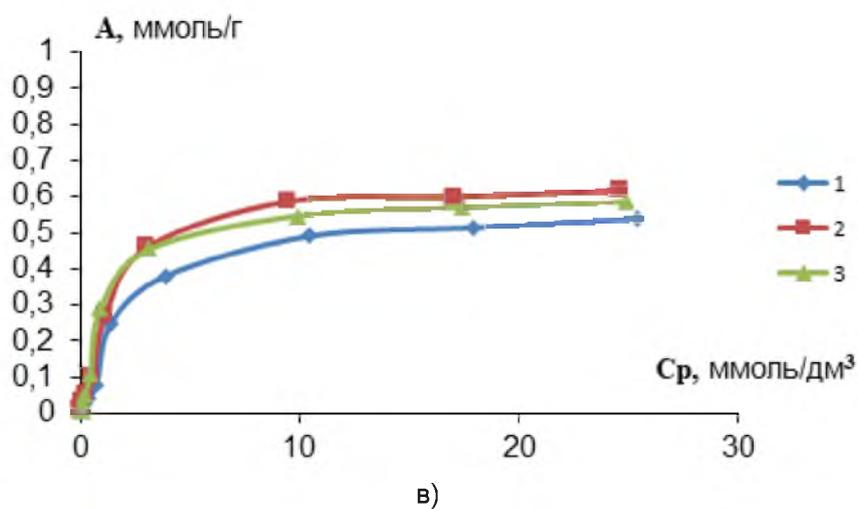
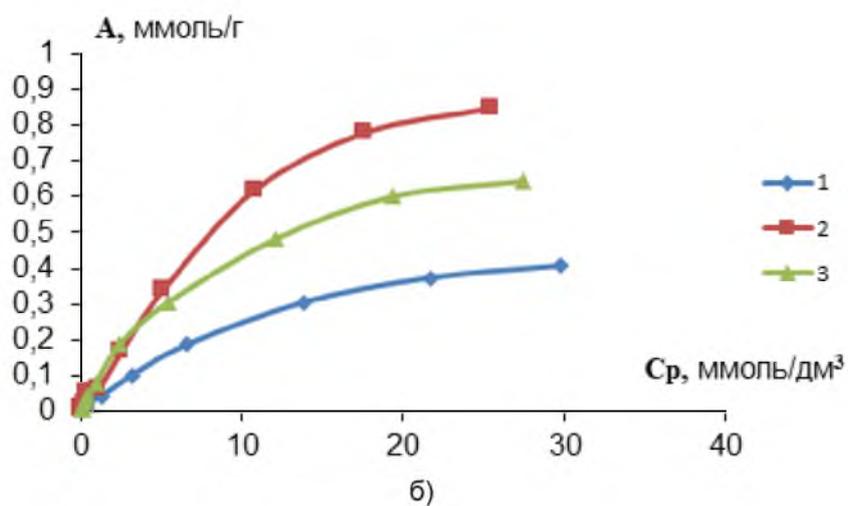
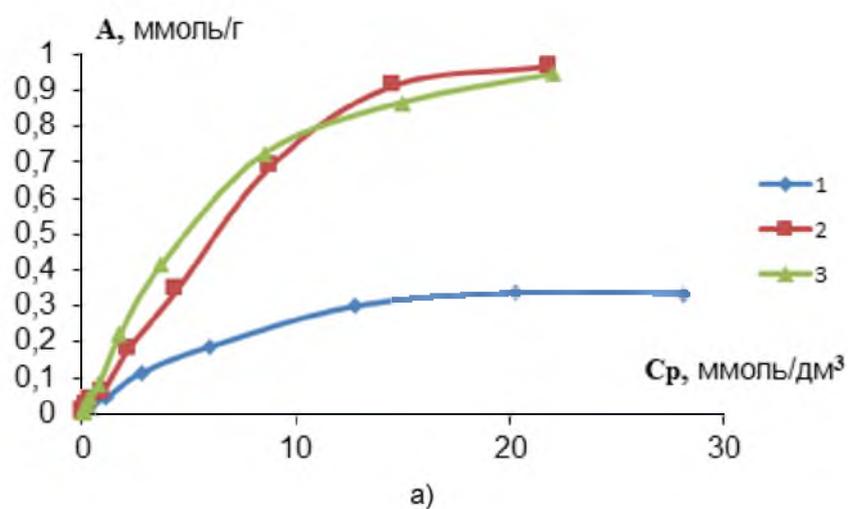
Первоначально строились изотермы адсорбции ионов Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> нативными ОСГ в статических условиях при 20 °С. Полученные изотермы приведены на рисунке 1.

Как следует из приведенных на рисунке 1 данных, полученные изотермы адсорбции имеют вид, характерный для изотерм I вида по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), или L-типа по классификации Гильса, и описывают мономолекулярную адсорбцию ИТМ на твердой поверхности. Выявлено, что сорбционная емкость, определенная из изотерм адсорбции нативной биомассой ОСГ, составила по ионам Cu<sup>2+</sup> 0,33 ммоль/г (21,2 мг/г), по ионам Ni<sup>2+</sup> – 0,40 ммоль/г (24,0 мг/г), по ионам Zn<sup>2+</sup> – 0,61 ммоль/г (40,1 мг/г).



1 – Cu<sup>2+</sup>; 2 – Ni<sup>2+</sup>; 3 – Zn<sup>2+</sup>

Рисунок 1 – Изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов нативными оболочками стручков гороха



2 –  $H_2SO_4$  и 3 – NaOH оболочек стручков гороха по ионам: а)  $Cu^{2+}$ , б)  $Ni^{2+}$ , в)  $Zn^{2+}$ .  
1 – нативных и модифицированных 3 %-ми растворами

Рисунок 2 – Изотермы адсорбции

Как следует из приведенных данных по максимальной сорбционной емкости, названный показатель несколько превышает 40 мг/г по ионам цинка, а по ионам меди и никеля не превышает 25 мг/г. С целью повышения сорбционных показателей сорбционных материалов из отходов переработки сельскохозяйственного сырья, используется модификация последних различными химическими реагентами. Ранее нами показано [21–22], что обработка слабоконцентрированными растворами кислот и щелочей различных лигноцеллюлозных материалов способствует увеличению сорбционных характеристик по ИТМ, причем с увеличением концентрации реагента в растворе сорбционные характеристики увеличиваются. Наиболее оптимальной концентрацией кислот и щелочей является концентрация 3 %, при увеличении названной концентрации наблюдается обугливание сорбционных материалов.

В этой связи проводилась модификация ОСГ 3 %-ми растворами  $H_2SO_4$  и  $NaOH$ . Изотермы адсорбции ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  модифицированными образцами ОСГ приведены на рисунке 2 а-в.

Как следует из приведенных на рисунках 2 а-в, обработка нативных ОСГ модифицирующими растворами способствует увеличению сорбционных характеристик по исследуемым ионам, причем наибольшие значения сорбционной емкости наблюдаются в случае использования 3 %-го раствора серной кислоты.

С целью выявления механизма процесса адсорбции полученные изотермы обрабатывались в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Полученные в результате обчислений изотерм адсорбции по различным моделям уравнения аппроксимации и значения коэффициентов аппроксимации приведены в таблице 1.

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, в большинстве случаев изотермы адсорбции ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  нативными и модифицированными образцами ОСГ описываются моделью Фрейндлиха, т. е. процесс адсорбции ИТМ осуществляется на активных центрах на поверхности сорбционного материала, обладающих большой сорбционной емкостью.

Таблица 1 – Уравнения регрессии и значения коэффициентов аппроксимации моделей адсорбции ионов меди, никеля и цинка нативными и модифицированными образцами ОСГ

Модель	Нативные ОСГ	Модифицированные 3 %-м р-ром $NaOH$	Модифицированные 3 %-м р-ром $H_2SO_4$
по ионам $Cu^{2+}$			
Ленгмюра	$y = 7,911x + 8,882$ $R^2 = 0,982$	$y = 3,999x + 8,197$ $R^2 = 0,944$	$y = 4,231x + 7,202$ $R^2 = 0,982$
Фрейндлиха	$y = 0,670x - 1,319$ $R^2 = 0,988$	$y = 0,808x - 0,968$ $R^2 = 0,987$	$y = 0,799x - 1,023$ $R^2 = 0,988$
Темкина	$y = 0,054x + 0,117$ $R^2 = 0,860$	$y = 0,146x + 0,329$ $R^2 = 0,822$	$y = 0,142x + 0,309$ $R^2 = 0,749$
Дубинина-Радушкевича	$y = -6,609x - 1,323$ $R^2 = 0,898$	$y = -3,858x + 0,208$ $R^2 = 0,701$	$y = -3,475x - 0,409$ $R^2 = 0,682$
по ионам $Ni^{2+}$			
Ленгмюра	$y = 10,19x + 12,63$ $R^2 = 0,954$	$y = 6,461x + 8,879$ $R^2 = 0,901$	$y = 4,880x + 10,38$ $R^2 = 0,894$
Фрейндлиха	$y = 0,735x - 1,399$ $R^2 = 0,993$	$y = 0,759x - 1,148$ $R^2 = 0,982$	$y = 0,785x - 1,096$ $R^2 = 0,983$
Темкина	$y = 0,063x + 0,113$ $R^2 = 0,822$	$y = 0,101x + 0,205$ $R^2 = 0,858$	$y = 0,127x + 0,256$ $R^2 = 0,787$
Дубинина-Радушкевича	$y = -10,21x - 1,435$ $R^2 = 0,763$	$y = -5,618x - 0,461$ $R^2 = 0,731$	$y = -3,719x - 0,765$ $R^2 = 0,576$
по ионам $Zn^{2+}$			
Ленгмюра	$y = 4,899x + 9,589$ $R^2 = 0,914$	$y = 2,553x + 12,73$ $R^2 = 0,743$	$y = 1,634x + 7,656$ $R^2 = 0,961$
Фрейндлиха	$y = 0,735x - 1,072$ $R^2 = 0,944$	$y = 0,681x - 0,927$ $R^2 = 0,896$	$y = 0,634x - 0,881$ $R^2 = 0,956$
Темкина	$y = 0,091x + 0,223$ $R^2 = 0,901$	$y = 0,097x + 0,279$ $R^2 = 0,920$	$y = 0,094x + 0,295$ $R^2 = 0,882$
Дубинина-Радушкевича	$y = -2,778x - 0,948$ $R^2 = 0,398$	$Y = -1,104x + 1,091$ $R^2 = 0,289$	$Y = -1,285x - 0,538$ $R^2 = 0,803$

По полученным уравнениям регрессии рассчитывались термодинамические параметры процессов адсорбции нативными и модифицированными ОСГ ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  (таблица 2). Значения  $K_L$  и  $A_\infty$  определялись из уравнения Ленгмюра,  $K_F$  и  $n$  – из уравнения Фрейндлиха,  $E$  – из уравнения Дубинина-Радускевича, а  $\Delta G^\circ$  – по уравнению  $\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln K_L$

Из данных, приведенных в таблице 2, по значениям энергии Гиббса ( $-40 < \Delta G < 0$  кДж/моль) и энергии сорбции ( $0 < E < 8$  кДж/моль) очевидно, что все исследуемые процессы относятся к процессам физической адсорбции. Значения  $n < 1$  свидетельствуют о том, что энергия связи сорбент – сорбат возрастает по мере заполнения поверхности сорбционного материала.

Как уже говорилось выше, найдено, что наибольшие значения сорбционной емкости по ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  достигаются в случае использования в качестве сорбционных материалов ОСГ, обработанных 3 %-м раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . С целью определения изменений во внутренней и внешней структуре ОСГ после сернокислотного воздействия раствора с начальной концентрацией действующего реагента 3 % проводились аппаратные сравнительные исследования нативных и модифицированных образцов ОСГ.

Первоначально определялся элементный состав нативных и модифицированных ОСГ по основным элементам (С, Н, N). Содержание кислорода вычислялось по разнице масс между суммой трех названных элементов и 100 % (таблица 3). Как следует из приведенных в таблице 3 данных, с увеличением концентрации серной кислоты в модифицирующем растворе содержание углерода, водорода и азота планомерно понижается в образцах модифицированных ОСГ. В то же время содержание кислорода в модифицированных образцах ОСГ повышается, что свидетельствует об увеличении количества различных кислородсодержащих гидрофильных группировок в составе модифицированных образцов СМ. Данное обстоятельство способствует увеличению сорбционной емкости модифицированными образцами ОСГ по исследуемым ИТМ.

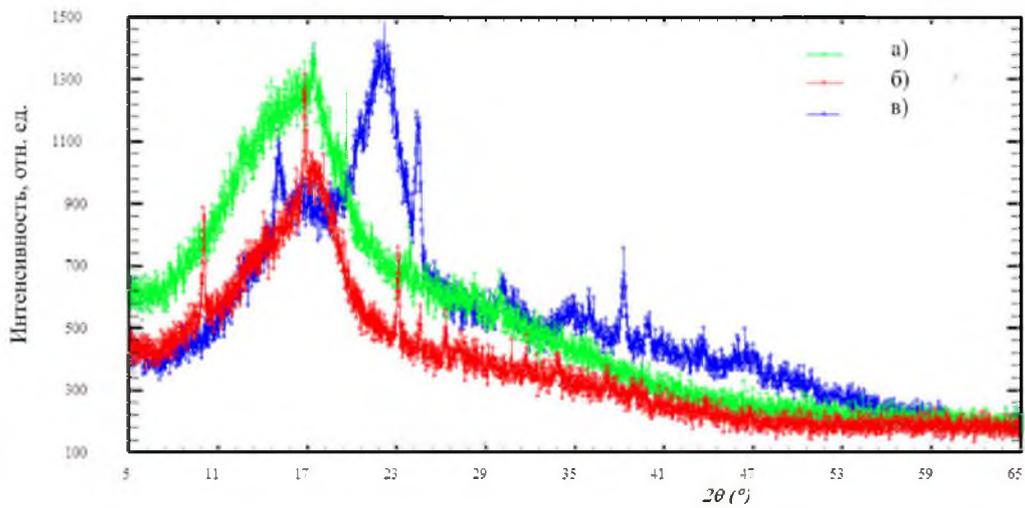
Обработка слабоконцентрированными растворами серной кислоты и гидроксида натрия приводит к частичному гидролизу биополимеров, входящих в состав ОСГ, и экстракции последних в модифицирующий раствор. Параллельно осуществляется увеличение кислородсодержащих группировок в составе сорбционного материала. Данное обстоятельство подтверждается показателями элементного анализа и ИК-спектрами.

Таблица 2 – Термодинамические параметры процессов адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  нативными и модифицированными ОСГ

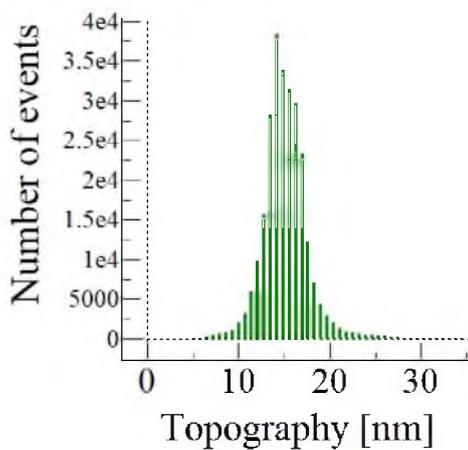
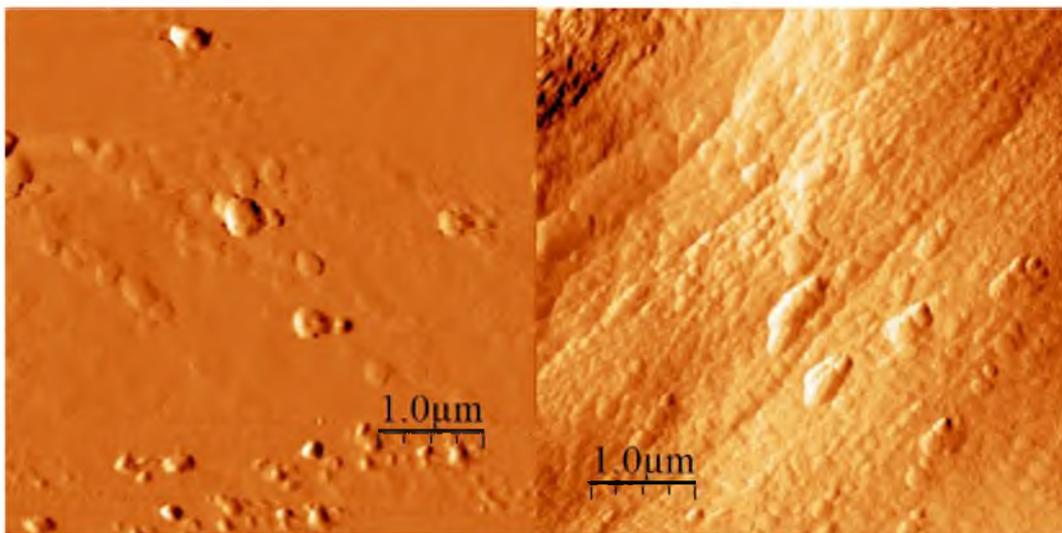
Сорбционный материал – стручки гороха	Константы уравнения Ленгмюра		Константы уравнения Фрейндлиха		$\Delta G$ , кДж/моль	E, кДж/моль
	$K_L$	$A_\infty$	$K_F$	n		
по ионам $\text{Cu}^{2+}$						
Нативные	1,12	0,11	0,267	0,670	-0,282	0,948
3% NaOH	2,05	0,12	0,380	0,808	-1,748	1,240
3% $\text{H}_2\text{SO}_4$	1,70	0,13	0,359	0,799	-1,296	1,307
по ионам $\text{Ni}^{2+}$						
Нативные	1,24	0,08	0,247	0,735	-0,523	0,762
3% NaOH	1,37	0,11	0,317	0,759	-0,774	1,028
3% $\text{H}_2\text{SO}_4$	2,13	0,10	0,334	0,785	-1,839	1,263
по ионам $\text{Zn}^{2+}$						
Нативные	1,96	0,104	0,342	0,735	-1,636	1,461
3% NaOH	4,99	0,079	0,396	0,681	-3,914	2,318
3% $\text{H}_2\text{SO}_4$	4,68	0,131	0,414	0,634	-3,762	2,149

Таблица 3 – Содержание основных элементов в нативных и модифицированных ОСГ

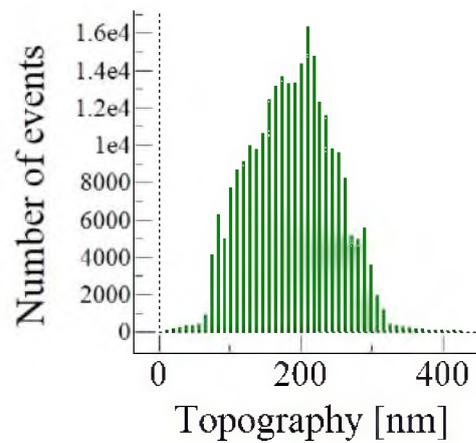
ОСГ, модифицированные	Содержание элементов, % масс			
	C	H	N	O
нативный	40,69	6,13	2,645	50,535
3 % NaOH	38,045	5,46	0,72	55,775
3 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	36,75	5,69	1,8	55,76



а) нативный образец; б) после обработки 3 %-м раствором серной кислоты; в) после обработки 3 %-м раствором гидроксида натрия  
Рисунок 3 – Дифрактограммы ОСГ



а)



б)

а) нативного образца ОСГ; б) модифицированного 3 %-м раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Рисунок 4 – Микрофотографии поверхности и гистограммы распределения высоты выступов над базовой линией

Экстракция низкомолекулярных биополимеров из матрицы ОСГ способствует образованию дополнительных поровых пространств и, как следствие, снижению кристалличности модифицированных образцов СМ. Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что значение степени кристалличности нативных ОСГ до модификации составило  $y = 0,293$ , при обработке 3 %-м раствором  $H_2SO_4$  данный показатель  $y = 0,25$ . В случае обработки ОСГ 3 %-м раствором NaOH значения степени кристалличности составило  $y = 0,18$  (рисунок 3).

Дифрактограммы нативных ОСГ и модификатов имеют вид, характерный для дифрактограмм целлюлозы; ярко-выраженные галообразные рефлексы свидетельствуют о том, что нативные и модифицированные образцы ОСГ имеют аморфную структуру (рисунок 3).

Экстрагирование низкомолекулярных фрагментов биополимеров из матрицы ОСГ приводит, как говорилось выше, к образованию более пористой аморфной структуры и соответственно к увеличению общей площади поверхности модификатов исследуемого СМ. Методом низкомолекулярной адсорбции азота определено, что общая площадь поверхности нативных ОСГ составляет  $0,047 \text{ м}^2/\text{г}$ . Обработка 3 %-ми растворами  $H_2SO_4$  и NaOH способствует достижению общей площади и  $0,245 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,069 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно.

Как следует из данных рисунка 4, нативные ОСГ имеют высоту выпуклостей над базовой линией 10-20 нм. В результате воздействия 3 %-го раствора  $H_2SO_4$  на ОСГ площадь выпуклостей над базовой линией увеличивается и составляет до 100 нм до 300 нм, что обуславливает увеличение площади поверхности модифицированного СМ.

**Заключение.** Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено, что обработка нативных образцов ОСГ 3 %-ми растворами  $H_2SO_4$  и NaOH приводит к увеличению сорбционных характеристик исследуемых образцов сорбционных материалов по ионам  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , что обусловлено увеличением площади поверхности модификатов, снижением их кристалличности, повышением количества функциональных кислородсодержащих группировок за счет частичного гидролиза биополимеров, входящих в состав матрицы ОСГ. Определено, что во всех случаях на начальном этапе адсорбции имеет место физический процесс, основной механизм адсорбции – смешанная диффузия ИТМ в поры и на поверхности СМ.

#### Список источников

1. Wheat straws and corn straws as adsorbents for the removal of Cr (VI) and Cr (III) from aqueous

solution: kinetics, isotherm, and mechanism / Y. Chen [et al.] // ACS Omega. 2020. Vol. 5. No 11. Pp. 6003-6009. DOI: 10.1021/acsomega.9b04356.

2. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review / R. Chakraborty [et al.] // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2022. Vol. 102. No 2. Pp. 342-379. DOI: 10.1080/03067319.2020.1722811.

3. Using wastes of buckwheat processing as sorption materials for the removal of pollutants from aqueous media: a review / I.G. Shaikhiev [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 945. No. 1. Art. 012044. Pp. 1-11. DOI: 10.1088/1757-899X/945/1/012044.

4. Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions / Q. Liu [et al.] // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 382. Art. 121040. Pp. 1-13. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121040.

5. Recent potential application of rice husk as an eco-friendly adsorbent for removal of heavy metals / H.K. Okoro [et al.] // Applied Water Science. 2022. Vol. 12. No 12. Art. 259. Pp. 1-8. DOI: 10.1007/s13201-022-01778-1.

6. Евсеев В.В. Модель комплексно устойчивого сорта яровой пшеницы для почвенно-климатических условий Курганской области // Вестник Курганской ГСХА. 2021. № 1 (37). С. 10-18.

7. Kaur M., Kumari S., Sharma P. Removal of Pb (II) from aqueous solution using nanoadsorbent of *Oryza sativa* husk: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies // Biotechnology Reports. 2020. Vol. 25. Art. e00410. Pp. 1-8. DOI: 10.1016/j.btre.2019.e00410.

8. Павлюшин В.А., Постовалов А.А. Совершенствование систем защиты кормовых культур от фитопатогенов в Зауралье // Вестник Курганской ГСХА. 2022. № 4 (44). С. 19-27.

9. Sugarcane bagasse and straw as low-cost lignocellulosic sorbents for the removal of dyes and metal ions from water / V. Halysh [et al.] // Cellulose. 2020. Vol. 27. Pp. 8181-8197. DOI: 10.1007/s10570-020-03339-8.

10. Shaikhiev I.G., Kraysman N.V., Svergunova 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. No 3. Pp. 3173-3185. DOI: 10.33263/BRIAC123.31733185.

11. Shaikhiev I.G., Svergunova S.V., Kraysman N.V. Use of garlic processing by-products to remove pollutants from aqueous media // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2022. Vol. 12. No 4. Pp. 4518-4528. DOI: 10.33263/BRIAC124.45184528.

12. Shaikhiev I.G., Svergunova S.V., Kraysman N.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. No 5. Pp. 12689-12705. DOI:10.33263/BRIAC115.1268912705.

13. Removal of copper (II) from aqueous solution using chemically modified fruit peels as efficient low-cost biosorbents / P. Phuengphai [et al.] // *Water Science and Engineering*. 2021. Vol. 14. No 4. Pp. 286-294. DOI: 10.1016/j.wse.2021.08.003.

14. Использование кожуры мандаринов в качестве сорбционных материалов для удаления загрязняющих веществ из водных сред / И.Г. Шайхиев и [др.] // *Химия растительного сырья*. 2023. № 1. С. 61-75.

15. Зацепина И.В. Способность сортов и клоновых подвоев груши укореняться с помощью зеленых черенков с использованием регулятора роста растений корневинов // *Вестник Курганской ГСХА*. 2022. № 3 (43). С. 9-15.

16. 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. Art. 100007. Pp. 1-13. DOI:10.1016/j.envadv.2020.100007.

17. Trends in the mitigation of heavy metal ions from aqueous solutions using unmodified and chemically-modified agricultural waste adsorbents / O. Ogunlalu [et al.] // *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2021. Vol. 4. Art. 100188. Pp. 1-19. DOI: 10.1016/j.crgsc.2021.100188.

18. Alalwan H.A., Kadhom M.A., Alminshid A.H. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural byproducts // *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*. 2020. Vol. 69. No 2. Pp. 99-112.

19. Шайхиева К.И., Фридланд С.В., Свергузова С.В. Использование биомассы и отходов от переработки фасоли (*Phaseolus vulgaris*) и гороха (*Pisum sativum*) в качестве сорбционных материалов для удаления загрязнителей из водных сред (обзор литературы) // *Химия растительного сырья*. 2021. № 4. С. 47-64.

20. Efficacy of alkaline-treated soy waste biomass for the removal of heavy-metal ions and opportunities for their recovery / L. Bulgariu [et al.] // *Materials*. 2021. Vol. 14. No 23. Art. 7413. Pp. 1-16. DOI: 10.3390/ma14237413.

21. Assessment of cobalt ions removal in synthetic wastewater using broad bean peels / N.M. Almhana [et al.] // *Journal of Green Engineering*. 2020. Vol. 10. No 11. Pp. 10157-10173.

22. Removal of Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous media by modified biomass of pisum sativum pods / K.I. Shaikhieva [et al.] // *Digital Technologies*

in Construction Engineering. Selected Papers. Сер. «Lecture Notes in Civil Engineering». 2022. Pp. 217-224.

## References

1. Chen Y. et al. Wheat straws and corn straws as adsorbents for the removal of Cr (VI) and Cr (III) from aqueous solution: kinetics, isotherm, and mechanism. *ACS Omega*. 2020; (5-11): 6003-6009. DOI: 10.1021/acsomega.9b04356.

2. Chakraborty R. et al. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2022; (102-2): 342-379. DOI: 10.1080/03067319.2020.1722811.

3. Shaikhiev I.G. et al. 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; (945-1-012044): 1-11. DOI: 10.1088/1757-899X/945/1/012044.

4. Liu Q. et al. Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions. *Journal of Hazardous Materials*. 2020; (382-121040): 1-13. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121040.

5. Okoro H.K. et al. Recent potential application of rice husk as an eco-friendly adsorbent for removal of heavy metals. *Applied Water Science*. 2022; (12-12-259): 1-8. DOI: 10.1007/s13201-022-01778-1.

6. Evseev V.V. Model of a comprehensive resistant spring wheat variety for soil-climatic conditions of the Kurgan region // *Vestnik Kurganskoj GSHA*. 2021; (1-37): 10-18. (In Russ).

7. Kaur M., Kumari S., Sharma P. Removal of Pb (II) from aqueous solution using nanoadsorbent of *Oryza sativa* husk: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Biotechnology Reports*. 2020; (25-e00410): 1-8. DOI: 10.1016/j.btre.2019.e00410.

8. Pavlyushin V.A., Postovalov A.A. Improvement of systems of protection of fodder crops from phytopathogens in the Trans-Urals. *Vestnik Kurganskoj GSHA*. 2022; (4-44): 19-27. DOI: 10.52463/22274227\_2022\_44\_19. (In Russ).

9. Halysh V. et al. Sugarcane bagasse and straw as low-cost lignocellulosic sorbents for the removal of dyes and metal ions from water. *Cellulose*. 2020; (27): 8181-8197. DOI: 10.1007/s10570-020-03339-8.

10. Shaikhiev I.G., Sverguzova S.V., Kraysman N.V. Onion (*Allium Cepa*) processing waste as a sorption material for removing pollutants from aqueous media. *Biointerface Research in*

*Applied Chemistry*. 2022; (12-3): 3173-3185. DOI: 10.33263/BRIAC123.31733185.

11. Shaikhiev I.G., Sverguzova S.V., Kraysman N.V. Use of garlic processing by-products to remove pollutants from aqueous media. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2022; (12-4): 4518-4528. DOI: 10.33263/BRIAC124.45184528.

12. Shaikhiev I.G., Sverguzova S.V., Kraysman N.V. Using cucurbits by-products as reagents for disposal of pollutants from water environments (a literature review). *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2021; (11-5): 12689-12705. DOI:10.33263/BRIAC115.1268912705.

13. Phuengphai P. et al. Removal of copper (II) from aqueous solution using chemically modified fruit peels as efficient low-cost biosorbents. *Water Science and Engineering*. 2021; (14-4): 286-294. DOI: 10.1016/j.wse.2021.08.003.

14. Shaikhiev I.G. Ispol'zovanie kozhury mandarinov v kachestve sorbtsionnykh materialov dlya udaleniya zagryaznyayushchikh veshchestv iz vodnykh sred [The use of tangerine peels as sorption materials for the removal of pollutants from aquatic environments]. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2023; (1): 61-75. (In Russ).

15. Zacepina I.V. Effect of the kornevin growth regulator on rooting ability of green cuttings in pear varieties and clonal rootstocks. *Vestnik Kurganskoj GSHA*. 2022; (3-43): 9-15. DOI: 10.52463/22274227\_2022\_43\_9. (In Russ).

16. 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; (2-100007): 1-13. DOI:10.1016/j.envadv.2020.100007.

17. Ogunlalu O. et al. Trends in the mitigation of heavy metal ions from aqueous solutions using unmodified and chemically-modified agricultural waste adsorbents. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2021; (4-100188): 1-19. DOI: 10.1016/j.crgsc.2021.100188.

18. Alalwan H.A., Kadhom M.A., Alminshid A.H. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural byproducts. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*. 2020; (69-2): 99-112.

19. Shaikhieva K.I., Fridland S.V., Sverguzova S.V. Ispol'zovanie biomassy i otkhodov ot pererabotki fasoli (*Phaseolus vulgaris*) i gorokha (*Pisum sativum*) v kachestve sorbtsionnykh materialov dlya udaleniya pollyutantov iz vodnykh sred (obzor literatury) [Use of biomass and waste from the processing of beans (*Phaseolus vulgaris*) and peas (*Pisum sativum*) as sorption materials for the removal of pollutants from aquatic environments (literature review)]. *Khimija*

*Rastitel'nogo Syr'ja*. 2021; (4): 47-64. (In Russ).

20. Bulgariu L. et al. Efficacy of alkaline-treated soy waste biomass for the removal of heavy-metal ions and opportunities for their recovery. *Materials*. 2021; (14-23-7413): 1-16. DOI: 10.3390/ma14237413.

21. Almhana N.M. et al. Assessment of cobalt ions removal in synthetic wastewater using broad bean peels. *Journal of Green Engineering*. 2020; (10-11): 10157-10173.

22. Shaikhieva K.I. et al. Removal of Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous media by modified biomass of pisum sativum pods. *Digital Technologies in Construction Engineering. Selected Papers. «Lecture Notes in Civil Engineering»*. 2022; 217-224.

#### Информация об авторах

Б.Г. Зиганшин – доктор технических наук, профессор; AuthorID 326952.

К.И. Шайхиева – ассистент; AuthorID 768339.

С.В. Степанова – кандидат технических наук, доцент; AuthorID 443183.

Р.З. Галимова – кандидат технических наук, доцент; AuthorID 767241.

Е.И. Байгильдеева – кандидат технических наук, доцент; AuthorID 1023440.

#### Information about the authors

B.G. Ziganshin – Doctor of Technical science, professor; AuthorID 326952.

K.I. Shaykhieva – assistant; AuthorID 768339.

S.V. Stepanova – Candidate of Technical Science, Associate Professor; AuthorID 443183.

R.Z. Galimova – Candidate of Technical Science, Associate Professor; AuthorID 767241.

E.I. Baigildeeva – Candidate of Technical Science, Associate Professor; AuthorID 1023440.

Статья поступила в редакцию 30.08.2023; одобрена после рецензирования 01.11.2023; принята к публикации 15.11.2023.

The article was submitted 30.08.2023; approved after reviewing 01.11.2023; accepted for publication 15.11.2023.