

СОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ НА НАНОКОМПОЗИТНОМ АЭРОГЕЛЕ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ОКСИДА ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА

Д.А. Бадин, И.В. Буракова, Т.С. Кузнецова, А.Е. Меметова, А.Е. Бураков, Т.П. Дьячкова

Дмитрий Александрович Бадин (ORCID 0009-0008-9953-3769), Ирина Владимировна Буракова (ORCID 0000-0003-0850-9365)*, Татьяна Сергеевна Кузнецова (ORCID 0000-0001-6508-2092), Анастасия Евгеньевна Меметова (ORCID 0000-0002-1036-7389), Александр Евгеньевич Бураков (ORCID 0000-0003-4871-3504), Татьяна Петровна Дьячкова (ORCID 0000-0002-4884-5171)

Кафедра Техника и технологии производства нанопродуктов, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106/5, пом. 2, Тамбов, Российская Федерация, 392000

E-mail: badin.dima97@gmail.com, iv.burakova@mail.ru*, kuznetsova-t-s@yandex.ru, anastasia.90k@mail.ru, m-alex1983@yandex.ru, mashtatpetr@mail.ru

Разработан состав высокоэффективного сорбционного аэрогеля на основе активированного угля из отходов масличного производства (шрота подсолнечника) и оксида графена, дополнительно модифицированного оксидом железа. Финальной стадией получения разрабатываемого материала являлась сверхкритическая сушка в среде изопропанола с целью достижения высоких значений удельной поверхности. По данным сканирующей электронной микроскопии, материал обладает пористой структурой и состоит из частиц активированного угля, покрытых листами графена, на поверхности которых присутствуют частицы оксида железа размером до 100 нм. Наличие фазы оксида железа в составе нанокompозитного аэрогеля подтверждается данными анализа рентгеновских дифрактограмм. Согласно результатам спектроскопии комбинационного рассеяния, при совмещении исходных углеродных материалов формируется экспериментальный образец с гибридной структурой. Данные ИК-Фурье спектроскопии указывают на эффективное восстановление оксида графена при формировании нанокompозитного аэрогеля. Параметры пористого пространства оценивали по адсорбции азота. Установлено, что аэрогель является мезопористым материалом с преобладанием размера пор около 3,5 нм и удельной поверхностью по теории БЭТ, равной 1849 м²/г, и общим объемом пор по DFT – 1,07 см³/г. Сорбционная способность материала оценивалась на примере жидкофазного извлечения органических красителей, а именно – метанилового желтого (МЖ) и малахитового зеленого (МЗ). Для определения времени сорбции и механизма поглощения были проведены кинетические исследования адсорбции в ограниченном объеме. Установлено, что экспериментальная адсорбционная емкость по МЗ составила 2245 мг/г к 15 мин, а по МЖ – 1145 мг/г к 60 мин. С помощью моделей псевдо-первого и –второго порядка, модели Еловича и внутридиффузионных моделей установлен предполагаемый механизм адсорбции.

Ключевые слова: активированный уголь, оксид графена, оксиды железа, сверхкритический флюид, нанокompозитный аэрогель, адсорбция, органический краситель, кинетика

Для цитирования:

Бадин Д.А., Буракова И.В., Кузнецова Т.С., Меметова А.Е., Бураков А.Е., Дьячкова Т.П. Сорбция органических красителей на нанокompозитном аэрогеле на основе активированного угля и оксида графена, модифицированного оксидом железа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2026. Т. 69. Вып. 9. С. 65–78. DOI: 10.6060/ivkkt.20266909.7063.

For citation:

Badin D.A., Burakova I.V., Kuznetsova T.S., Memetova A.E., Burakov A.E., Dyachkova T.P. Sorption of organic dyes on nanocomposite aerogel based on activated carbon and graphene oxide modified with iron oxide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2026. V. 69. N 9. P. 65–78. DOI: 10.6060/ivkkt.20266909.7063.

SORPTION OF ORGANIC DYES ON NANOCOMPOSITE AEROGEL BASED ON ACTIVATED CARBON AND GRAPHENE OXIDE MODIFIED WITH IRON OXIDE

D.A. Badin, I.V. Burakova, T.S. Kuznetsova, A.E. Memetova, A.E. Burakov, T.P. Dyachkova

Dmitry A. Badin (ORCID 0009-0008-9953-3769), Irina V. Burakova (ORCID 0000-0003-0850-9365)*, Tatyana S. Kuznetsova (ORCID 0000-0001-6508-2092), Anastasia E. Memetova (ORCID 0000-0002-1036-7389), Alexander E. Burakov (ORCID 0000-0003-4871-3504), Tatyana P. Dyachkova (ORCID 0000-0002-4884-5171)

Department of the Equipment and Technologies of Nanoproduct Manufacture, Tambov State Technical University, Sovetskaya st., 106/5, Bld. 2, Tambov, 392000, Russia

E-mail: badin.dima97@gmail.com, iv.burakova@mail.ru*, kuznetsova-t-s@yandex.ru, anastasia.90k@mail.ru, m-alex1983@yandex.ru, mashtatpetr@mail.ru

A highly efficient sorption aerogel composition based on activated carbon from oilseed production waste (sunflower meal) and graphene oxide further modified with iron oxide was developed. The final stage was supercritical drying in an isopropanol media to achieve high specific surface areas. According to scanning electron microscopy, the material has a porous structure and consists of activated carbon particles coated with graphene sheets, the surface of which contains iron oxide particles up to 100 nm in size. The presence of an iron oxide phase in the nanocomposite aerogel is confirmed by X-ray diffraction analysis. Raman spectroscopy data indicate that the combination of the original carbon materials yields an experimental sample with a hybrid structure. Fourier transform infrared spectroscopy data indicate efficient reduction of graphene oxide during the nanocomposite aerogel synthesis. The pore space parameters were assessed by nitrogen adsorption. The aerogel was found to be a mesoporous material with a predominant pore size of approximately 3.5 nm and a specific surface area according to the BET theory of 1849 m²/g, and a total pore volume according to the DFT of 1.066 cm³/g. The sorption capacity of the material was assessed using the example of liquid-phase extraction of organic dyes, namely, metanil yellow (MY) and malachite green (MG). Kinetic adsorption studies in a limited volume were conducted to determine the sorption time and the adsorption mechanism. It was established that the experimental adsorption capacity for MG was 2245 mg/g at 15 min, and for MY – 1145 mg/g at 60 min. According to the pseudo-first- and -second-order models, the Elovich model, and intra-diffusion models, the putative adsorption mechanism was established.

Keywords: activated carbon, graphene oxide, iron oxides, supercritical fluid, nanocomposite aerogel, adsorption, organic dye, kinetics

ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения воды красителями является одной из острых экологических задач современности [1]. Красители, используемые в текстильной, бумажной, кожевенной и других отраслях промышленности, попадают в водные объекты и оказывают негативное воздействие на экосистемы и здоровье человека. Обладая высокой токсичностью и устойчивостью к биологическому разложению, они могут вызывать серьезные нарушения в водных экосистемах, снижая уровень кислорода и нарушая жизнедеятельность водных организмов [2, 3].

Традиционные методы очистки воды, такие как коагуляция, осаждение и биологическая очистка, не всегда эффективны для удаления синтетических и стойких к разложению красителей. В связи с этим

все большее внимание уделяется сорбционным методам очистки воды, которые основаны на способности сорбентов адсорбировать и удерживать загрязняющие вещества на своей поверхности. Сорбционные технологии обладают рядом преимуществ: они эффективны при низких концентрациях загрязнителей, позволяют удалять широкий спектр красителей, а также могут быть адаптированы под различные условия очистки. В качестве сорбентов используются активированный уголь, природные и синтетические материалы, а также новые композитные материалы, обладающие высокой поверхностной активностью [4-6].

За последние несколько десятилетий приобрели популярность экологически чистые, экономически целесообразные адсорбенты для очистки воды – биоугли, получаемые из вторичного расти-

тельного сырья и отходов сельского хозяйства, деревообрабатывающей промышленности и мн. др. [7-9].

Благодаря включению наноматериалов в матрицу биоугля формируется материал с синергетическими свойствами, которые значительно превосходят свойства чистого биоугля, в частности, увеличивается площадь поверхности и пористость, что приводит к росту числа дополнительных активных центров адсорбента [10-12].

Металлофункционализированный биоуголь представляет собой новый класс гибридных матери-

алов, сочетающих уникальные свойства биоугля с каталитическими возможностями металлических наночастиц. Наличие оксида металла в углеродной матрице способствует увеличению селективности сорбента по конкретному типу загрязнителя, появлению магнитной активности для эффективного отделения сорбента после адсорбции и т. п. [13, 14].

В работах [15-23] проведены исследования по синтезу углеродных адсорбентов, модифицированных ионами металлов для извлечения метанилового желтого (МЖ) и малахитового зеленого (МЗ) красителей из водных сред.

Таблица 1

Сводная информация о параметрах адсорбции красителей на различных типах углеродных материалов

Table 1. A summary of dye adsorption parameters on various types of carbon materials

Адсорбент	Адсорбционная способность, мг/г	Параметры адсорбции	Ссылка
<i>Метаниловый желтый</i>			
Активированный уголь из твердых отходов переработки томатов, полученный путем активации хлоридом цинка	385	m = 30 мг, V = 50 мл, C ₀ = 200...900 мг/л, pH = 6,23, T = 30 °C, t = 24 ч	[15]
Адсорбент на основе карбонизированной скорлупы фисташек с магнитными наночастицами	степень извлечения - 94%	pH = 2, m = 0,6 г, t = 40 мин	[16]
Магнитный биосорбент на основе хитозана и Fe ³⁺ (из раковин моллюсков)	155,57	pH = 3, T = 25 °C, t = 45 мин, m = 4 мг	[17]
<i>Малахитовый зеленый</i>			
Магнитный композит на основе биоугля из кукурузной соломы	515,77	pH = 6, T = 25 °C, t = 10 мин, m = 0,01 г, V = 40 мл, C ₀ = 100 мг/л	[18]
Композитный материала из карбонизированной кожуры мандарина и наночастиц нулевой валентности железа	909,09	m = 1г/л, C ₀ =150 мг/л, T=30 °C, t=70 мин, pH=6	[19]
Нанокompозит из многослойных углеродных нанотрубок (УНТ)/TiO ₂ /хитозана	269,98	T = 298 K, m = 0,4 г/л, pH = 7, t = 15 мин, C ₀ = 25...100 мг/л	[20]
Биоуголь из кожуры личи	2468	pH=8, m=0,02 г, C ₀ =2000 мг/л, t=12 ч, T=35 °C	[21]
Активированный биоуголь из кактуса	1341	C ₀ = 100 мг/л, pH = 6, t = 210 мин, T = 30 °C, m = 60 мг	[22]
Нанокompозит графен/Fe ₃ O ₄ /полианилин	196,10	pH = 6,5, C ₀ = 16 мг/л, m = 30 мг, t = 24 мин	[23]
Модифицированный KMnO ₄ бамбуковый биоуголь	1111,11	T = 25 °C, m = 0,1 г, t = 360 мин, pH = 7, C ₀ = 200 мг/л	[24]

Исследования (табл. 1) показывают высокую эффективность различных углеродных сорбентов для удаления красителей метанилового желтого и малахитового зеленого. Однако, согласно указанным условиям эксперимента, во многих случаях время контакта весьма значительное, составляет от

30 мин до нескольких часов. Длительное время достижения сорбционного равновесия приводит к увеличению продолжительности производственного процесса извлечения, что нежелательно в промышленных масштабах. Поэтому актуальной является задача разработки материалов, которые позволят сократить производственный цикл очистки.

Целью настоящей работы является синтез нанокмпозиционного аэрогеля на основе активированного биоугля из вторичного растительного сырья (шрота подсолнечника) и оксида графена, модифицированного оксидом железа. Подобная система имеет ряд важных достоинств: наличие развитой пористой структуры, включающей микро- и мезопоры, в которых реализуется основной сорбционный процесс, а также крупных транспортных пор, формируемых при образовании аэрогелевой структуры в процессе сверхкритической сушки гидрогеля, приготовленного из бюджетного растительного биоугля и оксида графена. Оксид графена в представленной системе является связующим, формирующим устойчивый аэрогелевый каркас, а также активным функциональным агентом, обеспечивающим дополнительные сорбционные центры и способствующим лучшему распределению наночастиц оксида железа в пористой структуре композита. Для разработанного состава будут определены физико-химические свойства, а также сорбционная способность по отношению к органическим загрязнителям на примере синтетических красителей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов для получения нанокмполитного аэрогеля использованы 1%-ная водная суспензия оксида графена (производства ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов) и активированный биоуголь, полученный гидротермальной карбонизацией из шрота подсолнечника по методике, описанной в работе [25], при соотношении «карбонизат:KOH», равном 1:6.

Для приготовления модифицирующего агента смешивали насыщенные растворы хлорида железа (III) и ацетата натрия в дистиллированной воде. В эту смесь добавляли 570 мл суспензии оксида графена (ОГ) и 5,7 г биоугля при непрерывном перемешивании в течение 20 мин. Полученную массу нагревали до температуры кипения и выдерживали при перемешивании еще 10 мин. Для нейтрализации выделяющейся при гидролизе уксусной кислоты в реакционную массу вводили несколько капель разбавленного раствора NaOH (контроль по индикаторной бумаге).

На следующем этапе осуществляли восстановление ОГ (в-ОГ) в составе полученной смеси. Для этого к ней при постоянном перемешивании последовательно добавляли растворы 99%-ной аскорбиновой кислоты (11,4 г в 40 мл дистиллированной воды) и водного раствора гидроксида натрия (2,74 г в 20 мл дистиллированной воды). После

этого полученную массу выдерживали в емкости, закрытой крышкой, в кипящей водяной бане в течение 2 ч. По истечении этого времени смесь охлаждали до комнатной температуры, полученный осадок промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтрального pH, а затем – многократно изопропиловым спиртом. Полученный алкоголь сушили в сверхкритических условиях, для этого его помещали в автоклав, продували инертным газом (аргоном) в течение 5 мин, после чего герметично закрывали и устанавливали температуру 250 °C с термостатированием реакционного пространства. Давление в реакционном пространстве поддерживали в диапазоне 70-82 атм. с помощью эталонного преобразователя давления ПДЭ-020И и ПО АРМ-ПДЭ v.2.14A. Условия перехода изопропанола в сверхкритическую фазу достигались в течение 90-120 мин. Смесь выдерживали при данных условиях в течение 12 ч. По окончании процесса из автоклава был извлечен сухой аэрогель. Массовое соотношение основных компонентов нанокмполита составляло 1 : 1 : 0,5 (активированный биоуголь : в-ОГ : оксид железа).

Контрольный образец в-ОГ для сравнения был получен посредством восстановления ОГ из 1%-ной водной суспензии аскорбиновой кислотой в щелочной среде. Для этого к 50 мл суспензии ОГ был добавлен раствор, приготовленный из 1 г аскорбиновой кислоты, 0,24 г NaOH и 10 мл дистиллированной воды. Полученную смесь помещали в колбу, в которую подавался инертный газ (аргон), и выдерживали на кипящей водяной бане в течение 2 ч. По окончании процесса отмывали осадок продукта на фильтре и высушивали при 80 °C в инертной атмосфере.

Для приготовления растворов, указанных в методике получения композитного аэрогеля, использованы реактивы: $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), CH_3COONa (х.ч.), NaOH (х.ч.), аскорбиновая кислота (х.ч.), изопропиловый спирт (х.ч.).

Для определения физико-химических свойств экспериментального образца нанокмполитного аэрогеля использовался комплекс методов анализа. Рентгеновские дифрактограммы регистрировались на приборе Thermo Scientific ARL Equinox 1000 (TechTrend Science Co., Ltd., Тайвань) при $\lambda = 0,1540562$ нм (медный анод). Анализ удельной поверхности, объема и размера пор осуществлялся на автоматическом анализаторе Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, Флорида, США). Материал дегазировался в вакууме при 350 °C в течение 5 ч. Удельная площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ определялась методами БЭТ по адсорбции азота

при 77K и DFT. Распределение пор по размерам и объем микро- и мезопор были рассчитаны по модели NLDFT. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на приборе DXR Raman Microscope (Thermo Scientific Instruments Group, Уолтем, США) при длине волны возбуждающего лазера $\lambda = 633$ нм и диапазоне $100\text{--}3500$ см^{-1} . Для получения ИК спектров использовали ИК-Фурье-спектрометр Jasco FT/IR 6700 (Jasco International Co., Ltd., Япония) в режиме НПВО на кристалле алмаза. Микрофотографии материалов были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-7600F (JEOL Ltd., Токио, Япония). Для определения элементного состава использовался энергодисперсионный рентгеновский анализ INCA X-max – детектор с кристаллом 80 мм^2 .

Для предварительной оценки сорбционной способности нанокompозитного аэрогеля по отношению к органическим соединениям были проведены кинетические исследования в статических условиях.

В качестве целевых поллютантов были выбраны модельные растворы органических красителей – анионного МЖ и катионного МЗ. Для исключения влияния процессов осаждения, комплексообразования и т.п., оценивали влияние величины pH водного раствора красителей на сорбционную емкость аэрогеля. Для регулирования начального значения pH от 2 до 12 добавляли необходимое количество растворов HCl или NaOH (0,1 M). pH растворов определяли с помощью pH-метра HI 2210 (Hanna Instruments, Форинген, Германия). После этого добавляли 0,01 г адсорбента, смеси встряхивали в ротаторе Multi Bio RS-24 (Biosan) в течение 60 мин, фильтровали, а затем измеряли pH после адсорбции.

Для проведения кинетических исследований брали сорбент массой 0,01 г помещали в пробирку с 30 мл модельного раствора с исходной концентрацией красителя C_0 (мг/л) = 1500 мг/л при pH = 6 для МЗ и при pH = 2 для МЖ. Адсорбцию проводили в буферных растворах: для pH = 2 – цитратном, для pH = 6 – ацетатном. Через 5, 10, 15, 30 и 60 мин проводили отбор проб. Для каждой точки делали три повторения. Для отделения твердой фазы анализируемые растворы пропускали через фильтр «синяя лента».

Оптическую плотность фильтратов измеряли на спектрофотометре ПЭ-5400В при длине волны $\lambda = 565$ нм (МЖ) и $\lambda = 709$ нм (МЗ).

Величину адсорбционной емкости q_t , мг/г определяли по уравнению:

$$q_t = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация раствора (мг/л), C – равновесная концентрация молекул красителя в растворе (мг/л), V – объем раствора (мл), m – масса адсорбента (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения экспериментального образца нанокompозитного аэрогеля. Материал имеет рыхлую, пористую структуру, представляющую собой агрегаты частиц биоугля, покрытых хаотично расположенными графеновыми плоскостями (рис. 1, а). При большем увеличении (рис. 1, б) на их поверхностях обнаруживаются наночастицы оксида железа размером до 100 нм (выделено на рис. 1, б красным маркером).

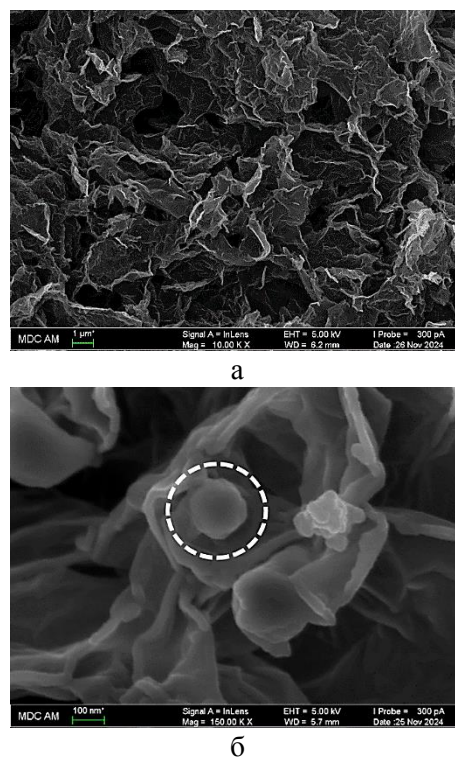


Рис. 1. СЭМ-изображения нанокompозита: (а) при увеличении 10 000х и (б) при 150 000х

Fig. 1. SEM-images of the nanocomposite: (a) at 10 000x magnification and (b) at 150 000x

Согласно данным элементного анализа (табл. 2), нанокompозит содержит углерод, кислород, железо, серу, калий, и в следовых количествах – натрий, кремний. Присутствие серы и калия, вероятно, обусловлено их наличием в составе активированного угля из шрота подсолнечника в качестве минеральных компонентов.

Таблица 2

Элементный состав нанокompозита

Table 2. Elemental composition of the nanocomposite

Элемент	Массовая доля, %	Атомная доля, %
C	84,31	90,62
O	9,40	7,58
Na	0,04	0,02
Si	0,05	0,02
S	0,26	0,10
K	2,80	0,93
Fe	3,14	0,73
Итого:	100,00	

Изотермы адсорбции-десорбции азота и кривые распределения пор по размерам (PSD) образца показаны на рис. 2.

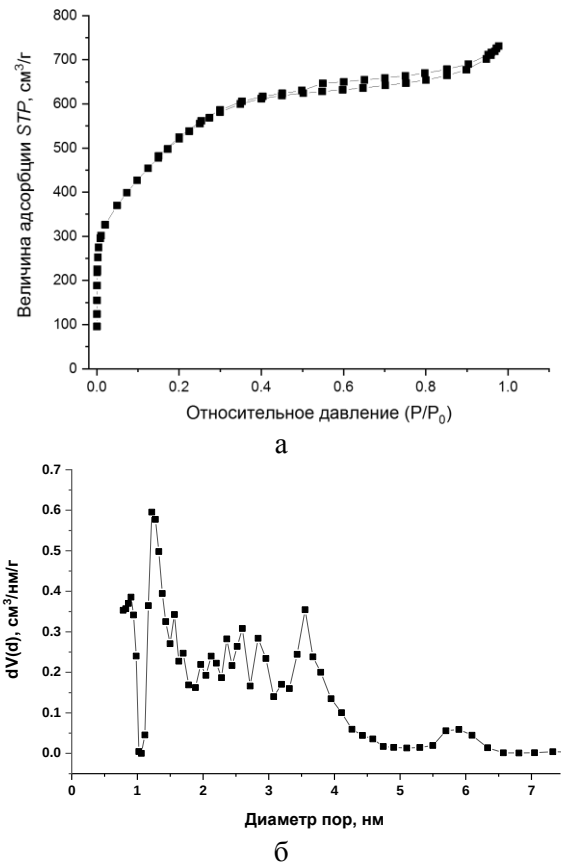


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б), определенное DFT-методом для щелевидных/цилиндрических пор (модель NLDFT)
Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore distribution (b) obtained from DFT method for slit/cylinder pores (NLDFT model)

Образец демонстрирует на кривых адсорбции-десорбции циклы гистерезиса типа H3: адсорбционная ветвь здесь напоминает изотерму типа II (рис. 2, а). Как показано на рис. 2, б, в пористом образце преобладают микро- и мезопоры размером

менее 7 нм. Так, полученный материал имеет преобладающий пик в центре около 1,22 нм. Удельный объем пор можно условно разделить на четыре моды. Первая мода – это поры, находящиеся в диапазоне от 0,8 до 1,6 нм; вторая - в диапазоне от 1,6 до 3,2 нм; третья – от 3,2 до 4,8 нм и четвертая – от 4,8 до 6,5 нм. Подробные параметры пористой структуры приведены в табл. 3.

Таблица 3

Текстурные свойства нанокompозита

Table 3. Textural properties of the nanocomposite

Параметры	Значение
Удельная поверхность по азоту, рассчитанная по методу Брунауэра – Эммета – Теллера, $S_{БЭТ}$ [м²/г]	1849
Удельная поверхность по азоту, рассчитанная с помощью теории функционала плотности, S_{DFT} [м²/г]	1611
Удельный объем пор, рассчитанный с помощью теории функционала плотности, V_{DFT} [см³/г]	1,07
Удельный объем микропор, $V_{микро}$ [см³/г]	0,46
Удельный объем пор мезопор, $V_{мезо}$ [см³/г]	0,61
Удельный объем первой моды, V_{01} [см³/г]	0,37
Удельный объем пор второй моды, V_{02} [см³/г]	0,35
Удельный объем пор третьей моды, V_{03} [см³/г]	0,21
Удельный объем пор четвертой моды, V_{04} [см³/г]	0,04

Согласно рис. 3, для в-ОГ наблюдаются два рефлекса при $2\theta = 24,88^\circ$ и $42,10^\circ$, которые можно отнести к кристаллографическим плоскостям (002) и (100) графита [26].

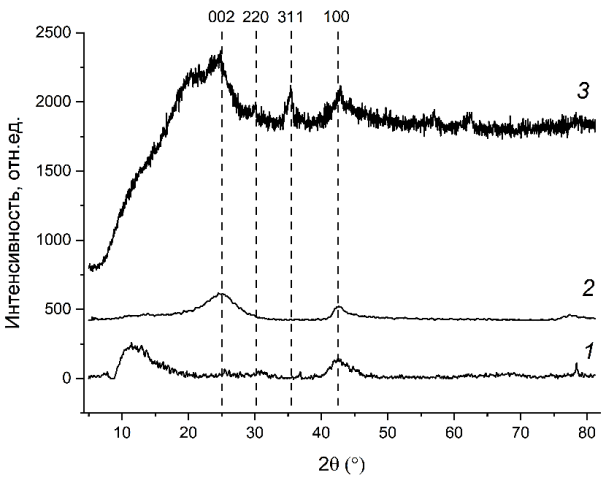


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы активированного угля (1), оксида графена (2) и нанокompозитного аэрогеля (3)
Fig. 3. XRD-patterns of the activated carbon (1), graphene oxide (2) and nanocomposite aerogel (3)

Для активированного угля характерно наличие полосы с неотчетливой вершиной при 2θ около 12° , которая в работе [27] обозначается как γ и возникает вследствие упаковки находящихся на краевых и дефектных участках графеновых слоев алифатических углеводородных групп. Смещение максимума линии (002) в сторону ближних углов происходит при уменьшении количества слоев (менее 15). Обычно этот эффект интерпретируется как увеличение межплоскостного расстояния d_{002} с уменьшением размера углеродных частиц и азимутальной разориентацией графитовых сеток [28].

Рентгеновская дифрактограмма нанокompозитного аэрогеля указывает на аморфный характер углеродной компоненты. Здесь также можно выделить широкие полосы (002) и (100). Кроме них присутствуют рефлексы при 30° (малоинтенсивный) и 35° (явный), которые, согласно ICDD могут соответствовать кристаллографическим плоскостям (220) и (311) одного из оксидов железа (магнетита или маггемита). Таким образом, данные рентгенофазового анализа подтверждают наличие соединений железа в составе нанокompозитного аэрогеля.

Спектр комбинационного рассеяния (КР) в-ОГ (рис. 4) имеет типичный для углеродных наноматериалов вид. В спектре присутствуют две характерные моды: G ($1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$), обусловленная колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя в решетке нанотрубки в состоянии sp^2 -гибридизации, и D ($1250\text{--}1450\text{ см}^{-1}$), связанная с наличием атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, обусловленном топологическими дефектами в графеновых слоях, или наличием частиц аморфного углерода [29].

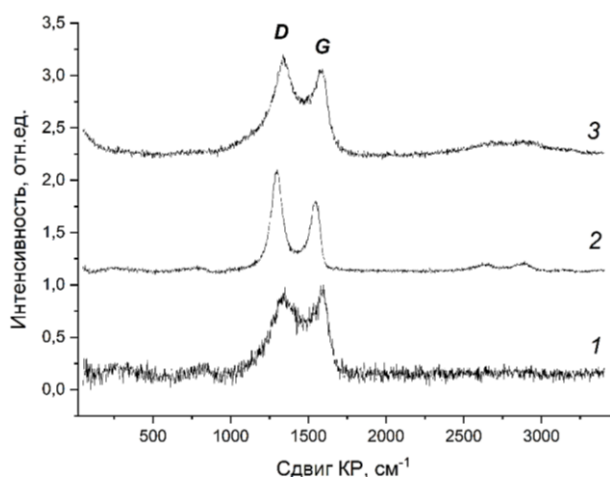


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния активированного угля (1), оксида графена (2) и нанокompозитного аэрогеля (3)

Fig. 4. Raman-spectra of the activated carbon (1), graphene oxide (2) and nanocomposite aerogel (3)

Спектр рассеяния второго порядка ($2400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) представлен широкими малоинтенсивными полосами при $\sim 2700\text{ (G')}$ и 2950 (D + D') см^{-1} . Для спектра КР исходного биоугля характерно отсутствие полос второго порядка. Полосы D и G довольно широки. Это наряду с наличием наплыва между ними указывает на аморфный характер материала. Спектр КР нанокompозитного аэрогеля также содержит пики D и G. Следует отметить, что соотношение интенсивностей этих пиков (I_D/I_G) для композитного аэрогеля меньше, чем для в-ОГ, но больше, чем для исходного биоугля. Кроме того, на спектре КР композита присутствуют неотчетливые пики второго порядка. Таким образом, на основании спектра КР можно сделать вывод, что при совмещении исходных углеродных компонентов (в-ОГ и биоугля) формируется композит с гибридной структурой.

На ИК спектре исходного биоугля (рис. 5) имеются пики, обусловленные колебаниями связей C-H в алкильных группах (2921 и 2849 см^{-1}) и O-H, вероятно, в составе адсорбированной воды (широкий пик в области 3400 см^{-1}) [28]. Малоинтенсивные полосы в области $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие небольшого количества кислородсодержащих групп, в которых присутствуют различные варианты связей C-O. В ИК спектре оксида графена полоса, отвечающая за наличие адсорбированной воды, является более интенсивной. Дополнительно присутствуют еще одна полоса, характерная для алкильных групп (при 2980 см^{-1}), а также пики в области 1630 (C=O) , 1400 см^{-1} и ряд полос в области $100\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, отвечающие различным вариантам колебаний связей C-O.

При формировании нанокompозитного аэрогеля идет эффективное восстановление оксида графена, в результате чего на ИК спектре экспериментального образца заметно уменьшается интенсивность полос, обусловленных содержанием функциональных групп, в которых присутствуют связи C-O. Однако в материале сохраняются алкильные группы, а наличие адсорбированной воды в его составе указывает на гидрофильность полученного материала.

АДСОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оценка влияния pH

Значительное влияние на эффективность извлечения молекул или ионов загрязняющих веществ сорбентом оказывает величина pH рабочего раствора. Результаты экспериментальной оценки влияния pH на поглотительную способность разработанного аэрогеля представлены на рис. 6.

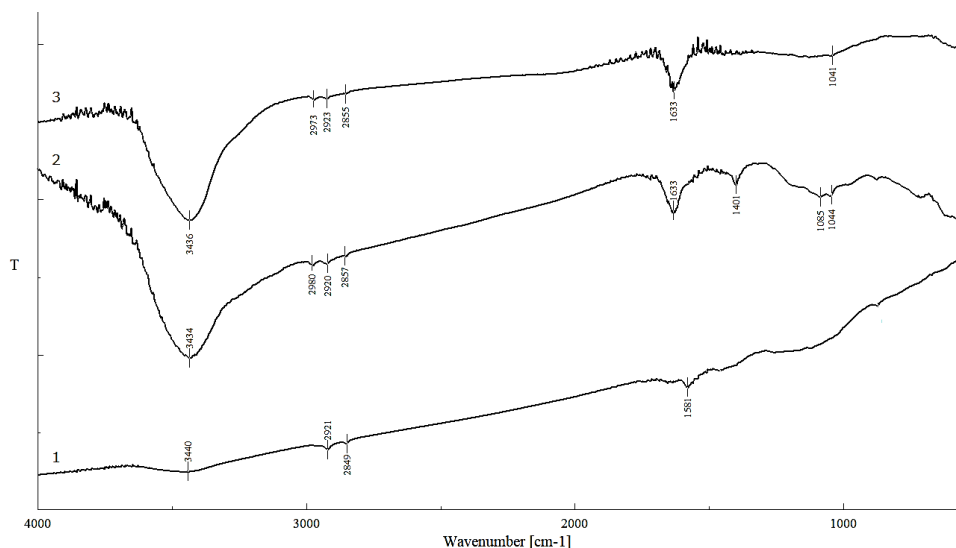


Рис. 5. ИК спектры активированного угля (1), оксида графена (2) и нанокompозитного аэрогеля (3)
Fig. 5. IR spectra of the activated carbon (1), graphene oxide (2) and nanocomposite aerogel (3)

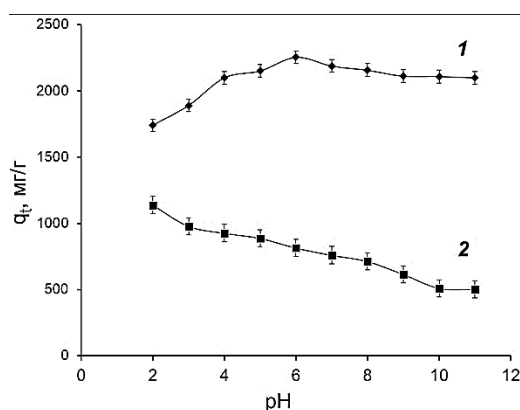


Рис. 6. Зависимость адсорбционной емкости аэрогеля от кислотности модельного раствора красителей МЗ (1) и МЖ (2)
Fig. 6. Dependence of the aerogel adsorption capacity on the acidity of the model dyes solution MG (1) and MY (2)

При извлечении анионного красителя МЖ (рис. 6) с повышением pH наблюдается постепенное падение сорбционной емкости материала. При взаимодействии отрицательно заряженных молекул красителя с композитным материалом предпочтительна кислая среда при pH = 2. Напротив, для катионного красителя свойственен другой характер зависимости q_t от pH. На рис. 6 имеется максимум при pH = 6, на который приходится максимальная в условиях эксперимента адсорбционная емкость аэрогеля. При низком pH поверхность адсорбента в значительной степени протонируется. Предположительно, ионы H^+ обеспечивают электростатическое притяжение между поверхностью адсорбента и частицами анионного красителя, что приводит к максимальной адсорбции. При более высоком pH степень протонирования поверхности адсорбента уменьшается, что приводит к сниже-

нию диффузии и адсорбции в результате электростатического отталкивания. При pH 8-11 наименьшая адсорбция наблюдается в результате конкуренции между избытком ионов OH^- и анионами красителя. Наоборот, для катионного красителя при значениях pH = 2-5, вероятно, в результате сил электростатического отталкивания происходит снижение показателей адсорбции.

Кинетика сорбции

Кинетика позволяет определить скорость поглощения адсорбата и определить эффективное время сорбции. В этом контексте изучение кинетических параметров и связанного с ними механизма становится крайне необходимым при оценке эффективности адсорбента. Экспериментальные исследования и их результаты были изучены и интерпретированы с использованием пяти кинетических моделей, упомянутых ниже.

Модель псевдо-первого порядка (ППП) показывает, что разница между количеством адсорбируемого вещества и соответствующей равновесной адсорбционной способностью прямо пропорциональна скорости адсорбции.

Нелинейная форма модели PPP представлена уравнением [30]:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)), \quad (1)$$

где q_e и q_t – сорбционная емкость в состоянии равновесия и в момент времени t , соответственно (мг/г), а k_1 – константа скорости сорбции псевдо-первого порядка (мг/г мин⁻¹).

Модель псевдо-второго порядка (ПВП) применяется в большинстве случаев при хемосорбции, где между молекулами адсорбата и адсорбента происходит образование прочной химической связи.

Нелинейная форма модели ПВП представлена уравнением [31]:

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

где q_e и q_t – сорбционная емкость в состоянии равновесия и в момент времени t , соответственно (мг/г), а где k_2 – константа скорости сорбции псевдо-второго порядка (г/мг мин⁻¹).

Модель Еловича, основанная на кинетике второго порядка, применяется для оценки характера процесса адсорбции и направлена на оценку энергии активации хемосорбции. Кинетическая модель Еловича исследует взаимосвязь между адсорбтом и гетерогенной поверхностью адсорбента.

Нелинейная форма модели Еловича представлена уравнением [32]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t), \quad (3)$$

α – начальная скорость адсорбции (мг/г мин), а β – константа адсорбции, связанная со степенью покрытия поверхности и энергией активации хемосорбции (г/мг).

Когда внутренняя диффузия частиц становится лимитирующим этапом процесса адсорбции, применяется модель Вебера и Морриса [33], которая определяется уравнением:

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C,$$

где k_{id} – константа скорости внутричастичной диффузии (мг/г мин^{-1/2}); C – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя (мг/г).

Модель Бойда позволяет определить: какой тип диффузии (поровая или пленочная), контролирует скорость массопереноса в ходе адсорбции.

Уравнение Бойда формулируется следующим образом:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-Bt), \quad (4)$$

где Bt – функция F , а F – доля растворенного вещества, адсорбированного в разное время t .

Значение F можно рассчитать, используя $F = \frac{q_t}{q_e}$. Значения Bt при различном времени контакта t , можно рассчитать, используя следующее:

в случае $F > 0,85$:

$$Bt = 0.4977 - \ln(1 - F), \quad (5)$$

в случае

$$F < 0,85: Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F(t)}{3} \right)} \right)^2, \quad (6)$$

где q и q_e – поглощение адсорбата (мг/г) в момент времени t и в состоянии равновесия соответственно; Bt – математическая функция доли достижения равновесия.

Достоверность приведенных моделей кинетики оценивалась по коэффициенту регрессии R^2 , который варьируется от 0 до 1, и по нормированному стандартному отклонению Δa (%), определяемому как [34]

$$\Delta a = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(a_{\text{exp}} - a_{\text{mod}})/a_{\text{exp}}]^2}{N - 1}}, \quad (7)$$

где a_{exp} и a_{mod} – величины адсорбции красителя, полученные из экспериментов и теоретических моделей соответственно, а N – количество точек данных кинетики адсорбции.

Кинетика адсорбции красителей МЖ и МЗ на нанокomпозиционном аэрогеле исследовалась с использованием пяти широко применяемых кинетических моделей: псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, Еловича, Морриса-Вебера и Бойда (уравнения (1)-(5)).

На рис. 7 представлены экспериментальные кинетические кривые и адаптированные по моделям ППП, ПВП и Еловича.

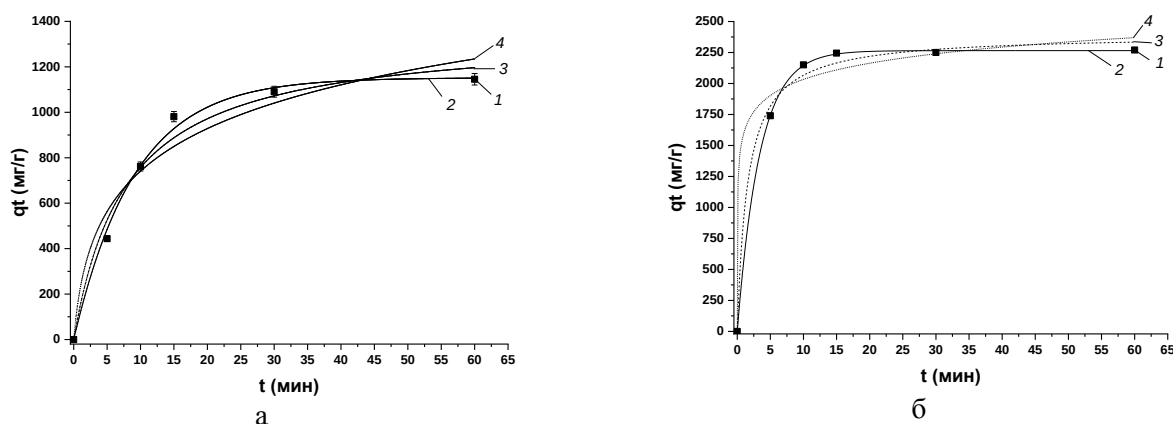


Рис. 7. Графическое представление экспериментальных данных (1) в координатах моделей псевдо-первого (2), псевдо-второго порядков (3) и Еловича (4) процесса адсорбции МЖ (а) и МЗ (б) на нанокomпозите

Fig. 7. Graphical representation of experimental data (1) in the coordinates of the pseudo-first (2), pseudo-second order (3) and Elovich (4) models of the adsorption process of MY (a) and MG (b) on a nanocomposite

Согласно кинетическим кривым, наноконпозиционный аэрогель обладает высокой адсорбционной активностью по отношению к МЖ (рис. 7, а) и МЗ (рис. 7, б), демонстрируя заметное увеличение накопления адсорбатов за первые 30 и 15 мин, соответственно. В интервалах времени от 30 до 60 мин (для МЖ) и от 15 до 60 мин (для МЗ) величина адсорбции находится на медленно растущем плато.

Кинетические параметры, полученные в результате обработки экспериментальных кинетических данных моделями ППП, ПВП и Еловича, отражены в табл. 4, 5.

Высокое соответствие между экспериментальными и теоретическими значениями q_e , более высокий коэффициент корреляции (R^2), а также низкое значение нормированного стандартного отклонения указывают на то, что модель ППП лучше соответствует экспериментальным данным по сравнению с моделями ПВП и Еловича. Данный факт свидетельствует о том, что адсорбция как МЖ, так и МЗ на аэрогеле подчиняется кинетике ППП. Хорошее соответствие модели ППП подразумевает, что скорость адсорбции обоих адсорбатов на аэрогеле

в основном ограничивается скоростью диффузии молекул МЖ и МЗ на поверхности и/или внутри пористой структуры [35].

Линейные аппроксимирующие кривые, полученные для модели Вебера-Морриса, использовались для дальнейшего анализа механизма диффузии обоих адсорбатов, и результаты были показаны на рис. 8, а, б, а соответствующие параметры занесены в табл. 5. График адсорбции можно разделить на две линейные части, указывающие на то, что процесс адсорбции обоих адсорбатов на исследуемом адсорбенте включает две стадии: быстрая поверхностная адсорбция (молекулы адсорбата переносятся из жидкой фазы на поверхность аэрогеля посредством пленочной диффузии) и медленная внутричастичная диффузия внутри пористой структуры адсорбента [36]. Кроме того, график Вебера-Морриса зависимости q_t от $t^{1/2}$, показанный на рис. 8, а, б, не является прямой линией, проходящей через начало координат, что подтверждает, что внутричастичная диффузия не является стадией, ограничивающей скорость адсорбции как МЖ, так и МЗ из водных сред на аэрогеле.

Таблица 4

Параметры кинетических моделей для процесса адсорбции МЖ и МЗ на нанокompозите
Table 4. Parameters of kinetic models for the adsorption of MY and MG on a nanocomposite

Адсорбат	Параметр	МЖ	МЗ
Эксперимент	q_e	~1145	~2270
Модель псевдо-первого порядка	k_1	$0,109 \pm 0,008$	$0,294 \pm 0,00389$
	q_e	$1151,96 \pm 27,96732$	$2265,01 \pm 5,33503$
	R^2	0,99509	0,99992
	$\Delta\alpha$ (%)	5,41929	0,413894
Модель псевдо-второго порядка	k_2	$9,407 \cdot 10^{-5} \pm 2,68377 \cdot 10^{-5}$	$2,616 \cdot 10^{-4} \pm 6,57674 \cdot 10^{-5}$
	q_e	$1353,16 \pm 90,58341$	$2395,99 \pm 65,88986$
	R^2	0,98126	0,99401
	$\Delta\alpha$ (%)	10,96889	3,744501
Модель Еловича	β	$0,0035 \pm 8,35252 \cdot 10^{-4}$	$0,00532 \pm 0,00194$
	α	$353,80699 \pm 205,87975$	$934,85778 \cdot 10^3 \pm 3,51945 \cdot 10^6$
	R^2	0,9567	0,98276
	$\Delta\alpha$ (%)	15,79114	6,580825

Таблица 5

Параметры диффузионных моделей для процесса адсорбции МЖ и МЗ на нанокompозите
Table 5. Parameters of diffusion models for the adsorption of MY and MG on a nanocomposite

Адсорбат	Параметр	МЖ	МЗ
Эксперимент	q_e	~1145	~2270
Модель Бойда (1 этап)	R^2	0,99672	0,87368
Модель Бойда (2 этап)	R^2	0,89536	0,97934
Модель Морриса-Вебера (1 этап)	k_{id}	$287,35 \pm 30,97869$	$2217,37 \pm 9,35416$
	C	$328,79 \pm 9,79632$	$6,61 \pm 1,58114$
	R^2	0,99911	0,92895
Модель Морриса-Вебера (2 этап)	k_{id}	$837,21 \pm 72,48804$	$1071,11 \pm 275,59135$
	C	$41,23 \pm 12,25271$	$315,13 \pm 87,14964$
	R^2	0,91885	0,92895

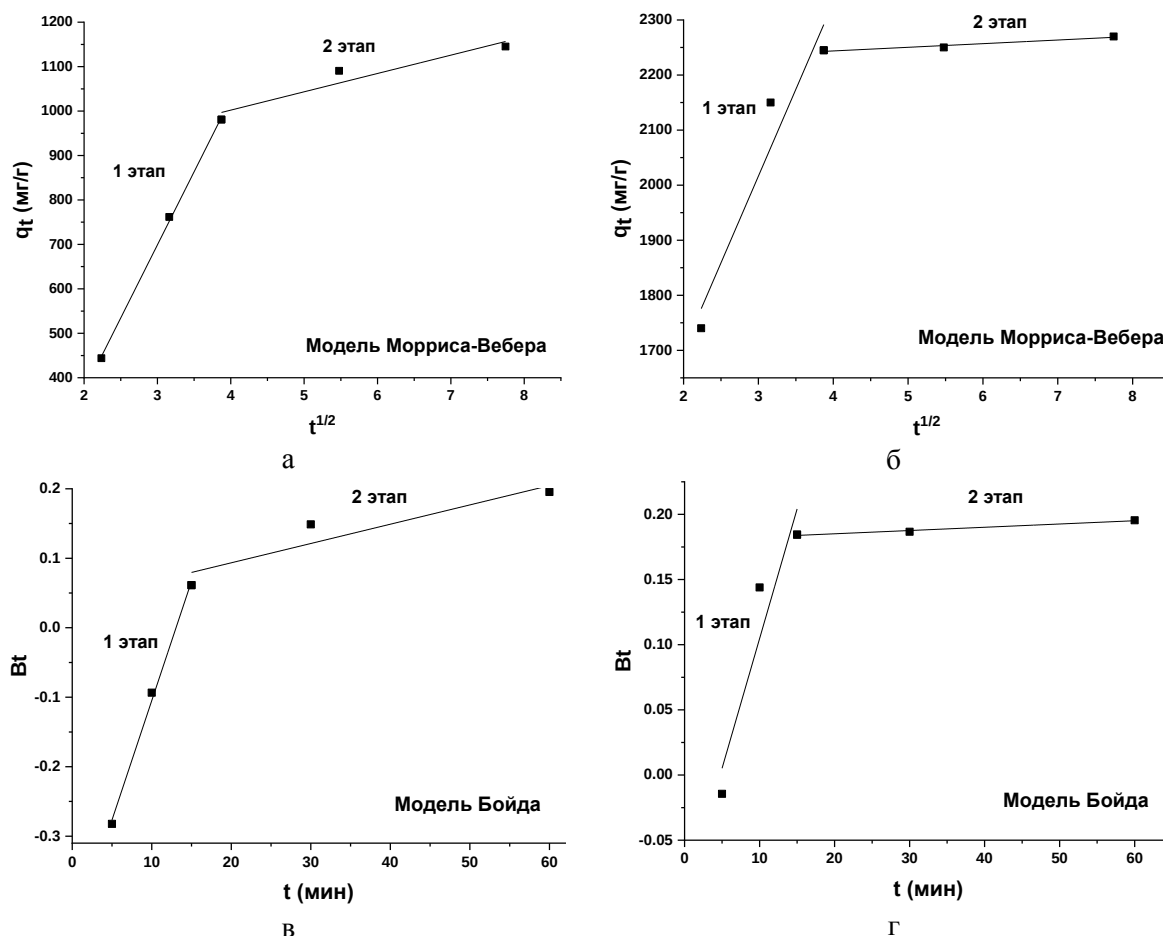


Рис. 8. Графики моделей Морриса-Вебера (а), (в) и Бойда (б), (г) для адсорбции МЖ и МЗ на нанокompозите соответственно
Fig. 8. Graphs of the Morris-Weber (a), (c) and Boyd (b), (d) models for the adsorption of MY and MG on the nanocomposite, respectively

Результаты оценки вклада сопротивления пленки в кинетику адсорбции МЖ и МЗ, полученные с помощью модели Бойда, представлены на рис. 8, б, г и в табл. 5. Согласно данной модели, если внутричастичная диффузия является стадией, контролирующей скорость адсорбции, то график зависимости Bt от t (рассчитанный по уравнению (5) или уравнению (6)) представляет собой прямую линию, которая проходит через начало координат. Если график нелинейный или линейный, но не проходит через начало координат, ограничивающим этапом является пленочная диффузия. Из результатов, представленных на рис. 8, в, г, можно сделать вывод, что, по-видимому, процесс адсорбции красителя как МЖ, так и МЗ из водных сред на адсорбенте аэрогеле контролируется как эффектами внутричастичной диффузии, так и внешней (пленочной) диффузии, что подтверждает результаты, полученные с помощью модели Вебера-Морриса, представленные выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый эффективный сорбент – нанокompозиционный аэрогель на основе активированного угля из шрота подсолнечника и оксида графена, дополнительно модифицированный оксидом железа. Материал получали методом сверхкритической сушки в среде изопропанола с целью сохранения пористого пространства. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии были определены физико-химические свойства разработанного аэрогеля. По адсорбции азота оценена площадь удельной поверхности, равная $1849 \text{ м}^2/\text{г}$ по теории БЭТ, и общий объем пор по DFT – $1,07 \text{ см}^3/\text{г}$. Согласно результатам комплексного анализа, синтезированный материал имеет аморфную структуру с наличием в составе оксидов железа. Проведены предварительные сорбционные испытания разра-

ботанного сорбента в статических условиях по отношению к органическим красителям – метаниловому желтому и малахитовому зеленому. Сорбционное равновесие в процессе удаления МЖ достигается за 30 мин, а МЗ – за 15 мин. В результате математической обработки экспериментальных данных кинетики установлено, что теоретическая сорбционная емкость аэрогеля по модели псевдо-первого порядка по МЖ составила $1151,96 \pm 27,97$ мг/г и $2265,01 \pm 5,34$ мг/г по МЗ. Удовлетворительная корреляция опытных данных модели псевдо-первого порядка свидетельствует о том, что скорость поглощения обоих красителей на аэрогеле в основном ограничивается скоростью диффузии молекул МЖ и МЗ на поверхности и/или внутри пористой структуры. О вкладе в общую скорость процесса диффузии также говорит соответствие кинетики сорбции красителей моделям Вебера-Морриса и

Бойда, согласно которым происходит смешанно-диффузионное поглощение молекул красителей.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена на базе Центра коллективного пользования «Получение и применение multifunctionальных наноматериалов» (Тамбовский государственный технический университет).

ACKNOWLEDGMENTS

The work has been done using facilities of the shared access center “Production and application of multifunctional nanomaterials” (Tambov State Technical University).

ЛИТЕРАТУРА

1. Srivatsav P., Bhargav B.S., Shanmugasundaram V., Arun J., Gopinath K.P., Bhatnagar A. Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (dyes) from aqueous environment: A review. *Water*. 2020. V. 12. N 12. P. 3561. DOI: 10.3390/w12123561.
2. Praveen S., Jegan J., Bhagavathi Pushpa T., Gokulan R., Bulgariu L. Biochar for removal of dyes in contaminated water: an overview. *Biochar*. 2022. V. 4. N 1. P. 10. DOI: 10.1007/s42773-022-00131-8.
3. Goswami L., Kushwaha A., Kafle S.R., Kim B.S. Surface modification of biochar for dye removal from wastewater. *Catalysts*. 2022. V. 12. N 8. P. 817. DOI: 10.3390/catal12080817.
4. Timirgaliev A.N., Burakova I.V., Rybakova S.O., Ananyeva O.A., Yarkin V.O., Kuznetsova T.S., Kadum A.H.K., Burakov A.E. Removal of organic dyes from aqueous solutions using a graphene-containing sorbent based on activated rapeseed biochar: Kinetics and isotherms. *J. Adv. Mater. Technol.* 2024. V. 9. N 3. P. 177–187. DOI: 10.17277/jamt.2024.03.pp.177-187.
5. Mukherjee A., Goswami N., Dhak D. Photocatalytic remediation of industrial dye waste streams using biochar and metal-biochar hybrids: a critical review. *Chem. Africa*. 2023. V. 6. N 2. P. 609–628. DOI: 10.1007/s42250-022-00467-5.
6. Белый В.А., Свергузова С.В., Шайхиев И.Г., Сапронова Ж.А., Воронина Ю.С. Извлечение красителя метиленовой голубой из растворов биомассой опилок платана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 139–145. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6757.
7. Xu Y., Luo G., He S., Deng F., Pang Q., Xu Y., Yao H. Efficient removal of elemental mercury by magnetic chlorinated biochars derived from co-pyrolysis of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -laden wood and polyvinyl chloride waste. *Fuel*. 2019. V. 239. P. 982–990. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.102.
8. Yang H., Ye S., Zeng Z., Zeng G., Tan X., Xiao R., Wang J., Song B., Du L., Qin M. Utilization of biochar for resource recovery from water: A review. *Chem. Eng. J.* 2020. V. 397. P. 125502. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125502.
9. Teli S., Soni S., Teli P., Agarwal S. Recent insights into modified biochars: A half-decade study. *J. Mater. Sci.* 2024. V. 59. N 39. P. 18357–18394. DOI: 10.1007/s10853-024-10272-9.

REFERENCES

1. Srivatsav P., Bhargav B.S., Shanmugasundaram V., Arun J., Gopinath K.P., Bhatnagar A. Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (dyes) from aqueous environment: A review. *Water*. 2020. V. 12. N 12. P. 3561. DOI: 10.3390/w12123561.
2. Praveen S., Jegan J., Bhagavathi Pushpa T., Gokulan R., Bulgariu L. Biochar for removal of dyes in contaminated water: an overview. *Biochar*. 2022. V. 4. N 1. P. 10. DOI: 10.1007/s42773-022-00131-8.
3. Goswami L., Kushwaha A., Kafle S.R., Kim B.S. Surface modification of biochar for dye removal from wastewater. *Catalysts*. 2022. V. 12. N 8. P. 817. DOI: 10.3390/catal12080817.
4. Timirgaliev A.N., Burakova I.V., Rybakova S.O., Ananyeva O.A., Yarkin V.O., Kuznetsova T.S., Kadum A.H.K., Burakov A.E. Removal of organic dyes from aqueous solutions using a graphene-containing sorbent based on activated rapeseed biochar: Kinetics and isotherms. *J. Adv. Mater. Technol.* 2024. V. 9. N 3. P. 177–187. DOI: 10.17277/jamt.2024.03.pp.177-187.
5. Mukherjee A., Goswami N., Dhak D. Photocatalytic remediation of industrial dye waste streams using biochar and metal-biochar hybrids: a critical review. *Chem. Africa*. 2023. V. 6. N 2. P. 609–628. DOI: 10.1007/s42250-022-00467-5.
6. Belyy V.A., Sverguзова S.V., Shaikhiev I.G., Sapronova Z.A., Voronina Y.S. Extraction of the methylene blue dye from solutions with sycamore biomass sawdust. *Chem-ChemTech [Izv. vyssh. uchebn. zaved. Khim. Khim. tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 5. P. 139–145 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6757.
7. Xu Y., Luo G., He S., Deng F., Pang Q., Xu Y., Yao H. Efficient removal of elemental mercury by magnetic chlorinated biochars derived from co-pyrolysis of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -laden wood and polyvinyl chloride waste. *Fuel*. 2019. V. 239. P. 982–990. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.102.
8. Yang H., Ye S., Zeng Z., Zeng G., Tan X., Xiao R., Wang J., Song B., Du L., Qin M. Utilization of biochar for resource recovery from water: A review. *Chem. Eng. J.* 2020. V. 397. P. 125502. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125502.
9. Teli S., Soni S., Teli P., Agarwal S. Recent insights into modified biochars: A half-decade study. *J. Mater. Sci.* 2024. V. 59. N 39. P. 18357–18394. DOI: 10.1007/s10853-024-10272-9.

10. Nosratabad N. A., Yan Q., Cai Z., Wan C. Exploring nanomaterial-modified biochar for environmental remediation applications. *Heliyon*. 2024. V. 10. N 18. P. e337123. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e37123.
11. Kadum A.H.K., Burakova I.V., Mkrtchyan E.S., Ananyeva O.A., Yarkin V.O., Burakov A.E., Tkachev A.G. Sorption kinetics of organic dyes methylene blue and malachite green on highly porous carbon material. *J. Adv. Mater. Technol.* 2023. V. 8. N 2. P. 130–140. DOI: 10.17277/jamt.2023.02.pp.130-140.
12. Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Пасько Т.В., Буракова И.В., Дьячкова Т.П., Меметова А.Е. Физико-химические и сорбционные свойства нанокompозитного аэрогеля на основе модифицированных углеродных нанотрубок и графена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 66–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.
13. Weidner E., Karbassiyazdi E., Altaee A., Jesionowski T., Ciesielczyk F. Hybrid metal oxide/biochar materials for wastewater treatment technology: a review. *ACS Omega*. 2022. V. 7. N 31. P. 27062–27078. DOI: 10.1021/acsomega.2c02909.
14. Bao D., Li Z., Tang R., Wan C., Zhang C., Tan X., Liu X. Metal-modified sludge-based biochar enhance catalytic capacity: Characteristics and mechanism. *J. Environ. Manag.* 2021. V. 284. P. 112113. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112113.
15. Saygılı H., Güzel F. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. *J. Clean. Prod.* 2016. V. 113. P. 995–1004. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.12.055.
16. Omer M., Khan B., Khan I., Alamzeb M., Zada F. M., Ullah I., Simal-Gandara J. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for the adsorption of metanil yellow using carbonized pistachio shell-magnetic nanoparticles. *Water*. 2022. V. 14. N 24. P. 4139. DOI: 10.3390/w14244139.
17. Vijayasree V.P., Manan N.S. A. Bio-inspired magnetic chitosan/Iron oxide macromolecules for multiple anionic dyes adsorption from aqueous media. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. V. 277. P. 134103. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.134103.
18. Eltaweil A.S., Mohamed H.A., Abd El-Monaem E.M., El-Subruiti G.M. Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye: Characterization, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms. *Adv. Powder Technol.* 2020. V. 31. N 3. P. 1253–1263. DOI: 10.1016/j.appt.2020.01.005.
19. Yıldırım G. M., Bayrak B. The synthesis of biochar-supported nano zero-valent iron composite and its adsorption performance in removal of malachite green. *Biomass Convers. Biorefin.* 2022. V. 12. N 10. P. 4785–4797. DOI: 10.1007/s13399-021-01501-1.
20. Ahamad Z., Mashkoo F., Nasar A., Jeong C. Multi-walled carbon nanotubes/TiO₂/chitosan nanocomposite for efficient removal of malachite green dye from aqueous system: a comprehensive experimental and theoretical investigation. *Int. J. Biol. Macromol.* 2025. V. 295. P. 139461. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.139461.
21. Wu J., Yang J., Feng P., Huang G., Xu C., Lin B. High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar. *Chemosphere*. 2020. V. 246. P. 125734. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125734.
22. Choudhary M., Kumar R., Neogi S. Activated biochar derived from *Opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye, Cu²⁺ and Ni²⁺ from water. *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 392. P. 122441. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122441.
23. Sadegh N., Haddadi H., Sadegh F., Asfaram A. Synthesis of graphene/Fe₃O₄/polyaniline nanocomposite for simultaneous removal of a binary mixture of malachite green cationic dye and
10. Nosratabad N. A., Yan Q., Cai Z., Wan C. Exploring nanomaterial-modified biochar for environmental remediation applications. *Heliyon*. 2024. V. 10. N 18. P. e337123. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e37123.
11. Kadum A.H.K., Burakova I.V., Mkrtchyan E.S., Ananyeva O.A., Yarkin V.O., Burakov A.E., Tkachev A.G. Sorption kinetics of organic dyes methylene blue and malachite green on highly porous carbon material. *J. Adv. Mater. Technol.* 2023. V. 8. N 2. P. 130–140. DOI: 10.17277/jamt.2023.02.pp.130-140.
12. Kuznetsova T.S., Burakov A.E., Pasko T.V., Burakova I.V., Dyachkova T.P., Memetova A.E. Physicochemical and sorption properties of nanocomposite aerogel based on modified carbon nanotubes and graphene. *ChemChemTech [Izv. vyssh. uchebn. zaved. Khim. Khim. tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 66–76 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.
13. Weidner E., Karbassiyazdi E., Altaee A., Jesionowski T., Ciesielczyk F. Hybrid metal oxide/biochar materials for wastewater treatment technology: a review. *ACS Omega*. 2022. V. 7. N 31. P. 27062–27078. DOI: 10.1021/acsomega.2c02909.
14. Bao D., Li Z., Tang R., Wan C., Zhang C., Tan X., Liu X. Metal-modified sludge-based biochar enhance catalytic capacity: Characteristics and mechanism. *J. Environ. Manag.* 2021. V. 284. P. 112113. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112113.
15. Saygılı H., Güzel F. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. *J. Clean. Prod.* 2016. V. 113. P. 995–1004. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.12.055.
16. Omer M., Khan B., Khan I., Alamzeb M., Zada F. M., Ullah I., Simal-Gandara J. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for the adsorption of metanil yellow using carbonized pistachio shell-magnetic nanoparticles. *Water*. 2022. V. 14. N 24. P. 4139. DOI: 10.3390/w14244139.
17. Vijayasree V.P., Manan N.S. A. Bio-inspired magnetic chitosan/Iron oxide macromolecules for multiple anionic dyes adsorption from aqueous media. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. V. 277. P. 134103. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.134103.
18. Eltaweil A.S., Mohamed H.A., Abd El-Monaem E.M., El-Subruiti G.M. Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye: Characterization, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms. *Adv. Powder Technol.* 2020. V. 31. N 3. P. 1253–1263. DOI: 10.1016/j.appt.2020.01.005.
19. Yıldırım G. M., Bayrak B. The synthesis of biochar-supported nano zero-valent iron composite and its adsorption performance in removal of malachite green. *Biomass Convers. Biorefin.* 2022. V. 12. N 10. P. 4785–4797. DOI: 10.1007/s13399-021-01501-1.
20. Ahamad Z., Mashkoo F., Nasar A., Jeong C. Multi-walled carbon nanotubes/TiO₂/chitosan nanocomposite for efficient removal of malachite green dye from aqueous system: a comprehensive experimental and theoretical investigation. *Int. J. Biol. Macromol.* 2025. V. 295. P. 139461. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.139461.
21. Wu J., Yang J., Feng P., Huang G., Xu C., Lin B. High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar. *Chemosphere*. 2020. V. 246. P. 125734. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125734.
22. Choudhary M., Kumar R., Neogi S. Activated biochar derived from *Opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye, Cu²⁺ and Ni²⁺ from water. *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 392. P. 122441. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122441.
23. Sadegh N., Haddadi H., Sadegh F., Asfaram A. Synthesis of graphene/Fe₃O₄/polyaniline nanocomposite for simultaneous removal of a binary mixture of malachite green cationic dye and acid red 1 anionic dye from aqueous solutions. *Polyhedron*. 2024. V. 248. P. 116671. DOI: 10.1016/j.poly.2023.116671.

- acid red 1 anionic dye from aqueous solutions. *Polyhedron*. 2024. V. 248. P. 116671. DOI: 10.1016/j.poly.2023.116671.
24. **Deng H., Zhang J., Huang R., Wang W., Meng M., Hu L., Gan W.** Adsorption of malachite green and Pb^{2+} by $KMnO_4$ -modified biochar: insights and mechanisms. *Sustainability*. 2022. V. 14. N 4. P. 2040. DOI: 10.3390/su14042040.
 25. **Буракова И.В., Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Ананьева О.А., Бадин Д.А., Тимиргалиев А.Н., Яркин В.О., Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г.** Высокопористые угли из возобновляемых источников сырья, полученные с использованием ГТК синтеза, для адсорбции различных токсичных загрязнений из водных сред. Сб. матер. Всеросс. конф. с межд. участ. и элем. науч. шк. для молод. «Экотоксикология-2023». Тула: Изд-во ТулГУ. 2023. С. 24-27.
 26. **Memetova A., Tyagi I., Rao Karri R., Suhas Memetov N., Zelenin A., Stolyarov R., Babkin A., Yagubov V., Burmistrov I., Tkachev A., Bogoslovskiy V., Shigabaeva G., Galunin E.** High-density nanoporous carbon materials as storage material for methane: a value-added solution. *Chem. Eng. J.* 2022. V. 433. P. 134608. DOI: 10.1016/j.cej.2022.134608.
 27. **Zhang Y., Kang X., Tan J., Frost R.L.** Influence of calcination and acidification on structural characterization of Anyang anthracites. *Energy Fuels*. 2013. V. 27. N 12. P. 7191-7197. DOI: 10.1021/ef401658p.
 28. **Gao F., Jia Z., Cui Z., Li Y., Jiang H.** Evolution of macromolecular structure during coal oxidation via FTIR, XRD and Raman. *Fuel Proc. Technol.* 2024. V. 262. P.108114. DOI: 10.1016/j.fuproc.2024.108114.
 29. **Cançado, L.G. Monken V.P., Campos J.L.E., Santos J.C.C., Backes C., Chacham H., Neves B.R.A., Jorio A.** Science and metrology of defects in graphene using Raman spectroscopy. *Carbon*. 2024. V. 220. P.118801. DOI: 10.1016/j.carbon.2024.118801.
 30. **Debnath M., Barman M.P., Borah D., Saikia H.** Study of adsorption property of glycol reduced Bent/Co NPs for malachite green dye removal from aqueous solution. *Surf. Interfaces*. 2025. V. 66. P. 106563. DOI: 10.1016/j.surf.2025.106563.
 31. **Abid L.H., Mussa Z.H., Deyab I.F., Al-Ameer L.R., Al-Saedi Y.F., Al-Qaim F.F., Kamyab H., Rajendran S., Imran A.F., Yaseen Z.M.** Walnut Shell as a bio-activated carbon for elimination of malachite green from its aqueous solution: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Res. Chem.* 2025. V. 14. P. 102124. DOI: 10.1016/j.rechem.2025.102124.
 32. **Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S.** Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem. Eng. J.* 2009. V. 150. N 2-3. P. 366-373. DOI: 10.1016/j.cej.2009.01.014.
 33. **Weber W.J., Morris J.C.** Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 1963. V. 89. N 2. P. 31-59. DOI: 10.1061/JSEDAI.0000430.
 34. **Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H.** Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *J. Hazar. Mater.* 2009. V. 164. P. 473-482. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.025.
 35. **Guo F., Jiang X., Li X., Jia X., Liang S., Qian L.** Synthesis of MgO/Fe_3O_4 nanoparticles embedded activated carbon from biomass for high-efficient adsorption of malachite green. *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 240. P.122240. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122240.
 36. **Sharma P., Das M.R.** Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: investigation of adsorption parameters. *J. Chem. Eng. Data*. 2012. V. 58. N 1. P. 151-158. DOI: 10.1021/je301020n.
 24. **Deng H., Zhang J., Huang R., Wang W., Meng M., Hu L., Gan W.** Adsorption of malachite green and Pb^{2+} by $KMnO_4$ -modified biochar: insights and mechanisms. *Sustainability*. 2022. V. 14. N 4. P. 2040. DOI: 10.3390/su14042040.
 25. **Burakova I.V., Kuznetsova T.S., Burakov A.E., Ananyeva O.A., Badin D.A., Timirgaliev A.N., Yarkin V.O., Dyachkova T.P., Tkachev A.G.** Highly porous carbons from renewable raw materials obtained using HTC synthesis for adsorption of various toxic pollutants from aqueous media. [In Proc. of the All-Russ. conf. with Inter. Part. and Elem. of a Scien. Sch. for You. "Ecotoxicology - 2023"]. Tula: Izd-vo TulGU. 2023. P. 24-27 (in Russian).
 26. **Memetova A., Tyagi I., Rao Karri R., Suhas Memetov N., Zelenin A., Stolyarov R., Babkin A., Yagubov V., Burmistrov I., Tkachev A., Bogoslovskiy V., Shigabaeva G., Galunin E.** High-density nanoporous carbon materials as storage material for methane: a value-added solution. *Chem. Eng. J.* 2022. V. 433. P. 134608. DOI: 10.1016/j.cej.2022.134608.
 27. **Zhang Y., Kang X., Tan J., Frost R.L.** Influence of calcination and acidification on structural characterization of Anyang anthracites. *Energy Fuels*. 2013. V. 27. N 12. P. 7191-7197. DOI: 10.1021/ef401658p.
 28. **Gao F., Jia Z., Cui Z., Li Y., Jiang H.** Evolution of macromolecular structure during coal oxidation via FTIR, XRD and Raman. *Fuel Proc. Technol.* 2024. V. 262. P.108114. DOI: 10.1016/j.fuproc.2024.108114.
 29. **Cançado, L.G. Monken V.P., Campos J.L.E., Santos J.C.C., Backes C., Chacham H., Neves B.R.A., Jorio A.** Science and metrology of defects in graphene using Raman spectroscopy. *Carbon*. 2024. V. 220. P.118801. DOI: 10.1016/j.carbon.2024.118801.
 30. **Debnath M., Barman M.P., Borah D., Saikia H.** Study of adsorption property of glycol reduced Bent/Co NPs for malachite green dye removal from aqueous solution. *Surf. Interfaces*. 2025. V. 66. P. 106563. DOI: 10.1016/j.surf.2025.106563.
 31. **Abid L.H., Mussa Z.H., Deyab I.F., Al-Ameer L.R., Al-Saedi Y.F., Al-Qaim F.F., Kamyab H., Rajendran S., Imran A.F., Yaseen Z.M.** Walnut Shell as a bio-activated carbon for elimination of malachite green from its aqueous solution: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Res. Chem.* 2025. V. 14. P. 102124. DOI: 10.1016/j.rechem.2025.102124.
 32. **Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S.** Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem. Eng. J.* 2009. V. 150. N 2-3. P. 366-373. DOI: 10.1016/j.cej.2009.01.014.
 33. **Weber W.J., Morris J.C.** Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 1963. V. 89. N 2. P. 31-59. DOI: 10.1061/JSEDAI.0000430.
 34. **Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H.** Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *J. Hazar. Mater.* 2009. V. 164. P. 473-482. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.025.
 35. **Guo F., Jiang X., Li X., Jia X., Liang S., Qian L.** Synthesis of MgO/Fe_3O_4 nanoparticles embedded activated carbon from biomass for high-efficient adsorption of malachite green. *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 240. P.122240. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122240.
 36. **Sharma P., Das M.R.** Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: investigation of adsorption parameters. *J. Chem. Eng. Data*. 2012. V. 58. N 1. P. 151-158. DOI: 10.1021/je301020n.

Поступила в редакцию (Received) 13.02.2026

Принята к опубликованию (Accepted) 14.04.2026