

## СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА TiO<sub>2</sub>–MNPs/СТ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НАФТАЛИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2022 г. Adel A. El-Zahhar<sup>1,2,3</sup>, Abubakr M. Idris<sup>1,3,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, College of Science, King Khalid University, P.O. Box 9004, Abha, 61431 Saudi Arabia

<sup>2</sup> Nuclear Chemistry Department, Hot Laboratory Center, Atomic Energy Authority, P.O. Box 9621, Cairo, 11787 Egypt

<sup>3</sup> Research Center for Advanced Materials Science (RCAMS), King Khalid University, P.O. Box 9004, Abha, 61431 Saudi Arabia

\*E-mail: abubakridris@hotmail.com

Поступила в редакцию 17 октября 2021 г.

После доработки 17 ноября 2021 г.

Принята к публикации 11 июля 2022 г.

В статье описан синтез нанокompозита диоксида титана-магнетит/хитозана (TiO<sub>2</sub>–MNPs/СТ), в процессе которого наночастицы TiO<sub>2</sub> осаждали на подготовленные подложки из наночастиц магнетита (MNPs) с последующей иммобилизацией на хитозане (СТ). Полученный нанокompозит исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракционной спектрометрии и инфракрасной Фурье-спектрометрии. Нанокompозит применяли для адсорбционного извлечения полициклического ароматического углеводорода нафталина из водных растворов. Были оптимизированы параметры, значительно влияющие на процесс адсорбции. Наибольшая эффективность извлечения (98%) с максимальной адсорбционной способностью (49.7 мг/г) была получена при pH 7, концентрации адсорбента 2 г/л и продолжительности контакта 24 ч. Результаты экспериментов были проанализированы с использованием моделей изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича, которые выявили многослойную адсорбцию с максимальной адсорбционной способностью 60.48 мг/г. Кинетические исследования показали хорошее соответствие экспериментальным результатам, полученным с применением модели псевдо-второго порядка, учитывающей наличие химической адсорбции. Кроме того, отработанные частицы адсорбента регенерировали встряхиванием с этанолом в течение 60 мин и исследовали в повторных циклах адсорбции. Наблюдалось небольшое снижение адсорбционной способности после пятого цикла адсорбции-регенерации, что свидетельствует о хорошей устойчивости нанокompозита к регенерации.

**Ключевые слова:** нафталин, полициклический ароматический углеводород, нанокompозит, адсорбция, хитозан, оксид титана, магнетит

**DOI:** 10.31857/S0028242122050094, **EDN:** JDVKHH

В «Декларации тысячелетия Организации Объединенных Наций» сообщается, что доля пресной воды в общем количестве воды на Земле составляет менее 2% [1]. Кроме того, ускоряющийся рост промышленности, урбанизации и деловой активности стран, наряду с неконтролируемым выбросом загрязняющих веществ, может значительно снизить качество пресной воды. Загрязнение воды ограничивает ее запасы и снижает количество доступной пресной воды [1–3]. Наряду с другими наиболее опасными загрязнителями, полицикли-

ческие ароматические углеводороды (ПАУ) были обнаружены в различных объектах окружающей среды, в том числе в пресной воде, в количествах, превышающих предельно допустимые нормы, рекомендованные нормативными актами [4].

Высокая токсичность ПАУ, находящихся в окружающей среде, обусловлена их химической стабильностью и устойчивостью к биоразложению благодаря их гидрофобной и липофильной природе. Эти особенности придают им высокую устойчивость при контакте с окружающей средой [5].

ПАУ являются достаточно сильными мутагенами и канцерогенами и имеют сложную химическую структуру, состоящую из двух или более ароматических колец. Они образуются повсеместно в результате термического разложения органических веществ, связанных с различными видами хозяйственной деятельности, включая использование ископаемого топлива и сжигание отходов, а также сброс сточных вод нефтехимических заводов, нефтедобычу, коксохимическое производство, морской транспорт, строительство, производство электроэнергии [4].

Агентство по охране окружающей среды США (USEPA) составило список из 16 приоритетных загрязнителей на основе ПАУ. Наиболее распространенным соединением в группе ПАУ является нафталин, который известен своей гидрофобностью, высокой летучестью, горючестью и химической стабильностью в водных средах [6]. Кроме того, имеющий низкую растворимость и биодоступность нафталин, является канцерогеном [7]. В некоторых исследованиях отмечено, что нафталин может вызывать гемолитическую анемию в результате разрушения эритроцитов в организме человека [8]. Также сообщалось о нарушении обонятельной и иммунной систем и нарушении ферментативной активности в организме из-за длительного воздействия нафталина [9].

Нафталин образуется как побочный продукт угольной, нефтяной и химической промышленности, а также в результате природных явлений, например, лесных пожаров [10]. В частности, в химической промышленности нафталин применяется как сырье для получения красителей, пестицидов, поверхностно-активных веществ, фталевого ангидрида [8]. Соответственно, нафталин фиксируется на различных объектах, подверженных влиянию выбросов таких производств [8]. Поэтому значительное внимание уделяется удалению/обезвреживанию нафталина из/в окружающей среды.

Для извлечения нафталина из сточных вод рекомендовано несколько подходов, таких как адсорбция, мембранное разделение, фиторемедиация, химическое окисление, коагуляция/флокуляция и электрохимическое разложение. Идеальным подходом считается адсорбция благодаря ее низкой стоимости, доступности широкого спектра адсорбентов как природного, так и синтетического происхожде-

ния, и возможность их повторного использования [9, 11].

Многообещающие характеристики, необходимые для извлечения органических загрязнителей, продемонстрировали композитные материалы благодаря их уникальным особенностям – селективной функциональной группе, гранулярным свойствам, высокой адсорбционной способности, пригодности к регенерации и возможности повторного использования [12]. Поэтому в настоящей работе было предложено синтезировать гибридный нанокompозитный материал из оксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) с магнитными наночастицами (MNPs) и хитозаном (CT) –  $\text{TiO}_2$ -MNPs/CT. С целью исследования адсорбционных свойств были изучены структурная функциональность  $\text{TiO}_2$ -MNPs/CT, морфология его поверхности, кристаллическое состояние и термическая стабильность нового материала. Эксперименты по адсорбции проводили методом порционного уравнивания. Результаты адсорбции аппроксимировали с использованием различных моделей изотерм адсорбции. Также были рассмотрены кинетика и термодинамика адсорбции. Кроме того, исследование продемонстрировало возможность регенерации нанокompозита после повторного использования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Хлорид титана ( $\text{TiCl}_3$ ), использованный для синтеза наночастиц  $\text{TiO}_2$ , гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ) и уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) были приобретены у компании Merck. Хитозан (молекулярная масса 400 000 Да) и альгинат натрия ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_7$ ) были получены от компании Sigma-Aldrich. Нафталин, гексагидрат хлорида железа ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), гептагидрат сульфата железа ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) были приобретены у компании Sigma-Aldrich.

**Синтез композита  $\text{TiO}_2$ -MNPs.** Наночастицы магнетита (MNPs) получали добавлением 200 мл раствора  $\text{FeCl}_3$  в дистиллированной воде (3.9 г, 14 ммоль,) к  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1.95 г, 7 ммоль) и нагреванием при температуре  $70^\circ\text{C}$ . По каплям добавляли раствор  $\text{NaOH}$  в дистиллированной воде (2.5 моль/л) до достижения pH 11. Осажденные наночастицы магнетита (MNPs) собирали, промывали и сушили. К суспензии MNPs (1 г в 50 мл

дистиллированной воды) добавляли раствор TiCl<sub>3</sub> в дистиллированной воде (15 мас. %), после чего доводили его pH до 4.5, используя раствор NaOH. Реакционную смесь нагревали в печи, в результате чего белые наночастицы TiO<sub>2</sub> осаждались внутри MNPs. После этого материал собирали магнитом, промывали деионизированной водой и сушили.

**Приготовление нанокompозита TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT.** Предлагаемый нанокompозит TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT готовили путем растворения 3 г хитозана в 100 мл 0.7 моль/л водного раствора уксусной кислоты. Затем добавляли 1 г TiO<sub>2</sub>-MNPs с последующим добавлением 3 г альгината натрия при постоянном перемешивании в течение 24 ч. Реакционную смесь по каплям добавляли к 0.67 моль/л NaOH для образования шариков. Высушенные шарики композита измельчали, калибровали до размеров 0.5–2.0 мм и хранили для дальнейших экспериментов.

**Характеристика приготовленного нанокompозита TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT.** Для анализа структурно-функциональных групп полученного нанокompозита в диапазоне волновых чисел 500–4000 см<sup>-1</sup> использовали ИК-спектрометр с преобразованием Фурье (FTIR) модели Cary 630 производства компании Agilent. Морфологию поверхности частиц анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) модели JEOL 6340. Для анализа кристаллической структуры полученных материалов применяли рентгеновский дифракционный спектрометр (Shimadzu Lab-XRD-6000 с CuK<sub>α</sub>-излучением).

**Эксперименты по исследованию адсорбции.** Для адсорбции нафталина нанокompозитом TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT при температуре 22±1°C применяли метод порционного уравнивания. Водный раствор нафталина заданной концентрации смешивали с приготовленным нанокompозитным адсорбентом в герметичных флаконах в шейкере с термостатом на водяной бане в течение соответствующего времени при частоте вращения 150 об/мин. Остаточные концентрации нафталина определяли при помощи спектрофлуориметрии (Sequoia-Turner Model 450) при возбуждении 360 нм и эмиссии 415 нм. Калибровка системы проводилась с использованием водного раствора с пятью значениями концентрации (5, 10, 25, 50 и 100 мг/л).

Степень извлечения ( $R$ , %) и адсорбированное количество ( $q$ , мг/г) нафталина рассчитывали по уравнениям (1) и (2):

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100, \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{wt}, \quad (2)$$

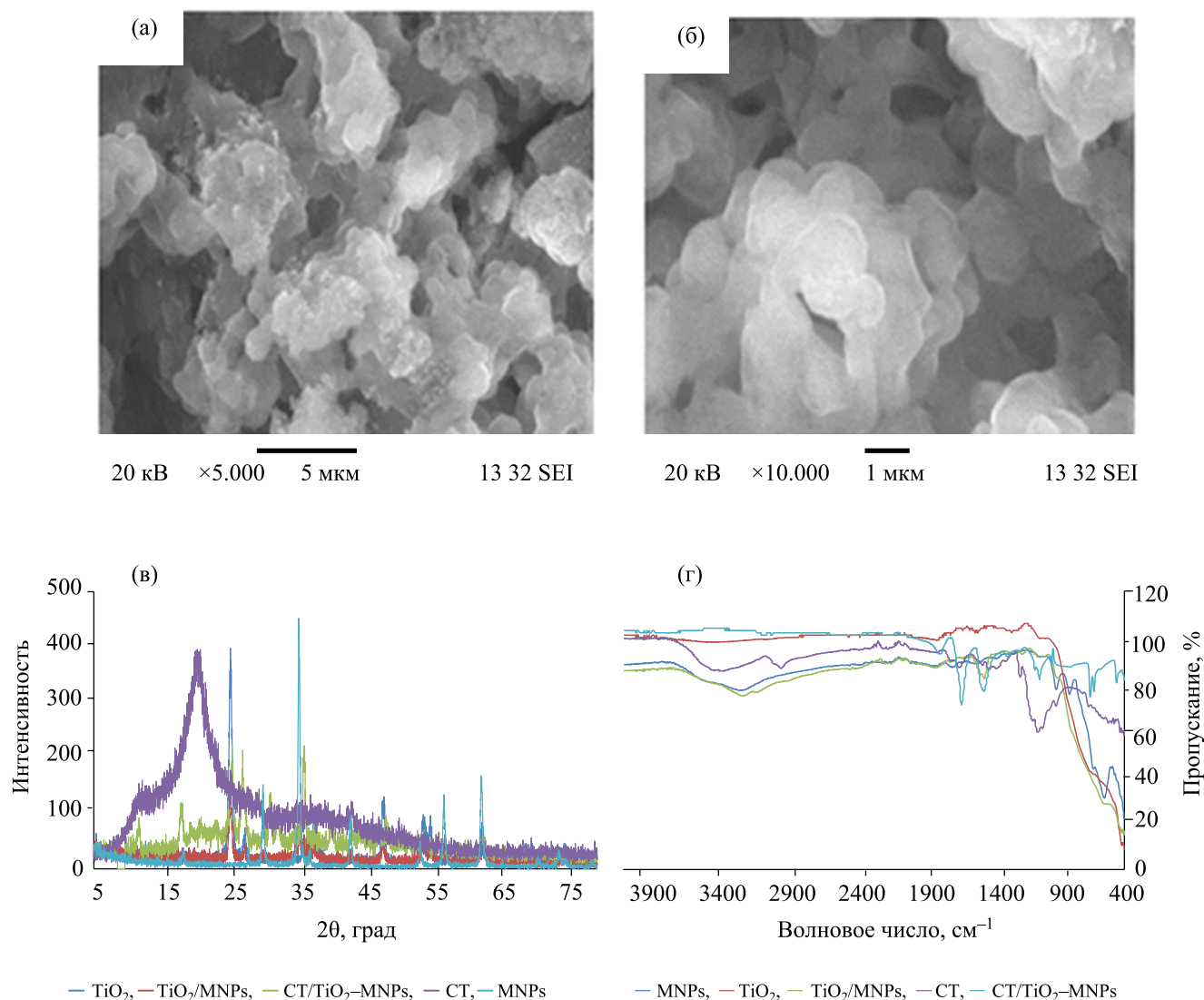
где  $C_0$  и  $C_e$  – исходная и равновесная концентрации нафталина, мг/л;  $V$  – объем раствора, л;  $wt$  – масса адсорбента, г.

**Регенерация адсорбента.** Была исследована возможность повторного использования нанокompозита TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT в процессах адсорбции нафталина путем регенерации отработанного адсорбента раствором этанола. Отработанный адсорбент погружали в абсолютный раствор этанола на 1 ч. Затем адсорбент промывали деионизированной водой, сушили и применяли в повторных циклах адсорбции/десорбции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристика нанокompозитного адсорбента.** На рис. 1а и 1б представлены микрофотографии поверхности вновь синтезированных нанокompозитных частиц TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT, полученные с использованием СЭМ. Поверхность композита имеет шероховатую морфологию, причем частицы TiO<sub>2</sub> и MNPs не агломерированы в полимерной структуре. Такое гомогенное распределение частиц отражает наличие физико-химического взаимодействия между полимером и композитом TiO<sub>2</sub>-MNPs, что может быть причиной улучшения гранулярных и механических свойств. Наличие поверхностных пор обеспечивает улучшение адсорбционных свойств в результате включения композита TiO<sub>2</sub>-MNPs в биосовместимый полимер. Кроме того, на СЭМ-изображениях видна неоднородная пористая слоистая структура с морщинистой поверхностью, на которой сосредоточено большое количество центров адсорбции, пригодных для захвата и адсорбции органических молекул [13].

На рис. 1в представлены рентгенограммы TiO<sub>2</sub>, MNPs, TiO<sub>2</sub>-MNPs, CT и нанокompозита TiO<sub>2</sub>-



**Рис. 1.** СЭМ-микрофотографии нанокompозита TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT (а – 5000-кратное увеличение, б – 10000-кратное увеличение); рентгенограммы TiO<sub>2</sub>, MNPs, TiO<sub>2</sub>-MNPs, CT и TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT (в); FTIR-спектры TiO<sub>2</sub>, MNPs, TiO<sub>2</sub>-MNPs, CT и TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT (г).

MNPs/CT. На рентгенограмме CT показаны характерные дифракционные пики при  $2\theta = 12.02^\circ$ ,  $15.41^\circ$  и  $20.5^\circ$ , что соответствует гидратированной и безводной кристаллическим формам хитозана [14]. На рентгенограмме MNPs присутствуют характерные дифракционные пики при  $2\theta = 30.4^\circ$ ,  $35.5^\circ$ ,  $53.5^\circ$ ,  $57.0^\circ$  и  $63.0^\circ$ , соответствующие планам отражения (220), (311), (422), (511) и (440). Это свидетельствует о кубической кристаллической структуре MNPs со средним размером частиц 30.11 нм, рассчитанным по уравнению Шеррера [15].

На рентгенограмме TiO<sub>2</sub> показаны характерные пики при  $2\theta = 25.3^\circ$ ,  $27.12^\circ$ ,  $37.6^\circ$ ,  $47.7^\circ$  и  $54.2^\circ$ , средний размер частиц составляет 23.4 нм. Примечательно, что на рентгенограмме композита TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT выявлены характерные пики как для TiO<sub>2</sub>, так и для MNPs, с небольшим отклонением положения пиков, меньшей интенсивностью и большей шириной пика. Эти результаты отражают разницу в межатомном расстоянии (в ангстремах) и свидетельствуют об образовании внедренного композита [16], что объясняется образованием свя-

зей между аминогруппами и (или) гидроксильными группами в СТ и гидроксильными группами в MNPs. Способность к взаимодействию между СТ, TiO<sub>2</sub> и MNPs может привести к образованию упорядоченного многоуровневого композита [16].

На рис. 1г представлены FTIR-спектры структурных функциональных групп в TiO<sub>2</sub>, MNPs, TiO<sub>2</sub>-MNPs, СТ и TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT. Так при 3340 см<sup>-1</sup> появился характерный пик СТ, который соответствует валентному колебанию связи O–H, а также пик при 2870 см<sup>-1</sup>, соответствующий валентному колебанию связи C–H алифатического углеводорода, и пик при 1380 см<sup>-1</sup>, который относится к симметричной деформации CH<sub>3</sub> [17]. Кроме того, пик при 1640 см<sup>-1</sup> был отнесен к амидным группам, тогда как пик при 1250 см<sup>-1</sup> обусловлен аминогруппами в СТ. На спектре TiO<sub>2</sub> присутствует пик при 3400 см<sup>-1</sup>, относящийся к группам –OH, пик при 1740 см<sup>-1</sup>, относящийся к связи Ti–OH, и пик при 490 см<sup>-1</sup>, обусловленный валентным колебанием связи Ti–O, которое также наблюдается в композите. Кроме того, на FTIR-спектре MNPs виден характерный пик при 550 см<sup>-1</sup>, который перекрывается пиком при 580 см<sup>-1</sup>, соответствующим нанокompозиту TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT, что свидетельствует о наличии в композите связанных MNPs.

**Оптимизация условий, регулирующих извлечение нафталина, с использованием нанокompозита TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT.** Были оптимизированы следующие условия: водородный показатель pH, концентрация адсорбата и продолжительность контакта между раствором адсорбата и композитным адсорбентом. Для оптимизации pH исследовали диапазон от 2 до 9 при фиксированных параметрах: концентрация адсорбента – 2 г/л, продолжительность контакта – 24 ч и концентрация нафталина – 20 мг/л. На рис. 2а показано значительное увеличение степени извлечения (%) и адсорбированного количества нафталина в диапазоне pH от 2 до 7 с последующим небольшим снижением этих параметров в диапазоне pH от 7 до 8. Этот эффект можно объяснить влиянием pH как на характеристики поверхностных групп адсорбента, так и на частицы адсорбата. В кислых средах поверхностные группы адсорбента могут быть атакованы ионами водорода, что препятствует образованию водородных связей между адсорбентом и адсорбатом. Также сообщалось, что при низком pH увеличивается элек-

тростатическое взаимодействие между поверхностью адсорбента и частицами адсорбата, которые могут активно связываться [14]. Более того, между нафталином и поверхностными группами композитной смолы могут возникать вандерваальсовы и π-π-взаимодействия, которые усиливаются при низком pH. В результате было установлено, что оптимальный pH для процесса адсорбции находится на уровне 7.

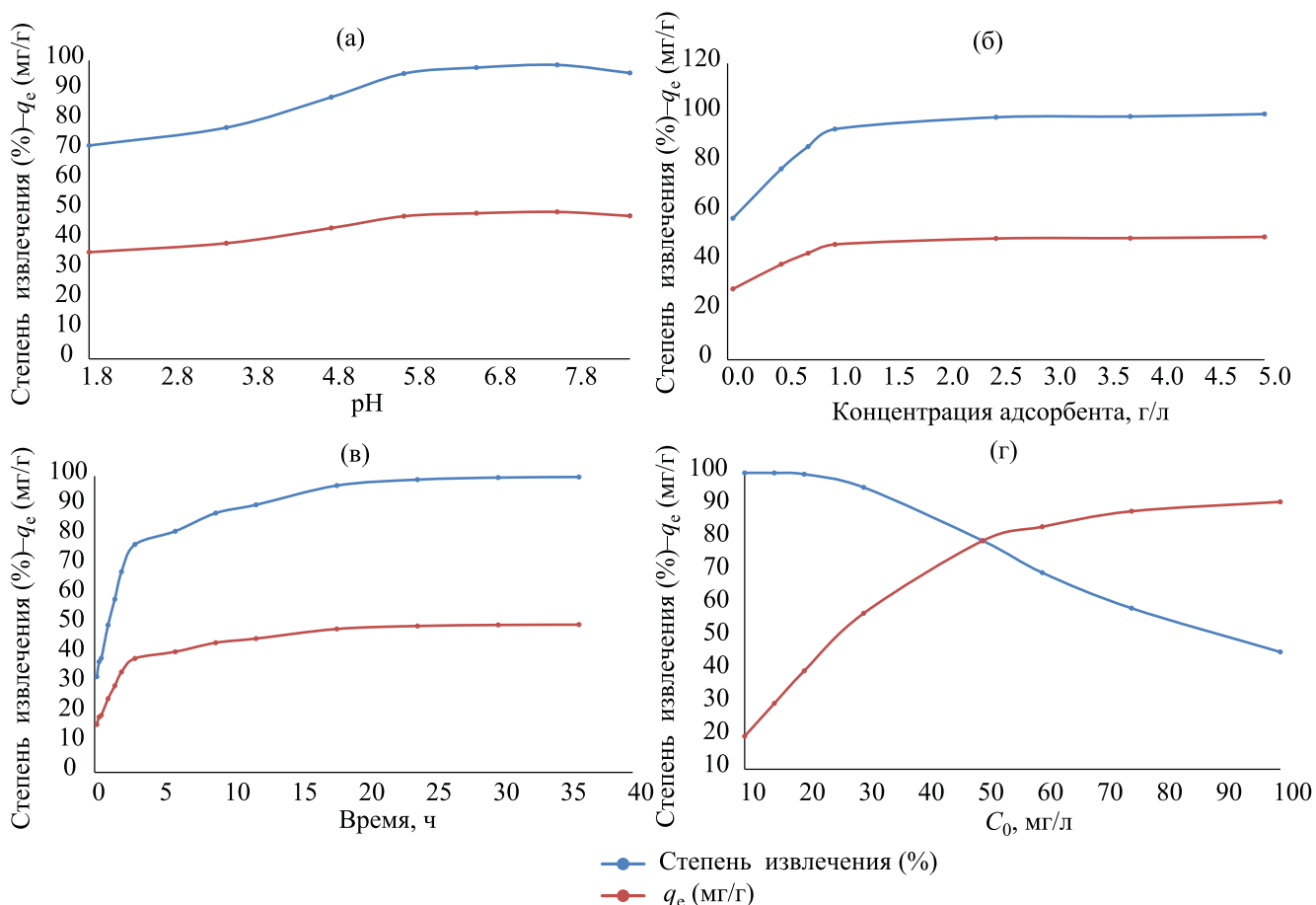
Влияние дозы адсорбента изучали в диапазоне 0.05–2.00 г/л при pH 7, продолжительности контакта 24 ч и концентрации нафталина 20 мг/л. Как показано на рис. 2б, степень извлечения нафталина возрастала с увеличением количества адсорбента, это может быть связано с тем, что более высокое его содержание увеличивает количество активных центров. Соответственно, за оптимальную была принята концентрация адсорбента 2 г/л.

Продолжительность контакта оптимизировали в диапазоне 0–20 ч при фиксированных параметрах: pH – 7, концентрация адсорбента – 2 г/л и концентрации нафталина – 20 мг/л. На рис. 2в можно видеть быстрое увеличение степени извлечения и адсорбированного количества нафталина со временем и регистрацией равновесного состояния через 24 ч. Кроме того, на рис. 2г показано влияние концентрации нафталина (10–100 мг/л) на эффективность адсорбции при pH 7, концентрации адсорбента 2 г/л и продолжительности контакта 24 ч. Результат показывает первоначальный быстрый рост количества адсорбированного нафталина с увеличением концентрации, за которым следует замедление. Это объясняется присутствием движущей силы, влияющей на массоперенос на границе раздела раствор–адсорбент [18].

**Изотермические исследования.** К полученным экспериментальным результатам были применены различные модели изотерм адсорбции для объяснения их механизма. Модель изотермы Ленгмюра оценивалась по уравнению (3) [19]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}, \quad (3)$$

где  $C_e$  – равновесная концентрация нафталина, мг/л;  $q_e$  – адсорбированное количество в равновесном состоянии, мг/г;  $q_m$  – максимальное адсорбиро-



**Рис. 2.** Адсорбция нафталина с использованием  $TiO_2$ -MNPs/CT при различных значениях: а – pH; б – дозы адсорбента; в – продолжительности контакта; г – начальной концентрации нафталина.

ванное количество, мг/г;  $K_L$  – константа изотермы Ленгмюра, связанная с энергией адсорбции, л/мг.

Дальнейшее понимание природы адсорбции может быть получено из анализа константы  $K_L$  с использованием уравнения (4) [19]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}, \quad (4)$$

где  $R_L$  – производная величина, отражающая характер адсорбции;  $C_0$  – начальная концентрация нафталина,  $C_0 = 20$  мг/л. Примечательно, что  $R_L > 1$  характеризует неблагоприятную адсорбцию,  $R_L = 1$  – линейную адсорбцию,  $0 < R_L < 1$  – благоприятную адсорбцию, а  $R_L = 0$  – необратимую адсорбцию.

Модель изотермы адсорбции Фрейндлиха, описывающая адсорбцию на неоднородных поверхностях, оценивалась по уравнению (5):

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

где  $K_f$  – константа Фрейндлиха, характеризующая адсорбционную способность, а значение  $n$  связано с интенсивностью адсорбции.

Модель изотермы адсорбции Дубинина–Радускевича (Д–Р), описывающая процесс адсорбции на неоднородных поверхностях с гауссовым распределением энергии [20], оценивалась с помощью уравнений (6)–(8):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2, \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right), \quad (7)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}, \quad (8)$$

**Таблица 1.** Параметры моделей изотерм адсорбции нафталина на нанокompозите TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT

Модель Ленгмюра	Модель Фрейндлиха	Модель Дубинина-Радушкевича (Д-Р)
$q_m = 110.29$ мг/г	$1/n = 0.1617$	$\beta = 0.0029$ моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>
$K_L = 1.292$ л/г	$K_f = 60.46$ мг/г	$q_m = 101.49$ мг/г
$R^2 = 0.998$	$R^2 = 0.985$	$R^2 = 0.968$
$R_L = 0.036$ г/мг	S.D. = 0.077	$E = 13.13$ кДж/моль
S.D. = 0.008		S.D. = 0.074

Примечание: S.D. – стандартное отклонение.

где  $\beta$  – константа изотермы Д-Р;  $\epsilon$  – потенциал Поланьи;  $R$  – газовая постоянная, равная 8.314 Дж/моль·К;  $T$  – абсолютная температура;  $E$  – средняя энергия адсорбции.

Модель изотермы Д-Р может применяться при промежуточных концентрациях адсорбата, что обосновывает поровый механизм адсорбции. Она описывает участие сил Ван-дер-Ваальса в многослойной адсорбции и объясняет процессы физической адсорбции на микропористых поверхностях [21].

Графики моделей изотерм адсорбции нафталина на композите TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT представлены на рис. 3.

Расчетные параметры моделей изотерм представлены в табл. 1. Коэффициент корреляции модели Ленгмюра равен 0.998, что свидетельствует о хорошем совпадении экспериментальных результатов с данными моделирования, в то время как расчетная адсорбционная способность оказалась значительно выше экспериментальной. Было обнаружено, что  $R_L = 0.036$ , это указывает на благоприятную адсорбцию.

Коэффициент корреляции модели Фрейндлиха  $R^2 = 0.984$  отражает плохое совпадение экспериментальных результатов с данными моделирования. Было обнаружено, что  $K_f = 60.46$  мг/г, что сравнимо с экспериментальным значением и отражает более точное совпадение экспериментальных результатов с данными моделирования. Значение  $1/n = 0.1617$  менее единицы, что указывает на благоприятный процесс адсорбции. Рассчитанные параметры моделей изотерм свидетельствуют о том, что в процессе адсорбции участвуют как монослойная химическая адсорбция, так и физическая.

Как показано в табл. 1, параметры модели Д-Р соответствуют коэффициенту корреляции 0.968,

при этом расчетная энергия адсорбции  $E$  оказалась равной 13.13 кДж/моль, т. е. находится в пределах диапазона химической адсорбции (8–16 кДж/моль). Следовательно, можно предположить участие химической адсорбции в процессе извлечения нафталина [22, 23].

**Кинетика адсорбции.** Для исследования механизма адсорбции к полученным экспериментальным результатам были применены различные кинетические модели. Модель псевдопервого порядка выражается уравнением (9):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \tag{9}$$

где  $q_e$  и  $q_t$  – количество адсорбированного нафталина в равновесном состоянии и в момент времени  $t$  соответственно на композите TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT, мг/г;  $k_1$  – константа скорости адсорбции, мин<sup>-1</sup>.

Модель псевдовторого порядка выражается уравнением (10):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \tag{10}$$

где  $q_e$  и  $q_t$  – количество адсорбированного нафталина в равновесном состоянии и в момент времени  $t$ , мг/г;  $k_2$  – константа скорости реакции, г/мг·ч.

Начальную скорость адсорбции  $h$  (мг/г·ч) оценивали по уравнению (11) [19]:

$$h = k_2 x q_e^2. \tag{11}$$

Диффузия молекул адсорбата между раствором и твердой поверхностью может влиять на процесс адсорбции, а также на диффузию внутри частиц/

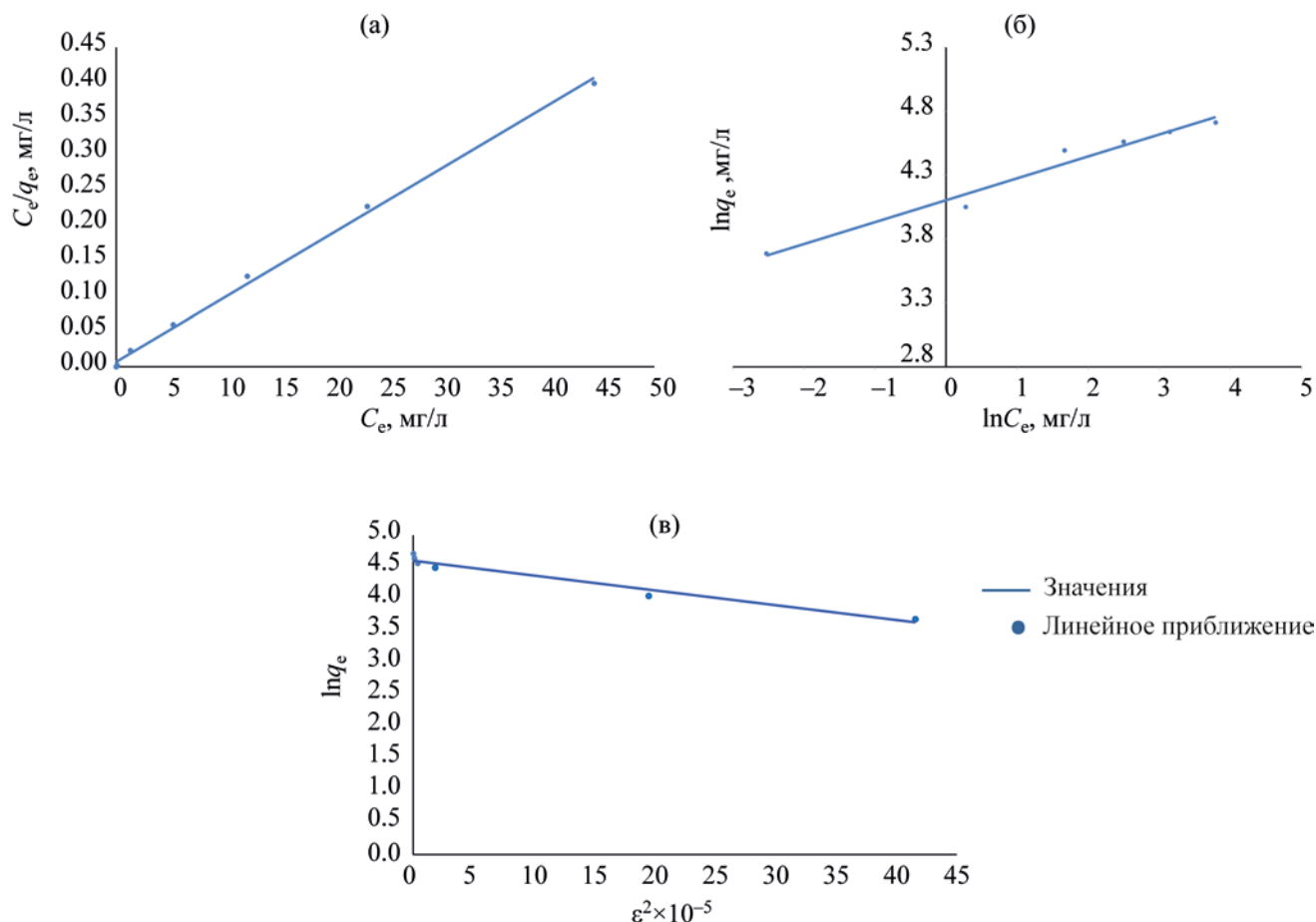


Рис. 3. Изотермы адсорбции нафталина на TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT: а – модель Ленгмюра; б – модель Фрейндлиха; в – модель Дубинина–Радушкевича.

пор. Для объяснения эффекта поровой и поверхностной диффузии применялась кинетическая модель Вебера–Морриса (диффузия внутри частиц) [24], которую описывает уравнение (12):

$$q_t = k_i t^{0.5} + C_i, \quad (12)$$

где  $k_i$  – константа скорости диффузии (мг/г·мин);  $C_i$  – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя, мг/г.

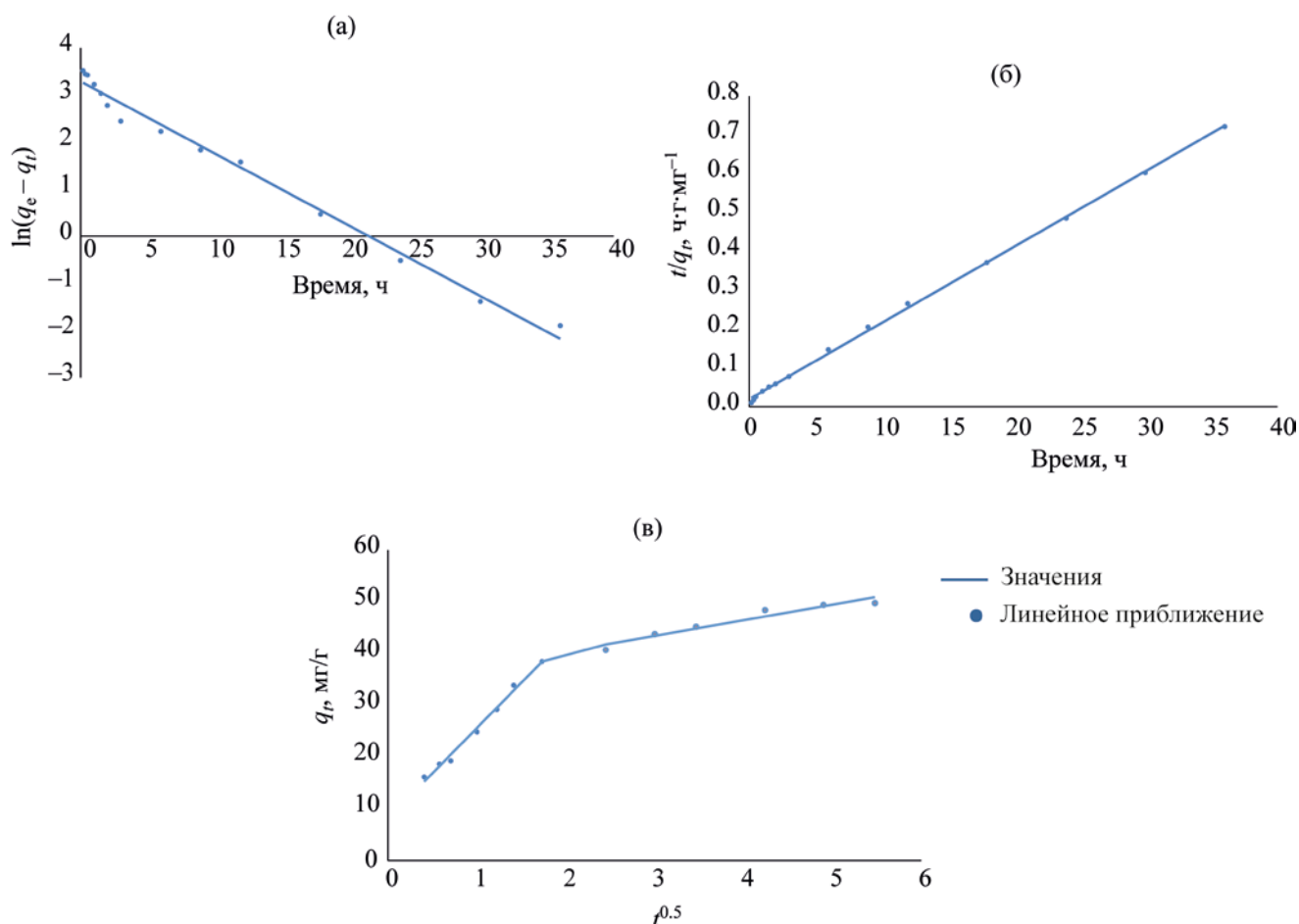
Графики кинетических моделей адсорбции представлены на рис. 4а–в.

Кинетические параметры рассчитывали по графикам, представленным на рис. 4. Результаты приведены в табл. 2. Значение коэффициента кор-

Таблица 2. Параметры кинетических моделей адсорбции нафталина на нанокompозите TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT

Модель псевдопервого порядка	Модель псевдовторого порядка	Модель Вебера–Морриса
$q_e = 26.570$ мг/г	$q_e = 51.280$ мг/г	$k_1 = 17.760$ г/мг·мин
$k_1 = 0.152$ л/мин	$k_2 = 0.0193$ г/мг·мин	$R_1^2 = 0.998$
$R^2 = 0.994$	$R^2 = 0.999$	$k_2 = 2.640$ г/мг·мин
S.D. = 0.208	S.D. = 0.007	$R_2^2 = 0.981$





**Рис. 4.** Кинетические модели адсорбции нафталина нанокomпозитом TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT: а – модель псевдопервого порядка; б – модель псевдovторого порядка; в – модель внутричастичной диффузии.

реляции  $R^2 = 0.999$  и расчетная адсорбционная способность 51.28 мг/г соответствуют расчетным данным модели псевдovторого порядка и показывают, что в механизме адсорбции нафталина на нанокomпозите TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT помимо физической адсорбции участвует химическая адсорбция в виде  $\pi$ - $\pi$  или водородных связей [25].

График модели диффузии внутри частиц (рис. 3в) согласуется с предположением о значительном участии в этом процессе химической адсорбции, так как значение  $C$  на первой стадии было низким, более высокое значение этого параметра на второй стадии свидетельствует об усилении участия поверхностной адсорбции, что связано с влиянием пограничного слоя. Более высокое значение  $k_1$  по сравнению с  $k_2$  свидетельствует о

большем вкладе хемосорбции в процесс на первой стадии. Линейность графика указывает на участие двух диффузионных стадий реакции в управлении процессом. Молекулы адсорбата сначала адсорбируются на поверхности твердого тела, а затем диффундируют в поры поверхности [26]. Наблюдаемые результаты могут быть связаны с улучшением поверхностных свойств в результате включения TiO<sub>2</sub> и MNPs в полимерный композит, а также с увеличением числа активных центров, что указывает на наличие в процессе нескольких типов адсорбции [27]. На основании изотермических и кинетических результатов исследований показано, что адсорбция нафталина на нанокomпозите TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT может включать гетерогенную многослойную адсорбцию с заполнением пор, внутричастичную диффузию и хемосорбцию.

**Таблица 3.** Термодинамика адсорбции нафталина на нанокompозите TiO<sub>2</sub>-MNPс/СТ

$T$ , К	$k$ , л/г	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/моль·К
298	3.00	-2.270	10.221	41.919
308	2.70	-2.699		
318	3.30	-3.108		
323	3.57	-3.318		

**Термодинамика адсорбции.** Было исследовано влияние температуры на извлечение нафталина из водных растворов с использованием нанокompозита TiO<sub>2</sub>-MNPс/СТ. Результаты (рис. 5а) свидетельствуют о положительном влиянии температуры на адсорбцию, т. е. процесс является эндотермическим. Это можно объяснить более высокой подвижностью адсорбата и более высоким смачиванием адсорбента при высокой температуре [28]. Влияние этих факторов улучшает адсорбцию нафталина в порах композитных частиц.

Значения коэффициента распределения  $k$  вычисляли при различной температуре по уравнению (13):

$$k = q_e / C_e. \quad (13)$$

По результатам вычислений были построены графики зависимости  $1/T$ , приведенные на рис. 5б.

Термодинамические параметры адсорбции (изменение свободной энергии –  $\Delta G^0$ , кДж/моль, изменение энтальпии –  $\Delta H^0$ , кДж/моль и изменение энтропии –  $\Delta S^0$ , Дж/моль·К) рассчитывали по графику, представленному на рис. 5б, и по уравнениям (14) и (15) [29]:

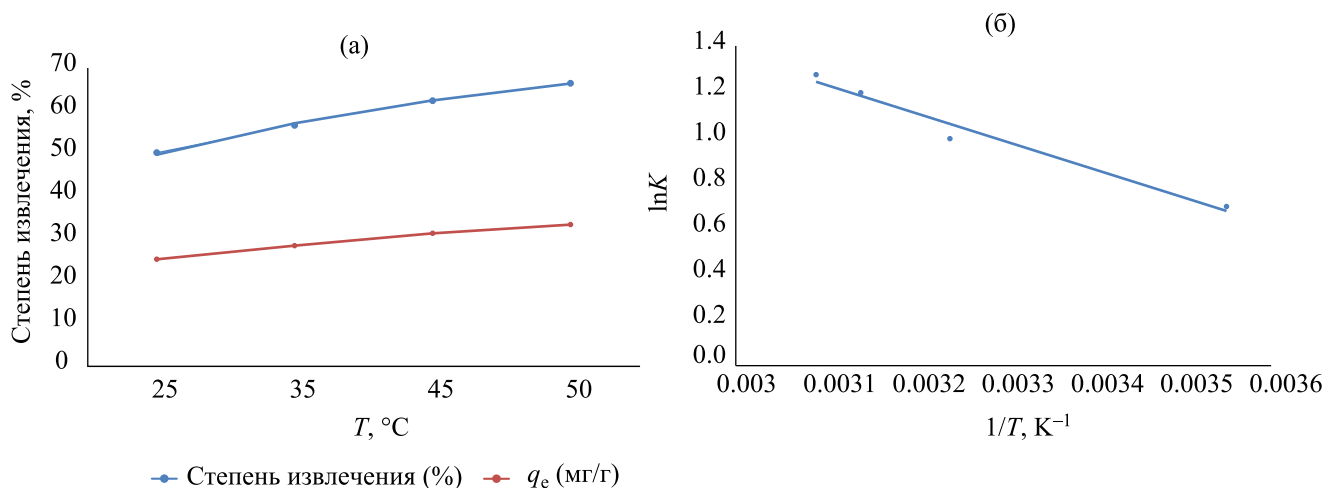
$$\ln k = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad (14)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (15)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $R = 8.314$  Дж/моль·К;  $T$  – абсолютная температура, К.

Термодинамические параметры адсорбции нафталина приведены в табл. 3.

Результаты, представленные в табл. 3, показали, что отрицательное изменение  $-\Delta G^0$  свободной энергии увеличивается с повышением темпе-



**Рис. 5.** Зависимость степени извлечения от температуры (а) и зависимость Вант-Гоффа (б) для адсорбции нафталина с использованием нанокompозита TiO<sub>2</sub>-MNPс/СТ.

**Таблица 4.** Адсорбция нафталина с использованием различных адсорбентов

Адсорбент	Модель адсорбции	MAC <sup>a</sup> , мг/г	Время установления равновесного состояния, ч	Ссылки
Коммерческий гранулированный AC <sup>b</sup>	Фрейндлиха	33.70	8.0	[30]
Наноллисты графена	Ленгмюра	139.40	0.3	[31]
Графен из рисовой соломы	Ленгмюра	5.99	85.0	[32]
Аминомодифицированный клиноптилолит	Фрейндлиха	1.88	1.0	[33]
Силан-модифицированный цеолит	Ленгмюра	1.98	12.0	[34]
РАВА <sup>b</sup> -MCM <sup>г</sup> -41 из золы рисовой шелухи	Ленгмюра	0.91	24.0	[35]
APTES <sup>д</sup> -MCM-41 из золы рисовой шелухи	Ленгмюра	0.12	24.0	[36]
MCM-41 из золы рисовой шелухи	Ленгмюра	0.13	24.0	[37]
Стальной шлак NR	Ленгмюра	0.041	24.0	[38]
AC из древесных отходов	Темкина	22.33	2.0	[39]
Коммерческий AC (AG-5)	Ленгмюра	24.57	2.0	[40]
Коммерческий AC (DTO)	Ленгмюра	30.28	2.0	[40]
DP-модифицированные наночастицы гидроксиапатита	Фрейндлиха	10.38	3.0	[41]
Композит TiO <sub>2</sub> -MNPs/CT <sup>е</sup>	Ленгмюра	110.29	24.0	Настоящее исследование

<sup>a</sup> Максимальная адсорбционная способность.

<sup>b</sup> Активированный уголь.

<sup>b</sup> *n*-Аминобензойная кислота.

<sup>г</sup> Мезопористые молекулярные сита Mobil.

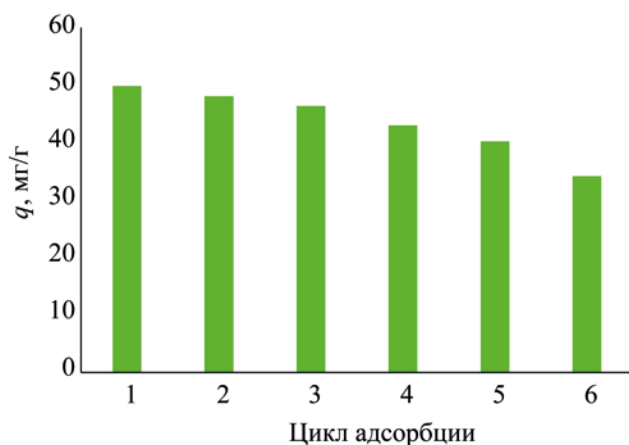
<sup>д</sup> (3-аминопропил)триэтоксисилан.

<sup>е</sup> Магнитные наночастицы/хитозан.

ратуры, что указывает на процесс самопроизвольной адсорбции. Наблюдаемое увеличение скорости адсорбции с повышением температуры может быть связано с более высокой вязкостью раствора и легкой диффузией адсорбата внутрь пор частиц. Положительное изменение  $+ve$  энтропии  $\Delta S^0$ , равное 41.919 Дж/моль·К, свидетельствует о большей хаотичности на границе раздела твердое вещество-раствор. Результаты термодинамического анализа свидетельствуют об участии химической и физической адсорбции в процессе извлечения нафталина.

**Регенерация и повторное использование адсорбента.** Отработанные частицы адсорбента регенерировали встряхиванием с этанолом в течение 60 мин и исследовали в повторных циклах адсорбции. Адсорбционная эффективность повторных циклов адсорбции-регенерации представлена на рис. 6. Небольшое снижение наблюдалось после пятого цикла адсорбции-регенерации. Эти результаты свидетельствуют об устойчивости к регенерации композитного адсорбента TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT.

**Сравнение композитного адсорбента TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT с другими адсорбирующими материалами.** Адсорбционные свойства предлагаемого нанокompозита TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT сравнивали со свойствами других адсорбентов, содержащих и не содержащих углерод, композитных и других материалов, о которых сообщалось в литературе. В табл. 4 приведены некоторые примеры таких адсорбентов. Нанокompозит TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT демонстрирует сравнимую с ними максимальную адсорбционную способность (110.29 мг/г). Тем не менее, этот адсорбент обладает рядом преимуществ, в том числе, простотой приготовления благодаря доступности исходного материала и метода приготовления и легкостью применения за счет простого отделения обедненных гранул нанокompозита от очищаемого раствора с помощью магнита без необходимости центрифугирования или фильтрации. Установлено, что равновесное время извлечения нафталина с использованием TiO<sub>2</sub>-MNPs/CT составляет 24 ч. При использовании MCM-41 из золы рисовой шелухи, модифицированного *p*-ами-



**Рис. 6.** Адсорбционная эффективность в повторных циклах адсорбции-регенерации нафталина на композите CT/TiO<sub>2</sub>-MNPs.

нобензойной кислотой, для извлечения нафталина из водных растворов были получены аналогичные результаты [35]. МСМ-41 из рисовой шелухи, химически модифицированный 3-аминопропилтриэтоксисиланом, показал сопоставимые результаты адсорбции [36]. Немодифицированный МСМ-41 из рисовой шелухи был применен для извлечения нафталина из водных растворов и показал время равновесия 24 часа при низком адсорбированном количестве [37]. Стальной шлак также исследовали в этом процессе [38], результаты показали аналогичное время равновесия при низкой адсорбционной способности.

Таким образом, был синтезирован, охарактеризован и применен композитный TiO<sub>2</sub>-MNPs/СТ для адсорбции нафталина из водных растворов. Частицы композита имели однородную поверхность с пористой структурой. Было определено равновесное адсорбированное количество нафталина, которое составило 50.1 мг/г. Изотермические и кинетические исследования показали наличие многослойной химической адсорбции, при этом расчетная адсорбционная способность составила 60.48 мг/г. Результаты показали значительную эффективность повторных циклов адсорбции-регенерации вплоть до пятого, т. е. композитный адсорбент TiO<sub>2</sub>-MNPs/СТ может быть применен для эффективной органической дезактивации.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность декану факультета научных исследований Университета короля Халида (Scientific Research at King Khalid University) за финансирование этой работы в рамках проекта исследовательской группы, номер гранта R.G.P.1/17/42.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arizavi A., Mirbagheri N., Hosseini Z., Chen P., Sabbaghi S. Efficient removal of naphthalene from aqueous solutions using a nanoporous kaolin/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 17. P. 1991–2002. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02521-1>
2. Idriss I.E., Abdel-Azim M., Karar K.I., Osman S., Idris A.M. Isotopic and chemical facies for assessing the shallow water table aquifer quality in Goly Region, White Nile State, Sudan: focusing on nitrate source apportionment and human health risk // *Tox. Rev.* 2021. V. 40. № 4. P. 764–776. <https://doi.org/10.1080/15569543.2020.1775255>
3. Ibrahim K.A., Warrag E.I., Ebraheem S.A.M., Khan M.A., Fawy K.F., Ateeg A.A., Idris A.M. Evaluation of water harvesting techniques on soil physiochemical properties in the Juniper procera forest ecosystem, Al-Sauda Park, Asir region, Saudi Arabia // *Fresen. Environ. Bull.* 2020. V. 29. № 5. P. 3940–3951.
4. Patiño-Ruiz D.A., De Ávila G., Alarcón-Suesca C., González-Delgado A.D., Herrera A. // Ionic cross-linking fabrication of chitosan-based beads modified with FeO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Adsorption mechanism toward naphthalene removal in seawater from Cartagena Bay area // *ACS Omega.* 2020. V. 5. № 41. P. 26463–26475. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02984>
5. Said T.O., Idris A.M., Sahlabji T. Combining relationship indices, human risk indices, multivariate statistical analysis and international guidelines for assessing the residue levels of USEPA-PAHs in seafood // *Polycycl. Aromat. Comp.* 2020. V. 40. P. 758–773. <https://doi.org/10.1080/10406638.2018.1481114>
6. Preuss R., Angerer J., Drexler H. Naphthalene – an environmental and occupational toxicant // *Int. Arc. Occup. Environ. Health.* 2003. V. 76. P. 556–576. <https://doi.org/10.1007/s00420-003-0458-1>
7. Bhandari R., Harsha Vardhan K., Kumar P.S., Gayathri K.V. Effective removal of naphthalene from contaminated soil using halotolerant bacterial strains

- and vermiremediation techniques // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2021. In press. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1863390>
8. Zeng G., Yang R., Fu X., Zhou Z., Xu Z., Zhou Z., Qiu Z., Sui Q., Lyu S. Naphthalene degradation in aqueous solution by Fe(II) activated persulfate coupled with citric acid // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 264. P. 118441. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118441>
  9. Alshabib M. Removal of naphthalene from wastewaters by adsorption: A review of recent studies // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2021. In press. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03428-6>
  10. Marshall T., Marangoni A.G., Laredo T., Estepa K.M., Corradini M.G., Lim L-T., Pensini E. Laccase-zein interactions at the air-water interface: Reactors on an air bubble and naphthalene removal from water // *Colloids Surf. A.* 2020. V. 607. P. 125518. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125518>
  11. Zango Z.U., Jumbri K., Zaid H., Sambudi N., Matmin J. Optimizations and artificial neural network validation studies for naphthalene and phenanthrene adsorption onto NH<sub>2</sub>-UiO-66(Zr) metal-organic framework // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021. V. 842. P. 012015. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/842/1/012015>
  12. Hung C.-M., Huang C.-P., Lam S.S., Chen C.-W., Dong C.-D. The removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from marine sediments using persulfate over a nano-sized iron composite of magnetite and carbon black activator // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. P. 104440. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104440>
  13. Song T., Tian W., Qiao K., Zhao J., Chu M., Du Z., Wang L., Xie W. Adsorption behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygen derivatives in wastewater on *n*-doped reduced graphene oxide // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 254. P. 117565. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117565>
  14. Flores-Chaparro C., Castilho C., Külaots I., Hurt R.H., Rangel-Mendez J. Pillared graphene oxide composite as an adsorbent of soluble hydrocarbons in water: pH and organic matter effects // *J. Environ. Manage.* 2020. V. 259. P. 110044. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110044>
  15. Dimitriadou S., Frontistis Z., Petala A., Bamos G., Mantzavinos D. Carbocatalytic activation of persulfate for the removal of drug diclofenac from aqueous matrices // *Catal. Today.* 2020. V. 355. P. 937–944. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.025>
  16. Thakur G., Singh A., Singh I. Chitosan-montmorillonite polymer composites: Formulation and evaluation of sustained release tablets of aceclofenac // *Sci. Pharm.* 2016. V. 84. № 4. P. 603–617. <https://doi.org/10.3390/scipharm84040603>
  17. Günster E., Pestrel D., Ünlü C.H., Atıcı O., Güngör N. Synthesis and characterization of chitosan–MMT biocomposite systems // *Carbohydr. Polym.* 2007. V. 67. № 3. P. 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.004>
  18. Nekouei F., Nekouei S., Tyagi I., Gupta V.K. Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent // *J. Mol. Liq.* 2015. V. 201. P. 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.09.027>
  19. Huang L., Zhou Y., Guo X., Chen Z. Simultaneous removal of 2,4-dichlorophenol and Pb(II) from aqueous solution using organoclays: Isotherm, kinetics and mechanism // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 22. P. 280–287. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.021>
  20. Celebi O., Üzüüm Ç., Shahwan T., Erten H.N. A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba<sup>2+</sup> ions on nanoparticles of zero-valent iron // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 148. № 3. P. 761–767. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.122>
  21. Israel U., Eduok U. Biosorption of zinc from aqueous solution using coconut (*Cocos nucifera L.*) coir dust // *Arch. Appl. Sci. Res.* 2012. V. 4. P. 809–819.
  22. Mittal A., Mittal J., Malviya A., Gupta V. Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 344. № 2. P. 497–507. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.007>
  23. Ali I., Burakova I., Galunin E., Burakov A., Mkrtchyan E., Melezhik A., Kurnosov D., Tkachev A., Grachev V. High-speed and high-capacity removal of methyl orange and malachite green in water using newly developed mesoporous carbon: Kinetic and isotherm studies // *ACS Omega.* 2019. V. 4. № 21. P. 19293–19306. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02669>
  24. Wu F.-C., Tseng R.-L., Juang R.-S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetic // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 153. № 1–3. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.042>
  25. Jiang L., Liu Y., Zeng G., Xiao F., Hu X., Hu X., Wang H., Li T.-T., Zhou L., Tan X. Removal of 17β-estradiol by few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions: External influence and adsorption mechanism // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 284. P. 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.139>
  26. Gupta V.K., Nayak A., Agarwal S., Tyagi I. Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: Effect of pre-treatment conditions // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 417. P. 420–430. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.067>
  27. Cheng H., Bian Y., Wang F., Jiang X., Ji R., Gu C., Yang X., Song Y. Green conversion of crop residues

- into porous carbons and their application to efficiently remove polycyclic aromatic hydrocarbons from water: Sorption kinetics, isotherms and mechanism // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 284. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.104>
28. *Doğan M., Alkan M.* Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite // *Chemosphere.* 2003. V. 50. № 4. P. 517–528. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00629-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00629-X)
  29. *Zhou Y., Jin X-Y., Lin H., Chen Z-L.* Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 166. № 1. P. 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.058>
  30. *Eeshwarasinghe D., Loganathan P., Kalaruban M., Sountharajah D.P., Kandasamy J., Vigneswaran S.* Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water using granular activated carbon: kinetic and equilibrium adsorption studies // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. P. 13511–13524. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1518-0>
  31. *Wang J., Chen B., Xing B.* Wrinkles and folds of activated graphene nanosheets as fast and efficient adsorptive sites for hydrophobic organic contaminants // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. № 7. P. 3798–3808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04865>
  32. *Das P., Goswami S., Maiti S.* Removal of naphthalene present in synthetic waste water using novel G/GO nano sheet synthesized from rice straw: comparative analysis, isotherm and kinetic // *Front. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 2. № 1. P. 38–42. <https://doi.org/10.15761/FNN.1000107>
  33. *Wang C., Leng S., Xu Y., Tian Q., Zhang X, Cao L., Huang J.* Preparation of amino functionalized hydrophobic zeolite and its adsorption properties for chromate and naphthalene // *Minerals.* 2018. V. 8. № 4. P. 145/1–145/14. <https://doi.org/10.3390/min8040145>
  34. *Lin Y-H.* Adsorption and biodegradation of 2-chlorophenol by mixed culture using activated carbon as a supporting medium-reactor performance and model verification // *Appl. Water Sci.* 2017. V. 7. P. 3741–3757. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0522-0>
  35. *Costa J.A.S., Sarmiento V.H., Romão L.P., Paranhos C.M.* Synthesis of functionalized mesoporous material from rice husk ash and its application in the removal of the polycyclic aromatic hydrocarbons // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. V. 26. P. 25476–25490. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05852-1>
  36. *Costa J.A., Sarmiento V.H., Romao L.P., Paranhos C.M.* Performance of the MCM-41-NH<sub>2</sub> functionalized mesoporous material synthesized from the rice husk ash on the removal of the polycyclic aromatic hydrocarbons // *Silicon.* 2020. V. 12. P. 1913–1923. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00289-0>
  37. *Costa J.A.S., Sarmiento V.H., Romão L.P., Paranhos C.M.* Adsorption of organic compounds on mesoporous material from rice husk ash (RHA) // *Biomass Conv. Bioref.* 2020. V. 10. P. 1105–1120. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00476-4>
  38. *Yang L., Qian X., Wang Z., Li Y., Bai H., Li H.* Steel slag as low-cost adsorbent for the removal of phenanthrene and naphthalene // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2018. V. 36. № 3–4. P. 1160–1177. <https://doi.org/10.1177/0263617418756407>
  39. *Barman S.R., Banerjee P., Das P., Mukhopadhyay A.* Urban wood waste as precursor of activated carbon and its subsequent application for adsorption of polyaromatic hydrocarbons // *Int. J. Energy Water Res.* 2018. V. 2. P. 1–13. <https://doi.org/10.1007/s42108-018-0001-4>
  40. *Puszkarewicz A., Kaleta J.* The efficiency of the removal of naphthalene from aqueous solutions by different adsorbents // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2020. V. 17. № 16. P. 5969. <https://doi.org/10.3390/ijerph17165969>
  41. *Bouiahya K., Oulguidoum A., Laghzizil A., Shalabi M., Nunzi J.* Hydrophobic chemical surface functionalization of hydroxyapatite nanoparticles for naphthalene removal // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2020. V. 595. P. 124706. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124706>