

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.422:628.3

ВЛИЯНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ  
К КАТИОННОМУ КРАСИТЕЛЮ

© 2021 г. Е. М. Бенько<sup>а,\*</sup>, Н. А. Мамлеева<sup>а</sup>, А. Н. Харланов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\*e-mail: benko\_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.

После доработки 18.11.2020 г.

Принята к публикации 25.11.2020 г.

Получены и проанализированы изотермы адсорбции метиленового голубого (МГ) из водных растворов на сульфатном лигнине, древесине осины и образцах древесины, предварительно обработанных озоном. Изотермы адсорбции описаны моделью Ленгмюра. Определены значения адсорбционной емкости, удельной поверхности и константы адсорбционного взаимодействия. Установлено, что предобработка древесины озоном приводит к уменьшению константы связывания красителя с поверхностью, сорбционная емкость практически не меняется. С использованием данных ИК-спектроскопии показано, что озонированные лигноцеллюлозные материалы отличаются высоким содержанием карбонильных и карбоксильных групп, способных к электростатическому взаимодействию и ионному обмену, и низким содержанием ароматических структур. Сделан вывод о том, что присутствие в растительном сорбенте лигнина способствует повышению эффективности сорбции красителя.

Ключевые слова: лигнин, лигноцеллюлозные материалы, древесина, озон, адсорбция, метиленовый голубой

DOI: 10.31857/S0044453721080069

В связи с проблемой рационального использования природных ресурсов расширяется поиск новых областей применения растительных лигноцеллюлозных материалов, которые являются промышленными и сельскохозяйственными отходами. Среди них лигнин, древесные опилки, древесная кора, пшеничная и рисовая солома, подсолнечная лузга, кукурузные початки, рисовая шелуха и др. Один из вариантов утилизации таких отходов – получение на их основе так называемых “сорбентов низкой стоимости”.

Адсорбционные технологии широко используются для удаления органических и неорганических загрязнителей из промышленных и бытовых сточных вод, преимущественно в тех случаях, когда концентрация этих веществ в воде невелика, и они биологически не разлагаются или сильно токсичны.

Помимо доступности и дешевизны, достоинство сорбентов на основе растительных биополимеров – их физико-химические характеристики – наличие разнообразных функциональных групп, способных осуществлять различные типы взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом. Кроме того, сорбционную емкость и селективность таких сорбентов можно изменять путем их модифицирования. Для этих целей используют разнообразные фи-

зические и химические методы активации: паровой взрыв в присутствии  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , термическую обработку с добавлением химикалий ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ), микроволновое излучение, химическую обработку для введения кислород-, азот-, серосодержащих функциональных групп или удаления из биомассы тех или иных компонентов. Методы активации и сорбционные свойства материалов на основе растительной биомассы по отношению к красителям, ионам тяжелых металлов и другим органическим и неорганическим загрязнителям обсуждаются в обзорах [1–5].

Один из способов модифицирования лигноцеллюлозных материалов – их делигнификация путем озонирования. Обработанные озоном лигноцеллюлозные материалы характеризуются более высоким содержанием полярных групп [6, 7] и наличием в клеточных стенках дополнительных пор, которые образуются при удалении лигнина и части гемицеллюлоз [8, 9]. Однако данных о влиянии озонирования на пористую структуру и сорбционные свойства растительной биомассы в литературе практически нет, не считая противоречащих друг другу результатов работ [10, 11].

Цель настоящей работы – изучение изменений сорбционных свойств лигноцеллюлозного

материала (древесных опилок) при удалении лигнина в процессе обработки озоном. В качестве адсорбата выбран катионный краситель метиленовый голубой (МГ), который часто используется в качестве модельного вещества для изучения сорбционных свойств различных материалов. Для выяснения роли лигнина в связывании красителя также исследована адсорбция МГ на лигнине.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбенты: древесные опилки осины (*Populus tremula*, фракция 0.6–1.0 мм), а также лигнин сульфатного производства целлюлозы (ОАО “Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат”).

Методика озонирования опилок и способ расчета количества поглощенного озона (расхода озона) подробно описаны в [12]. После обработки озоном образцы промывали водой и высушивали на воздухе.

Адсорбат: катионный краситель метиленовый голубой (МГ) (N,N,N',N'-тетраметилтионина хлорид тригидрат)  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$  – реактив марки “ч.д.а.”, производства ОАО “Шосткинский завод химических реактивов”.

Адсорбцию МГ проводили из растворов в дистиллированной воде при комнатной температуре. Навеска опилок составляла 20–50 мг, объем раствора 10–20 мл, концентрация МГ  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  моль/л. Навеска лигнина 300–500 мг, объем раствора 15 мл, концентрация МГ  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  моль/л, рН 5.4. Время адсорбции 7 суток. Концентрацию МГ в контактном растворе определяли по оптическому поглощению при длине волны  $\lambda = 665$  нм ( $\epsilon_{665} = 6.3 \times 10^4$  л/моль см) на спектрофотометре Cary 3E Varian.

Величину адсорбции находили по формуле:

$$\Gamma = (c_0 - c)V/m,$$

где  $c_0$  и  $c$  – начальная и равновесная концентрация раствора,  $V$  – объем раствора,  $m$  – масса абсолютно сухого материала.

Для описания экспериментальных данных использовали адсорбционную модель Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{b\Gamma_m c} + \frac{1}{\Gamma_m}, \quad (1)$$

где  $c$  – равновесная концентрация МГ в растворе (моль/л),  $\Gamma$  – равновесная удельная адсорбция (моль/г),  $\Gamma_m$  – предельная адсорбция МГ при образовании монослоя (моль/г),  $b$  – константа (л/моль).

Удельную площадь поверхности адсорбента определяли, предполагая, что МГ образует монослойное заполнение с плоской ориентации молекул:

$$S_{уд} = A_m \Gamma_m N_A,$$

где  $A_m = 106 \times 10^{-20}$  м<sup>2</sup> – эффективная площадка молекулы метиленового голубого [13],  $N_A$  – число Авогадро,  $\Gamma_m$  – величина предельной адсорбции (моль/г).

Коэффициенты распределения красителя между твердой и жидкой фазами  $K_{эф}$  (л/г) рассчитывали по начальному участку изотермы как отношение равновесной адсорбции  $\Gamma$  (моль/г) к равновесной концентрации  $c$  (моль/л).

ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker Equinox 55/S в режиме пропускания. Образцы лигнина и древесины дополнительно измельчали, смешивали с КВг и прессовали в таблетки массой 300 мг. Содержание анализируемого материала в таблетках с КВг составляло 0.125 мас. % для древесины и 0.5% для лигнина. Экспериментальные ИК-спектры древесины преобразовывались в единицы оптической плотности ( $D$ ) с помощью программы OPUS 6.0 (Bruker).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### ИК-спектр лигнина

Лигнины – природные полимеры нерегулярного строения, состоящие, в основном, из фенилпропановых субъединиц. Лигнин лиственной древесины содержит гваяцильные и сиренгильные структурные субъединицы, лигнин хвойной древесины на ~90% состоит из гваяцильных структур [14]. В ИК-спектре лигнина (рис. 1) видны интенсивные полосы поглощения при 1594, 1507, 1430 см<sup>-1</sup> – скелетные колебания ароматического кольца; 1142 см<sup>-1</sup> – плоскостные деформационные колебания С–Н-связи гваяцильных колец; 1030 см<sup>-1</sup> – деформационные плоскостные колебания связей в ароматическом кольце гваяцильного типа и деформационные колебания С–О в первичных спиртах [15, 16]; 1230, 1270 см<sup>-1</sup> – колебания гваяцильного кольца с валентными колебаниями С–О-групп. Полоса 1730 см<sup>-1</sup> валентных С=О колебаний карбоксильных групп с алифатическим заместителем имеет низкую интенсивность. Полосы поглощения валентных С–Н-колебаний в метильных и метиленовых группах ЛГ наблюдаются при 2850 и 2935 см<sup>-1</sup>; при 3430 см<sup>-1</sup> – О–Н-колебания гидроксогрупп, связанных водородной связью.

Таким образом, адсорбент характеризуется спектром, типичным для лигнинов с ароматическими структурами гваяцильного типа; содержит алифатические и кислородсодержащие структуры. По данным [17], сульфатный лигнин содержит 16.0 мас. % ОСН<sub>3</sub>, 0.75 мас. % карбоксильных СО–ОН, 2.98 мас. % фенольных ОН, карбонильных С=О – 3.58 мас. %.

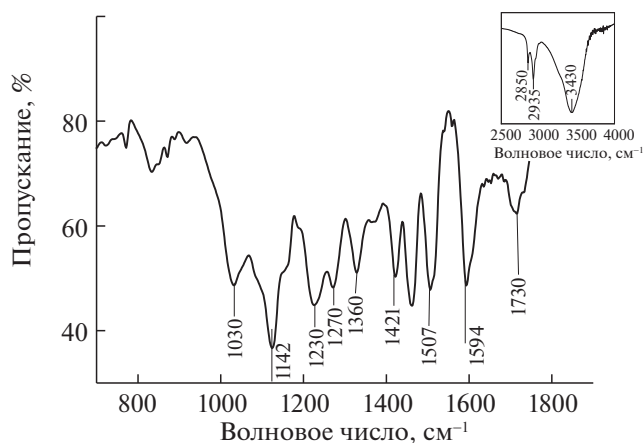


Рис. 1. ИК-спектр пропускания сульфатного лигнина.

*Адсорбция метиленового голубого на лигнине*

На рис. 2 приведена изотерма адсорбции МГ на лигнине и результат ее моделирования в линейных координатах уравнения Ленгмюра (1). Адсорбция обратима. При адсорбции из растворов модель Ленгмюра предполагает формирование монослоя, образующегося вследствие конкуренции между адсорбированным веществом и растворителем. В этом случае значение  $\Gamma_m$  соответствует полному вытеснению растворителя из монослоя. Адсорбированный слой рассматривают как двумерную фазу, в которой соотношение компонентов определяется различием в энергии их взаимодействия с поверхностью адсорбента, а суммарное относительное заполнение поверхности адсорбента молекулами компонентов раствора всегда равно единице [18].

Для двухкомпонентной системы изотермическое адсорбционное равновесие записывается как

$$K_2 = y_2 f_{a2} / x_2 f_2, \quad (2)$$

где  $y_2$  и  $x_2$  – мольные доли растворенного вещества в адсорбированной фазе и в равновесном объемном растворе,  $x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$ ,  $y_2 = (a_2 / a_1 + a_2)$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  – число молей компонентов раствора,  $a_1$  – полная удельная адсорбция компонента 1 (воды),  $a_2$  – полная удельная адсорбция компонента 2 (МГ),  $f_2$  и  $f_{a2}$  – коэффициенты активности,  $K_2$  – парциальная константа равновесия, а уравнение (2) соответствует парциальной изотерме адсорбции компонента 2 из раствора. При расчете  $y_2$  учитывается величина адсорбционного объема  $V_a$ , считая, что  $V_a = a_2 V_m$ ,  $V_m$  – молярный объем растворенного вещества. Количество адсорбированной воды определяется из соотношения:

$$a_{H_2O} = (V_a - a_2 V_m) / V_{mH_2O}. \text{ Полагая, что } \Gamma \sim a_2 \text{ и } f_2 \rightarrow 1 \text{ для разбавленных растворов МГ,}$$

$$K_2 = (y_2 / x_2) \text{ или } \lg y_2 = \lg K_2 + \lg x_2. \quad (3)$$

Принимая, что для МГ  $V_{mMG} = 0.23$  л/моль,  $V_{mH_2O} = 0.018$  л/моль графически определяем  $\lg K$  из экспериментальных данных (рис. 2в). Из рис. 2в видно, что в соответствии с уравнением (3), отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $\lg K_2$ .

Согласно проведенным расчетам, образованию монослоя МГ на поверхности лигнина соответствует  $\Gamma_m = 1.54 \times 10^{-4}$  моль/г. Если предположить плоское расположение молекул красителя на поверхности, то величина поверхности составит  $S_{уд} = 98$  м<sup>2</sup>/г.

Значение  $K_2 = 15490$ , а стандартное мольное уменьшение свободной энергии при достижении изотермического равновесия ( $-\Delta G^\circ = RT \ln K_2$ ) = 24.1 кДж/моль. По-видимому, основная часть МГ адсорбируется на гидрофобных областях по-

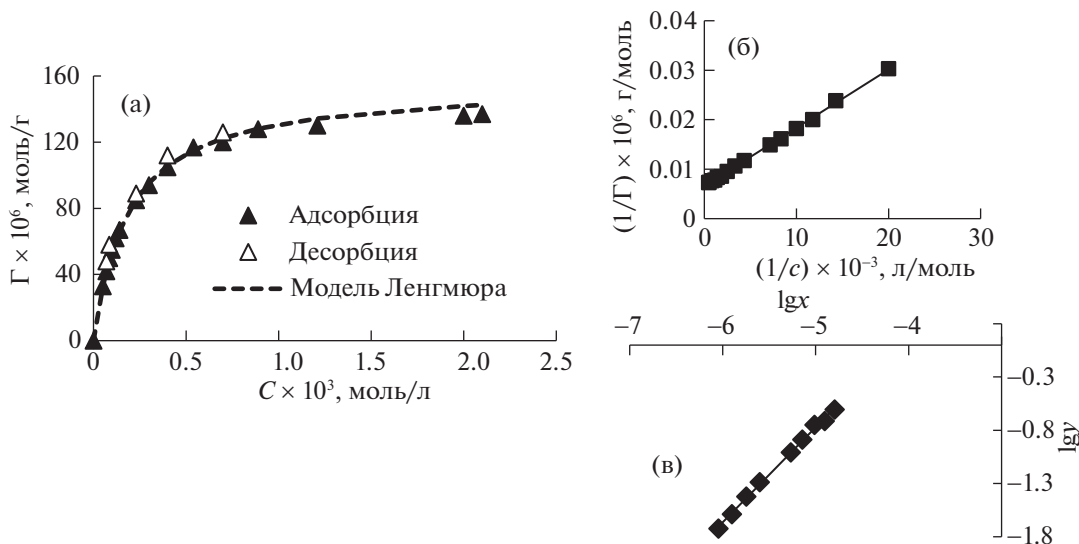


Рис. 2. Изотерма адсорбции МГ на лигнине (а) и линейризация изотермы в координатах уравнений (1) (б) и (3) (в).

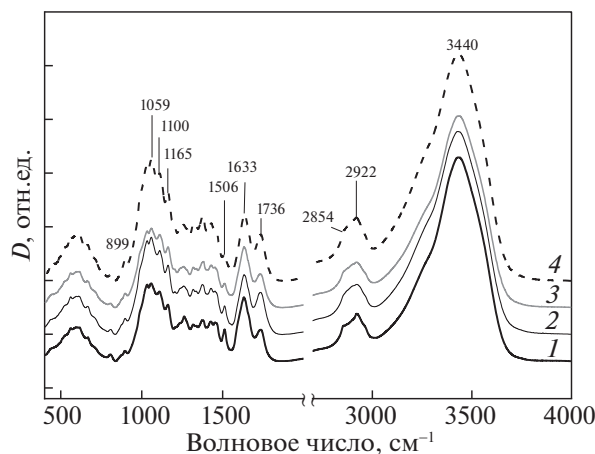


Рис. 3. ИК-спектры поглощения образцов озонированной древесины. Количество поглощенного озона: 0 (1), 1.4 (2), 2.3 (3) и 3.6 ммоль/г (4).

лимера за счет дисперсионных взаимодействий  $\pi$ -систем МГ с фенольными и алифатическими структурами лигнина. Дефицит электронной плотности на системе сопряжения катиона красителя обуславливает сродство МГ к богатым электронной плотностью ароматическими группами полимера и способствует дополнительным взаимодействиям с электроотрицательными (ОН, С=О, СОО– и др.) группами поверхности.

В работе [19] исследованы сорбционные свойства сульфатного лигнина по отношению к фенолу. Удельная поверхность по фенолу составила  $S_{уд} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$ , что близко к величине, определенной по адсорбции МГ. Величина изменения свободной энергии для фенола, который сорбируется на лигнине за счет дисперсионных взаимодействий,  $-\Delta G^\circ = 16.7 \text{ кДж/моль}$ . Тот факт, что в случае МГ значение  $-\Delta G^\circ$  существенно больше, согласуется с представлением, согласно которому, сорбция катионного красителя на лигнине осуществляется вследствие комбинации дисперсионных и кулоновских взаимодействий катиона МГ с неполярными и отрицательно заряженными группами лигнина.

#### ИК-спектры образцов древесины

На рис. 3 представлены ИК-спектры поглощения образцов древесины при различных значениях удельного расхода озона. ИК-спектр исходного образца характеризуется полосой  $1506 \text{ см}^{-1}$  валентных С–С-колебаний ароматических колец [16]. По мере возрастания количества поглощенного озона интенсивность полосы  $1506 \text{ см}^{-1}$  уменьшается, что указывает на деструкцию ароматических структур. У озонированных образцов интенсивность полос поглощения валентных колебаний С–О и С–О–С при  $1165$ ,  $1100$  и  $1059 \text{ см}^{-1}$ ,

характерных для углеводов, возрастает. Интенсивность полосы  $1736 \text{ см}^{-1}$  (валентные С=О-колебания карбонильных и карбоксильных групп с алифатическим заместителем) у озонированных образцов возрастает [16, 20].

В табл. 1 приведены значения  $D_v/D_{v \text{ исх}}$  для полос поглощения  $1736$  и  $1506 \text{ см}^{-1}$ , которые указывают на изменение соотношения ароматических и карбоксильных групп в исследованных образцах ЛЦМ ( $D_{v \text{ исх}}$  и  $D_v$  – значения оптической плотности полосы  $\nu$  в исходном и озонированном образцах). Наиболее заметные изменения  $D_v/D_{v \text{ исх}}$  соответствуют поглощению первых порций озона, достигаемых за 5–10 мин обработки озоном.

Полоса поглощения  $3440 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям ОН-групп, связанных водородными связями, полосы  $2922$  и  $2854 \text{ см}^{-1}$  – к валентным С–Н-колебаниям в  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}$ -группах. Эти полосы у озонированных образцов практически не меняются. Полоса  $1633 \text{ см}^{-1}$  деформационных колебаний воды присутствует во всех образцах [20].

Таким образом, данные ИК-спектров показывают, что обработка древесины осины озоном приводит к разрушению ароматики и образованию материала с высоким содержанием кислородсодержащих групп. Этот вывод согласуется с результатами определения содержания лигнина в озонированных образцах из древесины осины: при расходе озона  $1.5 \text{ ммоль/г}$  содержание ЛГ падает с 24% до 12% (степень делигнификации 50%) [21].

#### Сорбция метиленового голубого на образцах озонированной древесины

Исследовали три озонированных образца, отличающиеся продолжительностью озонирования и количеством поглощенного озона. Известно, что под действием озона происходит окислительная деструкция лигнина с разрывом ароматических колец и образованием водорастворимых алифатических кислот [22]. Помимо продуктов озонлиза лигнина, часть гемицеллюлоз, и экстрактивных веществ может быть также удалена из озонированного образца промыванием. Доля водорастворимых продуктов озонирования (ПР) и содержание остаточного лигнина (ЛГ) в зависимости от количества поглощенного озона приведены в табл. 1.

В исходном образце древесины осины содержится 24% лигнина, 45% целлюлозы и 26% гемицеллюлоз. При расходе озона  $3.6 \text{ ммоль/г}$  содержание лигнина в образцах снижается до 10% [23]. Из табл. 1 следует, что, несмотря на различия в продолжительности обработки озоном (7, 15, 60 мин) и количестве поглощенного озона (1.4, 2.3, 3.6 ммоль/г), величины содержания остаточ-

**Таблица 1.** Доля водорастворимых продуктов озонирования (ПР), содержание остаточного лигнина (ЛГ), значения ( $D_v/D_{v \text{ исх}}$ ) в ИК-спектрах ЛЦМ и параметры изотерм адсорбции МГ в зависимости от количества поглощенного озона при различной продолжительности озонирования ( $t$ )

№	$t$ , мин	$[O_3] \times 10^3$ , моль/г	ПР, % [12]	ЛГ, % [23]	$D_v/D_{v \text{ исх}}$		$K_{\text{эф}}$ , л/г	$\Gamma_m \times 10^5$ , моль/г	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$R^2$
					1736 см <sup>-1</sup>	1506 см <sup>-1</sup>				
1	0	0	0	24	1.0	1.0	2.8	8.5	54	0.9925
2	7	1.4	15	12	1.48	0.52	1.3	7.7	50	0.9987
3	15	2.3	30	—	1.53	0.49	1.1	8.3	53	0.9843
4	60	3.6	35	10	1.63	0.49	1.3	8.3	53	0.9992

Обозначения:  $D_{v \text{ исх}}$  и  $D_v$  — значения оптической плотности полосы  $\nu$  в исходном и озонированном образце;  $K_{\text{эф}}$  — константа распределения,  $\Gamma_m$  — емкость монослоя,  $S_{\text{уд}}$  — удельная поверхность.

ного лигнина в образцах 2–4 различаются мало. Как показано в [24, 25], на начальных этапах озонирования растительной биомассы озон расходуется преимущественно на реакции с лигнином, и его содержание резко снижается. По мере деструкции доступного для озона лигнина начинают преобладать реакции озона с другими компонентами растительной биомассы и промежуточными продуктами озонирования. В результате деструкция лигнина замедляется.

При озонировании растительной биомассы протекают также реакции, приводящие к модифицированию ее компонентов кислородсодержащими функциональными группами. Согласно данным ИК-спектров, обработанные озоном образцы характеризуются повышенным содержанием карбонильных и карбоксильных групп (рис. 3, табл. 1).

Таким образом, полученные лигноцеллюлозные материалы № 2–4 отличаются от исходной древесины более низким и примерно одинаковым содержанием лигнина (10–12%), а также наличием карбоксильных и карбонильных функциональных групп, количество которых заметно возрастает по мере увеличения расхода озона (от образца № 2 к образцу № 4).

Обработка озоном может приводить к структурным изменениям биополимерного композита. Например, к появлению микропор вследствие удаления лигнина и гемицеллюлоз и реорганизации микрофибрилл целлюлозы в делигнифицированной клеточной стенке [8–11, 26–28]. Некоторые поры могут стать недоступны для адсорбата из-за отложения на поверхности биомассы продуктов озонирования, например, продуктов поликонденсации ароматических фрагментов лигнина [7, 29] или нерастворимых оксалатов кальция [6, 30]. Оксалаты образуются при взаимодействии примесных солей кальция с продуктом озонлиза лигнина — щавелевой кислотой.

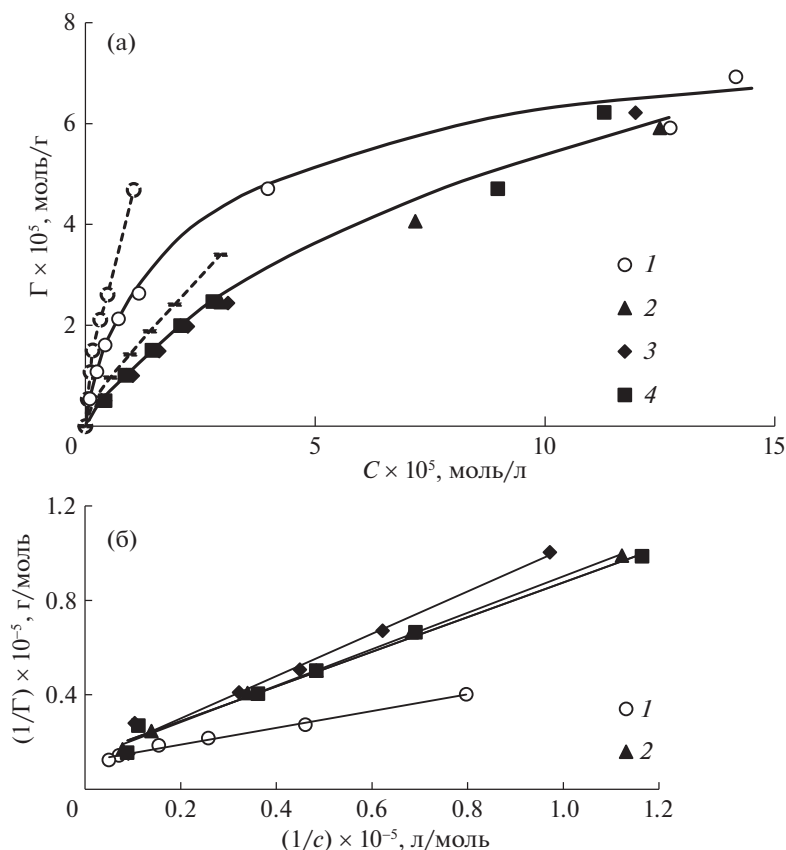
Изотермы адсорбции метиленового голубого на исходных и обработанных озоном опилках осины приведены на рис. 4. Во всех случаях наблюдается

адсорбционно-десорбционный гистерезис. Гистерезис может быть обусловлен кинетическими причинами — длительностью установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Перенос крупных молекул красителя из раствора в полимерный материал и обратно контролируется процессами набухания адсорбента и внутренней диффузии адсорбата в капиллярно-пористой структуре адсорбента [30, 31].

Другая возможная причина адсорбционно-десорбционного гистерезиса — химическая неоднородность адсорбента, который включает компоненты, обладающие различными адсорбционными свойствами по отношению к МГ. Лигнин способен извлекать МГ из водных растворов, в основном, за счет дисперсионных и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий. Целлюлоза может необратимо адсорбировать катионные красители благодаря сочетанию электростатического взаимодействия и ионного обмена [32].

Из изотерм адсорбции видно, что обработанные озоном образцы древесины характеризуются более низким, чем исходные, сродством к МГ. Принципиальных различий между озонированными образцами 2–4 не наблюдается. Уменьшение сродства МГ к поверхности лигноцеллюлозных материалов при частичном удалении лигнина и при одновременном увеличении содержания карбоксильных групп (центров ионного взаимодействия) свидетельствует о преобладающей роли дисперсионных и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий в связывании красителя с сорбентом. В литературе имеются сведения о том, что присутствие небольшого количества лигнина в сорбентах на основе целлюлозы повышает эффективность связывания красителей и ароматических соединений [33, 34].

Из изотерм следует, что величина емкости монослоя для всех образцов практически одинакова. Это означает, что после озонной обработки структурных превращений, существенным образом изменяющих долю поверхности, доступной для молекул красителя, не происходит.



**Рис. 4.** Изотермы адсорбции МГ на образцах исходной (1) и озонированной (2–4) древесины (а) и их линейаризация в координатах уравнения Ленгмюра (б). Количество поглощенного озона: 0 (1), 1.4 (2), 2.3 (3) и 3.6 ммоль/г (4). Пунктиром показаны десорбционные ветви изотерм № 1 и № 4.

Поскольку увеличение содержания в озонированных образцах карбоксильных групп, способных осуществлять ионное взаимодействие с МГ,

также не влияет на сорбционную емкость, то можно заключить, что МГ связывается с растительным сорбентом в основном за счет адсорбционного взаимодействия, а не ионного обмена.

**Таблица 2.** Адсорбционная емкость растительных сорбентов (по МГ)

Сорбенты		Емкость, мг/г	Ссылки
Лигнин	щелочной (стебли кукурузы)	121.2	[35]
	уксуснокислый (щепа эвкалипта)	63.3	[36]
	муравьинокислый (жом сахарного тростника)	34.2	[37]
	органо-растворительный (рисовая солома)	40.0	[38]
	сульфатный (хвойный)	57.6	[*]
Древесина	вишни	39.8	[39]
	грецкого ореха	59.2	
	дуба	29.9	
	сосны	27.8	
	осины	27.1	[*]

\* — данная работа.

Полученные экспериментальные изотермы адсорбции удовлетворительно описываются моделью мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (рис. 4б). Рассчитанные эффективные константы распределения красителя между твердой и жидкой фазой ( $K_{эф}$ ), величины емкости монослоя ( $\Gamma_m$ ) и удельной площади поверхности ( $S_{уд}$ ), доступной для молекул МГ, для исходного и озонированных образцов приведены в табл. 1.

Сравнение полученных значений сорбционной емкости по МГ с литературными данными для других растительных материалов показывает адекватность найденных величин (табл. 2).

Таким образом, на основании проведенных исследований и литературных данных можно заключить, что связывание МГ на поверхности лигноцеллюлозных растительных материалов является сложным процессом, включающим как адсорбцию, так и ионный обмен. В адсорбционном взаимодействии основную роль, по-видимому, играет гидрофобный ароматический полимер

лигнин. Древесные опилки и лигнин можно рассматривать в качестве перспективных сорбентов для удаления катионных красителей из промышленных сточных вод. Эти материалы возобновляемы, доступны, имеют низкую стоимость. Однако для их успешной реализации на практике требуются дальнейшие исследования, направленные на выяснение механизма сорбции, а также определение оптимальных условий ее проведения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Supanchaiyamat N., Jetsrisuparb K., Knijnenburg J.T.N. et al.* // *Bioresour Technol.* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.139>
2. *Shukla A., Yu-Hui Zhang, Dubey P. et al.* // *Journal of Hazardous Materials.* 2002. V. B95. P. 137.
3. *Mohd R., Othman S., Rokiah H. et al.* // *J. Hazard Mater.* 2010. V. 177. P. 70 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
4. *Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S. et al.* // *Advances in Coll. Interface Science.* 2014. V. 209. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
5. *Boushew A., Shen X., Edyvean R.G.* // *J. Wat. Res.* 1997. V. 31. № 8. P. 2084.
6. *Mamleeva. N.A., Autlov S. A., Bazarnova N.G. et al.* // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2016. V. 42. № 7. P. 694.
7. *Мамлеева Н.А., Бабаева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 1. С. 28.
8. *Benko E.V., Chukhchin D.G., Lunin V.V.* // *Holzfor-schung,* 2020. <https://doi.org/10.1515/hf-2019-0168>
9. *Travaini R., Otero M.D.M., Coca M. et al.* // *Bioresour. Technol.* 2013. V. 133. P. 332.
10. *Yasuo Kojina, Seung-Lak Yoon* // *J. Mater Cycles Waste Manag.* 2008. V. 10. P. 134.
11. *Zhiying Yu, Hasan Jameel, Hou-min Chang et al.* // *Bioresource Technology.* 2011. V. 102. P. 9083.
12. *Ben'ko E.M., Manisova O.R., Lunin V.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. № 7. P. 1131.
13. Методы определения удельной поверхности. ГОСТ 13144-79 Графит. <https://doi.org/wiki-numbers.ru/gost/gost-13144-79>.
14. *Holladay J.E., Bozell J.J., White J.F. et al.* // *Top Value-Added Chemicals from Biomass. V.II.2007. USA.* <https://doi.org/www.ntis.gov/ordering.htm>
15. *Derkacheva O.Yu., Sukhov D.A.* // *Modern Polymer Spectroscopy, Macromol. Symp. Wiley-VCH.* 2008. V. 265. № 1. P. 61.
16. *Schwanninger M., Rodrigues J.C., Pereira H. et al.* // *Vibrational Spectroscopy.* 2004. V. 36. P. 23. <https://doi.org/1016/j.vibspec.2004.02.003>
17. *Худошин А.Г.* Кинетика и механизм окисления лигнина и его модельных соединений озоном в присутствии ионов Mn(II): дис.... канд. хим. наук: 02.00.15. Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. Москва 2008. 200 с. <https://doi.org/mydisser.com/ru/catalog/view/120241.html>
18. *Когановский А.М., Клименко И.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из раствора. Л.: Химия. 1990. 256 с.
19. *Мамлеева Н.А., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 3. С. 436.
20. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 327 с.
21. *Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Харланов А.Н. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. № 3.
22. *Bailey P.S.* Ozonation in Organic Chemistry. 1982. V. II. Acad Press, New York.
23. *Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г. и др.* // *Химия растительного сырья.* 2007. № 1. С. 25.
24. *Benko E.M., Chukhchin D.G., Mamleeva N.A. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020 V. 94. № 8. P. 1535. <https://doi.org/10.1134/S0036024420080038>
25. *Мамлеева Н.А., Кустов А.Л., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 9. С. 1402.
26. *Giummarella N., Henriksson G., Salmén L. et al.* // *Nordic Pulp Paper Res. J.* 2017. V. 32. № 4. P. 542.
27. *Pönni R., Galvis L., Vuorinen T.* // *Carbohydrate Polymers.* 2014. V. 101. P. 792.
28. *Wan J., Wang Y., Xiao Q.* // *Bioresour Technol.* 2010. V. 101. № 12. P. 4577.
29. *Bule M.V., Gao A.H., Hiscox B. et al.* // *J. Agric. Food Chemi.* 2013. V. 61. P. 3916.
30. *Ben'ko E.M., Manisova O.R., Murav'eva G.P. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. № 7. P. 1118.
31. *Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С.* Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск: Наука, 1989. 216 с.
32. *McKay G., Poots V. J. P.* // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1980. V. 30. № 1. P. 279. <https://doi.org/10.1002/jctb.503300134>
33. *Wen Y., Yuan Z., Liu X. et al.* // *Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 6131.
34. *Ma M., Liu Z., Hui L. et al.* // *Int. J. Biol. Macromolecules.* 2019. № 9. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.022>
35. *Feng Q., Cheng H., Li J. et al.* // *BioRes.* 2014. V. 9. № 2. P. 3602.
36. *Feng Q., Cheng H., Chen F. et al.* // *J. Wood Chem. Technol.* 2015. V. 36. № 3. P. 173. <https://doi.org/10.1080/02773813.2015.1104546>
37. *Consolin F.N., Venancio E.C., Barriquello M.F. et al.* // *Eclética Química.* 2007. V. 32. № 4. P. 63
38. *Zhang S., Wang Z., Zhang Y. et al.* // *Procedia Envir. Sci.* 2016. V. 31. P. 3.
39. *Ferrero F.* // *J. Hazardous Mater.* 2007. V. 142. № 1–2. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.072>