

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ОКСИД МАРГАНЦА(IV)/МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЙ ГРАФИТ ПО ОТНОШЕНИЮ К СОЕДИНЕНИЯМ As(III)

© А. А. Белозерова^{1,2}, Н. В. Печищева^{1,2}, С. Х. Эстемирова^{1,2},
Е. В. Стерхов¹, К. Ю. Шуняев^{1,2}

¹ Институт металлургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
E-mail: aa_belozerova@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 марта 2022 г.
После доработки 13 апреля 2022 г.
Принята к публикации 26 мая 2022 г.

Изучены сорбционные свойства композита MnO₂/механоактивированный графит по отношению к соединениям As(III). Статическая сорбционная емкость по отношению к соединениям As(III) композита MnO₂/механоактивированный графит составила 22.7 мг·г⁻¹, что превосходит сорбционные свойства MnO₂. Исследовано влияние pH раствора в диапазоне 1–5, дозы сорбента, времени сорбции на степень извлечения соединений As(III). Показано, что процесс сорбции As(III) на композите описывается моделью Фрейндлиха. Композит MnO₂/механоактивированный графит может быть рекомендован для удаления соединений As(III) из водных растворов.

Ключевые слова: мышьяк(III); композит; оксид марганца(IV); механоактивированный графит; сорбционная емкость

DOI: 10.31857/S0044461822040119, EDN: DHOAMC

Мышьяк является одним из опасных загрязнителей поверхностных и подземных вод. Соединения мышьяка поступают в окружающую среду с промышленными стоками, продуктами сжигания топлива, из отвалов переработки руд и шламохранилищ. Наиболее токсичными являются неорганические соединения As(III) [1].

Одним из эффективных способов очистки водных растворов от мышьяка является сорбция с использованием в качестве адсорбента MnO₂ и сорбентов на его основе, поскольку MnO₂ обладает высокой сорбционной активностью по отношению к соединениям

As(III) и As(V), хорошей стабильностью, большой удельной поверхностью [2, 3].

Простым методом синтеза MnO₂ является химическое окисление, где в качестве окислителя выступает KMnO₄, а в качестве восстановителя используют различные соединения, в том числе активированный уголь [4] или графен [5]. В работе [6] в качестве восстановителя использовали спектрально чистый механоактивированный графит, в результате чего был получен композит MnO₂/C (C — механоактивированный графит). Поскольку в его состав входит MnO₂, можно предположить, что синтезированный композит

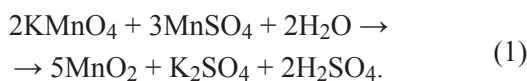
обладает сорбционной активностью по отношению к соединениям As(III). Сорбционные свойства композита MnO_2/C по отношению к соединениям As(III) ранее не исследовали.

Цель работы — оценка сорбционной способности композита MnO_2/C по отношению к соединениям As(III).

Экспериментальная часть

Для проведения эксперимента использовали $KMnO_4$ (ч.д.а., ЗАО «ВЕКТОН»), $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (ч.д.а., НПО «МХТ»), графит (99.995 мас%, ООО «Полипроф-Л»). Синтезированные сорбенты сушили при $105^\circ C$ в течение 3 ч в сушильном шкафу (ШС-0.25-20, ООО НПП «ТЕПЛОПРИБОР»).

MnO_2 получали взаимодействием $KMnO_4$ и избытка $MnSO_4$ в растворе при нагревании по реакции [7]



Синтез композита MnO_2/C проводили по методике, описанной в работе [6]. Измельчение графита проводили с помощью высокоэнергетической планетарной мельницы Pulverisette 7 (Fritsch) в течение 120 мин до получения порошка со средним размером кристаллитов ~ 10 нм. Затем в ультразвуковой ванне (ПСБ-2835-05, ООО «ПСБ-ГЛАС») в течение 100 мин проводили ультразвуковую обработку смеси раствора $KMnO_4$ и порошка графита. Полученный раствор с осадком фильтровали. Состав композита MnO_2/C , по данным рентгенофазового анализа, 35:65 (мас%:мас%).

Сорбенты исследовали методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). По рентгенографическим данным был выполнен рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, определен средний размер кристаллитов. Анализ проводился с использованием международной базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-22 со встроенными модулями автоматического поиска фаз и полуколичественного анализа методом корундовых чисел. Средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) рассчитывали по формуле Шеррера, используя данные уширения дифракционных пиков, расположенных в малых углах. В качестве эталона был использован аттестованный порошок кремния (99.99 мас%, Merck, спецификация № 215619).

Определение значений удельной поверхности и пористости сорбентов выполнено методом низкотем-

пературной адсорбции–десорбции азота на приборе Nova1200e (Qantochrome). Сорбенты предварительно прокаливали на воздухе при температуре $300^\circ C$ в течение 3 ч для удаления остаточной влаги.

Микроскопические исследования и электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 с энергодисперсионным спектрометром INCA X-Act (Oxford Instruments). Предварительно высушенные порошки сорбентов наносили тонким слоем на токопроводящий двухсторонний скотч и тщательно обдували сжатым воздухом для удаления частиц, не зафиксировавшихся на поверхности подложки. Подложки с образцами помещали в камеру микроскопа и регистрировали внешний вид частиц порошка при различных увеличениях с детекцией вторичных (SE) и обратно-рассеянных электронов (BSE) при ускоряющей разности потенциалов 20 кВ на вольфрамовом катоде. Методом рентгеноспектрального микроанализа изучали частицы порошка для установления их химического состава путем анализа не менее пяти различных точек для набора спектра с минутной выдержкой.

Модельные растворы были получены путем соответствующего разбавления раствора, содержащего $Na_3AsO_3 \cdot H_2O$ (ч., ООО «АО РЕАХИМ») с концентрацией мышьяка $1000 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Значение pH устанавливали при помощи иономера И160-МИ (ООО «Измерительная техника») посредством добавления растворов 0.1 и 1 М HCl (ос.ч., ООО «СИГМА-ТЕК») и 0.1 и 1 М NaOH (ч.д.а., ООО «УфаХимПроект»). Для приготовления всех растворов использовали воду особой чистоты, очищенную на установке УПВА-5 (ПФ «ЛИВАМ»).

Изучение влияния кислотности раствора и массы сорбента на степень извлечения соединений As(III) из модельного раствора объемом 50 мл проводили при температуре $25^\circ C$. Изучение кинетики сорбции соединений As(III) из растворов с использованием MnO_2 и композита MnO_2/C проводили в статических условиях методом ограниченного объема при pH 2.

Сорбция на MnO_2 . Навеску сорбента массой 0.3 г помещали в модельный раствор, содержащий соединения As(III), объем модельного раствора составлял 50 мл. Сорбцию проводили при температуре $25^\circ C$ в статическом режиме. Отделяли сорбент от раствора фильтрованием на фильтре «зеленая лента», затем сорбент растворяли в 20 мл HCl (20 мас%), тщательно промывали. Если сорбент не растворялся, добавляли 1.0 мл H_2O_2 (30 мас%, ООО «Химические Инновационные Технологии») и промывали 5–8 раз

небольшими порциями воды. Доводили объем анализируемого раствора до 50 мл.

Сорбция на MnO₂/C. Навеску сорбента массой 0.3 г помещали в модельный раствор, содержащий соединения As(III), объем раствора составлял 50 мл. Сорбцию проводили в течение 30 мин при температуре 25°C в статическом режиме. Отделяли сорбент от анализируемого раствора центрифугированием в течение 15 мин при 8000 об·мин⁻¹.

Содержание соединений As(III) в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре SpectroBlue (SPECTRO Analytical Instruments). Рабочие параметры спектрометра: поток плазмообразующего аргона 13.0 л·мин⁻¹, вспомогательный поток аргона 0.80 л·мин⁻¹, поток аргона через распылитель 0.80 л·мин⁻¹, мощность плазмы 1200 Вт, регистрация спектра по высоте пика, скорость подачи раствора 30 об·мин⁻¹, время продувки 30 с. Спектральная линия: As I 189.042 нм. Растворы для калибровки спектрометра готовили разбавлением аттестованных стандартных образцов растворов соединений As(III) концентрацией 0.102 мг·мл⁻¹ (ГСО 7264–96, ООО «УЗХП»).

Для обработки полученных экспериментальных данных по кинетике сорбции использовали модели псевдопервого порядка (2), псевдвторого порядка (3) и Еловича (4) [8], которые в линейной форме представлены следующими уравнениями:

$$\ln(A_e - A_t) = \ln A_e - k_1 t, \quad (2)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{t}{A_e}, \quad (3)$$

$$A_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t, \quad (4)$$

где A_e — количество сорбированного вещества в момент достижения сорбционного равновесия (мг·г⁻¹), A_t — количество сорбированного вещества в момент времени t (мг·г⁻¹), k_1 — константа скорости сорбции псевдопервого порядка (мин⁻¹), k_2 — константа скорости сорбции псевдвторого порядка (г·мг⁻¹·мин⁻¹), α — константа начальной скорости адсорбции (мг·г⁻¹·мин⁻¹), β — десорбционная константа (г·мг⁻¹), t — время (мин).

Обсуждение результатов

Композит MnO₂/C состоит из двух фаз: оксида марганца(IV) и графита (рис. 1, а). MnO₂ соответствует δ-модификации, имеющей гексагональную

сингонию (PDF-00-018-0802). Параметры элементарной ячейки: $a = 5.778(1) \text{ \AA}$, $c = 14.646(5) \text{ \AA}$. Средний размер кристаллитов MnO₂ составил ~5–6 нм, графита — ~8–12 нм. Широкий максимум (002) графита еще более уширен у его подножия, что свидетельствует о наличии фракций графита с различной дисперсностью. На дифрактограмме хорошо виден широкий максимум под малыми углами, который соответствует оксиду графита.

Кристаллическое состояние графита в композите (рис. 1, б) отличается от такового в исходном механоактивированном графите (рис. 1, а). Дифракционный спектр содержит широкие размытые максимумы графита. Форма интенсивных максимумов свидетельствует не только о малых размерах кристаллитов (менее 4 нм), но и о высокой степени разупорядочения кристаллической структуры (турбостратное состояние).

Таким образом, в суспензии, содержащей механоактивированный графит и KMnO₄, подвергшейся ультразвуковому воздействию, произошли следующие

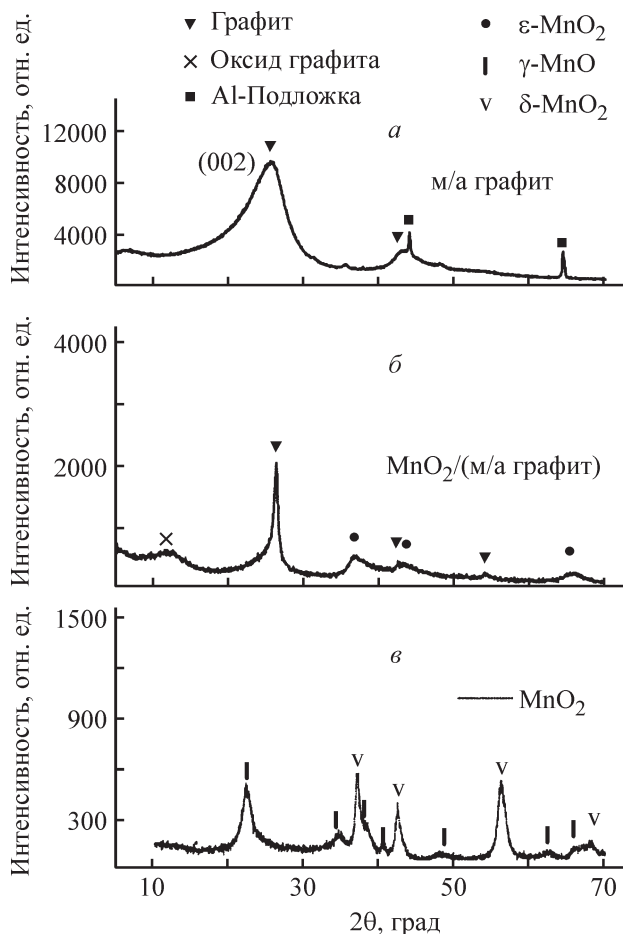


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы: механоактивированного графита (а), композита MnO₂/C (б), MnO₂ (в).

щие процессы: восстановление KMnO_4 до $\delta\text{-MnO}_2$, частичное окисление графита, укрупнение частиц графита (рекристаллизация) и упорядочение кристаллической структуры графита.

Рентгенофазовый анализ MnO_2 (рис. 1, *в*), полученного по реакции (1), показал, что сорбент содержит две полиморфные модификации MnO_2 : фазу $\epsilon\text{-MnO}_2$, сингония гексагональная, пространственная группа $P6_3/mmc$, соответствует эталону PDF-01-089-5171, параметры элементарной ячейки: $a = 2.786 \text{ \AA}$, $c = 4.412 \text{ \AA}$, содержание фазы $\epsilon\text{-MnO}_2$ — 53%, средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния, ОКР) $\sim 15 \text{ нм}$, и фазу $\gamma\text{-MnO}_2$, сингония орторомбическая, пространственная группа $Pnma$, соответствует эталону PDF-01-082-2169, параметры элементарной ячейки: $a = 9.3229 \text{ \AA}$, $b = 4.4533 \text{ \AA}$, $c = 2.8482 \text{ \AA}$, содержание фазы $\gamma\text{-MnO}_2$ — 47%, средний размер кристаллитов $< 10 \text{ нм}$.

В работе [9] MnO_2 , полученный восстановлением KMnO_4 с использованием MnSO_4 , содержит только фазу $\gamma\text{-MnO}_2$, в нашем случае получена смесь фаз ϵ - и $\gamma\text{-MnO}_2$ (далее в этой работе — MnO_2). Данные

различия, по-видимому, связаны с различиями в соотношении исходных количеств KMnO_4 и MnSO_4 (в настоящей работе — 3:2 (мол%:мол%), в работе [9] — 2:3 (мол%:мол%)).

Удельная поверхность композита MnO_2/C в 1.1 раза больше, чем у MnO_2 (табл. 1), вклад микропор — в 2.1 раза больше. Объем пор композита MnO_2/C в 2.3 раза меньше, чем в случае MnO_2 . Можно предположить, что большая величина удельной поверхности композита по сравнению с удельной поверхностью MnO_2 связана с тем, что механоактивированный графит, удельная поверхность которого составляет $311 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, играет роль инертной матрицы, в микропорах которой располагаются наноразмерные кристаллы MnO_2 , образующегося при восстановлении KMnO_4 . Частицы MnO_2 в композите стабилизированы и ограничены размером пор.

Композит MnO_2/C представляет собой порошок с достаточно однородным распределением частиц по размерам, MnO_2 , напротив, неоднороден (рис. 2). Элементный анализ композита MnO_2/C показывает присутствие основных компонентов С, О, Мп,

Таблица 1
Структурные характеристики сорбентов

Параметр	MnO_2/C	MnO_2	С
Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, в том числе:	59.4	52.0	311
удельная поверхность мезопор, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	49.8	47.5	186
удельная поверхность микропор, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	9.6	4.5	125
Объем пор, $\text{мл} \cdot \text{г}^{-1}$	0.089	0.21	0.298
Объем микропор, $\text{мл} \cdot \text{г}^{-1}$	0.005	0.0029	0.068
Средний диаметр пор, нм	6	16.1	3.8

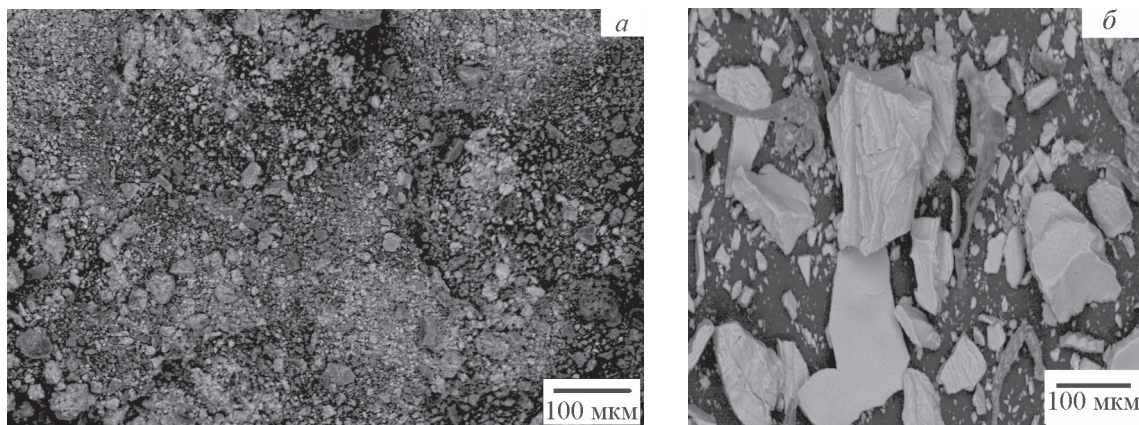


Рис. 2. Микрофотографии сорбентов: композита MnO_2/C (*а*), MnO_2 (*б*).

Таблица 2
Элементный состав сорбентов по данным рентгеноспектрального микроанализа

Элемент	Содержание, ат%	
	MnO ₂ /C	MnO ₂
C	68.7	—
O	18.48	65.99
Si	0.10	—
K	3.25	—
Mn	9.48	34.01
Сумма	100.00	100.00

Примечание. «—» — не обнаружено.

в незначительных количествах Si, K и в следовых количествах Fe. Присутствие примесей Si, K и Fe обусловлено составом исходных реагентов, используемых для синтеза композита MnO₂/C. В составе MnO₂ присутствуют только Mn и O.

При pH 2 сорбция соединений As(III) на обоих сорбентах составила >98%. При росте pH (pH ≥ 3) степень сорбции снижается в случае обоих сорбентов, более значительно — в случае композита, и при pH > 6 составляет <70% (рис. 3, а).

Для извлечения из 50 мл раствора, содержащего 1.0 мг·л⁻¹ соединений As(III), необходимо 0.3 г композита MnO₂/C, при этом степень сорбции составляет более 98% (рис. 3, б). В случае MnO₂ с ростом массы сорбента от 0.1 до 1 г степень сорбции соединений As(III) изменяется незначительно (рис. 3, б).

Как отмечено выше, механоактивированный графит в составе композита MnO₂/C, как мы предполагаем, играет роль инертной матрицы. Это подтверждается тем, что степень извлечения соединений As(III) с использованием в качестве сорбента измельченного порошка графита при pH 2 составила не более 14%.

Оба сорбента сорбируют основное количество соединений As(III) за 30 мин, далее концентрация соединений As(III) уменьшается незначительно, и через 60 мин достигается полное сорбционное равновесие (рис. 4).

Математическая модель химической кинетики, наилучшим образом описывающая интегральные кинетические кривые, была определена путем сравнения коэффициентов корреляции (R^2) зависимостей в линейных координатах моделей псевдопервого порядка, псевдovторого порядка и Еловича. Модели псевдопервого порядка ($R^2 = 0.19$), Еловича ($R^2 = 0.66$) неприменимы для описания сорбции соединений As(III) на исследуемых сорбентах. Наилучшим образом сорбция соединений As(III) на обоих сорбентах описывается моделью химической кинетики псевдovторого порядка ($R^2 = 0.99$). Данная модель предполагает, что химическая реакция лимитирует процесс сорбции [8]. Можно предположить, что реакция, лимитирующая процесс сорбции, — это реакция окисления As(III) до As(V), протекающая на поверхности сорбента, при этом происходит восстановление Mn(IV) до Mn(II) [10, 11].

Анализ изотерм сорбции соединений As(III) на композите MnO₂/C и MnO₂ при pH 2 и температуре 25°C (рис. 5) проводили по уравнениям адсорбции Ленгмюра (5) и Фрейндлиха (6):

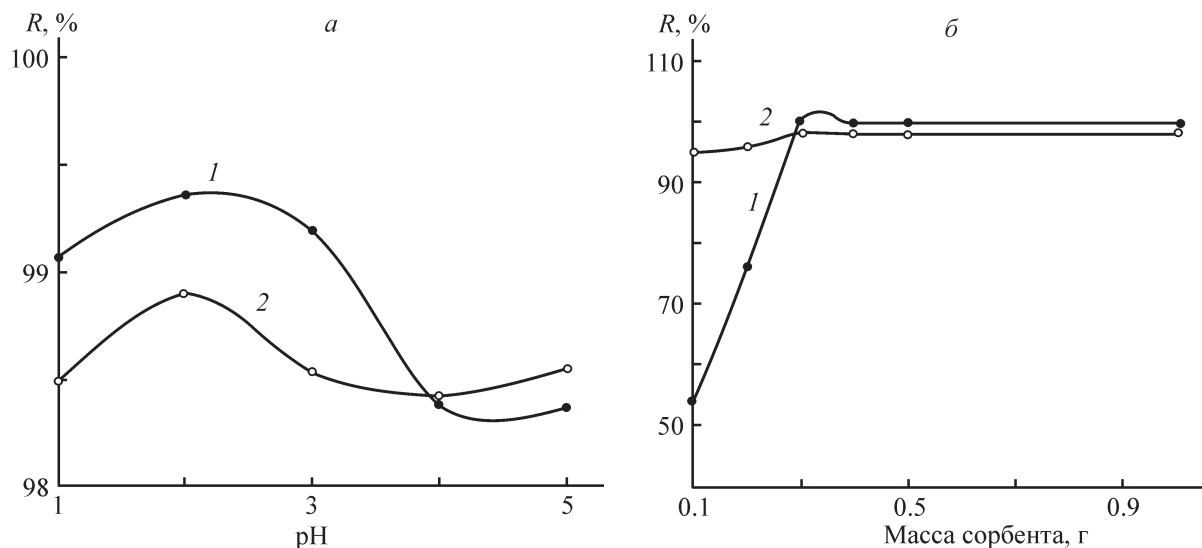


Рис. 3. Зависимость степени сорбции соединений As(III) на композите MnO₂/C (1) и MnO₂ (2) от pH раствора, масса сорбента 0.3 г (а), от массы сорбента, $c_{As(III)} = 1.0$ мг·л⁻¹ (б).

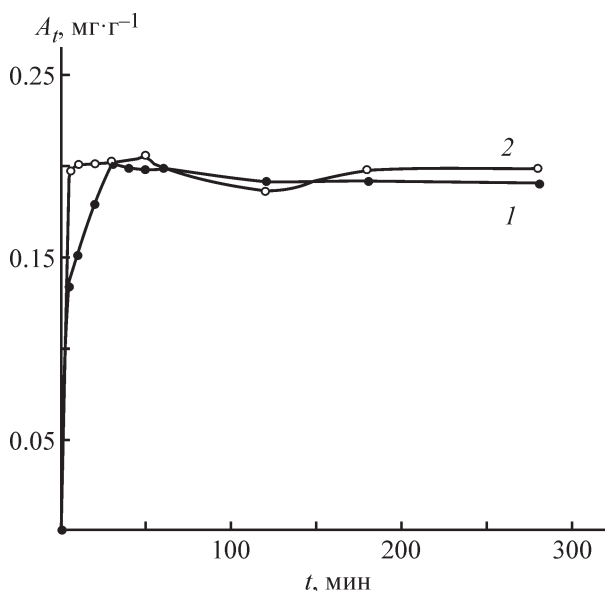


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции соединений As(III) на композите MnO₂/C (1) и MnO₂ (2), c_{As(III)} = 1.0 мг·л⁻¹, pH 2, масса сорбента 0.3 г.

$$\frac{c_e}{A_e} = \frac{1}{K_L A_{\max}} + \frac{c_e}{A_{\max}}, \quad (5)$$

$$\ln A_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e, \quad (6)$$

где c_e и A_e — концентрация соединений As(III) в растворе (мг·л⁻¹) и количество сорбированного вещества (мг·г⁻¹) в момент достижения сорбционного равновесия соответственно, A_{\max} — максимальная сорбционная емкость (мг·г⁻¹), K_L — константа Ленгмюра, K_F и $1/n$ — константы изотермы Фрейндлиха.

Модель изотермы Ленгмюра основана на том, что на поверхности сорбентов образуется мономолекулярный сорбционный слой, и все сорбционные центры обладают равной энергией и энтальпией сорб-

Таблица 3

Характеристики процесса сорбции соединений As(III) на композите MnO₂/C и MnO₂, оцененные по различным термодинамическим моделям

Модель	Параметр модели	Сорбент	
		MnO ₂ /C	MnO ₂
Ленгмюра	K_L , л·мг ⁻¹	13.89	2.04
	A_{\max} , мг·г ⁻¹	22.7	8.9
	R^2	0.96	0.98
Фрейндлиха	K_F , (мг·г ⁻¹)·(л·мг ⁻¹) ^{1/n}	4.74	1.64
	$1/n$	0.48	0.45
	R^2	0.99	0.97

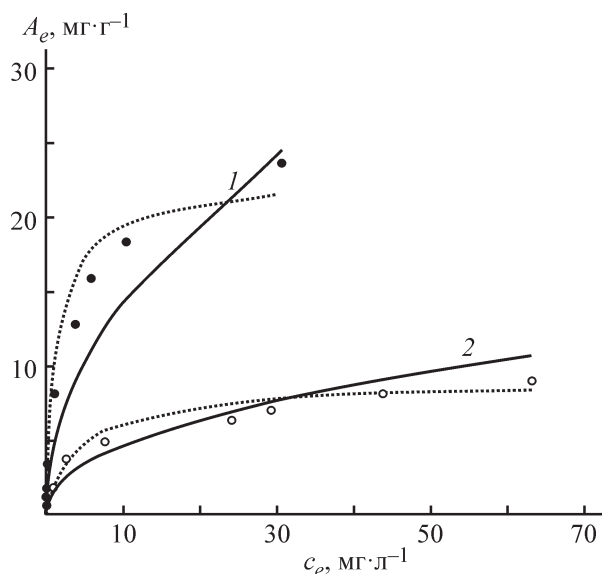


Рис. 5. Теоретически рассчитанные и экспериментальные изотермы сорбции соединений As(III) на композите MnO₂/C (1) и MnO₂ (2).

Пунктирная линия — модель Ленгмюра, сплошная линия — модель Фрейндлиха; pH 2, масса сорбента 0.3 г, c_{As(III)} = 1.0 мг·л⁻¹.

ции. Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Так как сорбционные центры по этой модели характеризуются различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией [12].

Сорбция соединений As(III) на композите MnO₂/C описывается моделью Фрейндлиха. Это свидетельствует о том, что процесс протекает на гетерогенной поверхности и что активные сорбционные центры характеризуются разными величинами энергии. Процесс сорбции соединений As(III) на MnO₂ лучше

Таблица 4

Сорбционные характеристики модификаций MnO₂ по отношению к соединениям As(III)

Сорбент	Максимальная сорбционная емкость, мг·г ⁻¹	Литературный источник
δ-MnO ₂ /C	22.7	Данная работа
ε- и γ-MnO ₂	8.9	Данная работа
α-MnO ₂	117.72	[13]
γ-MnO ₂	64.84	[13]
γ-MnO ₂	102.84	[14]
δ-MnO ₂	0.6	[15]
α-MnO ₂	60.0	[16]

всего описывает модель Ленгмюра, что свидетельствует о мономолекулярном слое на поверхности сорбента (табл. 3, рис. 5). Композит MnO_2/C характеризуется большей сорбционной активностью по сравнению с MnO_2 (табл. 4). Сорбционная емкость композита $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}$ по отношению к соединениям As(III) выше, чем сорбционная емкость $\delta\text{-MnO}_2$, ($0.6 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ [15]), но ниже, чем для модификаций α -, $\gamma\text{-MnO}_2$.

Выводы

Композит $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}$, синтезированный методом химического окисления, где в качестве восстановителя KMnO_4 был использован механоактивированный графит, показал лучшие сорбционные свойства по отношению к соединениям As(III) по сравнению с ϵ - и $\gamma\text{-MnO}_2$. Вероятно, это связано с характеристиками пористости матрицы — графита, в порах которой размещается и стабилизируется наноразмерный MnO_2 . Таким образом, композит $\delta\text{-MnO}_2/\text{C}$ может быть рекомендован для удаления соединений As(III) из технологических растворов, сточных и грунтовых вод.

Благодарности

Авторы благодарны к.х.н., с.н.с. Уральского федерального университета М. А. Машковцеву за измерения удельной поверхности образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№122013100200-2) с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. А. Белозерова – исследование сорбционных свойств, обработка результатов исследований сорбции, подбор литературы; Н. В. Печищева — разработка методики синтеза сорбента, синтез сорбента; С. Х. Эстемирова — проведение рентгенофазового анализа; Е. В. Стерхов — проведение микроскопических исследований и электронно-зондового рентгено-спектрального анализа; К. Ю. Шуняев — постановка задач исследования.

Информация об авторах

Белозерова Анастасия Анатольевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6471-2176>
Печищева Надеда Викторовна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7281-1342>
Эстемирова Светлана Хусаиновна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7039-1420>
Стерхов Евгений Васильевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4227-7740>
Шуняев Константин Юрьевич, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1530-5988>

Список литературы

- [1] Bagherifam S., Brown T. C., Fellows C. M., Naidu R. Bioavailability of arsenic and antimony in terrestrial ecosystems: A review // *Pedosphere*. 2019. V. 29. N 6. P. 681–720.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(19\)60843-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(19)60843-X)
- [2] Husnain S. M., Asim U., Yaqub A., Shahzad F., Abbas N. Recent trends of MnO_2 -derived adsorbents for water treatment: A review // *New J. Chem.* 2020. N 44. P. 6096–6120.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ06392G>
- [3] Islam Md. A., Mortona D. W., Johnson B. B., Mainali B., Angove M. J. Manganese oxides and their application to metal ion and contaminant removal from wastewater // *J. Water Process. Eng.* 2018. V. 26. P. 264–280.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.018>
- [4] Mopoung S., Amornsakchai P., Mopoung R., Thianngam P. Potassium permanganate loaded activated carbon production from pineapple leaf at low pyrolysis temperature for water hardness removal // *Chem. Asian J.* 2019. V. 12. N 1. P.126–136.
<https://doi.org/10.3923/ajsr.2019.126.136>
- [5] Ji C., Ren H., Yang S. Control of manganese dioxide crystallographic structure in the redox reaction between graphene and permanganate ions and their electrochemical performance // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 21978–21987.
<https://doi.org/10.1039/C5RA01455G>
- [6] Печищева Н. В., Эстемирова С. Х., Кожина Г. А., Шуняев К. Ю., Скрыльник М. Ю. Сонохимический синтез нанокompозитов MnO_2/C // *Бутлеровские сообщ.* 2015. Т. 44. № 11. С. 49–54.
- [7] Della P. L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J.-C. Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide // *J. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 399. P. 99–106.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.029>
- [8] Bagherifam S., Brown T. C., Fellows C. M., Naidu R., Komarneni S. Highly efficient removal of antimonite (Sb(III)) from aqueous solutions by organoclay and

- organozeolite: Kinetics and isotherms // *Appl. Clay Sci.* 2021. V. 203. ID 106004.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106004>
- [9] *McKenzie R. M.* The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese // *Mineral. Mag.* 1971. V. 38. P. 493–502. <https://doi.org/10.1180/minmag.1971.038.296.12>
- [10] *Nesbitt H. W., Canning G. W., Bancroft G. M.* XPS study of reductive dissolution of 7Å-birnessite by H₃AsO₃ with constraints on reaction mechanism // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1998. V. 62. N 12. P. 2097–2110.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00146-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00146-X)
- [11] *Moore J. N., Walker J. R., Hayes T. H.* Reaction scheme for the oxidation of As(III) to As(V) by birnessite // *Clays Clay Miner.* 1990. V. 38. N 5. P. 549–555.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1990.0380512>
- [12] *Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D.* Modelling and interpretation of adsorption isotherms // *J. Chem.* 2017. ID 3039817. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- [13] *Luo J., Meng X., Crittenden J., Hu J. Qu, C., Liu H., Peng P.* Arsenic adsorption on α-MnO₂ nanofibers and the significance of (1 0 0) facet as compared with (1 1 0) // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 331. P. 492–500.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.123>
- [14] *Ge X., Liu J., Song X., Wang G., Zhang H., Zhang Y., Zhao H.* Hierarchical iron containing γ-MnO₂ hollow microspheres: A facile one-step synthesis and effective removal of As(III) via oxidation and adsorption // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 301. P. 139–148.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.005>
- [15] *Ergül B., Bektaş N., Öncel M. S.* The use of manganese oxide minerals for the removal arsenic and selenium anions from aqueous solutions // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 2. N 5. P. 103–112.
<https://doi.org/10.1039/c3ee42501a>
- [16] *Dalvi A. A., Ajith N., Swain K. K., Verma R.* Sorption of arsenic on manganese dioxide synthesized by solid state reaction // *J. Environ. Sci. Health A.* 2015. V. 50. N 8. P. 866–873.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1019808>
-