

УДК 541.183+674.8

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОСНОВЫХ ОПИЛОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

И. Г. Первова, Д. Ю. Дворянкин, И. А. Клепалова

Уральский государственный лесотехнический университет  
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

E-mail: pervovaig@m.usfeu.ru, daniil.dvoryankin.02@mail.ru, klepalovaia@m.usfeu.ru

Поступила в редакцию 05.03.2025 г.

Принята к публикации 23.06.2025 г.

Отходы обработки древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) представляют собой уникальное сырьё для получения древесных углеродных сорбентов, однако перспектива применения сосновых опилок в качестве адсорбционных материалов в процессах извлечения токсичных металлов из водных сред во многом определяется составом активных поверхностных функциональных групп. В статье представлены результаты исследований сорбционных свойств и степени изменения состава кислородсодержащих функциональных групп углеродных сорбентов, полученных модификацией сосновых опилок растворами различных карбоновых кислот, для расширения возможности квалифицированного применения крупнотоннажных отходов деревообработки в качестве альтернативных сорбционных материалов. Модификацию как нативных, так и термически обработанных при  $300 \pm 10$  °С древесных опилок сосны обыкновенной проводили, используя 1 % растворы карбоновых кислот разной основности (уксусной, янтарной, винной, лимонной), при температуре 80 °С в течение 5 ч. Для количественного определения функциональных групп в составе модифицированных углеродных сорбентов применили титриметрический метод Боэма. Импрегнирование карбоновых кислот разной основности увеличило общую кислотность полученных углеродных сорбентов за счет роста в их составе количества гидроксильных групп, ранее не присутствовавших в нативных сосновых опилках. Сорбционное поведение химически и термохимически модифицированных углеродных сорбентов исследовано по отношению к ионам Cu (II) и Zn (II), и установлен положительный эффект модификации только в случае извлечения ионов меди из водных сред. Рассчитанные термодинамические параметры указывают на самопроизвольный процесс физической сорбции без образования устойчивых химических связей, причем сорбция ионов Cu (II) на исходных опилках протекает в соответствии с моделью Дубинина – Радужкевича, а извлечение модифицированными образцами происходит согласно модели Ленгмюра. Показана эффективность применения химически и термохимически модифицированных 1 % лимонной кислотой сосновых опилок для извлечения ионов меди (II) из водных сред (сорбционная ёмкость 16.96 и 12.20 мг/г соответственно).

**Ключевые слова:** углеродные сорбенты, древесные опилки, модификация, адсорбция.

DOI: 10.15372/SJFS20250409

### ВВЕДЕНИЕ

Использование различного рода техногенных углеродсодержащих образований для производства сорбционных материалов типа активированных углей является важным подходом в стратегии решения разноплановых экологических проблем, таких как накопление и утилизация лигноцеллюлозосодержащих отходов деревообработки и сельхозпроизводства, а также

борьба с загрязнением воды и воздуха. Известно достаточно много технологических приемов получения углеродных сорбентов на основе древесных отходов (Глушанкова и др., 2021; Самонин и др., 2021, 2022; Samonin et al., 2021), в том числе и для удаления ионов металлов из водных сред (Юрьев, 2020; Meez et al., 2021; Мухин, Королев, 2021). Несмотря на то, что подобные сорбционные материалы не относятся к новой области научного интереса в обезвреживании

сточных вод, механизмы адсорбции как органических, так и неорганических растворенных веществ на древесных отходах все еще требуют пристального изучения.

Отходы обработки древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) представляют собой уникальное сырьё для получения древесных углеродных сорбентов, обладающих стойкостью в кислых и щелочных средах, низкой природной зольностью, что позволяет их рекомендовать в качестве альтернативы традиционным активным углям (Mannai et al., 2022; Orozco et al., 2023). Но стоит учесть, что перспектива применения сосновых опилок в качестве адсорбционных материалов в процессах извлечения токсичных металлов из водных сред зависит не только от механических свойств, стабильности сорбентов, но также и от состава активных поверхностных функциональных групп, природа которых определяется исходным сырьем и методом обработки (Kalak et al., 2022; Irfan et al., 2024). В связи с этим применение нативных (необработанных) древесных опилок для очистки сточных вод имеет свои ограничения, которые могут быть преодолены за счет разнообразных способов модификации, в том числе химических (Nayak et al., 2020). Предварительная термо- и химическая обработка опилок может изменять состав и строение концевых кислородсодержащих групп целлюлозы и лигнина, эфирных мостиков и характер межмолекулярных взаимодействий. Отмечено (Ulfa et al., 2019; Afzaal et al., 2022), что химически модифицированные опилки, в том числе и сосновые (Дворянкин и др., 2023), характеризуются большей адсорбционной способностью по отношению к ионам металлов по сравнению с нативными вследствие изменения пористости и состава функциональных групп на поверхности.

Известно, что обработка слабыми кислотами (особенно органическими) позволяет обеспечить гидролиз гемицеллюлоз растительного сырья (Болговский, 2021; Nikiforova, 2023) и, следовательно, добиться изменения свойств амфотерных групп углеродных сорбентов (участие в образовании водородных связей, ковалентных связей, ионном обмене (Hashem et al., 2020; Irfan et al., 2024)) в условиях сорбции и воздействия адсорбируемого вещества. Среди карбоновых кислот наиболее активно для модификации древесных и растительных материалов применяется лимонная кислота, содержащая три карбоксильные группы, которые могут участвовать

в реакции этерификации при взаимодействии с гидроксильными группами растительных полимеров. Увеличение сорбционных свойств углеродных сорбентов на основе древесных отходов за счет их модификации лимонной кислотой отмечалось во многих исследованиях (Liu et al., 2020; Azmi et al., 2022; Hussain et al., 2022). Кроме того, доказано, что модифицированная лимонной кислотой целлюлоза обладает высоким сродством к ионам Cr (III) и может быть использована в качестве экологически чистого сорбента для очистки больших объемов промышленных сточных вод (Daniel et al., 2020). М. О. Saleh с соавт. (2021) путем кипячения древесных опилок в растворе лимонной кислоты получили химически модифицированный сорбент для удаления ионов Hg (II) из водных сред с эффективностью 95 %. Именно обработкой лимонной кислотой порошка из скорлупы грецкого ореха также удалось повысить на 8.2 % (Garg et al., 2023) эффективность адсорбции хромат-ионов с помощью полученного биосорбента.

Однако зачастую при проведении исследований по модификации древесных отходов органическими кислотами мало внимания уделяется установлению количественного соотношения кислородсодержащих функциональных групп и его изменения в результате химобработки. В основном только с помощью ИК-спектроскопии регистрируется присутствие в составе древесины или целлюлозы характеристичных полос OH- и COOH-групп (Azmi et al., 2022; Hussain et al., 2022; Pereira et al., 2022; Garg et al., 2023).

Целью данного исследования стала оценка сорбционных свойств и степени изменения состава кислородсодержащих функциональных групп углеродных сорбентов, полученных модификацией опилок древесины сосны одно-, двух- и многоосновными карбоновыми кислотами, для расширения возможности квалифицированного применения крупнотоннажных отходов деревообработки в качестве альтернативных сорбционных материалов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходного (нативного) материала для исследований был использован образец 1 древесных опилок (ДО) сосны обыкновенной с влажностью 5.84 %, с размером частиц 0.75–2.00 мм. В результате термической обработки исходного образца ДО в муфельной печи марки

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики нативных и модифицированных опилок сосны

Образец	Количество групп, мг-экв/г			Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г*	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г
	Общее кислородсодержащих (E <sub>общ</sub> )	Карбоксильных (E <sub>карб</sub> )	Гидроксильных (E <sub>гидр</sub> )		
1	2.50	2.50	0	31.20	62.25
1.1	2.83	0.83	2.00	39.50	67.39
1.2	5.00	2.58	2.42	35.82	61.11
1.3	3.50	1.17	2.33	37.30	63.64
1.4	6.33	4.83	1.50	44.00	75.07
2	5.33	2.66	2.67	28.80	57.46
2.1	1.60	1.60	0	36.40	62.11
2.2	4.33	1.42	2.91	37.83	64.54
2.3	3.33	1.33	2.00	33.30	56.82
2.4	3.66	2.00	1.66	44.00	75.07

\* ГОСТ 4453-74 (1993).

SNOL22/1100 при температуре  $300 \pm 10$  °C и выдержке в течение 35 мин был подготовлен образец 2 для дальнейшей химической модификации органическими кислотами. Характеристики для образцов 1 и 2 получены ранее и представлены в табл. 1 (Дворянкин и др., 2023).

Для изменения состава поверхностных функциональных групп и сорбционных свойств сосновых опилок проводили их химическую модификацию методом импрегнирования растворами органических кислот различной основности. Навеску опилок массой 3 г помещали в коническую колбу емкостью 250 см<sup>3</sup> и заливали 100 см<sup>3</sup> раствора реагента с содержанием 1 % карбоновых кислот. Модификацию проводили при непрерывном перемешивании с помощью лабораторного шейкера ПЭ-6410 в течение 5 ч при температуре 80 °C. В результате обработки нативных опилок с использованием уксусной кислоты получен образец 1.1, янтарной кислоты – образец 1.2, винной кислоты – образец 1.3, лимонной кислоты – образец 1.4. При модификации охлажденного на воздухе после обжига образца 2 растворами карбоновых кислот, как указано выше, получены соответственно образцы 2.1, 2.2, 2.3, 2.4.

Общие количества кислородсодержащих и количество карбоксильных функциональных групп в составе модифицированных образцов опилок определяли титриметрическим методом Бозма (Boehm, 2002), количество гидроксильных групп – как разность между общим количеством кислородсодержащих групп и количеством карбоксильных.

В соответствии с монослойным заполнением поверхности адсорбента красителем с плоской ориентацией молекул (Бенько и др., 2018; Ben'ko, Lunin, 2018) определяли удельную площадь поверхности всех исследуемых образцов:

$$S_{уд} = \omega \times \Gamma \times N_A, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (1)$$

где  $\omega = 106 \times 10^{-20}$  м<sup>2</sup> – эффективная площадь молекулы метиленового голубого, согласно ГОСТ 13144-79 (1999);  $N_A$  – число Авогадро;  $\Gamma$  – адсорбция, моль/г.

Изотермы сорбции были получены с применением модельных растворов сульфата меди и хлорида цинка в интервале концентраций 100–500 мг/дм<sup>3</sup>, pH = 4.8–5.2. Сорбцию проводили в статических условиях при встряхивании навески сорбента  $0.5 \pm 0.0002$  г с модельным раствором объемом 100 см<sup>3</sup> при температуре  $20 \pm 1$  °C в течение 5 ч. Фильтрат и промывные воды анализировали на остаточную концентрацию ионов меди методом комплексонометрического титрования трилоном Б (Лурье, 1971). После промывки сорбент для дальнейших исследований высушивали до воздушно-сухого состояния.

Количество сорбированных ионов металла – сорбционную емкость ( $A$ ) – рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(C_1 - C_2) \times V}{m \times 1000}, \text{ мг/г} \quad (2)$$

где  $C_1$  – исходное содержание ионов металла в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_2$  – остаточное содержание ионов металла в фильтрате, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем исходного раствора соли металла, см<sup>3</sup>;  $m$  – навеска воздушно-сухого образца, г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование сорбентов, изготовленных на природной основе, решает сразу две задачи – удаление опасных токсикантов из водных сред и утилизацию отходов предприятий. Модифицирование опилок проводится для достижения направленного регулирования свойств углеродных сорбентов за счет физического и химического изменения их поверхности и пористости. В данном исследовании решение о применении в качестве модификаторов карбоновых кислот разной основности (уксусной, янтарной, винной, лимонной) обусловлено возможностью фиксации на поверхности ДО дополнительных функциональных групп, усиливающих ионообменные и комплексообразующие свойства получаемых углеродных сорбентов (Zhang et al., 2015).

В отличие от известного подхода с использованием обязательной предварительной стадии обработки лигноцеллюлозосодержащего сырья растворами NaOH или KOH в данном исследовании импрегнирование органических кислот проводили непосредственно самих нативных опилок или опилок после обжига. Установлено, что при таком приёме химической модификации выбранными органическими кислотами состав функциональных групп образцов 1.1–1.4 значительно изменился: в результате реакций этерификации между молекулами целлюлозы и карбоновыми кислотами (Melo et al., 2016; Hashem et al., 2020) и окислительной деструкции лигнина древесины сосны (Дымникова, Ерохина, 2020; Dymnikova, Erokhina, 2021) увеличилось количество гидроксильных групп, ранее не присутствующих в нативных опилках (табл. 1) (образец 1). Например, использование одноосновной уксусной кислоты привело к преобладанию  $E_{\text{гидр}}$  в образце 1.1 без заметного увеличения  $E_{\text{общ}}$ .

В случае модификации исходных опилок двухосновными кислотами отмечено более эффективное влияние янтарной – для образца 1.2  $E_{\text{общ}}$  увеличилось в 2 раза с примерно равным содержанием  $E_{\text{карб}}$  и  $E_{\text{гидр}}$ , в то время как винная кислота способствует росту общего количества кислородсодержащих групп на поверхности сорбента 1.3 лишь в 1.4 раза с преимущественным содержанием гидроксильных групп ( $E_{\text{карб}}/E_{\text{гидр}} = 1 : 2$ ). Импрегнирование ДО многоосновной лимонной кислотой сопровождалось наибольшим увеличением  $E_{\text{общ}}$  в образце 1.4 (в 2.5 раза), и в отличие от предыдущих образцов – трехкратным превышением количества

карбоксильных групп. О более активном влиянии лимонной кислоты на поверхность углеродного сорбента 1.4 свидетельствуют высокие значения адсорбционной активности по метиленовому голубому и удельной поверхности (табл. 1).

Замена в данном исследовании исходного объекта химической обработки на образец 2, полученный термической модификацией нативных опилок сосны при температуре  $300 \pm 10$  °С, не способствовала значительному увеличению  $E_{\text{общ}}$  в образцах 2.1–2.4 углеродных материалов. В данных условиях не происходит полного выгорания из состава целлюлозосодержащего материала ДО органических соединений, а изменяется только структура поверхности (Святченко и др., 2020), что, возможно, ограничило доступ органических молекул в микропоры (Кулайшин и др., 2022; Kulaishin et al., 2022). Отмечено сохранение тенденции преимущественного содержания гидроксильных групп при модификации двухосновными кислотами:  $E_{\text{карб}}/E_{\text{гидр}} = 1 : 2$  (образец 2.2) и  $E_{\text{карб}}/E_{\text{гидр}} = 1 : 1.5$  (образец 2.3). В то же время обработка образца 2 уксусной кислотой позволила получить углеродный сорбент 2.1, содержащий только карбоксильные группы, а применение лимонной кислоты – образец 2.4 с примерно равным количеством  $E_{\text{гидр}}$  и  $E_{\text{карб}}$ .

Оценку эффективности применения полученных сорбционных материалов для процессов очистки и доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов рационально было провести на примере извлечения ионов меди (II) и цинка (II), имеющих различный ковалентный индекс  $X_m^{2r}$  ( $X_m$  – электроотрицательность иона металла,  $r$  – ионный радиус, соответствующий наиболее часто встречающемуся координационному числу), который принято (Адсорбция..., 1986; Kong et al., 2020) считать мерой вовлечения ионов в ковалентное взаимодействие с поверхностью сорбента. В ряду  $\text{Zn (II)} \rightarrow \text{Cu (II)}$  значения  $X_m^{2r}$  изменяются от 2.16 до 2.97 соответственно.

Установлено, что по отношению к ионам Zn (II) выбранные для модификации условия (термообработка, химическая и термохимическая модификация карбоновыми кислотами) оказались мало пригодными для получения эффективных сорбентов – значения сорбционной емкости  $A$  (Zn) для всех модифицированных образцов на 13–56 % ниже, чем для нативного образца 1 (табл. 2).

В связи с этим изотермы сорбции ионов цинка не обсуждаются в данном исследовании. Считаем, что для удаления из водных сред

**Таблица 2.** Предельная сорбционная ёмкость нативных и модифицированных опилок сосны и термодинамические параметры адсорбции ионов металлов

Образец	$A$ (Cu), мг/г	$E^*$ (Cu), кДж/моль	$\Delta G^{**}$ (Cu), кДж/моль	$A$ (Zn), мг/г	$E^*$ (Zn), кДж/моль	$\Delta G^{**}$ (Zn), кДж/моль
1	3.13	0.52	1.349	9.82	1.16	4.501
1.1	3.85	1.84	8.508	4.30	1.73	4.816
1.2	7.60	1.75	2.011	5.12	1.64	6.585
1.3	9.50	1.56	2.579	5.15	1.66	3.384
1.4	16.96	2.23	6.620	7.80	2.36	4.023
2	7.68	0.89	0.497	8.12	1.67	3.224
2.1	5.44	1.73	7.321	4.87	1.83	9.135
2.2	8.32	4.16	5.149	5.81	1.65	-3.067
2.3	7.55	1.73	-0.724	6.08	1.73	9.949
2.4	12.20	1.98	5.803	8.50	1.71	4.765

\* Характеристическая энергия адсорбции мигрирующего катиона на поверхность сорбента из раствора, которая рассчитывается по формуле  $E = 1/\sqrt{2\beta_D}$ , где  $\beta_D$  – потенциал взаимодействия с адсорбированными катионами сорбата, моль<sup>2</sup>/кДж<sup>2</sup>, определенный из уравнения Дубинина – Радускевича (Zhao et al., 2007).

\*\* Стандартное изменение мольной энергии адсорбции Гиббса (Ghodbane et al., 2008), которое определяется с помощью константы адсорбционного равновесия, характеризующей энергию адсорбции  $b$ , дм<sup>3</sup>/мг, уравнения Ленгмюра по формуле  $\Delta G^\circ = RT \cdot \ln b$ .

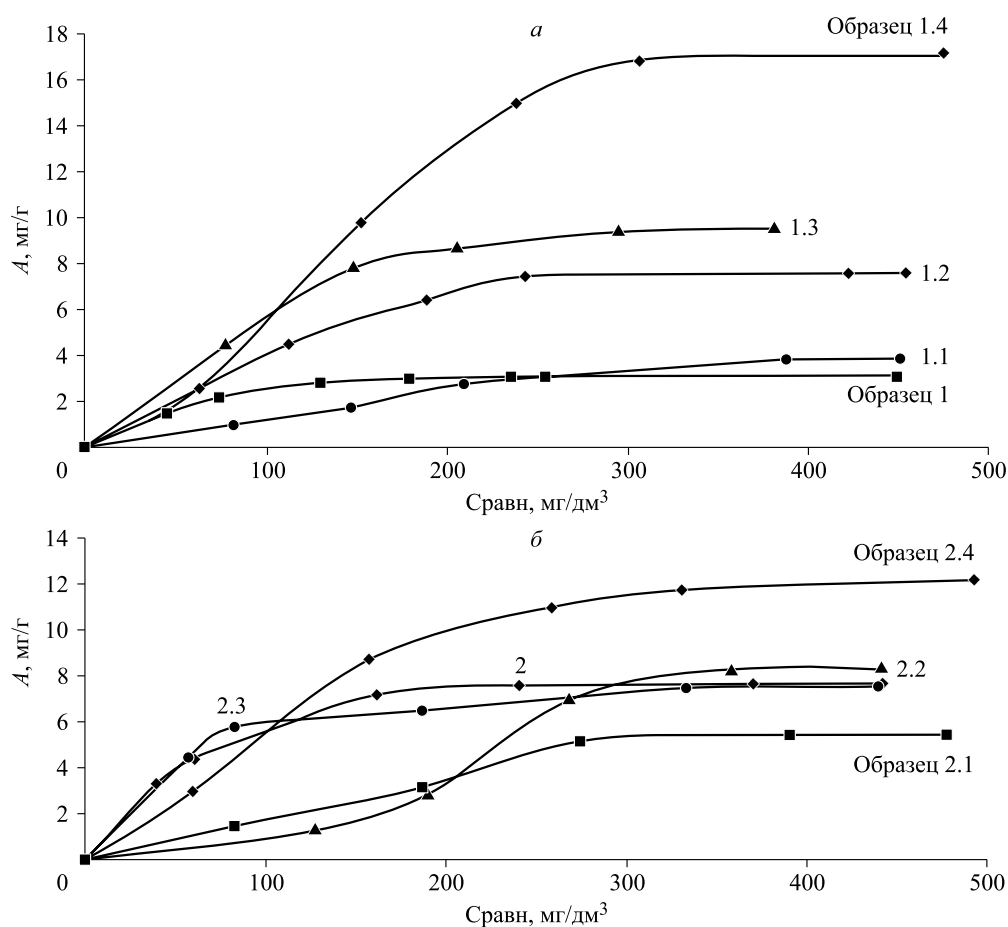
ионов Zn (II) более успешным будет применение, аналогично F. Mulana и соавт. (2018), смеси карбоновых кислот для получения эффективно-модифицированного углеродного сорбента.

Предельная сорбционная емкость по отношению к ионам Cu (II) всех химически модифицированных углеродных сорбентов (1.1, 1.2, 1.3, 1.4) по сравнению с нативным образцом 1 увеличилась на 23.00, 142.81, 203.51 и 441.85 % соответственно. Рост  $A$  (Cu) для сорбентов 2.2 и 2.4 по сравнению с исходным термообработанным образцом 2 составил 8.33 и 58.85 %. Самую высокую сорбционную емкость при извлечении ионов Cu (II) имеют образцы 1.4 и 2.4 (сорбент 1.4 – нативные опилки, модифицированные 1%-й лимонной кислотой, и сорбент 2.4 – опилки, подвергнутые термохимической обработке с использованием 1%-й лимонной кислоты) – 16.96 и 12.20 мг/г соответственно. Вероятно, образование ковалентных связей ионов Cu(II) с функциональными группами сорбентов вносит наибольший вклад в ее сорбционное извлечение по сравнению с ионами Zn (II) (Веприкова и др., 2015; Гайдукова и др., 2021).

О сорбционных свойствах всех синтезированных углеродных сорбентов по отношению к ионам Cu (II) можно судить по изотермам, характеризующим зависимость сорбционной способности от концентрации ионов Cu (II) в растворе (см. рисунок).

Предельные сорбционные емкости образцов представлены в табл. 2. Отмечено, что в условиях эксперимента степень извлечения ионов металла достигает 30 % при исходных концентрациях не более 100 мг/дм<sup>3</sup>, при увеличении концентрации до 500 мг/дм<sup>3</sup> эффективность извлечения снижается в 2–3 раза.

Проведена обработка изотерм в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радускевича, Темкина. Выявлено, что в случае сорбции меди химическая модификация нативных сосновых опилок карбоновыми кислотами способствовала изменению механизма сорбции. Извлечение ионов Cu (II) исходным образцом 1 описывается наиболее точно моделью Дубинина – Радускевича (коэффициент детерминации  $R^2 = 0.99$ ), которая характеризует заполнение пор и поверхности сорбента. Для модифицированных различными способами углеродных сорбентов, очевидно за счет упорядочения структуры, сорбция ионов Cu(II) осуществляется на активных сорбционных центрах поверхности в соответствии с моделью Ленгмюра с коэффициентами детерминации  $R^2 = 0.92$ – $0.98$ , что указывает на мономолекулярную адсорбцию ионов на поверхности сорбентов. Для всех рассмотренных образцов изотермы адсорбции соответствуют I типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера, характерному для микропористых твердых тел, по классификации



Изотермы адсорбции ионов Cu (II) на химически (а) и термохимически (б) модифицированных углеродных сорбентах.

Гильса изотермы относятся к *L*-типу (Адсорбция..., 1986; Condon, 2006).

Энергия сорбции (активации), в соответствии с моделью Дубинина – Радушкевича, находится в диапазоне 0–8 кДж/моль, что характерно для физической сорбции (Нгуен и др., 2019; Галимова и др., 2022). Подтверждением процесса физической сорбции без образования химических связей также служит энергия взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом ( $\Delta G$ ), не превышающая по модулю значение 3.067 кДж/моль. Отрицательные значения  $\Delta G$  при сорбции ионов меди сорбентом 2.3 и ионов цинка сорбентом 2.2 свидетельствуют о самопроизвольности процесса, что отличает их от остальных образцов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате применения в качестве модификаторов карбоновых кислот разной основности увеличилась общая кислотность полученных углеродных сорбентов за счет роста в их составе количества как гидроксильных групп, ранее не присутствовавших в нативных сосновых опил-

ках, так и карбоксильных. Исследовано сорбционное поведение химически и термохимически модифицированных углеродных сорбентов по отношению к ионам Cu (II) и Zn (II) и установлен положительный эффект модификации только в случае извлечения ионов меди из водных сред. Рассчитанные термодинамические параметры указывают на самопроизвольный процесс физической сорбции без образования устойчивых химических связей, причём сорбция ионов Cu (II) на исходных опилках протекает в соответствии с моделью Дубинина – Радушкевича, а извлечение модифицированными образцами происходит согласно модели Ленгмюра. Максимальная сорбционная ёмкость по отношению к ионам меди выявлена для образцов опилок древесины сосны, химически и термохимически модифицированных 1%-й лимонной кислотой – 16.96 и 12.20 мг/г соответственно. Модифицирование указанными способами позволило увеличить сорбционную ёмкость нативных опилок более чем в 5 раз, что может быть рекомендовано для получения альтернативных сорбционных материалов на основе отходов деревообработки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, Л. Рочестера. М.: Мир, 1986. 488 с.
- Бенько Е. М., Лунин В. В. Адсорбция метиленового голубого на лигноцеллюлозных растительных материалах // Журн. физ. хим. 2018. Т. 92. № 9. С. 1465–1469.
- Болговский В. С. Новые способы кислотного гидролиза целлюлозы и растительного сырья // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2021. Т. 57. № 1. С. 119–128.
- Веприкова Е. В., Кузнецова С. А., Чесноков Н. В. Очистка воды от меди, цинка и свинца сорбентами из луба коры березы // Журн. СФУ. Хим. 2015. № 2. С. 202–210.
- Гайдюкова А. М., Колесников В. А., Похвалитова А. А. Очистка сточных вод гальванического производства от ионов металлов с применением сорбции в статическом режиме и электрофлотации // Теор. и прикл. экол. 2021. № 4. С. 160–166.
- Галимова Р. З., Латыпова Л. Ф., Шайхiev И. Г., Свергузова С. В., Воронина Ю. С. Кинетика сорбции ионов железа (III) из водных растворов нативной и модифицированной листвой тополя // Экон. строит-ва и природопольз. 2022. Т. 1–2 (82–83). С. 115–121.
- Глушанкова И. С., Комбарова М. М., Атанова А. С. Получение углеродных бактерицидных сорбентов из отходов древесно-стружечных плит // Вопр. совр. науки и практ. 2021. № 2 (80). С. 7–15.
- ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1993. 23 с.
- ГОСТ 13144-79. Графит. Методы определения удельной поверхности. М.: Изд-во стандартов, 1999. 7 с.
- Дворянkin Д. Ю., Первова И. Г., Маслакова Т. И., Клепалова И. А. Исследование физико-химических характеристик модифицированных углеродных сорбентов на основе древесных отходов // Сорбц. и хроматогр. процес. 2023. Т. 23. Вып. 5. С. 868–878.
- Дымникова Н. С., Ерохина Е. В. Окислительная деструкция лигнинсодержащих примесей льна // Рос. хим. журн. 2020. Т. 64. № 2. С. 30–36.
- Кулайшин С. А., Веденятина М. Д., Курмышева А. Ю. Влияние характеристик поверхности активированных углей на процесс адсорбции некоторых гербицидов // Хим. тверд. топлива. 2022. Вып. 3. С. 30–47.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
- Мухин В. М., Королев Н. В. Активные угли как важный фактор устойчивого развития экономики и качества жизни населения // Теор. и прикл. экол. 2021. № 4. С. 210–217.
- Нгуен Т. К. Т., Гафаров Р., Шайхiev И. Г. Адсорбция ионов Zn (II) на опилках азадирахты индийской (*Azadirachta indica*) // Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды: Сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Алушта, 3–7 июня 2019 г. Ч. I. Алушта: Белгород. гос. технол. ун-т им. В. Г. Шухова, 2019. С. 254–261.
- Самонин В. В., Спиридонова Е. А., Зотов А. С., Подвязников М. Л., Гарабаджю А. В. Химическое строение, пористая структура и сорбционные свойства адсорбентов из органических техногенных субстратов // Журн. общ. хим. 2021. Т. 91. № 8. С. 1284–1308.
- Самонин В. В., Спиридонова Е. А., Подвязников М. Л., Хрылова Е. Д., Хохлачев С. П., Клищевская Л. Получение активированных углей из отходов деревообрабатывающей промышленности // ИВУЗ. Сер. Хим. и хим. технол. 2022. Т. 65. № 12. С. 67–75.
- Святченко А. В., Сапронова Ж. А., Свергузова С. В., Порожняк Е. В., Лупандина Н. С. Определение оптимальных параметров модификации целлюлозо-содержащего сорбционного материала (листового каштанового опада) // Вестн. Камчат. гос. тех. ун-та. 2020. № 52. С. 40–49.
- Юрьев Ю. Л. Получение и использование березового активного угля для доочистки питьевой воды // ИВУЗ. Лесн. журн. 2020. № 3. С. 169–175.
- Afzaal M., Hameed S., Abbasi N. A., Liaqat I., Rasheed R., Ali Khan A.-A., Manan H. Removal of Cr (III) from wastewater by using raw and chemically modified sawdust and corn husk // Water Pract. Technol. 2022. V. 17. Iss. 9. P. 1937–1958.
- Azmi S. N. H., Al Lawati W. M., Al Hoqani U. H. A., Al Aufi E., Al Hatmi K., Al Zadjali J. S., Rahman N., Nasir M., Rahman H., Khan S. A. Development of a citric-acid-modified cellulose adsorbent derived from *Moringa peregrina* leaf for adsorptive removal of citalopram HBr in aqueous solutions // Pharmaceuticals. 2022. V. 15. Iss. 6. Article 760. 19 p.
- Ben'ko E. M., Lunin V. V. Adsorption of methylene blue on lignocellulosic plant materials // Rus. J. Phys. Chem. 2018. V. 92. Iss. 9. P. 1794–1798 (Original Rus. Text © E. M. Ben'ko, V. V. Lunin, 2018, publ. in Zhurnal Fizicheskoy Khimii. 2018. V. 92. N. 9. P. 1465–1469).
- Boehm H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. 2002. V. 40. Iss. 2. P. 145–149.
- Condon J. B. Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory. Amsterdam: Elsevier, 2006. 296 p.
- Daniel A. B., Zahir E., Hussain I., Naz S., Asghar M. A. Citric acid modified cellulose: a cost effective adsorbent for the immobilization of Cr (III) ions from the aqueous phase // Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2020. Article 1773963.
- Dymnikova N. S., Erokhina E. V. Oxidative degradation of lignin-containing flax impurities // Rus. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 2627–2632 (Original Rus. Text © N. S. Dymnikova, E. V. Erokhina, 2020, publ. in Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. 2020. V. LXIV. N. 2. P. 30–36).
- Garg R., Garg R., Sillanpää M., Alimuddin, Khan M. A., Mubarak N. M., Tan Y. H. Rapid adsorptive removal of chromium from wastewater using walnut-derived biosorbents // Sci. Rep. 2023. V. 13. Article 6859.
- Ghodbane I., Nouri L., Hamadaoui O., China M. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark // J. Hazard. Materials. 2008. V. 152. Iss. 1. P. 148–158.
- Hashem A., Badawy S. M., Farag S., Mohamed L. A., Fletcher A. J., Taha G. M. Non-linear adsorption characteristics of modified pine wood sawdust optimised for adsorption of Cd (II) from aqueous systems // J. Environ. Chem. Engineer. 2020. V. 8. Iss. 4. Article 103966.

- Hussain M. S., Rehman R., Imran M., Dar A., Akram M., Al-Abbad E. A. Eco-friendly detoxification of congo red dye from water by citric acid activated bioadsorbents consisting of watermelon and water chestnuts peels collected from indigenous resources // *Adsorp. Sci. Technol.* 2022. V. 8. Article 9056288. 20 p.
- Irfan M. I., Sadiq M., Zohra L., Siddique A. B., Yousaf M., Rubab M., Urooj K., Aziz A., Ali H., Fatima M., Amin H. M. A., Alhazmi H. A., Abbas A. Chemical modification of *Pinus wallichiana* sawdust: application in membrane system for efficient purification of groundwater containing Cd (II) and Ni (II) // *J. Water Proces. Engineer.* 2024. V. 68. Article 106337.
- Kalak T., Kaczmarek M., Nowicki P., Pietrzak R., Tachibana Y., Cierpiszewski R. Preparation of nitrogen-enriched pine sawdust-based activated carbons and their application for copper removal from the aquatic environment // *Wood Sci. Technol.* 2022. V. 56. Iss. 1. P. 1721–1742.
- Kong Q., Preis S., Li L., Luo P., Wei C., Li Z., Hu Y., Wei C.-H. Relations between metal ion characteristics and adsorption performance of graphene oxide: A comprehensive experimental and theoretical study // *Separ. Purificat. Technol.* 2020. V. 232. Article 115956.
- Kulaishin S. A., Vedenyapina M. D., Kurmysheva A. Y. Influence of the surface characteristics of activated carbon on the adsorption of herbicides (A review) // *Solid Fuel Chem.* 2022. V. 56. Iss. 3. P. 181–198 (Original Rus. Text © S. A. Kulaishin, M. D. Vedenyapina, A. Y. Kurmysheva, 2022, publ. in *Khimiya tverdogo topliva.* 2022. N. 3. P. 30–47).
- Liu M., Zhao Z., Yu W. Citric acid modified wood membranes for efficient adsorption of tetracycline: effect of alkali pretreatment concentration and adsorption mechanism // *Chem. Engineer. J.* 2020. V. 393. Article 124748.
- Mannai I., Sayen S., Arfaoui A., Touil A., Guillon E. Copper removal from aqueous solution using raw pine sawdust, olive pomace and their derived traditional biochars // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2022. V. 19. P. 6981–6992.
- Meez, E., Rahdar A., Kyzas G. Z. Sawdust for the removal of heavy metals from water: a review // *Molecules.* 2021. V. 26. Iss. 14. Article 4318. 21 p.
- Melo D. Q., Sousa Neto V. O., Barros F. C. F., Raulino G. S. C., Vidal C. B., Nascimento R. F. Chemical modification of lignocellulosic materials and their application for removal of cations and anions from aqueous solutions // *J. Appl. Polymer Sci.* 2016. V. 133. Iss. 15. Article 43286.
- Mulana F., Mariana, Muslim A., Mohibah M., Ku Halim K. H. Removal of zinc (II) ion from aqueous solution by adsorption onto activated palm midrib bio-sorbent // *IOP Conf. Ser.: Material. Sci. Engineer.* 2018. V. 334. Article 012027.
- Nayak A., Bhushan B., Gupta V., Ghai K. Designing a better bio-adsorbent from sawdust for removal of metal ions from wastewater: a review on various modifications // *J. Critical Rev.* 2020. V. 7. Iss. 13. P. 4090–4101.
- Nikiforova T. E. Effect of chemical modification of a cotton cellulose by anthranilic acid on the sorption of Cu (II) and Fe (II) ions // *From Chem. Towards Technol. Step-By-Step.* 2023. V. 4. N. 3. P. 81–89.
- Orozco C. I., Freire M. S., Gómez-Díaz D., González-Álvarez J. Removal of copper from aqueous solutions by biosorption onto pine sawdust // *Sustain. Chem. Pharm.* 2023. V. 32. Article 101016.
- Pereira J. F., Marim B. M., Mali S. Chemical modification of cellulose using green route by reactive extrusion with citric and succinic acids // *Polysaccharides.* 2022. V. 3. Iss. 1. P. 292–305.
- Saleh M. O., Hashem M. A., Akl M. A. Removal of Hg (II) metal ions from environmental water samples using chemically modified natural sawdust // *Egypt. J. Chem.* 2021. V. 64. N. 2. P. 1027–1034.
- Samonin V. V., Spiridonova E. A., Zotov A. S., Podvyaznikov M. L., Garabadzhiu A. V. Chemical structure, porous morphology, and sorption properties of adsorbents produced from organic technogenic substrates (A review) // *Rus. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. Iss. 8. P. 1546–1565 (Original Rus. Text © V. V. Samonin, E. A. Spiridonova, A. S. Zotov, M. L. Podvyaznikov, A. V. Garabadzhiu, 2021, publ. in *Zhurnal Obshchei Khimii.* 2021. V. 91. N. 8. P. 1284–1308).
- Ulfa S. M., Chamidah N., Kurniawan A. Adsorption of Cu (II) in aqueous solution by modified sawdust cellulose // *IOP Conf. Ser.: Earth and Environ. Sci.* 2019. V. 239. Article 012008.
- Zhang R., Zhou Y., Gu X., Lu J. Competitive adsorption of methylene blue and Cu<sup>2+</sup> onto citric acid modified pine sawdust // *Clean – Soil, Air, Water.* 2015. V. 43. Iss. 1. P. 96–103.
- Zhao Y. Q., Razali M., Babatunde A. O., Yang Y., Bruen M. Reuse of aluminum-based water treatment sludge to immobilize a wide range of phosphorus contamination: equilibrium study with different isotherms models // *Separ. Sci. Technol.* 2007. V. 42. Iss. 12. P. 2705–2721.

## SORPTION PROPERTIES OF PINE SAWDUST MODIFIED WITH ORGANIC ACIDS

I. G. Pervova, D. Yu. Dvoryankin, I. A. Klepalova

Ural State Forest Engineering University  
Sibirskiy trakt, 37, Yekaterinburg, 620100 Russian Federation

---

E-mail: pervovaig@m.usfeu.ru, daniil.dvoryankin.02@mail.ru, klepalovaia@m.usfeu.ru

Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sawdust is highly promising as a raw material for wood carbon sorbents. However, the prospect of using pine sawdust as adsorption materials to extract toxic metals from aqueous solutions depends heavily on the composition of active surface functional groups. The purpose of the study is to assess the sorption properties and the degree of change in the composition of oxygen-containing functional groups of carbon sorbents. The modification was made with solutions of one-, two- and polybasic carboxylic acids to promote large-scale woodworking waste as real alternative sorption materials. 1 % carboxylic acids of different basicity (acetic, succinic, tartaric, citric) were used as chemical modifiers for both initial sawdust and sawdust thermally treated at  $300 \pm 10$  °C. Chemical modification was carried out at a temperature of 80 °C for 5 hours. To quantify functional groups in the composition of modified carbon sorbents, the Boehm titrimetric method was used. Impregnation of carboxylic acids of different basicity has increased the total acidity of the resulting carbon sorbents due to increasing in the number of hydroxyl groups in their composition, which were not previously present in initial pine sawdust. The sorption behavior of chemically and thermochemically modified carbon sorbents was investigated in relation to Cu (II) and Zn (II) ions and a positive effect of the modification has been established only in the case of copper extraction from aqueous solutions. The calculated thermodynamic parameters indicate the spontaneous physical sorption occurs without the formation of stable chemical bonds, and the sorption of Cu (II) ions on the original sawdust proceeds in accordance with the Dubinin-Radushkevich model, and extraction by modified samples occurs according to the Langmuir model. Pine sawdust sorbents modified chemically and thermochemically with 1 % citric acid (sorption capacity 16.96 and 12.20 mg/g, respectively) has shown good potential for effective extraction of copper ions.

**Keywords:** *carbon sorbents, sawdust, modification, adsorption.*

**How to cite:** *Pervova I. G., Dvoryankin D. Yu., Klepalova I. A. Sorption properties of pine sawdust modified with organic acids // Sibirskij Lesnoj Zhurnal (Sib. J. For. Sci.). 2025. N. 4. P. 88–96 (in Russian with English abstract and references).*