

УДК 66.067.8.081.3

## Влияние метода подготовки целлюлозосодержащего сорбента на основе льняного волокна на его функциональные свойства

Д. А. Вокурова\*, Т. Е. Никифорова

\*Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия;  
e-mail: [fresh-limon@mail.ru](mailto:fresh-limon@mail.ru)

### Информация о статье Реферат

Поступила  
в редакцию 01.06.2022;

получена  
после доработки  
26.07.2022

### Ключевые слова:

льняное волокно,  
модифицирование,  
адсорбционная очистка,  
белое вино,  
сок

Создание биосорбентов на основе модифицированного льняного волокна направлено на решение проблемы загрязнения водных ресурсов от ионов тяжелых металлов. Разработан метод получения сорбента на основе льняного волокна, включающий последовательную обработку полисахаридного материала метапериодатом натрия и бисульфитом натрия. Подобраны условия модифицирования для получения эффективного сорбента. Выполнены исследования равновесия и кинетики сорбции ионов меди с использованием нативного и модифицированного льняного волокна в сравнении с катионитом Lewatit S100. Установлено, что время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе водный раствор сульфата меди – модифицированный сорбент сокращается в 1,5–2 раза, при этом степень извлечения ионов меди увеличивается примерно в 1,5 раза по сравнению с исходным волокном. Изучено влияние pH раствора на сорбцию ионов меди нативным льняным волокном. Обнаружено, что в диапазоне pH среды 1–7 наряду с сорбцией ионов  $\text{Cu}^{2+}$  наблюдается сорбция ионов  $\text{H}^+$ , что указывает на конкурентный механизм сорбции катионов тяжелых металлов и протонов с участием целлюлозосодержащего сорбента. Экспериментальные изотермы сорбции ионов меди обработаны в линейных координатах уравнения Ленгмюра, что позволило определить значения максимальной сорбционной емкости исследуемых сорбентов, которые возрастают в ряду: нативное льняное волокно (0,86 моль/кг) < льняное волокно, окисленное и обработанное бисульфитом натрия (1,69 моль/кг) < катионит Lewatit S100 (1,89 моль/кг). Данные ИК-спектроскопии и элементного анализа свидетельствуют о появлении новых сорбционно-активных групп в структуре сорбента. Проведены испытания сорбента по очистке водных растворов и напитков от ионов тяжелых металлов в лабораторных условиях. Выявлены особенности сорбции ионов меди(II) из сока и белого вина. Установлено, что полученный модифицированный сорбент на основе льноволокна при очистке напитков по своим сорбционным свойствам не уступает промышленному катиониту.

### Для цитирования

Вокурова Д. А. и др. Влияние метода подготовки целлюлозосодержащего сорбента на основе льняного волокна на его функциональные свойства. Вестник МГТУ. 2022. Т. 25, № 3. С. 153–167. DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2022-25-3-153-167>.

## Influence of cellulose-containing sorbent preparation method based on linen fiber on its functional properties

Darya A. Vokurova\*, Tatiana E. Nikiforova

\*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia;  
e-mail: [fresh-limon@mail.ru](mailto:fresh-limon@mail.ru)

### Article info

Received 01.06.2022;  
received in revised form  
26.07.2022

### Key words:

flax fiber,  
cationite,  
functionalization,  
adsorption purification,  
white wine,  
juice

### Abstract

The creation of biosorbents based on modified flax fiber is aimed at solving the problem of water pollution from heavy metal ions. A method for obtaining a sorbent on the basis of linen fiber including sequential treatment of polysaccharide material with sodium metaperiodate and sodium bisulfite has been developed. Modification conditions for obtaining an effective sorbent have been selected. Equilibrium and kinetics of copper ions sorption with the use of native and modified linen fiber in comparison with Lewatit S100 cationic exchange resin have been studied. It is established that the time of achieving sorption equilibrium in the heterophase system 'aqueous solution of copper sulfate – a modified sorbent' is reduced by 1.5–2 times while the degree of extraction of copper ions is increased by about 1.5 times as compared to the initial fiber. The influence of solution pH on the sorption of copper ions by native flax fiber has been studied. It has been found that in the pH range of the medium 1–7, along with the sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ions, the sorption of  $\text{H}^+$  ions is observed, which indicates a competitive mechanism of sorption of heavy metal cations and protons with the participation of the cellulose-containing sorbent. Experimental isotherms of copper ions sorption have been processed in linear coordinates of Langmuir's equation that made it possible to determine the values of maximum sorption capacity of sorbents under study which increase in a series: native flax fiber (0.86 mol/kg) < flax fiber, oxidized and treated with sodium bisulfite (1.69 mol/kg) < Lewatit S100 cationite (1.89 mol/kg). Data from infrared spectroscopy and elemental analysis indicate the appearance of new sorption-active groups in the sorbent structure. The sorbent has been tested for purification of aqueous solutions and beverages from heavy metal ions under laboratory conditions. Peculiarities of the sorption of copper (II) ions from juice and white wine have been revealed. It has been found that the obtained modified sorbent on the basis of flax fiber in the purification of beverages is not inferior to the industrial cationic exchange resins in its sorption properties.

### For citation

Vokurova, D. A. et al. 2022. Influence of cellulose-containing sorbent preparation method based on linen fiber on its functional properties. *Vestnik of MSTU*, 25(3), pp. 153–167. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2022-25-3-153-167>.

## Введение

Ежегодно в мире образуются тонны отходов агропромышленного комплекса. Главной составляющей этих отходов является доступная биомасса, которая имеет низкую стоимость, биоразлагаема и легко регенерируется (*Lindholm-Lehto, 2019*). Одно из основных преимуществ использования растительной биомассы в качестве биосорбента – простота обработки этих отходов после их использования (*Dey et al., 2021; Abbar et al., 2017*). Биомасса сельскохозяйственных отходов включает в себя целлюлозу, лигнин, гемицеллюлозу, экстрактивные вещества, белки, масла, воски, крахмал и т. д. с активными функциональными группами, такими как спиртовые, фенольные, карбоксильные, карбонильные, эфирные и др. (*Kumar et al., 2017*). Благодаря наличию активных функциональных групп эти биоматериалы могут быть модифицированы с целью придания им заданных свойств для применения в различных областях. В последние годы проводятся всесторонние исследования лигноцеллюлозной биомассы, направленные на получение экологически чистых, биоразлагаемых, возобновляемых и недорогих сорбентов для очистки водных растворов и пищевых систем, в том числе различных напитков, от ионов тяжелых металлов (*Vardhan et al., 2019; Nikiforova et al., 2014; 2019*).

В настоящее время интенсивная промышленная деятельность привела к значительному росту загрязнения водных источников тяжелыми металлами, которые выбрасываются в огромных количествах в окружающую среду. Они способны накапливаться в течение длительного времени в объектах окружающей среды и могут переноситься с водными потоками на большие расстояния (*Duan et al., 2020; Jeevanantham et al., 2019*). Антропогенные источники тяжелых металлов включают промышленные стоки, выбросы транспорта, неорганические удобрения, пестициды и ископаемое топливо. Кроме того, важными природными источниками тяжелых металлов являются разрушение горных пород, вулканическая активность, эрозия почвы, поверхностное залегание руд, лесные пожары.

Тяжелые металлы, такие как Cr, Cu, Hg, Pb, Cd, Ni и т. д., содержащиеся в сточных водах, опасны для окружающей среды и здоровья человека, поскольку многие из них токсичны (*Никифорова и др., 2016; Иванова, 2008*). Токсичность металлов обусловлена их действием на живые организмы. Установлено, что в наибольшей степени они способствуют образованию раковых опухолей, заболеваний эндокринной системы, органов пищеварения и кроветворения (СанПиН 2.1.4.1074-01, 2001)<sup>1</sup>. Например, медь влияет на свертывание крови человека, приводит к гипертонии, заболеваниям желудочно-кишечного тракта и бессоннице. Поэтому на сегодняшний день важнейшей проблемой является очистка водных и пищевых систем от ионов тяжелых металлов. Одним из наиболее распространенных и эффективных методов очистки является сорбционная очистка (*Bhatnagar et al., 2015*).

В большинстве случаев хорошие результаты при очистке водных сред показывают синтетические сорбенты – иониты, отличающиеся высокими сорбционными свойствами и возможностью повторного использования. Основным недостатком таких сорбентов является их относительно высокая стоимость.

Большой интерес вызывают сорбенты, получаемые из отходов сельского хозяйства, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Эти материалы имеют ряд преимуществ перед существующими аналогами: дешевизна, доступность и простота утилизации, достаточно высокие сорбционные характеристики по различным загрязняющим металлам, экологичность.

Для получения сорбентов можно использовать побочные продукты, образующиеся при переработке различных фруктов и овощей: кожуру бананов, апельсинов и лимонов, яблочный и морковный жмых, выжимки томатов, жом сахарной свеклы. Перспективными биосорбентами являются листья деревьев, рисовая лузга (*Меретин и др., 2021*), барда (отход пивоварения) и т. д. Пшеничная солома и отруби также могут выступать в качестве основы для производства сорбентов. Наличие различных функциональных групп (карбоксильной, гидроксильной, амидной, аминогрупп), высокое содержание целлюлозы (37–39 %) обуславливает высокую сорбционную способность этих растительных материалов (*Qiu et al., 2013*).

Благодаря своей уникальной структуре, физико-химическим свойствам, химической стабильности, высокой сорбционной емкости и селективности, обусловленным включением химически активных групп, таких как карбоксильные, аминогруппы и др., в полимерные цепи, эти биополимеры способны конкурировать с промышленными катионитами (*Kanamarlapudi et al., 2018; Mishra et al., 2013*). Традиционно биополимеры использовались для сорбции ионов токсичных металлов (*Beni et al., 2020; Jeevanantham et al., 2019; Joseph et al., 2019*) и красителей из водных сред (*Yadav et al., 2021*), для контролируемой доставки лекарственных средств, для иммобилизации биологически активных соединений, производства биотоплива, биопластиков, углеродных волокон и др. (*Tursi, 2019; Irmak, 2017*).

Однако природные целлюлозные материалы обладают недостаточно высокой сорбционной емкостью. Это связано с низким содержанием в их составе активных центров, которые способны прочно связывать ионы металлов, оказывающие токсическое действие. Поэтому актуальной задачей является модификация сорбентов на основе сырья, содержащего вторичную целлюлозу (*Никифорова, 2014*). Для увеличения

<sup>1</sup> Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М., 2002.

сорбционной способности целлюлозосодержащих сорбентов их модифицируют различными способами, включая химические, физические, физико-химические и биохимические.

В последние годы увеличилось производство и переработка льна как в России, так и в мире. Побочным продуктом переработки льна является короткое льноволокно. В его состав входят целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин, пектиновые вещества и др., содержащие карбоксильные группы и играющие важную роль в процессе адсорбции ионов тяжелых металлов (Abutaleb et al., 2020). Лен используется не только в текстильной, но и во многих других отраслях перерабатывающей промышленности. Это изделия медико-санитарного назначения: антибактериальные салфетки и перевязочные материалы, льняная хирургическая нить, изделия санитарно-гигиенического назначения. Преимущества лекарственных средств на основе льна обусловлены его высокими гигиеническими свойствами, совместимостью с биологическими объектами, способностью ускорять заживление ран. Кроме того, отмечено, что посевы льна извлекают из радиационно-загрязненных земель радионуклиды и тяжелые металлы, создавая предпосылки для производства экологически чистой пищевой продукции. К сожалению, полученные при переработке льна отходы лишь частично используются в промышленных масштабах, а большая их часть полностью сжигается (Demirbas, 2008), в то время как они могут быть использованы для получения сорбентов ионов тяжелых металлов, красителей и др.

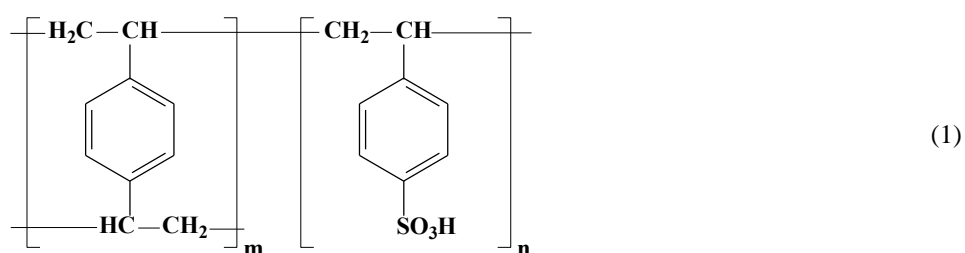
Авторы (Kajeiou et al., 2020) использовали волокна льна в качестве биосорбента с целью удаления ионов цинка, меди и свинца в условиях конкурентной и неконкурентной сорбции. В качестве сорбционных центров, отвечающих за извлечение металлов, отмечают карбоксильную, гидроксильную группы и аминогруппу. При этом в качестве основной группы большинство авторов указывают COOH- группу (Li et al., 2016; Salman et al., 2017). Выбор этого растительного материала связан с его низкой стоимостью и высокой доступностью (Дзюбина и др., 2018). Таким образом, выбранное льняное волокно в качестве сорбента позволяет одновременно решить две задачи: очистку воды и утилизацию отходов текстильной промышленности.

Целью работы является изучение закономерностей процесса сорбции ионов меди(II) нативным и химически модифицированным льняным волокном из водных растворов, соков и вин.

### Материалы и методы

В экспериментальной части работы в качестве сорбента использовалось льняное волокно, наиболее изученное по химическому составу, надмолекулярному строению и морфологии. Химический состав льняного волокна: целлюлоза (78–80 %), гемицеллюлоза (5–8,4 %), лигнин (2,4–4,4 %), воски и жиры (1,5–2,4 %), азотные и белковые вещества (2,1–2,2 %), пектины (1,9–2,1 %), зольные вещества (0,9–2,1 %), вода (8,5 %) (Косточко и др., 2010). Нативное льняное волокно предварительно обработали щелочью с целью очистки от примесей и повышения сорбционной способности. Для обработки использовали 0,05%-й раствор NaOH, время выдержки составляет 30 мин, при этом модуль раствор/сорбент равен 20. Затем лен промывали дистиллированной водой до pH 7 и высушивали до постоянного веса.

Кроме того, в статье сравниваются поглотительные свойства функционализированного льняного волокна и промышленной ионообменной смолы Lewatit S 100 (фирма-производитель – Lanxess, Германия), структурная формула (1):



Химические реактивы марки "х. ч.", используемые в экспериментах: бисульфит натрия (NaHSO<sub>3</sub>), бромид калия (KBr), гидроксид натрия (NaOH), метаперйодат натрия (NaIO<sub>4</sub>), сульфат меди (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O).

С целью повышения сорбционных свойств льноволокна проводили его модифицирование. Модификация волокна льна состояла из двух этапов. На первом этапе льняную целлюлозу окисляли 0,2 М раствором натриевой соли йодистой кислоты при модуле раствор/льноволокно 20, pH 3–4 и температуре 40 °С в течение 60 мин. В результате реакции образуется диальдегидцеллюлоза. Следующим этапом модификации льняного волокна была обработка альдегидных групп окисленной целлюлозы 1%-м раствором гидросульфита натрия при pH 3,5, температуре 20 °С в течение 30 мин.

Кинетику сорбции исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески (*m*) сорбента по 0,1 г, заливали их 0,01 дм<sup>3</sup> (*V*) водного раствора сульфата металла и выдерживали от 5 мин до 24 ч при перемешивании и температуре 273К. Начальная концентрация (*C*<sub>0</sub>) ионов Cu(II) составляла 1,5 × 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием

и определяли в нем текущую концентрацию ионов металлов ( $C_t$ ) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе "210 VGP".

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески ( $m$ ) сорбента по 0,1 г, заливали их 0,01 дм<sup>3</sup> ( $V$ ) водного раствора сульфата меди с начальными концентрациями ( $C_0$ )  $5 \times 10^{-4}$ – $5 \times 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> и выдерживали до достижения состояния равновесия при температуре 273К. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла ( $C_e$ ) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе "210VGP".

Сорбционную емкость ( $A_t$ ) сорбентов в каждый данный момент времени рассчитывали по формуле

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V. \quad (2)$$

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе ( $C$ ) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбентов ( $A$ )

$$A = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V. \quad (3)$$

Степень извлечения  $\alpha$  определяли следующим образом

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \%. \quad (4)$$

Исследование сорбции ионов меди из соков и белых вин проводили на модельных системах, в которые вносили сульфат меди. Начальная концентрация ( $C_0$ ) ионов Cu(II) в соке и вине составляла  $1,5 \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Кинетику сорбции ионов Cu(II) из соков и вин изучали аналогично методике, описанной для водных растворов.

Необходимую величину pH растворов создавали с помощью серной кислоты и контролировали по pH-метру мультитест ИПЛ-311.

Инфракрасные спектры получены в диапазоне 4000–500 см<sup>-1</sup> с использованием ИК-Фурье спектрометра Avatar 360 FT-IR ESP. Для снятия ИК-спектров образцы сорбента были спрессованы в таблетки с KBr.

## Результаты и обсуждение

### Сорбционные свойства немодифицированного льняного волокна

Для определения кинетических параметров процесса сорбции, а именно времени достижения сорбционного равновесия, были получены кинетические кривые сорбции ионов Cu(II), Co(II), Ni(II) из водных растворов сульфатов этих металлов нативным льняным волокном. Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

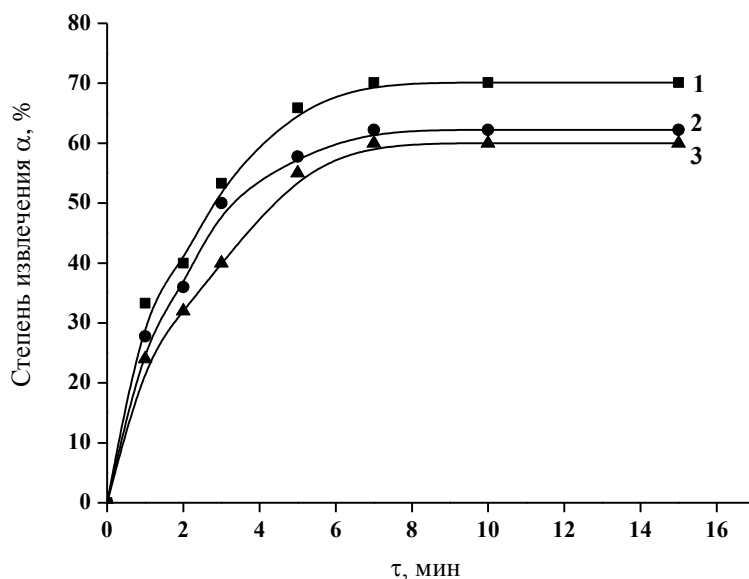


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов нативным льняным волокном: 1 – Cu(II); 2 – Co(II); 3 – Ni(II)

Fig. 1. Kinetic curves of heavy metal ions sorption from aqueous solutions by native flax fiber: 1 – Cu(II); 2 – Co(II); 3 – Ni(II)

Согласно полученным данным нативный лен сравнительно эффективно сорбирует ионы тяжелых металлов. При этом получен следующий ряд селективности катионов:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ . Сорбционное равновесие в гетерофазной системе водный раствор  $\text{MeSO}_4$  – сорбент достигается в среднем за 7–10 мин. На основании полученных результатов были проведены дальнейшие исследования в отношении ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

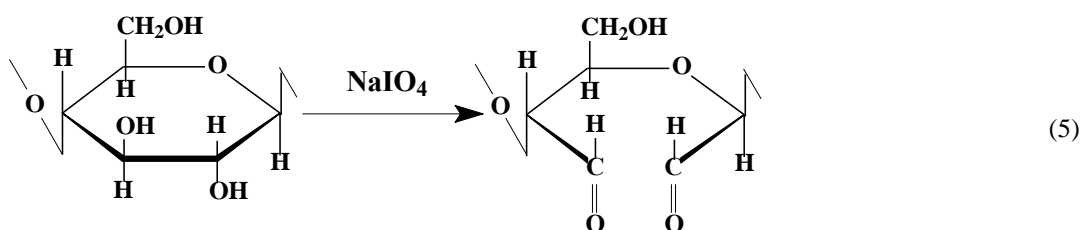
#### *Влияние химической модификации на сорбционные свойства волокна льна*

Льняное волокно, выбранное в качестве полимерного сорбента, содержит такие функциональные группы, как карбоксильные и фенольные гидроксилы, способные связывать ионы металлов. Однако как показали проведенные исследования, концентрация данных групп на поверхности сорбента невелика, поэтому лен проявляет сравнительно невысокие равновесно-кинетические свойства. Данная проблема может быть решена путем проведения модифицирования льняного волокна. Химическое взаимодействие модифицирующих агентов с целлюлозой льна приводит к образованию новых сорбционных центров на его поверхности.

#### *Окисление целлюлозы льна йоднокислым натрием с последующей обработкой бисульфитом натрия*

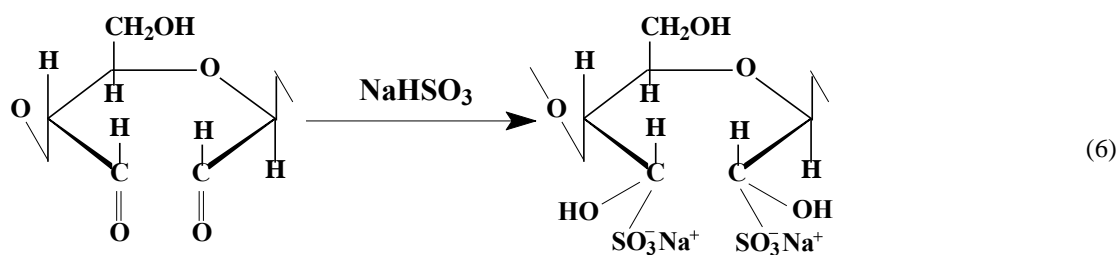
Данный способ модифицирования позволяет получить сорбент с повышенными сорбционными характеристиками. Его преимущество по сравнению с синтетическими катионитами состоит в том, что льняное волокно является возобновляемым растительным материалом.

Окисление целлюлозы льна метаперйодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы протекает согласно уравнению

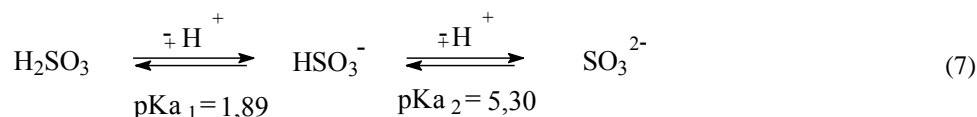


Модуль раствор/сорбент, равный 20, выбран так, чтобы при модифицировании лен был полностью погружен в раствор окислителя, а также должен иметься небольшой избыток раствора для обеспечения полноты процесса и доступа окислителя к реакционным центрам целлюлозы льна.

Следующим этапом модификации льняных волокон была обработка альдегидных групп окисленной целлюлозы раствором  $\text{NaHSO}_3$  (уравнение 6):



Реакция образования бисульфитного соединения альдегида протекает в слабнокислой среде, что обусловлено величинами  $\text{pK}_a$  сернистой кислоты  $\text{pH } 3\text{--}4 \approx [(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})/2] \pm 1$ :



Кроме того как в сильнокислой, так и в щелочной среде гидросульфитное соединение разрушается с образованием альдегида. Поэтому модифицирование льняного волокна проводили при  $\text{pH } 3,5$ .

Элементным анализом установлено, что с увеличением концентрации раствора гидросульфита натрия увеличивается содержание серы в модифицированной целлюлозе, а следовательно, и содержание сорбционно-активных групп  $-\text{SO}_3\text{Na}$ .

*Сорбция ионов Cu(II) из водного раствора CuSO<sub>4</sub> модифицированными сорбентами и катионитом Lewatit*

Для определения сорбционных характеристик модифицированного сорбента были получены кинетические кривые сорбции ионов Cu<sup>2+</sup> из водного раствора CuSO<sub>4</sub>. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

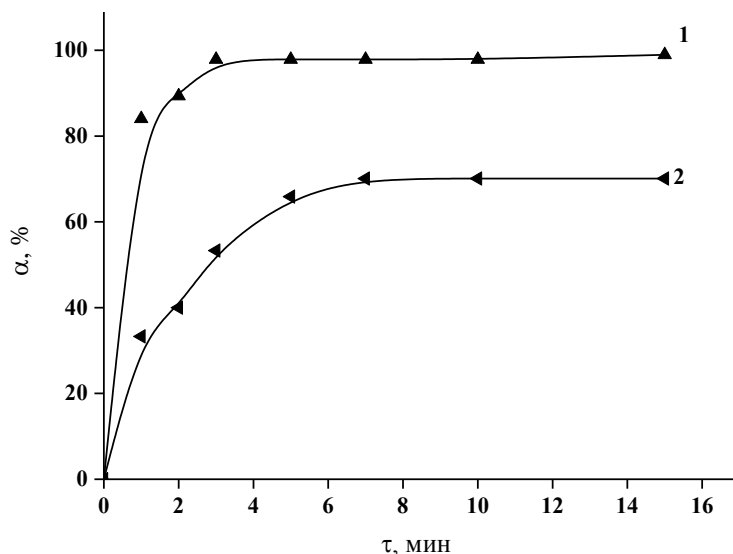


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) из водного раствора:  
1 – льняное волокно, окисленное и обработанное натриевой солью сернистой кислоты;  
2 – нативное льняное волокно

Fig. 2. Kinetic curves of Cu(II) ions sorption from aqueous solution by flax fiber:  
1 – flax fiber oxidized and treated with sodium sulfite; 2 – native flax fiber

Исследование кинетики сорбции показало, что время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе водный раствор сульфата меди – сорбент сокращается с 7 мин для нативного льна до 3–5 мин для модифицированного сорбента, т. е. в 1,5–2 раза. При этом степень извлечения ионов меди для полученного сорбента увеличивается примерно в 1,5 раза по сравнению с нативным льняным волокном.

Существенное влияние на сорбционное поведение сорбента оказывает кислотность раствора. Для данной гетерофазной системы водный раствор сульфата меди – льняное волокно существует некоторое значение pH, при котором адсорбция достигает максимума. Для определения оптимального интервала кислотности исследовали влияние pH раствора на сорбцию ионов Cu(II) нативным и модифицированным льняным волокном из водного раствора сульфата. Результаты эксперимента представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Таблица 1. Влияние pH на сорбцию ионов Cu(II) нативным льняным волокном  
Table 1. Effect of pH on sorption of Cu(II) ions by native flax fibers

pH <sub>исх</sub>	pH <sub>равн</sub>
1,235	1,299
2,080	2,272
3,015	4,342
4,025	5,710
4,850	6,180
5,405	6,400

Результаты, представленные в табл. 1, свидетельствуют, что в исследуемом диапазоне кислотности среды наблюдается сорбция ионов H<sup>+</sup>, причем в интервале pH 4–5,4 рост составляет 1–2 единицы pH. Это подтверждает факт существования конкурентной сорбции ионов металла и протонов. Такой механизм конкурентной сорбции катионов и протонов характерен для слабокислотных катионитов, в частности, для сорбентов с карбоксильными группами.

На рис. 3 видно, что зависимость степени извлечения ионов меди от кислотности водного раствора сульфата меди демонстрирует рост на всем интервале pH и достигает максимума при значениях pH 6,0– 6,5.

Ограничение диапазона кислотности среды значением pH 6,5 связано с иницированием процесса осаждения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

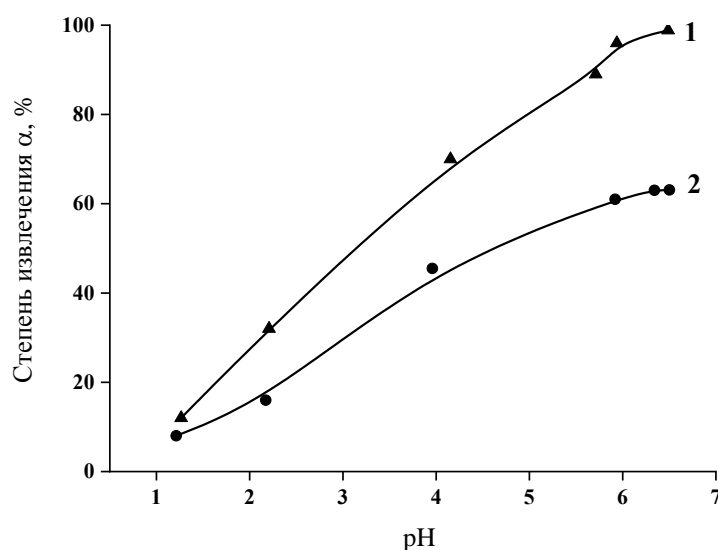


Рис. 3. Влияние pH водного раствора на сорбцию ионов меди: 1 – льняное волокно, обработанное натриевой солью сернистой кислоты; 2 – нативное льняное волокно  
Fig. 3. Effect of pH of aqueous solution on the sorption of copper ions:  
1 – flax fiber treated with sodium salt of sulfuric acid; 2 – native flax fiber

В области pH 1–2,0 низкая степень поглощения ионов меди объясняется тем, что существует конкуренция за центры адсорбции льняного волокна между ионами меди и протонами  $\text{H}^+$ . В интервале pH 2,0–5,5 с уменьшением кислотности среды увеличивается число свободных сорбционных центров. Это приводит к значительному увеличению поглотительной способности сорбента. В области pH 5,5–6,5 по мере увеличения значения pH равновесного раствора рост степени извлечения прекращается, так как все сорбционно-активные группы находятся в диссоциированной форме.

Для определения максимальной сорбционной емкости ( $A_x$ ) модифицированного сорбента на основе льноволокна были получены изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  из водного раствора при 293K (рис. 4). Кроме того, проведено сравнение сорбционных свойств модифицированного льноволокна и промышленного катионита Lewatit (рис. 4).

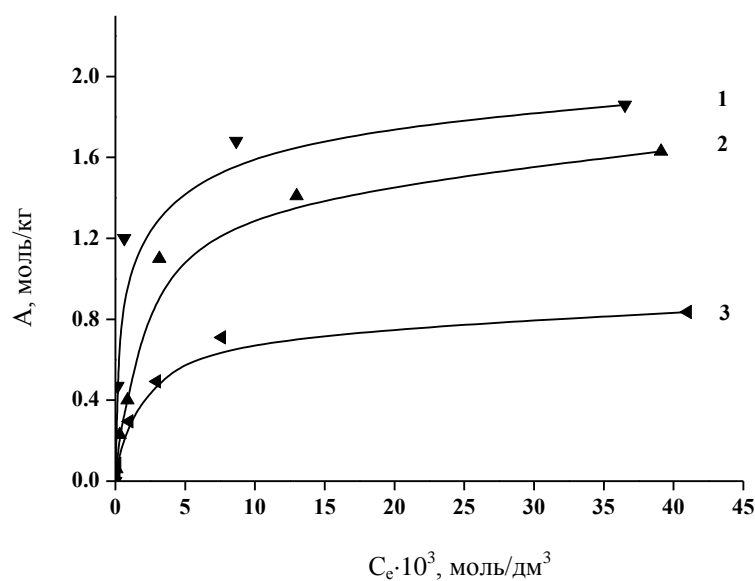


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  из водного раствора сульфата меди: 1 – катионит Lewatit; 2 – льняное волокно, окисленное и обработанное бисульфитом натрия; 3 – нативное льняное волокно  
Fig. 4. Isotherms of sorption of  $\text{Cu}(\text{II})$  ions from aqueous solution of copper sulfate: 1 – Lewatit cationite; 2 – flax fiber oxidized and treated with sodium bisulfite; 3 – native flax fiber

При описании экспериментальных изотерм сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами на основе целлюлозы наиболее часто используется модель Ленгмюра

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}, \quad (8)$$

где  $A_{\infty}$  – максимальная, или предельная, сорбционная емкость сорбента по данному металлу, моль/кг;  $C_e$  – равновесная концентрация ионов меди в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $K$  – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль.

Величины максимальной сорбционной емкости для изучаемых сорбентов и константы  $K$  были определены путем обработки изотерм сорбции в линейных координатах уравнения Ленгмюра методом наименьших квадратов, где  $1/A_{\infty}$  представляет собой тангенс угла наклона прямой,  $1/A_{\infty} \cdot K$  – находится как участок, отсекаемый прямой на оси ординат (9)

$$\frac{C_e}{A} = \frac{C_e}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K}. \quad (9)$$

Результаты линейризации изотерм представлены на рис. 5 и в табл. 2. Значения  $A_{\infty}$  по ионам меди возрастают в ряду: нативное льняное волокно (0,86 моль/кг) < льняное волокно, окисленное и обработанное бисульфитом натрия (1,69 моль/кг) < катионит Lewatit (1,89 моль/кг).

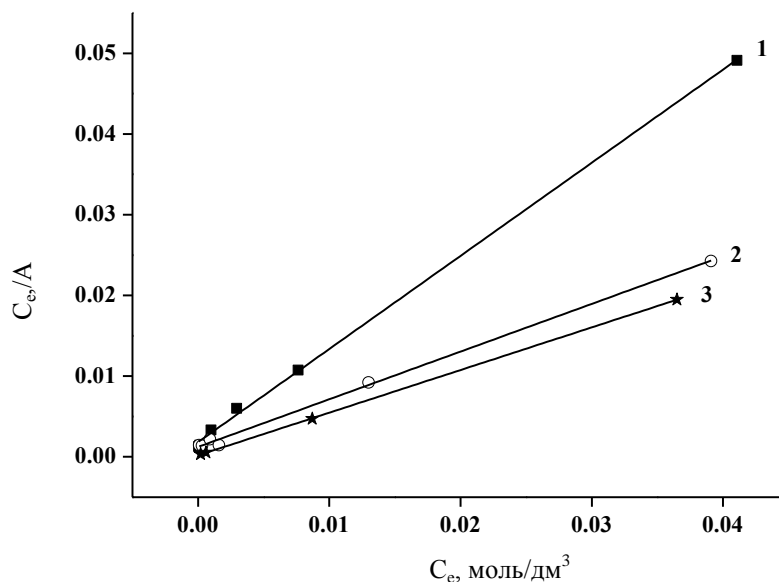


Рис. 5. Обработка изотерм сорбции ионов Cu(II) по модели Ленгмюра: 1 – нативное льняное волокно; 2 – льняное волокно, обработанное бисульфитом натрия; 3 – катионит Lewatit

Fig. 5. Processing of isotherms of Cu(II) ions sorption by the Langmuir model: 1 – native flax fiber; 2 – flax fiber treated with sodium bisulfite; 3 – Lewatit cationite

Таблица 2. Значения максимальной сорбционной емкости нативного, модифицированного льняного волокна и катионита Lewatit, полученные при обработке изотерм сорбции ионов Cu(II) по модели Ленгмюра

Table 2. Values of maximum sorption capacity of native, modified flax fiber and Lewatit cationite obtained by treating isotherms of Cu(II) ions sorption by the Langmuir model

Сорбент	$1/A_{\infty}$	$1/A_{\infty} \cdot K$	$A_{\infty}$ , моль/кг	$K$ , л/моль	$R^2$
Нативное льняное волокно	$1,1537 \pm 0,0167$	$0,0018 \pm 2,847 \times 10^{-4}$	0,86	645,99	0,99
Модифицированное льняное волокно	$0,5908 \pm 0,0128$	$0,0012 \pm 2,882 \times 10^{-4}$	1,69	493,1	0,99
Катионит Lewatit	$0,5285 \pm 0,2452$	$1,8635 \times 10^{-4} \pm 5,194$	1,89	2839,28	0,99

Примечание.  $R^2$  – коэффициент корреляции.



Таким образом, максимальная сорбционная емкость модифицированного льноволокна по ионам  $\text{Cu(II)}$  сравнима с емкостью промышленного катионита Lewatit, однако модифицированный сорбент на основе льняного волокна заметно уступает ему по степени сродства сорбционных центров к катионам меди.

Полученные значения  $K$  указывают на меньшую эффективность сорбента на основе льняного волокна по сравнению с катионитом. Следует отметить, что применение ионообменных смол в виноделии для вина запрещено в связи с тем, что при обработке промышленным катионитом вина или сока вместе с катионами из состава соко- и виноматериалов практически полностью удаляются аминокислоты и витамины, что отражается на их пищевой ценности. Поэтому интерес в этом плане могут представлять сорбенты природного происхождения, которые действуют мягче и меньше изменяют физико-химический состав соков и вин.

#### Анализ ИК-спектров сорбентов на основе льняного волокна

Улучшение сорбционных свойств льняного волокна, обработанного натриевой солью сернистой кислоты, можно объяснить появлением новых функциональных групп, способных эффективно связывать ионы тяжелых металлов в структуре сорбента. Для обнаружения данных изменений были получены ИК-спектры льна до и после модифицирования. Льняное волокно представляет собой смесь полимеров, содержащих различные функциональные группы. Если колебания двух соседних связей близки по энергиям, то они могут взаимодействовать между собой (Браун и др., 1992). При этом основные полосы поглощения сдвигаются, что обуславливает сложный вид полученных спектров.

ИК-спектры льняного волокна до и после проведения модифицирования представлены на рис. 6.

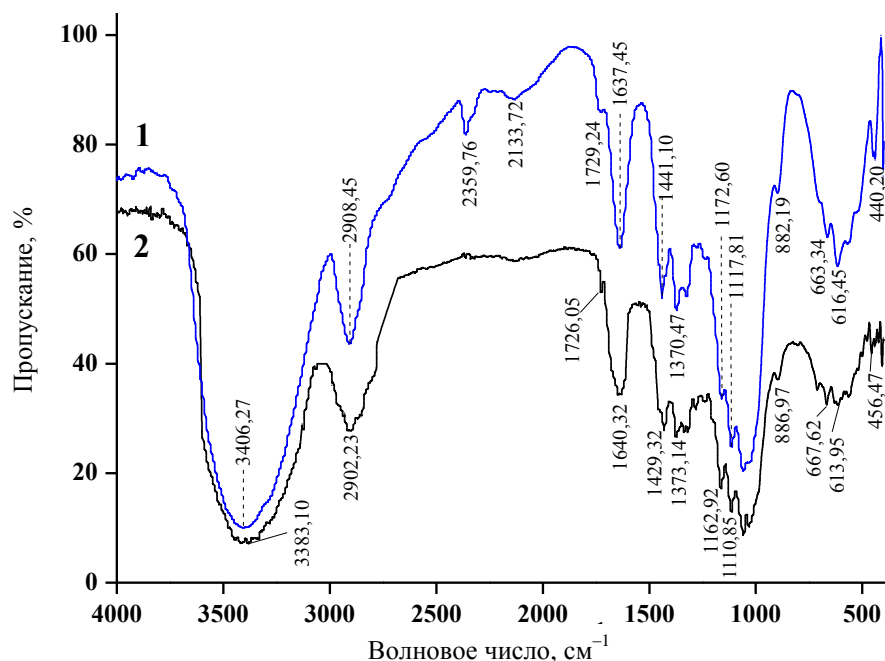


Рис. 6. ИК-спектры льняного волокна до и после проведения модифицирования: 1 – льняное волокно, обработанное бисульфитом натрия; 2 – нативное льняное волокно

Fig. 6. IR-spectra of flax fiber before and after modification: 1 – flax fiber treated with sodium bisulfite; 2 – native flax fiber

В результате химической модификации льняного волокна появляется новая полоса поглощения при  $2\,359\text{ см}^{-1}$ , которая связана с колебаниями связей  $\text{C-S}$ . Кроме того, различия в спектрах сорбентов до и после функционализации наблюдаются в области  $1\,200\text{--}1\,000\text{ см}^{-1}$ , где проявляются валентные колебания связи  $\text{S=O}$ . Таким образом, результаты ИК-спектроскопии подтверждают, что при использовании химической обработки протекает взаимодействие модифицирующих агентов с полисахаридами льняного волокна, что приводит к появлению сорбционно-активных групп в структуре сорбентов.

#### Сорбция ионов $\text{Cu(II)}$ из сока и вина модифицированным льняным волокном

В настоящее время весьма остро стоит проблема безопасности пищевых продуктов, обусловленная ухудшением экологического состояния окружающей среды. Ткани растений могут накапливать многие химические элементы, влияющие на здоровье человека. Вместе с тем слишком высокое содержание ионов тяжелых металлов может отрицательно сказаться на внешнем виде конечных продуктов, вызывая помутнение, неприятный вкус или запах. Поэтому вопрос повышения качества и безопасности напитков из сельскохозяйственного растительного сырья является актуальным.

Гарантированную безопасность соков и вин может обеспечить сорбционная очистка при их производстве. При этом сам используемый сорбент не должен выступать источником вторичного загрязнения напитков. Оценка токсичности воды после контакта с адсорбционными материалами, разработанными на основе нативного льняного волокна и модифицированными натриевой солью сернистой кислоты методом биотестов (тест-объекты – ракообразные *Daphnia magna* Straus) показала, что в исследуемой воде через 48 ч гибель дафний составила менее 10 %, что свидетельствует об отсутствии токсического действия данных сорбентов.

В данном разделе изучена возможность применения модифицированного льняного волокна для сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  из соков и вина. При использовании целлюлозосодержащих сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов существует проблема, связанная со снижением эффективности сорбции катионов металлов из кислых сред (Белова и др., 2018). Исследование влияния кислотности среды на сорбцию ионов меди нативным и модифицированным волокном (рис. 3) свидетельствует, что в области  $\text{pH} < 4$  происходит заметное снижение эффективности процесса сорбции, поэтому было важно оценить сорбционные свойства сорбента на основе льняного волокна при извлечении ионов меди из сока и вина, имеющих  $\text{pH}$  2,7–3,8.

#### 1. Сорбционная очистка яблочно-виноградного сока

Продукт соответствует требованиям ФЗ № 178 "Технический регламент на соковую продукцию из фруктов и овощей"<sup>2</sup>. В его состав входят концентрированные виноградный и яблочный соки, вода. Содержание сока – не менее 50 %. Сок рекомендован для питания детей дошкольного и школьного возраста. Содержание ионов  $\text{Cu(II)}$  в модельном образце сока, определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии, составляет 10 мг/дм<sup>3</sup>.

Для определения времени установления сорбционного равновесия в гетерофазной системе яблочно-виноградный сок – сорбент и степени извлечения ионов меди были получены кинетические кривые сорбции  $\text{Cu(II)}$  нативным льняным волокном и льняным волокном, модифицированным бисульфитом натрия. Для сравнения использовали катионит Lewatit.

Результаты эксперимента представлены на рис. 7.

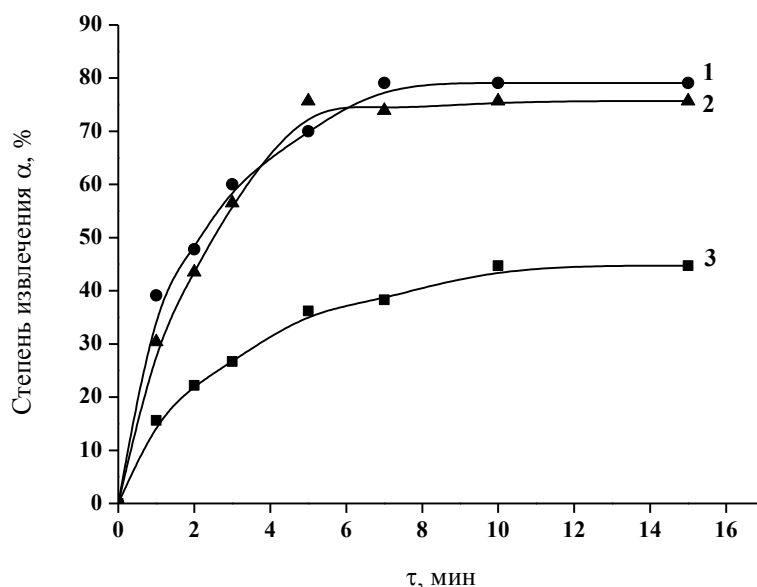


Рис. 7. Кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  из яблочно-виноградного сока:

1 – льняное волокно, обработанное бисульфитом натрия; 2 – катионит Lewatit;  
3 – нативное льняное волокно

Fig. 7. Kinetic curves of  $\text{Cu(II)}$  ions sorption from apple-grape juice:

1 – flax fiber treated with sodium bisulfite; 2 – Lewatit cationite; 3 – native flax fiber

Модифицированное льноволокно эффективно извлекает ионы  $\text{Cu(II)}$  из водно-солевого раствора, о чем свидетельствуют высокие значения степени извлечения (рис. 2). При изучении процесса сорбции металла из сока, содержащего  $\text{CuSO}_4$ , степень извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$  снижается по сравнению с водным раствором: для нативного льняного волокна – с 86 до 44,7 %; для льняного волокна, обработанного

<sup>2</sup> Федеральный закон "Технический регламент на соковую продукцию из фруктов и овощей" от 27.10.2008 N 178-ФЗ (последняя редакция). URL: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_81065/?ysclid=17eq62vmrz743857061](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_81065/?ysclid=17eq62vmrz743857061).

бисульфитом натрия, – с 98,2 до 79,1 %. В свою очередь время достижения равновесия увеличилось в первом случае с 5 до 10 мин, а во втором случае – с 5 до 7 мин. Тем не менее по сорбционной емкости и времени достижения сорбционного равновесия сорбент на основе льняного волокна, обработанного бисульфитом натрия, не уступает катиониту Lewatit.

#### 2. Сорбционная очистка белого полусладкого вина

В эксперименте исследовали сорбционный процесс по извлечению ионов  $\text{Cu(II)}$  из белого полусладкого вина. Содержание спирта – 12 % об., сахара – 35–40 г/дм<sup>3</sup>. Содержание ионов  $\text{Cu(II)}$ , внесенное в образец белого вина и определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии, составляет 10 мг/дм<sup>3</sup>.

Результаты эксперимента представлены на рис. 8.

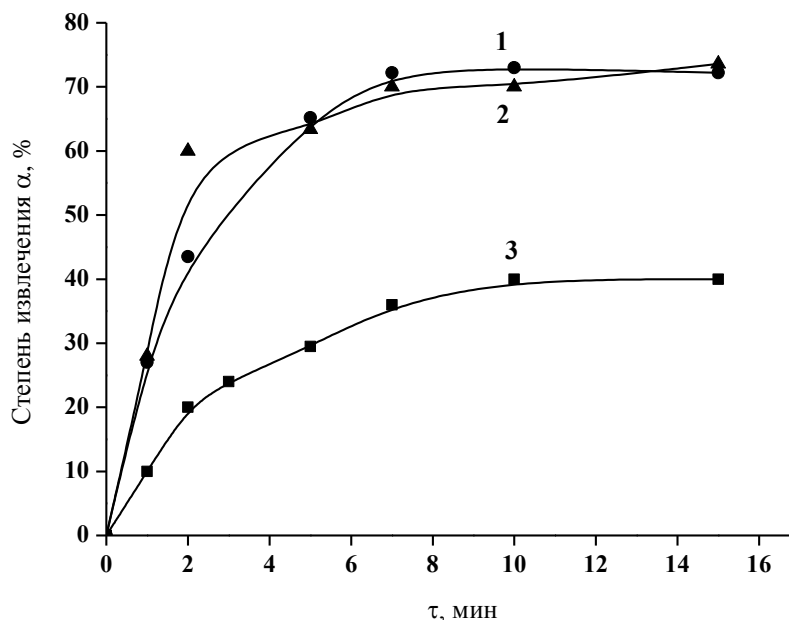


Рис. 8. Кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  из белого вина: 1 – льняное волокно, обработанное бисульфитом натрия; 2 – катионит Lewatit S100; 3 – нативное льняное волокно

Fig. 8. Kinetic curves of  $\text{Cu(II)}$  ions sorption from white wine:

1 – flax fiber treated with sodium bisulfite; 2 – Lewatit S100 cationite; 3 – native flax fiber

Согласно полученным данным извлечение ионов  $\text{Cu(II)}$  из вина также снижается по сравнению с водным раствором, как и при очистке сока. Это свидетельствует о том, что очистка вина и сока осложняется наличием в них широкого набора веществ различной природы, в первую очередь биополимеров, которые взаимодействуют с катионами металлов с образованием прочных комплексов.

Снижение степени извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$  из соков и вин по сравнению с водным раствором, вероятно, связано с тем, что в напитках происходит прочное связывание катионов металлов полидентатными лигандами (биофлавоноиды, катехины, дубильные вещества, антоцианы и др.). Возможно также, что сорбционные центры сорбентов становятся менее доступными из-за их сольватации (конкурентной сорбции) компонентами вина. Кроме того, кислая среда, в которой содержатся органические кислоты, также отрицательно влияет на процесс адсорбции, поскольку, как было установлено ранее, оптимальный диапазон значений pH, в котором степень извлечения для данного целлюлозосодержащего материала максимальна, составляет 5,5–7. Тем не менее льняное волокно, обработанное натриевой солью сернистой кислоты, проявляет достаточно хорошие сорбционные свойства при извлечении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из напитков: степень извлечения при сорбции из сока достигает 79,1 %, при сорбции из вина данный показатель составляет 73,9 %.

#### Заключение

Разработан способ получения нового сорбента на основе льняного волокна, эффективного как при очистке воды, так и пищевых систем – соков и белых вин.

Химическая модификация льняного волокна включает последовательную обработку полисахаридного материала метаперодатом натрия и бисульфитом натрия. Определены оптимальные условия проведения процесса модифицирования на каждой стадии для получения сорбента, способного достигать высоких степеней очистки водных растворов различной природы.

Исследованы равновесие и кинетика сорбции ионов меди нативным и модифицированным льняным волокном в сравнении с катионитом Lewatit S100. Установлено, что время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе водный раствор сульфата меди – модифицированный сорбент сокращается

в 1,5–2 раза по сравнению с немодифицированным, при этом степень извлечения ионов меди для полученного сорбента увеличивается примерно в 1,5 раза.

Изучено влияние pH раствора на сорбцию ионов меди нативным и модифицированным льняным волокном. Обнаружено, что в диапазоне кислотности среды 1–7 наблюдается конкурентная сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ , о чем свидетельствует рост pH водного раствора в процессе сорбции катионов металла на 1–2 единицы.

Экспериментальные изотермы сорбции ионов меди были получены для нативного и модифицированного льняного волокна, а также для катионита Lewatit S100. Линеаризация экспериментальных изотерм по уравнению Ленгмюра позволила определить значения максимальной сорбции исследуемых сорбентов, которые можно расположить в следующий ряд по возрастанию  $A_{\infty}$ : нативное льняное волокно (0,86 моль/кг) < льняное волокно, окисленное и обработанное бисульфитом натрия (1,69 моль/кг) < катионит Lewatit S100 (1,89 моль/кг). Полученные значения  $A_{\infty}$  доказывают высокую сорбционную емкость модифицированного льняного волокна.

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о появлении в результате модифицирования новых сорбционно-активных групп ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ) в структуре льняного волокна, что подтверждают также данные элементного анализа.

Исследована возможность применения модифицированного льняного волокна для сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  из яблочно-виноградного сока и белого вина. В результате лабораторных испытаний сорбентов по очистке водных растворов и напитков выявлены особенности сорбции ионов меди(II) из соков и белого вина модифицированным льняным волокном. Несмотря на то что очистка напитков осложняется наличием в них веществ, образующих комплексы с катионами металла, степень извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$  льном, обработанным натриевой солью сернистой кислоты, достигает 79 и 74 % при сорбции из сока и вина соответственно. Установлено, что сорбент на основе льноволокна по своим сорбционным характеристикам практически не уступает промышленному катиониту. Таким образом, разработанный сорбент может быть предложен в качестве альтернативы промышленным катионитам для очистки водных растворов, в том числе пищевых систем, от ионов тяжелых металлов.

#### Библиографический список

- Белова Н. А., Дзюбина А. А., Никифорова Т. Е., Смирнова Н. Э. Сорбция ионов тяжелых металлов полисахаридным сорбентом из соков // *NovaInfo*. 2018. Т. 1, № 87. С. 5–13. EDN: XTOXAL.
- Браун Д., Флорид А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир, 1992. 42 с.
- Дзюбина А. А., Дымова Т. А., Кузьмина М. В., Смирнова Н. Э. Сорбция ионов тяжелых металлов льняным волокном из водных растворов // *NovaInfo*. 2018. Т. 1, № 77. С. 24–36. EDN: YMUUHI.
- Иванова В. Н. Состояние, проблемы и перспективы развития льняного комплекса России // *Текстильная промышленность*. 2008. № 1–2. С. 37–41. EDN: KVJQCQV.
- Косточко А. В., Шипина А. Т., Валишина З. Т., Гараева М. Р. [и др.]. Получение и исследование свойств целлюлозы из травянистых растений // *Вестник Казанского технологического университета*. 2010. № 9. С. 267–275. EDN: MWNLBF.
- Меретин Р. Н., Никифорова Т. Е. Исследование реакционной способности поверхности углеродсодержащего силикатного сорбента растительного происхождения // *Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология*. 2021. Т. 64, № 11. С. 117–125. DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216411.6408>. EDN: RPWWYR.
- Никифорова Т. Е. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, 2014. 293 с.
- Никифорова Т. Е., Козлов В. А. Закономерности влияния природы полисахаридных материалов на распределение ионов тяжелых металлов в гетерофазной системе биосорбент – водный раствор // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52, № 3. С. 243–271. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044185616030219>. EDN: VYLZD.
- Abbar B., Alem A., Marcotte S., Pantet A. [et al.]. Experimental investigation on removal of heavy metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$ ) from aqueous solution by flax fibres // *Process Safety and Environmental Protection*. 2017. Vol. 109. P. 639–647. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.05.012>.
- Abutaleb A., Tayeb A. M., Mahmoud M. A., Daher A. M. [et al.]. Removal and recovery of U(VI) from aqueous effluents by flax fiber: Adsorption, desorption and batch adsorber proposal // *Journal of Advanced Research*. 2020. Vol. 22. P. 153–162. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2019.10.011>.
- Beni A. A., Esmaeili A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A review // *Environmental Technology & Innovation*. 2020. Vol. 17. Article number: 100503. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>.
- Bhatnagar A., Sillanpää M., Witek-Krowiak A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 270. P. 244–271. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.135>.

- Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 157, Iss. 2–3. P. 220–229. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>.
- Dey P., Mahapatra B. S., Juyal V. K., Pramanick B. [et al.]. Flax processing waste – A low-cost, potential biosorbent for treatment of heavy metal, dye and organic matter contaminated industrial wastewater // *Industrial Crops and Products*. 2021. Vol. 174. Article number: 114195. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114195>.
- Duan C., Ma T., Wang J., Zhou Y. Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review // *Journal of Water Process Engineering*. 2020. Vol. 37. Article number: 101339. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101339>.
- Irmak S. Biomass as raw material for production of high-value products // *Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy* / ed.: J. S. Tumuluru. IntechOpen London, 2017. DOI: <https://doi.org/10.5772/65507>.
- Jeevanantham S., Saravanan A., Hemavathy R. V., Kumar P. S. [et al.]. Removal of toxic pollutants from water environment by phytoremediation: A survey on application and future prospects // *Environmental Technology & Innovation*. 2019. Vol. 13. P. 264–276. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.12.007>.
- Joseph L., Jun B.-M., Flora J. R. V., Park C. M. [et al.]. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review // *Chemosphere*. 2019. Vol. 229. P. 142–159. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>.
- Kajeiou M., Alem A., Mezghich S., Ahfir N.-D. [et al.]. Competitive and non-competitive zinc, copper and lead biosorption from aqueous solutions onto flax fibers // *Chemosphere*. 2020. Vol. 260. P. 127505. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127505>.
- Kanamarlapudi S., Chintalpudi V. K., Muddada S. Application of biosorption for removal of heavy metals from wastewater // *Biosorption* / eds.: J. Derco, B. Vrana. IntechOpen London, 2018. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.77315>.
- Kumar R., Sharma R. Kr., Singh A. P. Cellulose based grafted biosorbents – Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications – A review // *Journal of Molecular Liquids*. 2017. Vol. 232. P. 62–93. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.050>.
- Li A., Lin R., Lin Ch., He B. [et al.]. An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion // *Carbohydrate Polymers*. 2016. Vol. 148. P. 272–280. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.070>.
- Lindholm-Lehto P. C. Biosorption of heavy metals by lignocellulosic biomass and chemical analysis // *BioResources*. 2019. Vol. 14, Iss. 2. P. 4952–4995. DOI: 10.15376/biores.14.2.Lindholm-Lehto.
- Mishra A., Clark J. Greening the blue: How the world is addressing the challenge of green remediation of water // *Green Materials for Sustainable Water Remediation and Treatment* / eds.: A. Mishra, J. H. Clark. Royal Society of Chemistry, 2013. P. 1–10. DOI: <https://doi.org/10.1039/9781849735001-00001>.
- Nikiforova T. E., Kozlov V. A., Islyaikin M. K. Regularities and mechanism of heavy metal cations sorption and (or) proton desorption by chitosan from aqueous solutions // *Canadian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 97, Iss. 8. P. 621–628. DOI: <https://doi.org/10.1139/cjc-2018-0384>.
- Nikiforova T. E., Kozlov V. A., Loginova V. A. Peculiarities of the adsorption of heavy-metal ions from aqueous media by modified cellulose // *Adsorption Science & Technology*. 2014. Vol. 32, Iss. 5. P. 389–402. DOI: <https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.5.389>.
- Qiu X., Hu S. "Smart" materials based on cellulose: A review of the preparations, properties, and applications // *Materials*. 2013. Vol. 6, Iss. 3. P. 738–781. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma6030738>.
- Salman H. Abbas, Wail H. Ali. Evaluation of biomass type blue Cyanophyta algae for the sorption of Cr(III), Zn(II) and Ni(II) from aqueous solution using batch operation system: Kinetics and thermodynamic studies // *Global Nest Journal*. 2017. Vol. 20, Iss. 1. P. 69–82. DOI: <http://dx.doi.org/10.30955/gnj.002282>.
- Tursi A. A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion // *Biofuel Research Journal*. 2019. Vol. 6, Iss. 2. P. 962–979. DOI: <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.3>.
- Vardhan K. H., Kumar P. S., Panda R. C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 290. Article number: 111197. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>.
- Yadav S., Yadav A., Bagotia N., Sharma A. K. [et al.]. Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater – A review // *Journal of Water Process Engineering*. 2021. Vol. 42. Article number: 102148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102148>.

## References

- Belova, N. A., Dzyubina, A. A., Nikiforova, T. E., Smirnova, N. E. 2018. Sorption of heavy metal ions by polysaccharide sorbent from juices. *NovoInfo*, 1(87), pp. 5–13. EDN: XTOXAL. (In Russ.)
- Brown, D., Floyd, A., Sainsbury, M. 1992. Spectroscopy of organic substances. Moscow. (In Russ.)
- Dzyubina, A. A., Dymova, T. A., Kuzmina, M. V., Smirnova, N. E. 2018. Sorption of heavy metal ions by linen fiber from aqueous solutions. *NovoInfo*, 1(77), pp. 24–36. EDN: YMUUHJ. (In Russ.)

- Ivanova, V. N. 2008. State, problems and prospects for the development of the flax complex of Russia. *Tekstilnaya promyshlennost*, 1–2, pp. 37–41. EDN: KVJCQV. (In Russ.)
- Kostochko, A. V., Shipina, A. T., Valishina, Z. T., Garaeva, M. P. et al. 2010. Obtaining and study the properties of cellulose from herbaceous plants. *Vestnik Kazanskogo technologicheskogo universiteta*, 9, pp. 267–275. EDN: MWNLBF. (In Russ.)
- Meretin, R. N., Nikiforova, T. E. 2021. Investigation of the reactivity of the surface of a carbon-containing silicate sorbent of plant origin. *ChemChemTech*, 64(11), pp. 117–125. DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216411.6408>. EDN: RPWWYR. (In Russ.)
- Nikiforova, T. E. 2014. Physico-chemical bases of chemisorption of d-metal ions by modified cellulosic materials. Ph.D. Thesis. Ivanovo. (In Russ.)
- Nikiforova, T. E., Kozlov, V. A. 2016. Regularities of the effects of the nature of polysaccharide materials on distribution of heavy metal ions in a heterophase biosorbent – water solution system. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52(3), pp. 243–271. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044185616030219>. EDN: VYLZZD. (In Russ.)
- Abbar, B., Alem, A., Marcotte, S., Pantet, A. et al. 2017. Experimental investigation on removal of heavy metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$ ) from aqueous solution by flax fibres. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, pp. 639–647. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.05.012>.
- Abutaleb, A., Tayeb, A. M., Mahmoud, M. A., Daher, A. M. et al. 2020. Removal and recovery of U(VI) from aqueous effluents by flax fiber: Adsorption, desorption and batch adsorber proposal. *Journal of Advanced Research*, 22, pp. 153–162. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2019.10.011>.
- Beni, A. A., Esmaili, A. 2020. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A review. *Environmental Technology & Innovation*, 17. Article number: 100503. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>.
- Bhatnagar, A., Sillanpää, M., Witek-Krowiak, A. 2015. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. *Chemical Engineering Journal*, 270, pp. 244–271. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.135>.
- Demirbas, A. 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2–3), pp. 220–229. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>.
- Dey, P., Mahapatra, B. S., Juyal, V. K., Pramanick, B. et al. 2021. Flax processing waste – A low-cost, potential biosorbent for treatment of heavy metal, dye and organic matter contaminated industrial wastewater. *Industrial Crops and Products*, 174. Article number: 114195. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114195>.
- Duan, C., Ma, T., Wang, J., Zhou, Y. 2020. Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 37. Article number: 101339. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101339>.
- Irmak, S. 2017. Biomass as raw material for production of high-value products. In *Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy*. Ed.: J. S. Tumuluru. IntechOpen London. DOI: <https://doi.org/10.5772/65507>.
- Jeevanantham, S., Saravanan, A., Hemavathy, R. V., Kumar, P. S. et al. 2019. Removal of toxic pollutants from water environment by phytoremediation: A survey on application and future prospects. *Environmental Technology & Innovation*, 13, pp. 264–276. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.12.007>.
- Joseph, L., Jun, B.-M., Flora, J. R. V., Park, C. M. et al. 2019. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, 229, pp. 142–159. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>.
- Kajeiou, M., Alem, A., Mezghich, S., Ahfir, N.-D. et al. 2020. Competitive and non-competitive zinc, copper and lead biosorption from aqueous solutions onto flax fibers. *Chemosphere*, 260, pp. 127505. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127505>.
- Kanamarlapudi, S., Chintalpudi, V. K., Muddada, S. 2018. Application of biosorption for removal of heavy metals from wastewater. In *Biosorption*. Eds.: J. Derco, B. Vrana. IntechOpen London. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.77315>.
- Kumar, R., Sharma, R. Kr., Singh, A. P. 2017. Cellulose based grafted biosorbents – Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications – A review. *Journal of Molecular Liquids*, 232, pp. 62–93. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.050>.
- Li, A., Lin, R., Lin, Ch., He, B. et al. 2016. An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion. *Carbohydrate Polymers*, 148, pp. 272–280. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.070>.
- Lindholm-Lehto, P. C. 2019. Biosorption of heavy metals by lignocellulosic biomass and chemical analysis. *BioResources*, 14(2), pp. 4952–4995. DOI: 10.15376/biores.14.2.Lindholm-Lehto.
- Mishra, A., Clark, J. 2013. Greening the blue: How the world is addressing the challenge of green remediation of water. In *Green Materials for Sustainable Water Remediation and Treatment*. Eds.: A. Mishra, J. H. Clark. Royal Society of Chemistry, pp. 1–10. DOI: <https://doi.org/10.1039/9781849735001-00001>.

- Nikiforova, T. E., Kozlov, V. A., Islyaikin, M. K. 2019. Regularities and mechanism of heavy metal cations sorption and (or) proton desorption by chitosan from aqueous solutions. *Canadian Journal of Chemistry*, 97(8), pp. 621–628. DOI: <https://doi.org/10.1139/cjc-2018-0384>.
- Nikiforova, T. E., Kozlov, V. A., Loginova, V. A. 2014. Peculiarities of the adsorption of heavy-metal ions from aqueous media by modified cellulose. *Adsorption Science & Technology*, 32(5), pp. 389–402. DOI: <https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.5.389>.
- Qiu, X., Hu, S. 2013. "Smart" materials based on cellulose: A review of the preparations, properties, and applications. *Materials*, 6(3), pp. 738–781. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma6030738>.
- Salman, H. Abbas, Wail, H. Ali. 2017. Evaluation of biomass type blue Cyanophyta algae for the sorption of Cr(III), Zn(II) and Ni(II) from aqueous solution using batch operation system: Kinetics and thermodynamic studies. *Global Nest Journal*, 20(1), pp. 69–82. DOI: <http://dx.doi.org/10.30955/gnj.002282>.
- Tursi, A. 2019. A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 6(2), pp. 962–979. DOI: <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.3>.
- Vardhan, K. H., Kumar, P. S., Panda, R. C. 2019. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290. Article number: 111197. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>.
- Yadav, S., Yadav, A., Bagotia, N., Sharma, A. K. et al. 2021. Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater – A review. *Journal of Water Process Engineering*, 42. Article number: 102148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102148>.

#### **Благодарности**

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием Ивановского государственного химико-технологического университета (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010.

#### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### **Сведения об авторах**

**Вокурова Дарья Андреевна** – Шереметевский пр., 7, г. Иваново, Россия, 153000; Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), магистрант;  
e-mail: [fresh-limon@mail.ru](mailto:fresh-limon@mail.ru)

**Darya A. Vokurova** – 7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, Russia, 153000;  
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Master's Student; e-mail: [fresh-limon@mail.ru](mailto:fresh-limon@mail.ru)

**Никифорова Татьяна Евгеньевна** – Шереметевский пр., 7, г. Иваново, Россия, 153000; Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), д-р хим. наук, профессор;  
e-mail: [tatianaenik@mail.ru](mailto:tatianaenik@mail.ru)

**Tatiana E. Nikiforova** – 7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, Russia, 153000;  
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Dr Sci. (Chemistry), Professor;  
e-mail: [tatianaenik@mail.ru](mailto:tatianaenik@mail.ru)