

УДК 67.03+67.08

*В.В. Галиш^{а, б}, М.І. Скиба^в***ХІМІЧНИЙ СКЛАД І СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНИХ КОМПЛЕКСІВ ШКАРАЛУП ПЛОДОВИХ КІСТОЧОК І ВОЛОСЬКИХ ГОРІХІВ**^а Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, Україна^б Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Київ, Україна^в Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Досліджено хімічний склад і сорбційні властивості лігноцелюлозних комплексів відходів агропромислового комплексу, а саме подрібнених шкаралуп кісточок абрикоса, вишні, персикуа і шкаралуп волоських горіхів. Методом хімічного аналізу встановлено, що найбільшим вмістом полісахаридної складової характеризуються шкаралупи волоського горіха. Для шкаралуп вишні та персика характерним є більший вміст ароматичних компонентів – лігніну. У результати дослідження сорбції пари бензолу була знайдено, що об'єми адсорбційних пор змінюються у наступній послідовності: шкаралупа волоських горіхів (0,03 см³/г) > шкаралупа кісточок абрикоса (0,03 см³/г) > шкаралупа кісточок персика (0,02 см³/г) > шкаралупа кісточок вишні (0,01 см³/г). Сорбційну здатність біосорбентів щодо метиленового синього досліджували в залежності від рН водного розчину, тривалості процесу та початкової концентрації барвника. Встановлено, що максимальна ефективність сорбції досягається при рН 6, тоді як мінімальне значення сорбції відповідає низьким значенням рН. Ймовірно, підвищення рН викликає депротонування карбоксильних груп біосорбентів, в результаті їх поверхневий заряд змінюється на негативний, а це приводить до того, що сили електростатичного відштовхування між позитивно зарядженим катіоном барвника та поверхнею біосорбентів зменшуються та відбувається утворення центрів сорбції. При вивченні кінетики сорбції встановлено, що протягом перших 30 хв контакту на біосорбентах відбувається поглинання 55–60% катіонів барвника, а повна сорбційна рівновага настає протягом 120–180 хв контакту. Послідовність зміни сорбційної ємності лігноцелюлозних матеріалів щодо метиленового синього наступна: шкаралупа кісточок абрикосу (43,9 мг/г) > шкаралупа волоських горіхів (37,8 мг/г) > шкаралупа кісточок персика (30,1 мг/г) > шкаралупа кісточок вишні (26,5 мг/г). Модель Фрейндліха є найбільш придатною для опису процесу поглинання катіонного барвника на використаних біосорбентах, а розрахункові значення добре узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: лігноцелюлозний комплекс, біосорбент, метиленовий синій, кінетика, ізотерма.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-134-1-16-23

Вступ

Проблема забруднення навколишнього середовища синтетичними барвниками дуже гостро постає перед різними галузями промисловості в усьому світі. Підприємства текстильної галузі, косметичної, поліграфічної, паперової є джерелами утворення токсичних стоків, які ма-

ють негативний вплив на водні об'єкти навколишнього середовища. Необхідною умовою екологізації виробництв є створення ефективних комплексних технологій, які передбачають використання сировинних ресурсів в повній мірі та переробку побічних продуктів та відходів; впровадження безстічних систем чи замкнених

циклів водокористування або ефективних систем очищення стічних вод.

Сільське господарство та харчова промисловість є високорозвиненими галузями, які щороку продукують утворення великої кількості твердих рослинних відходів, більша частина з яких не знаходить подальшого використання і спалюється, що також негативно позначається на довкіллі. Пріоритетним напрямом ефективної утилізації лігноцелюлозних матеріалів є їх використання з метою екологізації виробництва та для забезпечення сталого розвитку вітчизняного агропромислового комплексу.

Насьогодні багато різних фізико-хімічних методів використовуються для видалення з водних розчинів токсичних органічних забруднювачів. Ці методи включають мембранну фільтрацію, іонний обмін, хімічне осадження, електроліз, коагуляцію тощо [1,2]. Проте кожен із зазначених методів має певні обмеження та недоліки, серед яких високе споживання реагентів та електроенергії, неповне перетворення, утворення токсичних осадів. Біосорбція розглядається як один з перспективних процесів водоочищення від органічних речовин, що передбачає залучення дешевих і доступних рослинних матеріалів, а саме відходів агропромислового комплексу, для створення комплексних екологічно безпечних і ресурсозберігаючих технологій [3]. Такий підхід, тим самим, дозволить забезпечити ефективну утилізацію твердих рослинних відходів сільського господарства та харчової промисловості.

З економічної точки зору перспективним є залучення лігноцелюлозних відходів сільського господарства та харчової промисловості, які є дешевими, доступними, здатними до швидкого відновлення, легко утилізуються. Рослинні відходи, що є комплексом біополімерів полісахаридної та ароматичної природи, можуть бути надані стеблом, листям, шкаралупою, лушпинням, соломною. Зазначені матеріали відрізняються між собою хімічним складом та хімічними властивостями. Стебла та солома сільськогосподарських культур завдяки високому вмісту целюлози є найбільш придатними для використання в целюлозно-паперовій промисловості з метою часткової заміни високовартісної деревної целюлози у виробництві картонно-паперової продукції [4]. Лушпиння та листя можуть бути використанні в сільському господарстві як корм та підстилка худобі. Шкаралупи кісточок плодово-ягідних культур не знаходять широкого використання і потребують розробки ефективних

способів утилізації.

Останнє десятиліття виконано великий обсяг експериментальних робіт з дослідження хімічного складу та властивостей різних рослинних матеріалів, в тому числі відходів та побічних продуктів деревообробки, гідролізної промисловості, целюлозно-паперової галузі, відходів сільського господарства та харчової промисловості [5–7]. Рослинна сировина містить в своєму складі структурні та екстрактивні компоненти. До структурних компонентів належать лігнін і холоцелюлоза (целюлоза та геміцелюлози). До екстрактивних речовин належить широкий спектр органічних сполук різних хімічних класів (кетони, альдегіди, насичені та ненасичені жирні кислоти та ін.), а також частка мінеральних речовин. Багатокомпонентний склад рослинної сировини обумовлює її здатність зв'язувати йони важких металів та органічних барвників, що робить можливим її використання в сорбційних технологіях.

В Україні щороку переробляються тисячі тон різних рослинних культур, а отже, утворюється велика кількість твердих відходів. Найбільшу занепокоєність викликає питання утилізації твердих рослинних відходів агропромислового комплексу, а саме шкаралуп горіхів і плодово-ягідних культур. Перспективним є використання таких відходів для вирішення проблем забруднення навколишнього середовища токсикантами органічної та неорганічної природи. Оскільки різні рослинні матеріали різняться за складом і властивостями, першочерговим завданням дослідження є визначення особливостей структури різних видів відходів для визначення оптимальних умов їх використання в сорбційних процесах.

Метою роботи є дослідження структурно-сорбційних властивостей лігноцелюлозних комплексів вторинної сировини – твердих відходів харчової промисловості, а саме шкаралуп кісточок абрикоса, вишні, персика та шкаралуп волоських горіхів.

Для досягнення вказаної мети поставлено наступні завдання:

- визначити основний компонентний склад подрібнених шкаралуп кісточок абрикоса, вишні, персика, волоських горіхів;
- дослідити поглинальні властивості рослинних відходів харчової промисловості щодо органічних барвників.

Методика експерименту

Як вихідний матеріал використовували шкаралупи кісточок абрикоса, вишні, персика,

волоських горіхів, що залишились від перероблення плодово-ягідних культур і горіхів, вирощених в Херсонській області. Рослинні матеріали подрібнювали в шаровому млині, сортували та відбирали для досліджень фракцію з розміром часточок 0,5–1,0 мм, яку зберігали в ексикаторі для підтримання постійної вологості та хімічного складу. Вміст основних компонентів визначали відповідно до загальноприйнятих методик [8]. Об'єм адсорбційних пор визначали адсорбцією парів бензену в ексикаторі за температури 18°C [9].

Для дослідження сорбційної здатності лігноцелюлозних матеріалів щодо катіонних барвників використали синтетичний барвник метиленовий синій, який містить в своєму складі аміно-групи (рис. 1).

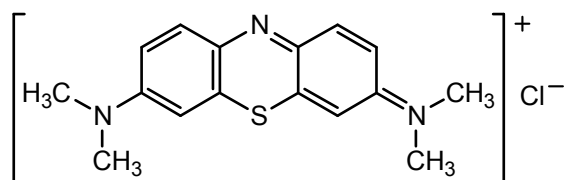


Рис. 1. Структура катіонного барвника метиленового синього

Вплив рН на ефективність сорбції метиленового синього вивчали з використанням модельного розчину, кислотність якого змінювали додаванням 0,1 н. розчинів HCl та NaOH. Наважка біосорбенту складала 0,2 г, об'єм розчину барвника – 50 мл, концентрація барвника – 100 мг/л. Початкові та рівноважні концентрації метиленового синього визначалися спектрофотометричним методом при довжині хвилі 664 нм.

При дослідженні кінетики сорбції барвника на біосорбентах використовували модельний розчин метиленового синього з нейтральним рН. Наважка сорбенту, об'єм розчину та його концентрація складала 0,2 г, 50 мл та 100 мг/л, відповідно. Для встановлення впливу тривалості поглинання на її перебіг через певні проміжки часу відбирали пробу розчину барвника об'ємом 5 мл для визначення концентрації. Після вимірювання пробу повертали на сорбцію. Тривалість дослідження 8 год. Сорбційну ємність біосорбентів (мг/г) розраховували за формулою

$$q = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}, \quad (1)$$

де C_0 та C_p – початкова та рівноважна концентрації метиленового синього, відповідно (мг/л);

V – об'єм модельного розчину (мл); m – наважка біосорбенту (г).

Моделі псевдо-першого порядку, псевдо-другого порядку [10] та внутрішньомолекулярної дифузії [11] були обрані для опису сорбції барвника. Лінійні форми моделей мають наступний вигляд:

$$\lg(q_p - q_t) = \lg q_p - \frac{k_1 t}{2.303}, \quad (2)$$

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

$$q_t = k_3 t^{1/2} + C, \quad (4)$$

де q_p та q_t – кількість сорбованого барвника в рівноважному стані та у момент часу t (хв), відповідно, (мг/г); k_1 – константа швидкості моделі псевдо-першого порядку (хв⁻¹); k_2 – константа швидкості моделі псевдо-другого порядку (мг/г·хв); k_3 – константа швидкості моделі внутрішньомолекулярної дифузії (мг/г·хв^{1/2}); C – товщина граничного шару (мг/г).

Дослідження впливу концентрації барвника на ефективність його сорбції здійснювали з використанням рослинних матеріалів у кількості 0,2 г та модельного розчину метиленового синього (концентрація 30–900 мг/л) у кількості 50 мл, тривалість процесу складала 240 хв. Ізотерми Ленгмюра та Фрейндліха були використані для детального вивчення механізму сорбції:

$$\frac{C_p}{q_p} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_p}{Q_m}, \quad (5)$$

$$\lg q_p = \lg K_F + \frac{\lg C_p}{n}, \quad (6)$$

де C_p – рівноважна концентрація метиленового синього (мг/л); q_p – кількість адсорбату в розрахунку на одиницю маси сорбенту (мг/г); Q_m – максимальна адсорбційна ємність (мг/г); K_L – константа рівняння Ленгмюра (л/мг); K_F – константа рівняння Фрейндліха (л/г); n – емпірична константа в рівнянні ізотерми Фрейндліха.

Всі експерименти виконувались тричі і в даній роботі наведено середні значення. У всіх випадках відносна похибка становить менше 5%.

Результати та обговорення

Хімічний склад та структура сорбентів обумовлюють їх сорбційну здатність із залученням різних механізмів. Першочерговою задачею було визначення хімічного складу рослинних відходів та об'єму адсорбційних пор. Одержані дані про вміст основних компонентів (рис. 2) близькі до літературних [12]. Найбільший вміст холоцелюлози притаманний шкаралупам волоського горіха. Вміст лігніну, який зазвичай лімітує процес просочення та дифузії реагентів до міжклітинного простору, є найбільшим у шкаралупах кісточок вишні та персика, як і вміст мінеральних речовин. З огляду на це, можна припустити, що тривалість сорбції на цих матеріалах буде дещо більшою, ніж на шкаралупах кісточок волоського горіха та шкаралупах кісточок абрикоса.

За результатами дослідження сорбції пари бензолу була встановлена наступна послідовність біосорбентів відповідно до зміни об'єму адсорбційних пор: шкаралупа волоських горіхів ($0,03 \text{ см}^3/\text{г}$) > шкаралупа кісточок абрикоса ($0,03 \text{ см}^3/\text{г}$) > шкаралупа кісточок персика ($0,02 \text{ см}^3/\text{г}$) > шкаралупа кісточок вишні ($0,01 \text{ см}^3/\text{г}$). Наведені дані свідчать про те, що чим більший вміст полісахаридної складової в рослинних відходах, тим більше значення сорбції парів бензолу.

Склад поверхневі рослинних матеріалів не

є постійним у водному середовищі і сильно залежить від значення його кислотності. Залежно від рН, поверхня рослинних біополімерів може бути негативно, нейтрально або позитивно заряджена завдяки наявності різних функціональних груп, що містять кисень. До таких груп належать аліфатичні та фенольні гідроксильні групи, карбонільні та карбоксильні групи. В той самий час, синтетичний барвник метиленовий синій при розчиненні у воді дає позитивно заряджений катіон. Менше значення сорбційної ємності лігноцелюлозних біосорбентів щодо катіонного барвника при низькому рН, очевидно, пов'язане з наявністю надлишку іонів H^+ (позитивно зарядженого стану поверхні), які конкурують з катіонами метиленового синього. Підвищення рН приводить до депротонування карбоксильних груп, що викликає зміну поверхневого заряду на негативний. Сили електростатичного відштовхування між позитивно зарядженим катіоном барвника та поверхнею біосорбентів зменшуються та утворюються активні центри сорбції, доступні для зв'язування метиленового синього. Крім електростатичної взаємодії, фіксація барвника може також відбуватися за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, водневих зв'язків та хемосорбції [13]. Максимальна ефективність сорбції метиленового синього біосорбентами досягається при рН 6 (рис. 3).

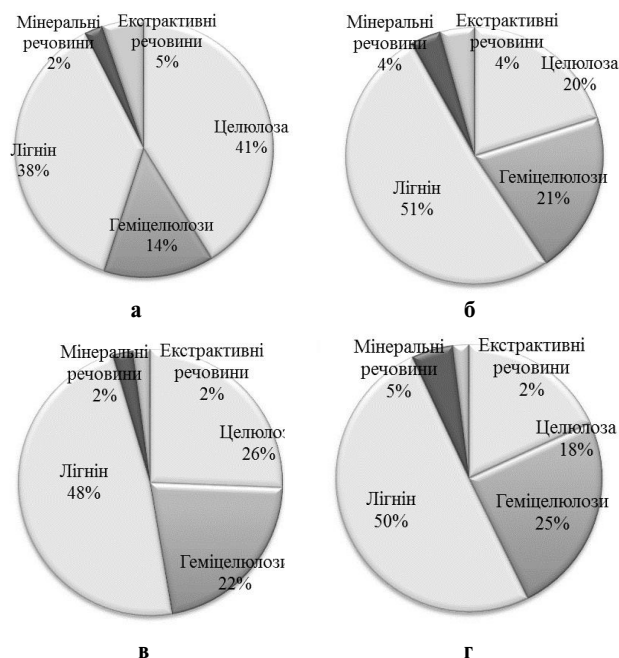


Рис. 2. Хімічний склад лігноцелюлозних біосорбентів – відходів харчової промисловості: а – шкаралупа волоських горіхів; б – шкаралупа кісточок вишні; в – шкаралупа кісточок абрикоса; г – шкаралупа кісточок персика

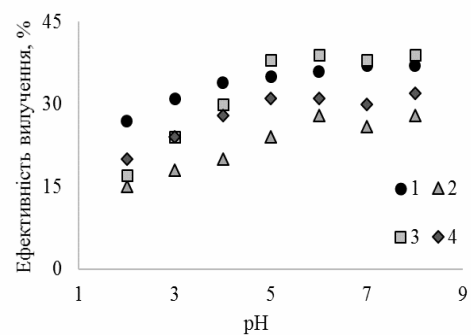


Рис. 3. Вплив рН водного розчину на ефективність вилучення метиленового синього біосорбентами: 1 – шкаралупа волоського горіха; 2 – шкаралупа кісточок вишні; 3 – шкаралупа кісточок абрикоса; 4 – шкаралупа кісточок персика

Результати дослідження сорбційної ємності біосорбентів щодо метиленового синього як функції від тривалості процесу наведено на рис. 4. Показано, що максимальна швидкість сорбції відповідає першим 30 хв контакту, протягом яких відбувається поглинання біосорбентами 55–60%

катионів барвника. Для шкаралуп кісточок абрикоса характерне швидке насичення: сорбційна рівновага досягається протягом 120 хв контакту. Сорбція катіонного барвника на шкаралупах кісточок вишні та персика відбувається повільніше, і повна сорбційна рівновага досягається протягом 180 хв контакту, що, вочевидь, пов'язано з їх структурними особливостями.

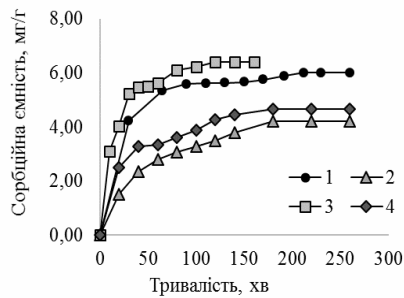
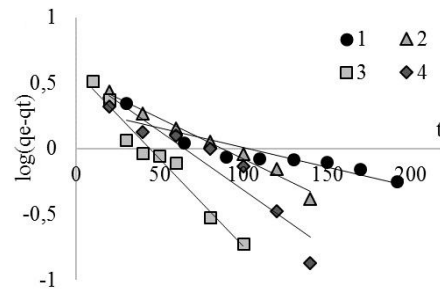


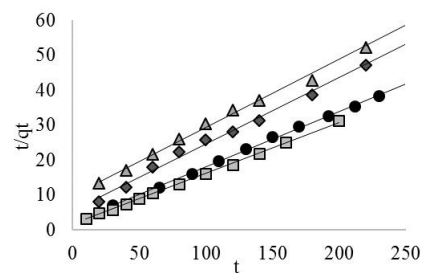
Рис. 4. Залежність сорбційної ємності рослинних відходів стосовно метиленового синього від тривалості процесу поглинання: 1 – шкаралупа волоського горіха; 2 – шкаралупа кісточок вишні; 3 – шкаралупа кісточок абрикоса; 4 – шкаралупа кісточок персика

Кінетичні моделі сорбції барвника псевдо-першого порядку, псевдо-другого порядку та внутрішньомолекулярної дифузії на лігноцелюлозних біосорбентах надані у лінійній формі (рис. 5). Одержані графічні залежності використані для розрахунку коефіцієнтів відповідних кінетичних моделей (табл. 1).

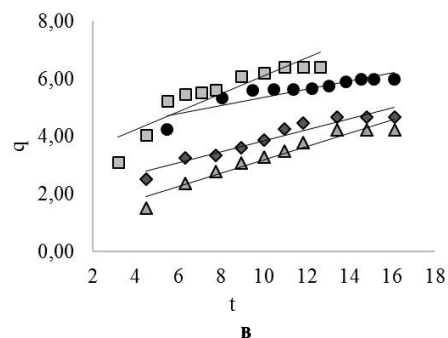
З наведених даних випливає, що модель псевдо-першого порядку в даному випадку не відповідає адсорбційним процесам, які перебігають на досліджених матеріалах, оскільки значення коефіцієнта регресії значно менше 1. Розрахункові значення сорбційної ємності за графі-



а



б



в

Рис. 5. Моделі псевдо-першого (а), псевдо-другого (б) та внутрішньомолекулярної дифузії (в) сорбції метиленового синього лігноцелюлозними біосорбентами:

- 1 – шкаралупа волоського горіха;
- 2 – шкаралупа кісточок вишні;
- 3 – шкаралупа кісточок абрикоса;
- 4 – шкаралупа кісточок персика

Таблиця 1

Параметри кінетичних моделей процесу сорбції метиленового синього на рослинних відходах

Модель	Параметри	Лігноцелюлозний біосорбент			
		Шкаралупа волоського горіху	Шкаралупа кісточок вишні	Шкаралупа кісточок абрикосу	Шкаралупа кісточок персика
Псевдо-першого порядку	$k_1, \text{хв}^{-1}$	0,0069	0,0142	0,0306	0,0207
	$q_e, \text{мг/г}$	2,00	3,48	3,87	3,84
	R^2	0,8208	0,9809	0,9643	0,8905
Псевдо-другого порядку	$k_2, \text{мг/г}\cdot\text{хв}$	0,0111	0,0039	0,0130	0,0067
	$q_e, \text{мг/г}$	6,32	5,11	6,85	5,23
	R^2	0,9991	0,9954	0,999	0,9995
Внутрішньомолекулярної дифузії	$k_3, \text{мг/г}\cdot\text{хв}^{1/2}$	0,139	0,2328	0,31	0,1916
	C	0,8572	0,8572	3,0045	1,9252
	R^2	0,936	0,936	0,8189	0,92

ком моделі псевдо-першого порядку, не збігаються з експериментальними значеннями. Для моделей псевдо-другого порядку значення R^2 є найбільшчим до 1 і становить 0,99. Це свідчить про найбільшу придатність моделі псевдо-другого порядку для опису процесів сорбції метиленового синього на лігноцелюлозних відходах. Розрахункове значення сорбційної ємності за моделями псевдо-другого порядку відповідають експериментальним даним.

Низьке значення R^2 для моделей внутрішньомолекулярної дифузії вказує на те, що сорбція метиленового синього на рослинних сорбентах є багатостадійним процесом, що включає сорбцію барвника на поверхні та дифузю у внутрішню частину матеріалу.

Результати визначення сорбційної ємності біосорбентів щодо метиленового синього як функції від його концентрації наведені на рис. 6.

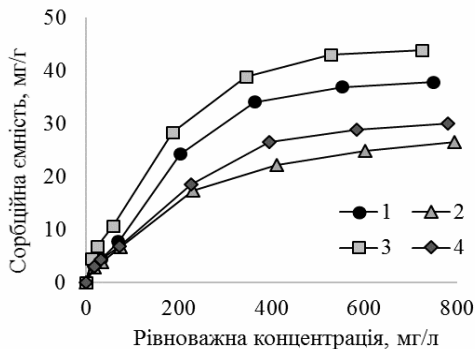


Рис. 6. Залежність сорбційної ємності лігноцелюлозних біосорбентів стосовно метиленового синього від рівноважної концентрації барвника: 1 – шкаралупа волоського горіха; 2 – шкаралупа кісточок вишні; 3 – шкаралупа кісточок абрикоса; 4 – шкаралупа кісточок персика

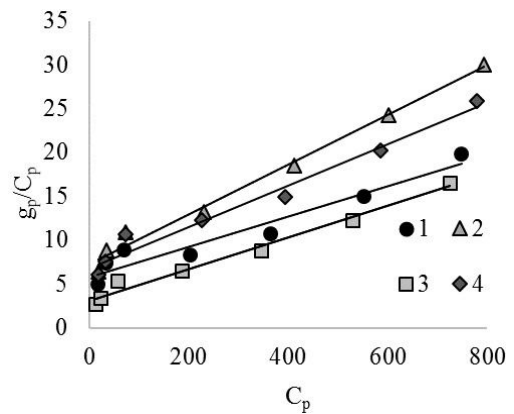
Очевидно, що для всіх досліджених матеріалів поглинання барвника збільшується зі збільшенням його початкової концентрації. В цілому результати показують, що здатність лігноцелюлозних матеріалів поглинати катіонний барвник корелює з їх значеннями об'єму адсорбційних пор. За сорбційною ємністю досліджені матеріали можна розташувати в наступний ряд: шкаралупи кісточок абрикосу (43,9 мг/г) > шкаралупи волоських горіхів (37,8 мг/г) > шкаралупи кісточок персику (30,1 мг/г) > шкаралупи кісточок вишні (26,5 мг/г).

Для детального аналізу стану рівноваги між адсорбованими катіонними барвниками та їх залишковою концентрацією у модельному розчині

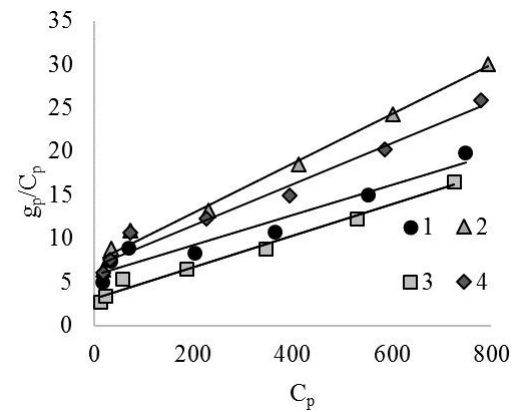
були обрані класичні адсорбційні моделі Ленгмюра та Фрейндліха. Ізотерма Ленгмюра описує моношарову адсорбцію на однорідній поверхні при постійній температурі без взаємодії між адсорбованими молекулами. Ізотерма Фрейндліха описує багатшарову адсорбцію на гетерогенній поверхні. Лінійні форми ізотерми адсорбції барвника на рослинних матеріалах надані на рис. 7, а відповідні їх параметри та значення коефіцієнтів R^2 наведено в табл. 2.

Значення R^2 говорять про те, що модель Ленгмюра не узгоджується з адсорбційними процесами, що перебігають під час поглинання катіонного барвника на лігноцелюлозних біосорбентах. Розраховані значення Q_m дещо відрізняються від експериментальних.

Одержані дані краще описуються ізотермою Фрейндліха, оскільки в усіх випадках були отримані високі значення коефіцієнта визначення R^2 для всіх досліджених лігноцелюлозних біосор-



а



б

Рис. 7. Ізотерми Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б) сорбції метиленового синього на лігноцелюлозних біосорбентах: 1 – шкаралупа волоського горіха; 2 – шкаралупа кісточок вишні; 3 – шкаралупа кісточок абрикоса; 4 – шкаралупа кісточок персика

Параметри кінетичних моделей Ленгмюра та Фрейндліха процесу сорбції метиленового синього на лігноцелюлозних біосорбентах

Ізотерми сорбції	Параметри	Рослинний сорбент			
		Шкаралупа волоського горіха	Шкаралупа кісточок вишні	Шкаралупа кісточок абрикоса	Шкаралупа кісточок персика
Ленгмюра	K_L , мг/л	0,003	0,003	0,005	0,003
	Q_m , мг/г	57,8	35,3	55,5	42,55
	R^2	0,9334	0,9878	0,9842	0,9702
Фрейндліха	K_f , л/г	2,71	2,58	3,97	2,47
	n	1,41	1,52	1,60	1,45
	R^2	0,9714	0,9886	0,9905	0,991

бентів (0,97–0,99). Для всіх досліджених зразків значення $1/n$ було менше 1 і вище 0,1, що свідчить про сприятливу адсорбцію катіонного барвника на рослинних відходах.

Загалом, наведені результати показують, що за сорбційною ємністю досліджені матеріали не поступаються іншим рослинним відходам агропромислового комплексу: сорбційна ємність щодо метиленового синього для шкаралуп насіння соняшника складає 35,4 мг/г [14], а для кукурудзяних качанів – 18,3 мг/г [7].

Висновки

Досліджено хімічний склад і сорбційні властивості відходів агропромислового комплексу, а саме шкаралуп волоських горіхів, кісточок абрикоса, персика та вишні. Встановлено, що найбільший вміст ароматичної складової відповідає шкаралупам кісточок вишні та персика, для яких характерним також є менша сорбційна здатність щодо метиленового синього. Визначено об'єми адсорбційних пор лігноцелюлозних біосорбентів за результатами сорбції пари бензолу: шкаралупа волоських горіхів (0,03 см³/г) = шкаралупа кісточок абрикоса (0,03 см³/г) > шкаралупа кісточок персика (0,02 см³/г) > шкаралупа кісточок вишні (0,01 см³/г). Сорбційна ємність рослинних відходів щодо метиленового синього корелюється зі значеннями об'єму адсорбційних пор: шкаралупа кісточок абрикоса (43,9 мг/г) > шкаралупа волоських горіхів (37,8 мг/г) > шкаралупа кісточок персика (30,1 мг/г) > шкаралупа кісточок вишні (26,5 мг/г). Повна сорбційна рівновага при поглинанні метиленового синього рослинними біосорбентами досягається протягом 120–180 хв контакту.

Одержані результати експериментальних досліджень можуть бути покладені в основу розробки комплексних технологій водоочищення, що матиме позитивний вплив на економіку та екологію.

Подяка

Роботу виконано в рамках фінансування НДР молодих вчених НДР № 21/190490 на 2019–2021 рр. за № д.р. 0119U002000 «Розробка новітніх поліфункціональних матеріалів для очищення і знезараження питної та стічних вод».

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Heavy metals toxicity and the environment* / Tchounwou P., Yedjou C., Patloll A., Sutton D.J. // *Molecular, clinical and environmental toxicology. Experientia supplementum.* – 2012. – Vol.101. – P.133-164.
2. *Ultra-efficient sorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions by light biochar derived from Medulla tetrapanacis* / Zhang L., Li W., Cao H., Hu D., Chen X., Guan Y., et al. // *Bioresour. Technol.* – 2019. – Vol.291. – Article No. 121818.
3. *Effect of oxidative treatment on composition and properties of sorbents prepared from sugarcane residues* / Halys V., Sevastyanova O., de Carvalho D.M., Riazanova A.V., Lindstrom M.E., Gomelya M. // *Ind. Crops Prod.* – 2019. – Vol.139. – Article No. 111566.
4. *Deykun I., Halys V., Barbash V. Rapeseed straw as an alternative for pulping and papermaking* // *Cellul. Chem. Technol.* – 2018. – Vol.52. – No. 9-10. – P.833-839.
5. *Hydrolysis lignin as a sorbent and basis for solid composite biofuel* / Huo P., Savitskaya T., Reznikov I., Hrynshpan D., Tsygankova N., Telysheva G., et al. // *Adv. Biosci. Biotechnol.* – 2016. – Vol.7. – No. 11. – P.501-530.
6. *Investigation of accelerated aging of lignin-containing polymer materials* / Goliszek M, Podkoscielna B, Sevastyanova O, Fila K, Chabros A, Paczkowski P. // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2018. – Vol.123. – P.910-922.
7. *Removal of methylene blue from aqueous solution using agricultural residue walnut shell: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies* / Tang R., Dai C., Li C., Liu W., Gao S., Wang C. // *J. Chem.* – 2017. – Vol.2017. – Article No. 8404965.
8. *Оболенская А.В., Ельцина З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы.* – М.:

Экология, 1991. – 320 с.

9. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1976. – 511 с.

10. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol.276. – P.47-52.

11. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from aqueous solutions // *J. Sanit. Eng. Div.* – 1963. – Vol.89. – P.31-60.

12. Kartel M., Galysh V. New composite sorbents for caesium and strontium ions sorption // *Chem. J. Mold.* – 2017. – Vol.12. – No. 1. – P.37-44.

13. Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent / Liu L., Gao Z.Y., Su X.P., Chen X., Jiang L., Yao J.M. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2015. – Vol.3. – P.432-442.

14. Suteu D., Zaharia C., Badeanu M. Agriculture wastes used as sorbents for dyes removal from aqueous environments // *Lucrari Stiintifice.* – 2010. – Vol.53. – No. 1. – P.140-145.

Надійшла до редакції 17.05.2020

CHEMICAL COMPOSITION AND SORPTION PROPERTIES OF LIGNOCELLULOSIC COMPLEXES OF FRUIT SEED SHELLS AND WALNUT SHELLS

V.V. Halysh ^{a, b, *}, M.I. Skiba ^c

^a National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine

^b Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

^c Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: v.galysh@gmail.com

We investigated chemical composition and sorption properties of lignocellulosic complexes of wastes of agroindustrial complex, namely crushed shells of apricot, cherry and peach seeds, and walnut shells. Chemical analysis revealed that walnut shells show the highest content of polysaccharide components. Cherry and peach seed shells are characterized by a higher content of aromatic components (lignin). Based on the results of sorption of benzene vapor, the following sequence of the volumes of adsorption pores was found: walnut shells ($0.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)=apricot seed shells ($0.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)>peach seed shells ($0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)>cherry seed shells ($0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). The sorption capacity of biosorbents towards methylene blue was investigated as a function of pH of an aqueous solution, process duration, and initial dye concentration. It was established that the maximum efficiency of sorption is achieved at pH 6, while the minimum value corresponds to low pH values. Probably, an increase in pH value leads to deprotonation of carboxyl groups of biosorbents followed by changes in their surface charge into negative. This causes a decrease in electrostatic repulsion forces between the positively charged dye cation and the surface of the biosorbents. Therefore, the sorption centers are formed. The data on kinetics of sorption showed that during the first 30 min of contact the absorption of 55–60% of the dye cations occurs on the biosorbents, whereas complete sorption equilibrium is achieved within 120–180 min. The following sequence of the sorption capacity of lignocellulosic materials towards methylene blue was established: apricot seed

shells (43.9 mg g^{-1})>walnut shells (37.8 mg g^{-1})>peach seed shells (30.1 mg g^{-1})>cherry seed shells (26.5 mg g^{-1}). The Freundlich isotherm is the most suitable for describing the cationic dye absorption by biosorbents, and the calculated values are in good agreement with the experimental data.

Keywords: lignocellulosic complex; biosorbent; methylene blue; kinetics; isotherm.

REFERENCES

1. Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ. Heavy metal toxicity and the environment. In: Luch A, editor. *Molecular, clinical and environmental toxicology. Expertia supplementum*. Vol. 101. Basel: Springer; 2012. p. 133-164. doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6.

2. Zhang L, Li W, Cao H, Hu D, Chen X, Guan Y, et al. Ultra-efficient sorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions by light biochar derived from Medulla tetrapanacis. *Bioresour Technol.* 2019; 291: 121818. doi: 10.1016/j.biortech.2019.121818.

3. Halysh V, Sevastyanova O, de Carvalho DM, Riazanova AV, Lindstrom ME, Gomelya M. Effect of oxidative treatment on composition and properties of sorbents prepared from sugarcane residues. *Ind Crops Prod.* 2019; 139: 111566. doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111566.

4. Deykun I, Halysh V, Barbash V. Rapeseed straw as an alternative for pulping and papermaking. *Cellul Chem Technol.* 2019; 52: 833-839.

5. Huo P, Savitskaya T, Reznikov I, Hrynshpan D, Tsygankova N, Telysheva G, et al. Hydrolysis lignin as a sorbent and basis for solid composite biofuel. *Adv Biosci Biotechnol.* 2016; 7(11): 501-530. doi: 10.4236/abb.2016.711046.

6. Goliszek M, Podkoscielna B, Sevastyanova O, Fila K, Chabros A, Paczkowski P. Investigation of accelerated aging of lignin-containing polymer materials. *Int J Biol Macromol.* 2018; 123: 910-922. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.141.

7. Tang R, Dai C, Li C, Liu W, Gao S, Wang C. Removal of methylene blue from aqueous solution using agricultural residue walnut shell: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *J Chem.* 2017; 2017: 8404965. doi: 10.1155/2017/8404965.

8. Obolenskaya AV, Eltsina ZP, Leonovich AA. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Laboratory works on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow: Ekologiya; 1991. 320 p. (in Russian).

9. Keltsev NV. *Osnovy adsorbtsionnoi tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow: Khimiya; 1976. 511 p. (in Russian).

10. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J Colloid Interface Sci.* 2004; 276: 47-52. doi: 10.1016/j.jcis.2004.03.048.

11. Weber WJ, Morris JC. Kinetics of adsorption on carbon from aqueous solutions. *J Sanit Eng Div.* 1963; 89: 31-60.

12. Kartel M, Galysh V. New composite sorbents for caesium and strontium ions sorption. *Chem J Mold.* 2017; 12(1): 37-44. doi: 10.19261/cjm.2017.401.

13. Liu L, Gao ZY, Su XP, Chen X, Jiang L, Yao JM. Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent. *ACS Sustainable Chem Eng.* 2015; 3: 432-442. doi: 10.1021/sc500848m.

14. Suteu D, Zaharia C, Badeanu M. Agriculture wastes used as sorbents for dyes removal from aqueous environments. *Lucrari Stiintifice.* 2010; 53(1): 140-145.