



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11318

Влияние ультразвуковой обработки на сорбционно-поверхностные характеристики березового биоугля

**Елена Викторовна Томина^{1,2}, Наталия Анатольевна Ходосова¹,
Варвара Евгеньевна Мануковская¹, Анатолий Николаевич Лукин²,
Анна Юрьевна Корчагина¹**

¹Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия, tomina-e-v@yandex.ru

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Интерес к биоуглю как сорбенту для очистки сточных вод, в том числе, и для извлечения ионов тяжелых металлов, определяется его свойствами: устойчивостью к деградации, большой площадью и значительным отрицательным зарядом поверхности, возможностью генерации активных форм кислорода при ультрафиолетовом облучении с последующей деструкцией органических загрязнителей. Целью работы является создание сорбента на основе опилок березы как древесных отходов лесопиления в результате направленного физико-химического модифицирования биоугля, определение его характеристик и сорбционной способности в отношении ионов меди.

По данным растровой электронной микроскопии одновременная активация карбонизата березовых опилок КОН и ультразвуком в течение 30 минут способствует увеличению фракции частиц биоугля размером 20-60 мкм и исчезновению частиц биоугля размером более 100 мкм, отмечается рост насыпной плотности. Методом энергодисперсионного анализа установлено увеличение содержания углерода в биоугле после активации и уменьшение мольного отношения О/С с 0.304 до 0.258. Методом ИК спектроскопии подтверждено наличие ряда поверхностных кислородсодержащих функциональных групп: гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, хиноидных.

Сорбция ионов Cu^{2+} модифицированным углем повышается в 2.2 раза по сравнению с исходным карбонизатом березовых опилок. Изотермы сорбции ионов меди как исходным, так активированным биоуглем, удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра. Физико-химическая модификация биоугля КОН и ультразвуком способствует возрастанию емкости адсорбционного монослоя и константы равновесия. Проведение сорбции при $\text{pH}=5.8$ способствует депротонизации кислородсодержащих функциональных групп $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$, присутствующих на поверхности биоугля, что увеличивает адсорбцию ионов Cu^{2+} .

Образование связи $\text{Cu}-\text{O}$ между карбоксилат-ионами и Cu^{2+} подтверждается сдвигом полос при 1200 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$ в карбоксильной группе, в ИК-спектрах образцов биоугля после сорбции в область меньших частот. Большое смещение характерно для спектра образца $\text{B}+\text{KOH}+\text{U}3+\text{CuSO}_4$, что согласуется с повышением сорбции ионов меди активированным биоуглем.

Ключевые слова: биоуголь, древесина березы, модификация, ультразвук, сорбция, ионы меди $\text{Cu}(\text{II})$.

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>

Для цитирования: Томина Е.В., Ходосова Н.А., Мануковская В.Е., Лукин А.Н., Корчагина А.Ю. Влияние ультразвуковой обработки на сорбционно-поверхностные характеристики березового биоугля // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 3. С. 384-394. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11318>



Original article

The effect of ultrasonic treatment on the sorption-surface characteristics of birch biochar

Elena V. Tomina^{1,2✉}, Nataliya A. Khodosova¹, Varvara E. Manukovskaya¹, Anatoliy N. Lukin², Anna Yu. Korchagina¹

¹Morozov Voronezh State University of Forestry and Technologies, Voronezh, Russian Federation, tomina-e-v@yandex.ru✉

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Abstract. Interest in biochar as a sorbent for wastewater treatment, including for the extraction of heavy metal ions, is due to its properties: resistance to degradation, large area and significant negative surface charge, the possibility of generating reactive oxygen species under ultraviolet irradiation with the subsequent destruction of organic pollutants.

The purpose of the study was the creation of a sorbent based on birch sawdust as sawmill wood waste as a result of directed physico-chemical modification of biochar, the determination of its characteristics and sorption capacity for copper ions.

According to scanning electron microscopy data, simultaneous activation of birch sawdust carbonizate with KOH and ultrasound for 30 minutes contributed to an increase in the fraction of biochar particles with a size of 20-60 microns and the disappearance of biochar particles larger than 100 microns, an increase in bulk density was noted. An increase in the carbon content in biochar after activation and a decrease in the O/C molar ratio from 0.304 to 0.258 were established using energy dispersive analysis method. IR spectroscopy confirmed the presence of a number of surface oxygen-containing functional groups: hydroxyl, carbonyl, carboxyl, quinoid. The sorption of Cu²⁺ by modified coal increased by 2.2 times compared with the original birch sawdust carbonizate. Sorption isotherms of copper ions both by the initial and activated biochar were satisfactorily described by the Langmuir equation. Physical and chemical modification of biochar with KOH and ultrasound contributed to an increase in the capacity of the adsorption monolayer and the equilibrium constant. The sorption at pH=5.8 contributed to the deprotonization of oxygen-containing functional groups –COOH and –OH present on the biochar surface, which increased the adsorption of Cu²⁺ ions.

The formation of Cu-O bond between carboxylate ions and Cu²⁺ was confirmed by shift at 1200 cm⁻¹, corresponding to the stretching vibrations of the C-O bond in the carboxyl group, to the region of lower frequencies in the IR spectra of biochar samples after sorption. A larger shift was typical for the spectrum of B+KOH+US+CuSO₄ sample, which was consistent with an increase in the sorption of copper ions by activated biochar.

Keywords: biochar, birch wood, modification, ultrasound, sorption, copper ions Cu(II).

Acknowledgments: the study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>

For citation: Tomina E.V., Khodosova N.A., Manukovskaya V.E., Lukin A.N., Korchagina A.Yu. The effect of ultrasonic treatment on the sorption-surface characteristics of birch biochar. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(3): 384-394. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11318>

Введение

Загрязнение тяжелыми металлами окружающей среды, и особенно водных ресурсов, существенно возросло за последнее десятилетие [1-3]. Применяемые методы очистки сточных вод от металлов весьма разнообразны в зависимости от возможностей и желаемой степени очистки: механические, химические, физико-химические, биологические. Наиболее популярным является сорбционный

метод вследствие его эффективности, экономичности и широкого выбора сорбента [4-9]. Использование биосорбентов на основе биоуглей, полученных термической обработкой отходов деревоперерабатывающей промышленности, позволяет осуществлять процесс очистки максимально экологично, решая при этом проблему утилизации древесных отходов. Биоуголь устойчив к деградации, имеет большую площадь поверхности и значительный отрицательный заряд [10],

что делает его эффективным средством для удаления положительно заряженных ионов (например, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) путем ионного обмена, электростатического притяжения, физической сорбции и осаждения [11].

Свойства биоугля связаны с его структурой, которая во многом определяется микроструктурой используемой для его получения древесины. Механическая прочность древесных углей также зависит от прочности и плотности древесины, используемой для пиролиза. Береза по прочности относится к третьей группе, то есть к породам с высокой плотностью (выше 750 кг/м^3) [12]. Поэтому при получении биоуглей отдается предпочтение твердолиственным породам древесины, например, березе, уголь из которой характеризуется наибольшей прочностью из отечественных промышленных углей [13].

Проведение модификации биоуглей способствует получению более развитой поверхности материала [14, 15]. В процессе активации древесных углей поры образуют хорошо развитую транспортную пористость древесных активированных углей, что обеспечивает еще одно их преимущество перед минеральными активными углями [16]. Одним из современных, «мягких», экологически чистых средств стимуляции физико-химических процессов является ультразвуковое воздействие. Ультразвук используют для получения углеродсодержащих материалов из биомассы. В работах [17, 18] показано, что ультразвуковая обработка способствует получению микро- и мезопористых углеродсодержащих продуктов с большой удельной поверхностью. Кавитация, вызванная высокоинтенсивным ультразвуком, приводит к расслоению в структуре, что значительно влияет на пористость и физические адсорбционные свойства биоугля [19-21].

Целью работы является создание сорбента на основе древесины березы в результате направленного физико-химиче-

ского модифицирования биоугля и определение его характеристик и сорбционной способности в отношении ионов меди.

Экспериментальная часть

Для получения образцов биоуглеродного сорбента в работе использованы отходы лесопиления - опилки березы повислой (лат. *Bétula péndula*), размер которых не превышал 1 мм. Карбонизацию осуществляли при температуре 400°C , в закрытом реакторе, скорость нагрева 10°C/мин . Период карбонизации составляет 5 ч. Выход биоугля при данных параметрах процесса составляет $\sim 38\%$.

Ультразвуковая модификация способствует изменению удельной поверхности биоугля, но не оказывает заметного влияния на элементный состав и кислородсодержащие функциональные группы на его поверхности, в то время как химическая модификация непосредственно воздействует на функциональные группы на поверхности материала.

Физико-химическую модификацию образцов биоугля осуществляли в 2 М растворе гидроксида калия при температуре 21°C , время щелочной модификации составляло 2 часа. Одновременно с обработкой щелочью образец подвергали ультразвуковому воздействию в ультразвуковой ванне ВУ-09-«Я-ФП»-0 мощностью 110 Ватт на частоте 22 КГц в течение 30 мин. Модифицированные образцы отмывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре $105-110^\circ\text{C}$.

ИК-спектры получены на ИК-Фурье спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker с использованием приставки Platinum ATR с алмазной призмой, позволяющей снимать ИК-спектры в режиме НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) без дополнительной пробоподготовки в интервале волновых чисел $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Обработка результатов проводилась с использованием программного обеспечения Opus 8.0.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исходного и активированного биоугля
Table 1. Physico-chemical characteristics of the original and activated biochar

Образец	Влажность, W, %	Насыпная плотность, г/дм ³	pH
Б	4.3	141.5	7.1
УБ+КОН+УЗ	5.9	334.6	7.4

Примечание: Б – уголь береза, Б+КОН+УЗ - биоуголь, модифицированный раствором КОН + ультразвуком 30 мин.

Количественный элементный анализ, определение морфологии поверхности образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250). Гистограмму распределения частиц по размерам строили с использованием программы «ImageJ», версия 1.53k.

Сорбцию ионов меди (II) на биоуглях проводили в статических условиях при постоянной температуре 21 °С из модельного раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией ионов Cu^{2+} 0.15 моль/дм³. Фотометрическое определение меди проводили на фотоэлектроколориметре КФК-2 при длине волны 660 нм. В мерные колбы вместимостью 25.0 см³ вносили расчетный объем рабочего раствора, добавляли в каждую колбу 5.0 см³ 5%-ного раствора аммиака и доводили объёмы колб до метки дистиллированной водой. Для приготовления раствора сравнения в колбу на 25.0 см³ приливали 5.0 см³ 5%-ного раствора аммиака и доводили до метки дистиллированной водой. Все приготовленные стандартные растворы фотометрировали относительно раствора сравнения. Для анализа брали образцы биоугля в количестве 0.2 ± 0.0002 г, добавляли 20.0 см³ раствора CuSO_4 с концентрациями ионов меди в интервале $2.0 \cdot 10^{-3}$ – $6.0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ и выдерживали до установления состояния равновесия (время достижения сорбционного равновесия определено при исследовании кинетики сорбции). Затем раствор фильтровали, определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе (C_p) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость:

$$A = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m},$$

где А – равновесная сорбционная емкость, ммоль/г, C_n – начальная концентрация раствора, моль/дм³, C_p – равновесная концентрация раствора, моль/дм³, V – объем раствора, дм³, m – масса образца, г.

Обсуждение результатов

Сочетание ультразвука и химической модификации способствуют получению биоугля с улучшенными характеристиками [22, 23]. В работе определены некоторые физико-химические характеристики исходного и активированного образцов биоуглей (табл. 1).

Модификация биоуглей раствором КОН под действием ультразвука приводит к значительному росту насыпной плотности биоугля в 2.4 раза, что связано с уменьшением размера частиц биоугля и несколько выше требований ГОСТ к промышленному древесному активированному углю БАУ-А (240 г/дм³) [24]. После активации вследствие роста удельной поверхности незначительно повышается влажность биоугля, оставаясь, тем не менее, в пределах требований ГОСТ (не более 10%).

По данным РЭМ одновременная активация карбонизата березовых опилок щелочью и ультразвуком способствует увеличению фракции частиц размером 20-60 мкм и исчезновению частиц биоугля размером более 100 мкм, тогда как в биоугле до активации присутствовали частицы размером до 160 мкм (рис. 1).

Методом энергодисперсионного анализа установлен элементный состав про-

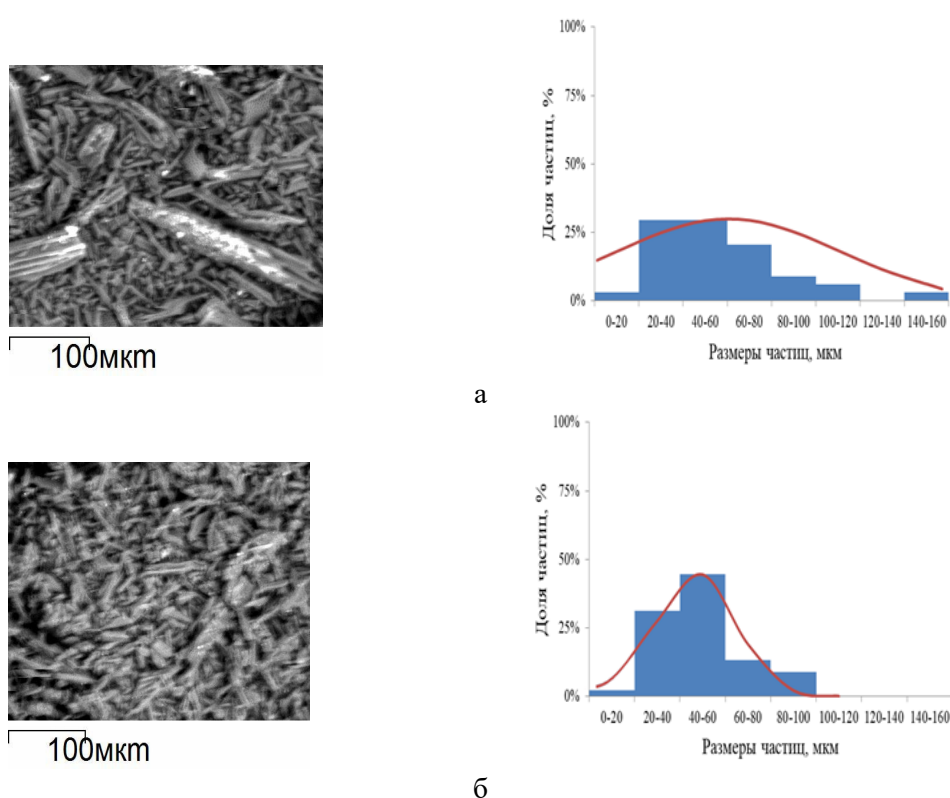


Рис. 1. РЭМ-изображения и гистограммы распределения частиц по размерам биоугля, полученного карбонизацией березовых опилок (а) и после активации биоугля КОН и ультразвуком (б).

Fig. 1. SEM images and histograms of particle size distribution of biochar obtained by carbonization of birch sawdust (a) and after activation of biochar by KOH and ultrasound (b).

Таблица 2. Элементный состав образцов Б и Б+КОН+УЗ
 Table 2. Elemental composition of the samples B and B+KOH+Us

Образец	Б	Б+КОН+УЗ
Элемент	Атомный%	Атомный%
С	76.46	79.04
О	23.22	20.37
Р	0.03	0.04
К	0.02	0.05
Са	0.27	0.50

дуктов пиролиза березовых опилок и биоугля после физико-химической активации, который подтвердил углеродную основу сорбента (76.46 и 79.04 ат.% соответственно). Установлено и наличие таких биогенных элементов как кальций (0.27 и 0.50 ат.%), калий (0.02 и 0.05 ат.%), фосфор (0.03 и 0.04 ат.%). Для биоугля, полученного карбонизацией опилок березы, отношение О/С составляет 0.304. После физико-химической активации этот параметр уменьша-

ется до 0.258, что, как правило, связано, с увеличением числа двойных связей С=С (табл. 2). Информация о поверхностных функциональных группах на различных образцах биоугля получена методом инфракрасной спектроскопии (рис. 2).

Широкий минимум в интервале 3250-3500 см⁻¹ отнесен к валентным колебаниям ОН-группы, в том числе и в кар-

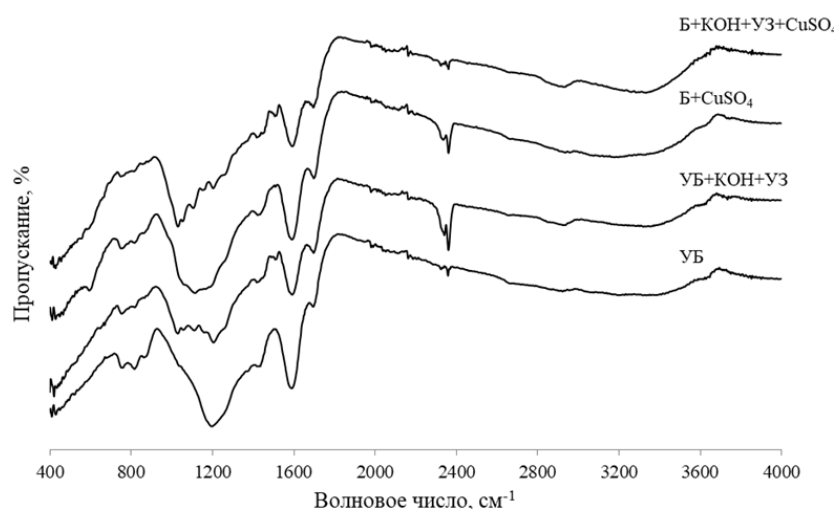


Рис. 2. ИК спектры образцов
Fig. 2 IR-spectra of samples

боксильных группах [25, 26]. Существенное уширение, вероятно, связано с образованием водородных связей между соседними функциональными группами.

Полоса с $\nu=1700\text{ см}^{-1}$, по-видимому, характерна для валентных колебаний карбониллов карбоксильных групп, связанных водородными связями с соседними группировками. Интенсивная и широкая полоса при 1600 см^{-1} относится к колебаниям хиноидных группировок различной природы совместно с колебаниями близлежащих связей $\text{C}=\text{C}$. Полосы в области $1450\dots 1460\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{OH}$, и они характерны только для древесных углей, что объясняется наличием в матрице угля гуминовых кислот. Полоса при 1200 см^{-1} представляет собой уширенные и перекрывающиеся полосы асимметричных и симметричных колебаний связи $\text{C}-\text{O}$, в том числе в эфирных и в карбоксильных группах. Колебания при $800\dots 745\text{ см}^{-1}$ относятся к ароматической структуре. Таким образом, сорбционная активность образцов биоугля обеспечивается наличием на поверхности большого числа различных функциональных групп.

Согласно анализу литературных данных [27-29] сорбция ионов металлов зависит от множества факторов: природы

сорбата, структуры сорбента, типа и количества функциональных групп, температуры, величины pH.

В работе [30] в качестве адсорбента для извлечения меди из водной среды взят отработанный коммерческий образец активированного угля фирмы ClassicPure, в состав которого входил уголь из скорлупы кокосового ореха и показано, что эффективность адсорбции во многом зависит от функциональных групп на поверхности сорбента и от pH раствора. В зависимости от изменения pH функциональные группы на поверхности сорбента могут протонироваться или депротонироваться, образуя соединения с ионами меди. Установлено, что адсорбционная способность активированного угля к Cu^{2+} увеличивалась при возрастании pH раствора от 2.0 до 5.5. При низких значениях pH кислородсодержащие функциональные группы, такие как $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$, присутствующие на поверхности биоугля, протонируются и отталкивают ионы Cu^{2+} . С увеличением значения pH ($2 < \text{pH} < 5.5$) содержание H^+ в растворе уменьшается, что ослабляет конкурентную адсорбцию, а кислородсодержащие функциональные группы биоугля могут адсорбировать Cu^{2+} посредством реакции комплексообразования. Подобные выводы получены в работах [31-33].

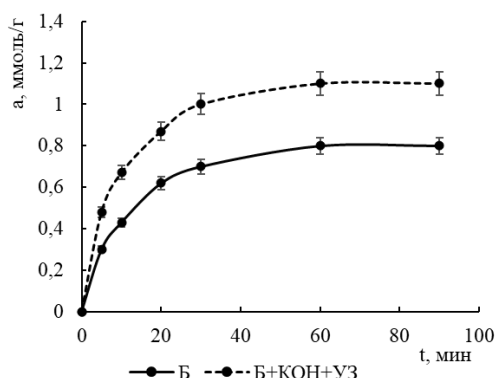


Рис. 3 Кинетика сорбции ионов меди на исследуемых биоуглях
 Fig.3 Kinetics of sorption of copper ions on the biochars

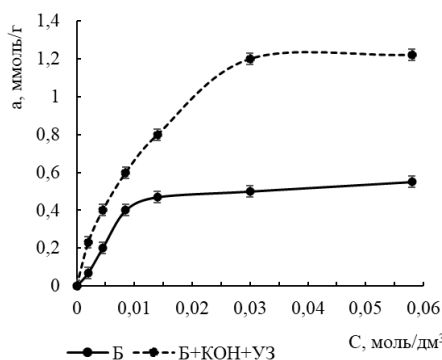


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов меди образцами исходного и активированного биоуглей

Fig. 4. Sorption isotherms of copper ions by samples of initial and activated biochars

Таблица 3. Параметры сорбции ионов Cu^{2+} на исследуемых образцах
 Table 3. Sorption parameters of Cu^{2+} ions on the samples under study

Образец	Предельная сорбция, A_{max} , ммоль/г	Константа равновесия, K_p
Б	0.81	41.15
Б+КОН+УЗ	1.18	65.19

В данной работе рН исследуемых растворов, содержащих ионы меди, составляла 5,8, как до начала, так и в процессе сорбции. При этой величине рН адсорбционная способность угля по ионам меди высокая. Изучение кинетики сорбции ионов на березовом биоугле показало, что сорбция ионов меди достигает максимального значения через 1 час с начала перемешивания фаз (рис. 3).

Скорость реакции максимальна в первые 10 минут. Определена степень извлечения ионов меди на исследуемых образцах биоугля, она составляет 33% на исходном березовом биоугле и 50% на активированном образце угля. В [34] подчеркивается, что адсорбция металлов на поверхности сорбентов обусловлена в основном комплексообразованием между ионами металлов и поверхностными функциональными группами сорбента, а также электростатическим взаимодействием ион металла-поверхность угля, тогда как площадь поверхности и структура пор образца сорбента играют второстепенную роль. В пользу образования связей Cu-O

между карбоксилат-ионами и Cu^{2+} говорит сдвиг полос в ИК-спектрах образцов $\text{Б}+\text{CuSO}_4$ и $\text{Б}+\text{КОН}+\text{УЗ}+\text{CuSO}_4$, соответствующих валентным колебаниям связи C-O в карбоксильной группе при 1200 cm^{-1} в сторону меньших частот. Более ярко сдвиг выражен на спектре $\text{Б}+\text{КОН}+\text{УЗ}+\text{CuSO}_4$, что согласуется с большей степенью сорбции ионов Cu^{2+} на этом образце.

В работах [35-37] показано, что изотермы сорбции ионов металлов хорошо описываются в рамках модели Ленгмюра, что указывает на формирование мономолекулярного слоя при взаимодействии ионов металла со специфическими центрами сорбции.

Получены изотермы сорбции ионов меди из водных растворов на исходном и активированном образцах биоугля при 294 К (рис. 4). Экспериментальные кривые также можно удовлетворительно описать уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра. Приведение полученных результатов к линейному виду позволяет



определить в уравнении Ленгмюра A_{\max} и K (табл. 3).

Проведение физико-химической активации исходного биоугля способствует возрастанию емкости адсорбционного монослоя, константа равновесия также увеличивается, что свидетельствует о возрастании взаимодействия между ионами меди и активированным биоуглем. Таким образом, щелочная активация с одновременным ультразвуковым воздействием приводит к повышению сорбции ионов меди активированным углем в 2.2 раза по сравнению с исходным карбонизатом березовых опилок.

Заключение

Физико-химическая модификация биоугля из опилок березы приводит к росту насыщенной плотности в 2.4 раза, что связано с уменьшением дисперсии частиц до 100 мкм при увеличении содержания частиц размером 20-60 мкм в активированном биоугле. После активации исходного угля возрастает содержание углерода и уменьшается содержание кислорода в образцах (76.46 и 79.04 ат.%; 23.22 и 20.37 ат.% соответственно). Согласно данным ИК спектроскопии, сорбционная способность активированного биоугля определяется наличием поверхностных гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и хиноидных функцио-

Список литературы/References

1. Sharififard H., Nabavinia M., Soleimani M. Evaluation of adsorption efficiency of activated carbon/chitosan composite for removal of Cr (VI) and Cd (II) from single and bi-solute dilute solution. *Advances in Environmental Technology*. 2016; 2: 215-227. <https://doi.org/10.22104/aet.2017.484>
2. Saleh T.A., Gupta V.K. Column with CNT/magnesium oxide composite for lead(II) removal from water. *Environmental Science and Pollution Research*. 2012; 19: 1224-1228. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0670-6>

нальных групп. Изотермы сорбции удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра. Сорбция ионов меди модифицированным углем повышается в 2.2 раза по сравнению с исходным карбонизатом березовых опилок. Физико-химическая модификация биоугля щелочью и ультразвуком способствует возрастанию емкости адсорбционного монослоя и константы равновесия. Степень извлечения ионов меди на исследуемых образцах биоугля составляет 33% на исходном березовом биоугле и 50% на активированном образце.

Образование связи Cu-O между карбоксилат-ионами и Cu^{2+} подтверждается сдвигом полос при 1200 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям связи C-O в карбоксильной группе, в ИК-спектрах образцов биоугля после сорбции в область меньших частот. Большое смещение характерно для спектра образца Б+КОН+УЗ+CuSO₄, что согласуется с повышением сорбции ионов меди активированным биоуглем в 2.2 раза.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

3. Jacob J.M., Karthik C., Saratale R.G., Kumar S.S., Prabakar D., Kadirvelu K., Pugazhendhi A. Biological approaches to tackle heavy metal pollution: A survey of literature. *Journal of Environmental Management*. 2018; 217: 56-70. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.077>
4. Trivedi P., Axe L. Predicting divalent metal sorption to hydrous Al, Fe, and Mn oxides. *Environmental Science and Technology*. 2001; 35: 1779-1784. <https://doi.org/10.1021/es001644+>
5. Boukhalfa C., Mennour A., Reinert L., Duclaux L. Removal of copper from aqueous solutions by co-precipitation with hy-



- drated iron oxide. *Asian Journal of Chemistry*. 2007; 19: 4267-4276. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.04.010>
6. Ahmad R., Kumar R., Haseeb S. Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. *Arabian Journal of Chemistry*. 2012; 5: 353-359. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.003>
7. Feng Y., Gong J.L., Zeng G.M., Niu Q.Y., Zhang H.Y., Niu C.G., Zhang H.Y., Niu C.G., Deng J.H., Yan M. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 162: 487-494. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.049>
8. Regmi P., Moscoso J.L.G., Kumar S., Cao X., Mao J., Schafran G. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switch grass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of Environmental Management*. 2012; 109: 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.047>
9. Uchimiya M., Bannon D.I., Wartelle L.H. Retention of heavy metals by carboxyl functional groups of biochars in small arms range soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2012; 60: 1798-1809. <https://doi.org/10.1021/jf2047898>
10. Sizmur T., Quilliam R., Puga A.P., Moreno-Jiménez E., Beesley L., Gomez-Eyles J.L. Application of biochar for soil remediation. *Agricultural and Environmental Applications of Biochar: Advances and Barriers*. 2016; 63: 295-324. <https://doi.org/10.2136/sssaspeccpub63.2014.0046.5>
11. Tan X., Liu Y., Zeng G., Wang X., Hu X., Gu Y., Yang Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. 2015; 125: 70-85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>
12. Poluboyarinov O.I. Wood density. Leningrad, Chemistry. 1973. 76 p. (In Russ.)
13. Timerbaev N.F., Safina A.V., Khabibullina A.R., Nazarov I.Y. The current state of charcoal production. *Energy problems*. 2017; 19: 13-20. <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2017-19-7-8-13-20>
14. Tsyganova S.I., Melnikov A.N., Korolkova I.V., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Obtaining porous carbon materials from modified ZnCl_2 birch sawdust. *Journal of Applied Chemistry*. 2007; 80: 943-945
15. Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Lopez-Ramon M.V., Alvarez-Merino M.A. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*. 2001; 39: 1415-1420. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00268-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00268-2)
16. Bronzov O.V., Utkin G.K., Kislitsyn A.N. Charcoal. Production, main properties and applications of charcoal. Moscow. Forest Industry. 1979. 137 p.
17. Sajjadi B., Chen W.Y., Egiebor N.O. A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications. *Reviews in Chemical Engineering*. 2019; 35: 735-776. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0113>
18. Chen F., Ji Y., Deng Y., Ren F., Tan S., Wang Z. Ultrasonic-assisted fabrication of porous carbon materials derived from agricultural waste for solid-state supercapacitors. *Journal of Materials Science*. 2020; 55: 11512-11523. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04751-y>
19. Peter A., Chabot B., Loranger E. Enhanced activation of ultrasonic pre-treated softwood biochar for efficient heavy metal removal from water. *Journal of Environmental Management*. 2021; 290: 112569. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112569>
20. Chatterjee R., Sajjadi B., Chen W., Mattern D.L., Egiebor N.O., Hammer N., Raman V. Low frequency ultrasound enhanced dual amination of biochar: A nitrogen-enriched sorbent for CO_2 capture. *Energy Fuels*. 2019; 33: 2366-2380.



<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03583>

21. Hazrati S., Farahbakhsh M., Cerda A., Heydarpoor G. Functionalization of ultrasound enhanced sewage sludge-derived biochar: Physicochemical improvement and its effects on soil enzyme activities and heavy metals availability. *Chemosphere*. 2020; 269: 128767. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128767>

22. Sajjadi B., Broome J.W., Chen W.Y., Mattern D.L., Egiebor N.O., Hammer N., Smith C.L. Urea functionalization of ultrasound treated biochar: A feasible strategy for enhancing heavy metal adsorption capacity. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018; 51: 20-30. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.09.015>

23. Wang C., Wang H., Cao Y. Pb(II) sorption by biochar derived from *Cinnamomum camphora* and its improvement with ultrasound assisted alkali activation. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018; 556: 177-184. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.036>

24. GOST 6217-74 Crushed active charcoal. (In Russ.)

25. Zawadzki J. Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry of Carbons. In: Thrower, P.A., Ed., *Chemistry and Physics of Carbon*. N.Y. Marcel Dekker. 1989; 21: 147-369.

26. Xin Zhang, Baowei Zhao, Hui Liu, Yue Zhao, Liujun Li. *Environmental Technology & Innovation*. 2022; 26: 102288. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102288>

27. Aguayo-Villarreal I.A., Bonilla-Petriciolet A., Muniz-Valencia R. Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions. *Journal of Molecular Liquids*. 2017; 230: 686-695. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.039>

28. Lv D., Liu Y., Zhou J., Yang K., Lou Z., Baig S. A., Xu X. Application of EDTA-functionalized bamboo activated carbon (BAC) for Pb(II) and Cu(II) removal from aqueous solutions. *Applied Surface Science*.

2018; 428: 648-658. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2017.09.151>

29. Li H., Dong X., da Silva E.B., de Oliveira L.M., Chen Y., Ma L.Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*. 2017; 178: 466-478. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072>

30. Da'na E., Awad A. Regeneration of spent activated carbon obtained from home filtration system and applying it for heavy metals adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017; 5: 3091-3099. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.022>

31. Linnikov O. D., Rodina I. V., Baklanova I.V., Suntsov A.Yu. Sorption of copper ions with activated carbon of the BAU-A brand. *Sorption and chromatographic processes*. 2018; 18: 554-562. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2018.18/563>

32. Lozinskaya E. F., Mirakova T. N., Zhilyaeva N. A. Study of sorption properties of natural sorbents with respect to copper (II) ions. *Scientific notes: electronic scientific journal of Kursk State University*. 2013; 2: 329-333.

33. Kostin A.V., Mostalygina L.V. Study of the mechanism of sorption of copper and lead ions on bentonite clay. *Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy*. 2012; 12: 949-957. (In Russ.)

34. Vedenyapina M.D., Kurmysheva A.Yu., Kulaishin S.A., Kryazhev Yu.G. Adsorption of some heavy metals on activated carbons (review). *Chemistry of solid fuel*. 2021; 2: 18-41. <https://doi.org/10.31857/S0023117721020092>

35. Monier M., Nawar N., Abdel-Latif D.A. Preparation and characterization of chelating fibers based on natural wool for removal of Hg (II), Cu (II) and Co (II) metal ions from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*. 2010; 184: 118-125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.013>



36. Aluigi A., Corbellini A., Rombaldoni F., Mazzuchetti G. Wool-derived keratin nanofiber membranes for dynamic adsorption of heavy-metal ions from aqueous solutions. *Textile Research Journal*. 2013; 83; 1574-1586.
<https://doi.org/10.1177/0040517512467060>

37. Yin Z., Chen M., Hu S., Cheng H. Carboxylate functionalized wool fibers for removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*. 2016; 7: 17367-17376. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1084484>

Информация об авторах / Information about the authors

Е.В. Томина – д.х.н., зав. кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

E.V. Tomina – DSc in Chemistry, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; associate professor of the Department of Materials Science and Nanosystem Industry, Voronezh state University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>

Н.А. Ходосова – к.х.н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация

N.A. Khodosova – Ph.D (chemistry), Associate Professor at Chemistry department of the Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; e-mail: nhodosova@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2809-717X>

В.Е. Мануковская – студентка 2 курса лесопромышленного факультета, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

V.E. Manukovskaya – 2nd year student of the Faculty of Forestry of the Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; e-mail: varvaramanukovskaya19@gmail.com

А.Н. Лукин – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

A.N. Lukin – Ph.D (physic and mathematic), Associate Professor of Solid State Physics and Nanostructures department, Voronezh State University., Voronezh, Russian Federation; e-mail: alukin@phys.vsu.ru

А.Ю. Корчагина – младший научный сотрудник лаборатории промышленных биотехнологий, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

A.Yu. Korchagina – Junior Researcher, Laboratory of Industrial Biotechnology, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; e-mail: nuta10011@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 3.04.2023; одобрена после рецензирования 25.04.2023; принята к публикации 3.05.2023.

The article was submitted 3.04.2023; approved after reviewing 25.04.2023; accepted for publication 3.05.2023.