



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.52

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11865

### Адсорбция ионов меди(II) цеолитом, модифицированным кремнийорганическим тиосемикарбазидом

Александр Дмитриевич Чугунов<sup>1</sup>✉,

Елена Геннадьевна Филатова<sup>1</sup>, Сергей Николаевич Адамович<sup>2</sup>,

Елизавета Николаевна Оборина<sup>2</sup>, Игорь Алексеевич Ушаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия,  
chugunovsasha1996@yandex.ru✉

<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

**Аннотация.** Статья посвящена расчету кинетики и термодинамики адсорбции ионов меди(II) цеолитом, активированным соляной кислотой и модифицированным 1-(3-триэтоксисилпропил)тиосемикарбазидом. Для расчета кинетических параметров использовали уравнение Лагергрена, Хо и Маккея. Нахождение энергии активации производили с помощью уравнения Аррениуса. Для расчета термодинамических параметров использовали линеаризованное уравнение Вант-Гоффа и уравнение Гиббса-Гельмгольца. Сравнение коэффициентов детерминации модели псевдо-первого (от 0.815 до 0.892) и псевдо-второго (от 0.995 до 0.999) порядка позволило отдать предпочтение последней как ведущей модели адсорбции ионов Cu(II). Константы скорости псевдо-второго порядка в зависимости от температуры лежат в интервале 0.201-3.915 г·ммоль<sup>-1</sup>·мин.<sup>-1</sup>. Найденное значение энергии активации 42.3 кДж·моль<sup>-1</sup> лежит в интервале 40-120 кДж, что характерно для хемосорбции ионов Cu(II). Изотермы адсорбции хорошо описываются моделью Ленгмюра. Адсорбция протекает с образованием монослоя сорбата на внешней поверхности. Предельные значения адсорбции составляют от 0.0016 до 0.0039 моль·г<sup>-1</sup> в зависимости от температуры от 238 до 309 К. Процессы адсорбции ионов Cu(II) на поверхности модифицированного цеолита протекают самопроизвольно. Наблюдали уменьшение энергии Гиббса  $\Delta G^0$  (с -14.20 до -16.29 кДж·моль<sup>-1</sup>) с повышением температуры. Положительное значение энтальпии  $\Delta H^0$  (3.6 кДж·моль<sup>-1</sup>) указывает на то, что адсорбция ионов Cu(II) протекает эндотермически. Положительное значение энтропии  $\Delta S^0$  (58.15 Дж·моль<sup>-1</sup>) свидетельствует о возрастании хаотичности на межфазной границе вследствие разрушения сольватных оболочек, окружающих ионы переходного металла в растворе. Таким образом, соотношения кинетических и термодинамических величин свидетельствуют о том, что значительный вклад в процесс адсорбции ионов Cu(II) модифицированным цеолитом вносят процессы, связанные с химическим взаимодействием молекул адсорбата и функциональных азот- и серо-содержащих групп тиосемикарбазидов.

**Ключевые слова:** адсорбция, природные цеолиты, тиосемикарбазид, кинетический анализ, термодинамический анализ, ионы меди(II).

**Благодарности:** основные результаты были получены на оборудовании Байкальского аналитического центра коллективного пользования, Сибирского отделения Российской академии наук.

**Для цитирования:** Чугунов А. Д., Филатова Е. Г., Адамович С. Н., Оборина Е. Н., Ушаков И. А. Адсорбция ионов меди(II) цеолитом, модифицированным кремнийорганическим тиосемикарбазидом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1042-1050. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11865>



Original article

## Adsorption of copper(II) ions by zeolite modified with organosilicon thiosemicarbazide

Alexander D. Chugunov<sup>1</sup>✉, Elena G. Filatova<sup>1</sup>, Sergey N. Adamovich<sup>2</sup>,  
 Elizaveta N. Oborina<sup>2</sup>, Igor A. Ushakov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia, chugunovsasha1996@yandex.ru✉

<sup>2</sup>A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

**Abstract.** The article is devoted to the calculation of the kinetics and thermodynamics of adsorption of copper(II) ions by zeolite activated with hydrochloric acid and modified 1-(3-triethoxysilylpropyl)thiosemicarbazide. For the calculation of the kinetic parameters, we used the Lagergren, Ho, and Mackay equation. The activation energy was found using the Arrhenius equation. For the calculation of thermodynamic parameters, the linearized Van't Hoff equation and the Gibbs-Helmholtz equation were used. A comparison of the determination coefficients of the pseudo-first (from 0.815 to 0.892) and pseudo-second (from 0.995 to 0.999) order models allowed choosing the latter as the leading model for the adsorption of Cu(II) ions. Pseudo-second order rate constants depending on temperature were in the range 0.201-3.915 g·mmol<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>. The determined value of the activation energy 42.3 kJ mol<sup>-1</sup> was in the range of 40-120 kJ, which is typical for chemisorption of ions Cu(II). Adsorption isotherms were well described by the Langmuir model. Adsorption proceeded with the formation of sorbate monolayer on the outer surface. Adsorption limit values ranged from 0.0016 to 0.0039 mol g<sup>-1</sup> depending on temperature from 238 to 309 K. The processes of adsorption of Cu(II) ions on the surface of the modified zeolite occurred spontaneously. A decrease in the Gibbs energy  $\Delta G^0$  was observed (from -14.20 to -16.29 kJ mol<sup>-1</sup>) with increasing temperature. Positive enthalpy value  $\Delta H^0$  (3.6 kJ mol<sup>-1</sup>) indicated that the adsorption of Cu(II) ions occurred endothermically. Positive entropy value  $\Delta S^0$  (58.15 J mol<sup>-1</sup>) indicated an increase in randomness at the interface due to the destruction of the solvation shells surrounding the transition metal ions in solution. Thus, the ratios of kinetic and thermodynamic quantities indicated that a significant contribution to the process of adsorption of Cu(II) ions by a modified zeolite was made by processes associated with the chemical interaction of adsorbate molecules and functional nitrogen and sulphur containing groups of thiosemicarbazide.

**Keywords:** adsorption, natural zeolites, thiosemicarbazide, kinetic analysis, thermodynamic analysis, copper(II) ions

**Acknowledgments:** the main results were obtained using the equipment of the Baikal Analytical Centre for Collective Use, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

**For citation:** Chugunov A.D., Filatova E.G., Adamovich S.N., Oborina E.N., Ushakov I.A. Adsorption of copper(II) ions by zeolite modified with organosilicon thiosemicarbazide. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1042-1050. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11865>

### Введение

Одними из основных поллютантов водных систем являются ионы Cu(II). Для тонкой очистки сточных вод от ионов Cu(II), так и от других ионов тяжелых металлов, применяют различные углеродистые [1-3] и минеральные сорбенты [4-6]. Среди минеральных сорбентов, проявляющих молекулярно-ситовые свойства, все большее применение находят природные цеолиты [7]. Однако они характеризуются относительно низкой сорбционной емкостью, что ограничивает их при-

менение. Модифицирование минеральных сорбентов позволяет улучшать их текстурные характеристики, а также существенно увеличить сорбционную емкость по отношению к извлекаемым ионам. Различают методы физической и химической модификации. Физическая модификация проводится посредством термической, или, например, ультразвуковой обработки цеолитов. Химическая модификация может осуществляться посредством кислотной обработки [8], а также аппретирования органическими



соединениями, способными к комплексообразованию с удаляемыми ионами тяжелых металлов [9, 10].

Ранее нами было установлено, что активация цеолита соляной кислотой и модификация 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазидом позволяет значительно увеличить сорбционную емкость сорбента по отношению к ионам Ni(II) [11]. Кинетический анализ показал, что адсорбция ионов Ni(II) осуществляется путем его хелатирования азот- и серосодержащими группами тиосемикарбазидного фрагмента. Это дает основание полагать, что сорбция ионов Cu(II) модифицированным цеолитом будет осуществляться по схожему механизму. В тоже время оценка термодинамических показателей позволяет сделать важные заключения о спонтанности процесса сорбции, его теплового эффекта и хаотичности.

Цель работы: исследование кинетических и термодинамических характеристик адсорбции ионов Cu(II) цеолитом, активированным соляной кислотой и модифицированным 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазидом.

### Экспериментальная часть

При модифицировании использовали природные образцы цеолита Холинского месторождения Восточного Забайкалья, состоящие на 70-75% из гейландита кальция  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а также примесных пород – санидина  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и кристобалита  $\text{SiO}_2$ . В экспериментах использовали фракцию цеолита размером 0.5 мм.

Перед иммобилизацией 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазидом (TSC) природные цеолиты обрабатывали 12%-ным раствором соляной кислоты при 80-90°C в течении суток. Затем суспензию фильтровали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученные активированные образцы AS-HCl сушили до постоянного веса.

Иммобилизацию TSC на поверхности цеолита проводили следующим образом:

10 г воздушно-сухого цеолита AS-HCl добавляли к 99.0 г гексана. К полученной смеси небольшими порциями в течение 10 мин прибавляли 1.0 г TSC для получения соответствующих модифицированных сорбентов AS-HCl-TSC. Смесь нагревали до 50°C при перемешивании в течение 1 часа. Продукт фильтровали и промывали последовательно гексаном и этиловым спиртом для удаления избытка свободного TSC. Затем цеолиты с иммобилизованным TSC сушили на воздухе в течение 12 часов и далее в сушильном при 110°C в течение 1 часа.

Морфологию сорбентов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi TM3000 с увеличением до 30000X и разрешением до 25 нм. Наблюдение образцов производилось в режиме 5 кВ, что позволяет наблюдать дефекты (тонкие пленки), находящиеся на исследуемой поверхности. Применение детектора обратно-отраженных электронов позволяет наблюдать объемные образцы с теневым и объемным контрастом. Элементы поверхности определяли с помощью анализа энергодисперсионных рентгеновских спектров (ЭДРС) (Quantax 70). Электронный микроскоп Quanta 200 FEI SEM-EXD использовали для электронного сканирования образцов.

Исследование адсорбционных свойств модифицированных цеолитов по отношению к ионам Cu(II) проводили на модельных растворах, приготовленных из  $\text{CuSO}_4$  «х.ч.» и дистиллированной воды. Содержание ионов Cu(II) в растворах определяли фотометрически [12]. Исследования проводили в интервале температур 298-358 К. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки со скоростью 350 об/мин. Адсорбционную способность исследуемых цеолитов изучали статическим методом. В работе использован метод неизменных навесок (0.1 г) и переменных концентраций (от 0.16 до 1.10 ммоль/дм<sup>3</sup>). Исследуемые растворы готовили объемом 100 см<sup>3</sup>.

Для описания закономерностей адсорбции применяли кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Константу псевдо-первого порядка  $k_1$  находили по уравнению Лагергрена:

$$\lg(A_{\text{равн}} - A) = \lg A_{\text{равн}} - k_1 \cdot \tau / 2.3, \quad (1)$$

где  $k_1$  – константа скорости адсорбции псевдо-первого порядка,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $A_{\text{равн}}$  – равновесная адсорбция,  $\text{ммоль/г}$ ;  $A$  – рабочая адсорбционная емкость,  $\text{ммоль/г}$ ;  $\tau$  – время,  $\text{мин}$ .

Константу псевдо-второго порядка  $k_2$  определяли по уравнению Хо и Маккея:

$$\frac{\tau}{A} = \frac{1}{k_2 A_{\text{равн}}^2} + \frac{\tau}{A_{\text{равн}}}, \quad (2)$$

где  $k_2$  – константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка,  $\text{г}/(\text{ммоль} \cdot \text{мин})$ .

Энергию активации вычисляли, используя логарифмическую форму уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса,  $\text{г}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314),  $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ;  $E_a$  – энергия активации,  $\text{кДж/моль}$ ;  $T$  – температура,  $\text{К}$ .

Для расчета свободной энергии Гиббса

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (4)$$

использовали константу адсорбционного равновесия  $K$ , которую находили из линеаризованной формы уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K} \cdot \frac{1}{C_{\text{равн}}}, \quad (5)$$

где  $A_\infty$  – предельная адсорбция,  $\text{ммоль/г}$ ;  $C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация,  $\text{ммоль/дм}^3$ .

Энтальпию  $\Delta H^0$  и энтропию  $\Delta S^0$  определяли из уравнения изобары Вант-Гоффа [13]:

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (6)$$

где  $\Delta H^0$  – стандартная энтальпия адсорбции,  $\text{кДж/моль}$ ;  $\Delta S^0$  – стандартная энтропия адсорбции,  $\text{Дж/моль}$ .

Пригодность использования кинетических и термодинамических параметров адсорбции определяли методом линейари-

зации данных в координатах их интегральных уравнений и статистического анализа с определением коэффициентов детерминации  $R^2$ .

### Обсуждение результатов

СЭМ-изображение, ЭДРС-спектр и результаты элементного картирования ионов  $\text{Cu(II)}$  на поверхности исследуемых сорбентов показаны на рис. 1. В результате адсорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на поверхности исследуемых образцов не происходит заметных структурных изменений. В результате адсорбции содержание металла в модифицированном образце составило не менее 2.3%. В исследовании [14] при модификации природного цеолита тиосемикарбазидом содержание меди(II) после адсорбции в сорбенте составляло 1.79%. В настоящем исследовании в результате активации соляной кислотой содержание меди повышается в модифицированном сорбенте на 0.51%. Полученные результаты хорошо согласуются со значениями адсорбционных емкостей, найденными из анализа кинетических кривых (рис. 2) и изотерм адсорбции (рис. 3).

На рис. 2 представлены кинетические кривые адсорбции ионов меди(II) сорбентом AS-HCl-TSC, полученные в интервале температур 298-358 К. Как можно видеть, величина адсорбции увеличивается с ростом температуры, что указывает на эндотермичность исследуемого процесса. Время наступления сорбционного равновесия составило 120 мин.

Для определения константы скорости адсорбции псевдо-первого порядка строили линейные зависимости  $\lg(A_{\text{равн}} - A) = f(\tau)$ . По тангенсу угла наклона, полученных зависимостей определяли значения  $k_1$  (табл. 1). Для определения константы скорости адсорбции псевдо-второго порядка строили линейные зависимости  $\tau/A = f(\tau)$ . По величине отрезков, полученных при пересечении вышеуказанных

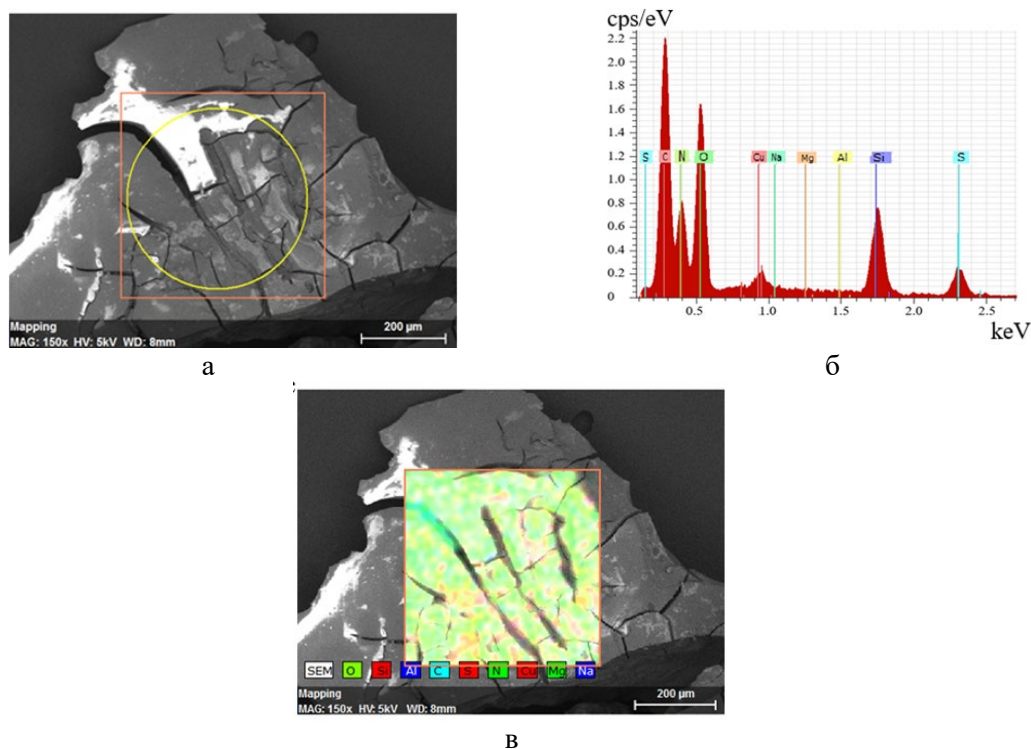


Рис. 1. СЭМ-изображение (а), ЭДРС-спектр (б) и результаты элементного картирования (в) модифицированного цеолита после адсорбции ионов Cu(II)  
 Fig. 1. SEM-image (a), EDX-spectrum (б), and elemental mapping results (в) of the modified zeolite after adsorption of Cu(II) ions

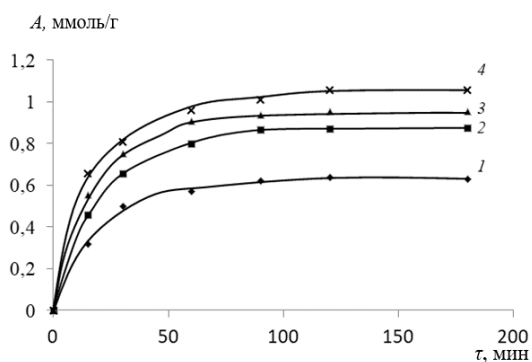


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции ионов меди(II) AS-HCl-TSC при  $C_{Cu}=1.1$  ммоль/дм<sup>3</sup> (1 – 298 К, 2 – 318 К, 3 – 338 К, 4 – 358 К)

Fig. 2. Kinetic curves of adsorption of copper(II) ions AS-HCl-TSC at  $C_{Cu}=1.1$  mmol/l (1 – 298 K, 2 – 318 K, 3 – 338 K, 4 – 358 K)

прямых с осью ординат, определяли значения константы скорости псевдо-второго порядка  $k_2$  (табл. 1). Из данных таблицы видно, что более высокие коэффициенты детерминации соответствуют кинетической модели адсорбции псевдо-второго порядка, свидетельствующей о

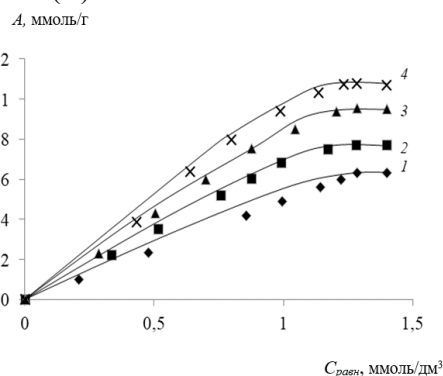


Рис. 3. Изотермы адсорбции (1 – 298 К, 2 – 318 К, 3 – 338 К, 4 – 358 К)

Fig. 3. Adsorption isotherms (1 – 298 K, 2 – 318 K, 3 – 338 K, 4 – 358 K)

химическом взаимодействии ионов Cu(II) и образца AS-HCl-TSC. Рост константы скорости  $k_2$  с температурой подтверждает эндотермический характер адсорбции.

Из графической зависимости логарифмической формы уравнения Аррениуса (с использованием значений констант  $k_2$ )

Таблица 1. Кинетические параметры адсорбции ионов Cu(II) образцом AS-HCl-TSC  
 Table 1. Kinetic parameters of adsorption of Cu(II) ions by the AS-HCl-TSC sample

T, K	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
	Уравнение регрессии	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	Уравнение регрессии	$k_2$ , г/(ммоль·мин)	$R^2$
298	$\lg(A_{\text{равн}} - A) = -0.457 - 0.011\tau$	0.026	0.815	$\tau/A = 12.142 + 1.502\tau$	0.201	0.995
318	$\lg(A_{\text{равн}} - A) = -0.358 - 0.022\tau$	0.050	0.928	$\tau/A = 3.455 + 1.106\tau$	0.371	0.999
338	$\lg(A_{\text{равн}} - A) = -0.325 - 0.016\tau$	0.037	0.836	$\tau/A = 3.0506 + 0.886\tau$	0.804	0.999
358	$\lg(A_{\text{равн}} - A) = -1.342 - 0.017\tau$	0.024	0.892	$\tau/A = 0.4508 + 0.776\tau$	3.915	0.999

Таблица 2. Значения предельной величины адсорбции  $A_\infty$  и константы адсорбционного равновесия  $K$

Table 2. Values of the limiting adsorption value  $A_\infty$  and adsorption equilibrium constant  $K$

T, K	Линейная форма уравнения Ленгмюра	$R^2$	$A_\infty$ , моль/г	$K$
298	$1/A = 2.021 \cdot 1/C_{\text{равн}} + 0.630$	0.999	0.0016	309
318	$1/A = 1.489 \cdot 1/C_{\text{равн}} + 0.430$	0.996	0.0023	292
338	$1/A = 1.208 \cdot 1/C_{\text{равн}} + 0.328$	0.996	0.0030	276
358	$1/A = 1.078 \cdot 1/C_{\text{равн}} + 0.258$	0.978	0.0039	238

определено значение энергии активации. Полученное значение 42.3 кДж/моль лежит в интервале 40-120 кДж/моль, что подтверждает химический характер адсорбции ионов Cu(II). Можно предположить, что хемосорбция обусловлена координационной связью, возникающей между сорбатом и сорбентом, в частности, между ионами Cu(II) и функциональными группами модификатора TSC.

Получены изотермы адсорбции ионов Cu(II) (рис 3). Изотермы относятся к I типу по классификации БЭТ. Полученные изотермы обработаны с использованием линеаризованной формы уравнения Ленгмюра. По модели Ленгмюра, адсорбция ионов протекает с образованием монослоя сорбата на внешней поверхности. По величине отрезка прямой, пересекающейся с осью ординат, определяли предельную величину адсорбции  $A_\infty$ , а по тангенсу угла наклона прямой – константу адсорбционного равновесия  $K$ . Значения предельной величины адсорбции  $A_\infty$  и константы адсорбционного равновесия  $K$  показаны в таблице 2. Исполь-

зуя полученные значения константы адсорбционного равновесия осуществляли расчет свободной энергии Гиббса.

Отрицательные значения свободной энергии Гиббса (табл. 3) свидетельствуют о том, что процессы адсорбции ионов Cu(II) на поверхности образца AS-HCl-TSC протекают самопроизвольно. Уменьшение  $\Delta G^0$  с повышением температуры показывает, что увеличение температуры благоприятствует протеканию адсорбции.

Из графической зависимости  $\ln K = f(1/T)$  уравнения изобары Вант-Гоффа определены энтальпия и энтропия адсорбции (табл. 3). Положительные значения энтальпии  $\Delta H^0$  показывают, что процесс адсорбции на AS-HCl-TSC является эндотермическим. Известно, что адсорбция ионов меди(II), может протекать с поглощением теплоты [15-17]. В работе [15] положительное значение  $\Delta H^0$  объясняется, переносом ионов Cu(II) из водной среды в твердую фазу при этом затрачивается большое количество теплоты. Как предполагают авторы [16] ионы переходных металлов должны отдавать большую долю своей гидратной воды, прежде чем

Таблица 3. Значения стандартной энтальпии  $\Delta H^0$ , стандартной энтропии  $\Delta S^0$  и свободной энергии Гиббса  $\Delta G^0$

Table 3. Standard enthalpy  $\Delta H^0$ , standard entropy  $\Delta S^0$ , and Gibbs free energy  $\Delta G^0$

T, K	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/(моль·К)	Линейная форма уравнения Вант-Гоффа	$R^2$
298	-14.20	3.6	58.15	$\ln K = -433.33 \cdot 1/T + 6.9939$	0.983
318	-15.01				
338	-15.79				
358	-16.29				

они смогут попасть в более мелкие полости. Такое высвобождение воды из двухвалентных катионов часто приводит к положительным значениям  $\Delta H^0$ . Положительное изменение энтальпии наблюдается также если процесс адсорбции ионов Cu(II) лимитируется совместно стадиями пленочной и внутренней диффузией [17].

Положительное значение  $\Delta S^0$  отражает повышение беспорядочности на границе фаз во время процесса адсорбции. Хаотичность возрастает вследствие разрушения сольватных оболочек, окружающих ионы переходного металла в растворе. Положительное изменение также характеризует меру случайности в системе с увеличением степени гидратации адсорбирующихся ионов [16]. Значения полученных параметров адсорбции Cu(II) образцом AS-HCl-TSC согласуются с литературными данными [15, 18].

Можно предположить, что в случае адсорбции ионов Cu(II) образцом AS-HCl-TSC имеет место быть поверхностное комплексообразование. Отрицательно заряженные группы  $AlO_2^-$  на поверхности цеолита также способствуют адсорбции ионов Cu(II). Кроме того, нельзя исключать взаимодействия ионов Cu(II) с гидроксо-группами цеолита, а также ионного обмена с атомами Ca(II).

### Список литературы/References

1. Wani A., Muthuswamy E., Savithra G.L., Mao G., Brock S., Oupický D. Surface Functionalization of Mesoporous Silica

### Заключение

Таким образом, в данной работе был проведен кинетический и термодинамический анализ адсорбции ионов Cu(II) цеолитом, активированным соляной кислотой и модифицированным 1-(3-триэтоксисилилпропил)-тиосемикарбазидом. Кинетический анализ показал, что процесс адсорбции хорошо описывается моделью псевдо-второго порядка. Данная модель указывает на химическое взаимодействие ионов Cu(II) и функциональных азот- и серосодержащих групп тиосемикарбазида, что подтверждает данные предыдущих исследований.

Термодинамический анализ показал, что процесс адсорбции протекает самопроизвольно (и с возрастанием температуры интенсифицируется) эндотермически (что характерно для хемосорбции) и с увеличением хаотичности на границе раствор-сорбент. Полученные в данной работе сведения можно использовать при проектировании сооружений очистки сточных вод с использованием модифицированного сорбента.

### 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.

2. Krishnani K., Meng X., Nanoparticles Controls Loading and Release Behavior of Mitoxantrone. *Pharm Res*, 2012; 29(9): 2407-2418. <https://doi.org/10.1007/s11095-012-0766-9>



- Cristodoulatos C., Boddu V. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *J Hazard Mater*, 2008; 153(3):1222-1234. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.113>
3. SenthilKumar P., Ramalingam S., Sathyaselvabala V., Kirupha S.D., Sivanesan S. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*, 2011; 266(1-3): 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.003>
4. Ibrahim R.K., Hayyan M., AlSaadi M.A., Hayyan A., Ibrahim S. Environmental application of nanotechnology: air, soil, and water. *Environ Sci Pollut Res*, 2016; 23(14):13754-13788. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6457-z>
5. Dada A.O., Olalekan A.P. Olatunya A.M. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR J Appl Chem*, 2012; 3(1): 38-45. <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>
6. Sandoval O.M., Trujillo G.D., Orozco A.L. Amorphous silica waste from a geothermal central as an adsorption agent of heavy metal ions for the regeneration of industrial pre-treated wastewater. *Water Resour Ind*, 2018; 20: 15-22. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2018.07.002>
7. Chugunov A.D., Filatova E.G. Adsorption of petroleum products by modified and activated adsorbents. *Proc Univ Appl Chem Biotechnol*, 2021; 11(2): 318-325. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-318-325>
8. Ferella F., Leone S., Innocenzi V., De Michelis I., Taglieri G., Gallucci K. Synthesis of zeolites from spent fluid catalytic cracking catalyst. *J Clean Prod*, 2019; 230: 910-926. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.175>
9. Wamba A.N., Kofa G.P., Koungou S.N. Grafting of Amine functional group on silicate based material as adsorbent for water purification: A short review. *J Environ Chem Eng*, 2018; 6(2): 3192-3203. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.062>
10. Pomazkina O.I., Filatova E.G., Pozhidaev Y.N. Adsorption of Ni(II), Cu(II), and Zn(II) ions by natural aluminosilicate modified with N,N'-bis(3-triethoxysilylpropyl)thiocarbamide. *Prot Met Phys Chem Surfaces*, 2017; 53(3): 416-421. <https://doi.org/10.1134/S2070205117030182>
11. Filatova E.G., Chugunov A.D., Pozhidaev Yu.N., Oborina E.N., Ushakov I.A., Adamovich S.N. Povyszenie adsorbtsionnoi aktivnosti prirodnogo alyumosilikata modifikatsiei solyanoi kislotoi i kremniorganicheskim tiosemikarbazidom. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2023; 59(1): 10-16. <https://doi.org/10.31857/S0044185622700097>
12. Marczenko, Z., Spectrophotometric Determination of the Elements, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, New York: Wiley, 1976. 643.
13. Taşar Ş., Kaya F., Özer A. Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *J Environ Chem Eng*, 2014; 2(2): 1018-1026. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.015>
14. Adamovich S.N., Filatova E.G., Chugunov A.D., Pozhidaev Y.N., Ushakov I.A., Oborina E.N., Rozentsveig I.B., Verpoort F. Natural zeolite modified with 4-(3-triethoxysilylpropyl) thiosemicarbazide as an effective adsorbent for Cu(II), Co(II) and Ni(II). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical engineers*. 2021; 123: 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.09.014>
15. Eren E., Tabak A., Eren B. Performance of magnesium oxide-coated bentonite in removal process of copper ions from aqueous solution. *Desalination*, 2010; 257(1-3): 163-169. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.028>
16. Nunes L.M., Airoidi C. Some features of crystalline  $\alpha$ -titanium hydrogenphosphate, modified sodium and N-butylammonium forms and thermodynamics of ionic





exchange with  $K^+$  and  $Ca^{2+}$ . *Thermochim. Acta.* 1999; 328: 297-305. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00654-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00654-6)

17. Singha, S.K. Das, Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2013; 107: 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.01.060>.

18. Prabhu P.P., Prabhu B. A Review on Removal of Heavy Metal Ions from Waste Water using Natural/ Modified Bentonite. Raghuvir PB, Mathew TM, eds. *MATEC Web Conf*, 2018; 144: 02021. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814402021>

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.Д. Чугунов** – аспирант кафедры химии и биотехнологии им. В.В. Тутуриной, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

**Е.Г. Филатова** – доцент кафедры химии и биотехнологии им. В.В. Тутуриной, к.т.н., Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

**С.Н. Адамович** – в.н.с., д.х.н., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

**Е.Н. Оборина** – с.н.с., к.х.н., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

**И.А. Ушаков** – с.н.с., к.х.н., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

**A.D. Chugunov** – postgraduate student of the Department of Chemistry and Biotechnology named after V.V. Tuturina, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia, ORCID 0000-0002-7700-884X, E-mail: [chugunovsasha1996@yandex.ru](mailto:chugunovsasha1996@yandex.ru)

**E.G. Filatova** – Associate Professor of the department of chemistry and biotechnology named after V.V. Tuturina, Ph.D. (technical), Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia, ORCID 0000-0002-3387-2089, E-mail: [efila@list.ru](mailto:efila@list.ru)

**S.N. Adamovich** – Leading Researcher, grand Ph.D (chemistry), Irkutsk Institute of Chemistry named after A.E. Favorskogo SB RAS, Irkutsk, 664033, Irkutsk, Russia, E-mail: [mir@irioch.irk.ru](mailto:mir@irioch.irk.ru)

**E.N. Oborina** – Senior Researcher, Ph.D. (chemistry), Irkutsk Institute of Chemistry named after A.E. Favorskogo SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: [oborina@irioch.irk.ru](mailto:oborina@irioch.irk.ru)

**I.A. Ushakov** – Senior Researcher, Ph.D. (chemistry), Irkutsk Institute of Chemistry named after A.E. Favorskogo SB RAS, Irkutsk, Russia, E-mail: [ushakov@irioch.irk.ru](mailto:ushakov@irioch.irk.ru)

*Статья поступила в редакцию 13.07.2023; одобрена после рецензирования 10.10.2023; принята к публикации 18.10.2023.*

*The article was submitted 13.07.2023; approved after reviewing 10.10.2023; accepted for publication 18.10.2023.*