
Научная статья

УДК 66.081.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩЕГО КРИОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО РАПСОВОГО
БИОУГЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СИНТЕЗОМ**

Т. С. Кузнецова, А. Н. Тимиргалиев, А. Е. Бураков, И. В. Буракова*, О. А. Ананьева,
Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 14.05.2024

Одобрена 17.06.2024

Принята 24.06.2024

Ключевые слова:

гидротермальная
карбонизация,
оксид графена,
щелочная активация,
шрот рапса,
адсорбция,
свинец,
синтетический краситель,
малахитовый зеленый,
конго красный

АННОТАЦИЯ

Разработан новый способ получения активированных бионаноккомпозитов путем гидротермальной карбонизации (ГТК) возобновляемого растительного сырья (шрота рапса) с добавлением оксида графена (ОГ) с последующей лиофильной обработкой для компактирования и сохранения пористого пространства. Для оценки изменения морфологии, химического и фазового состава материала в ходе карбонизации/активации использовались методы просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, ИК-Фурье- и КР-спектроскопии. Установлено, что наноккомпозит представлен замкнутыми фрагментами фуллерено- и графеноподобных частиц неправильной формы с содержанием единичных вкраплений линейной ламеллярной структуры. Соотношение I_D/I_G , определенное по КР-спектрам, значительно выше 1, что указывает на высокое содержание sp^3 -гибридизованных атомов углерода в наноккомпозите. На рентгеновской дифрактограмме итогового образца присутствуют рефлексы (0 0 2) и (1 0 0) графита, что свойственно для углеродных пористых материалов с графеновыми фрагментами. Для наноккомпозита была определена статическая адсорбционная емкость для различных типов загрязнителей: ионов свинца – 205 мг/г, молекул органических красителей – малахитового зеленого – 1850,2 мг/г и конго красного – 620,4 мг/г.

DOI:

10.18083/LCAppl.2024.3.34

Для цитирования:

Кузнецова Т. С., Тимиргалиев А. Н., Бураков А. Е., Буракова И. В., Ананьева О. А., Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г. Исследование физико-химических и сорбционных свойств графен-содержащего криогеля на основе активированного рапсового биоугля, полученного гидротермальным синтезом // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2024. Т. 24, № 3. С. 34–41.

Original Article

**INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL AND SORPTION PROPERTIES
OF GRAPHENE-CONTAINING CRYOGEL BASED ON ACTIVATED RAPESEED BIOCHAR
OBTAINED BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS**

T. S. Kuznetsova, A. N. Timirgaliev, A. E. Burakov, I. V. Burakova*, O. A. Ananyeva,
T. P. Dyachkova, A. G. Tkachev

Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 14 May 2024

Approved 17 June 2024

Accepted 24 June 2024

Key words:

hydrothermal carbonization,
graphene oxide,
alkaline activation,
rapeseed meal,
adsorption,
lead,
synthetic dye,
malachite green,
Congo red

ABSTRACT

A new method for the production of activated bio-nanocomposites by hydrothermal carbonization (HTC) of renewable plant raw materials (rapeseed meal) with the addition of graphene oxide (GO), followed by freeze-drying treatment to compact and preserve the porous space was developed. To assess changes in the morphology, chemical and phase composition of the material during carbonization/activation, the methods of transmission electron microscopy, X-ray diffractometry, FT-IR and Raman spectroscopy were used. It has been established that the nanocomposite is represented by closed fragments of fullerene- and graphene-like particles of irregular shape containing single inclusions of a linear lamellar structure. The I_D/I_G ratio, determined from the Raman spectra, is significantly higher than 1, which indicates a high content of sp^3 -hybridized carbon atoms in the nanocomposite. The X-ray diffraction pattern of the final sample contains reflections (0 0 2) and (1 0 0) of graphite, which is typical for carbon porous materials with graphene fragments. For the nanocomposite, the static adsorption capacity for various types of pollutants was determined: lead ions – 205 mg/g, molecules of organic dyes – malachite green – 1850.2 mg/g and Congo red – 620.4 mg/g.

DOI:

10.18083/LCAppl.2024.3.34

For citation:

Kuznetsova T. S., Timirgaliev A. N., Burakov A. E., Burakova I. V., Ananyeva O. A., Dyachkova T. P., Tkachev A. G. Investigation of physicochemical and sorption properties of graphene-containing cryogel based on activated rapeseed biochar obtained by hydrothermal synthesis. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2024, **24** (3), 34–41 (in Russ.).

Введение

Одной из глобальных экологических проблем, связанных с антропогенной и техногенной безопасностью человечества, является загрязнение водных сред различными токсичными загрязнителями, такими как тяжелые металлы (цинк, свинец, кобальт, кадмий, медь и пр.), органические соединения (красители, пестициды, бензолы, фенолы и пр.), нефтепродукты (бензин, керосин, дизель и пр.) [1].

Существует множество методов очистки водных сред, таких как адсорбция, деионизация, экстракция, осаждение, каталитическая деградация, мембранное разделение, флокуляция [2]. Среди вышеупомянутых методов очистки водных сред широко используется адсорбция [3]. Этот метод обусловлен своей простотой, дешевизной и экологичностью. Наиболее важным фактором для идеального адсорбента является большая поверхность раздела фаз, поэтому пористые материалы имеют исключительные преимущества [4, 5].

За последние несколько лет было разработано и изучено множество различных адсорбентов (полимеры, оксиды, цеолиты, активированный уголь и т.д.). В этот период значительный интерес приобрело использование биоугля в качестве бюджетного и массово производимого адсорбента, представляющего собой углеродистый продукт из биомассы. Наиболее эффективным методом получения биоуглей является гидротермальная карбонизация (ГТК) различных отходов сельского хозяйства, таких как подсолнечник, рапс, древесная стружка, соя, люцерна, травяная мука и т.п. [6, 7]. Для повышения сорбционных характеристик биоуглей проводится их модификация оксидами, хлоридами и иными химическими соединениями. Помимо этого, в результате многочисленных исследований было показано, что исключительную эффективность в качестве модификатора сорбентов показали материалы на основе углеродных наноструктур. Одним из таких является углеродный 2D-материал – оксид графена (ОГ), который имеет высокую активность и повышенную сорбционную емкость [8].

В статье [2] приведен пример модификации оксидом графена биоугля на основе арахисовой скорлупы. Полученный материал оценивали как

сорбент красителей кристаллического фиолетового и бромфенолового синего. В статье [9] авторы синтезировали материал на основе биоугля из птичьего помета и оксида графена. Материал продемонстрировал на 16,2 % и 17,7 % большую адсорбционную способность по Cu и Zn, чем стандартный биоуголь. Таким образом, показано, что относительно небольшое количество оксида графена изменяет свойства биоугля, связанные с адсорбционной способностью. Представленное авторами исследование направлено на получение и исследование свойств углеродного сорбционного нанокompозита, представляющего собой биоуголь из рапсового шрота, синтезированный в процессе гидротермальной карбонизации, и затем модифицированный суспензией оксида графена. Для обеспечения развитой пористости нанокompозита образцы обрабатывались путем лиофилизации до формирования криогеля.

Эксперимент

Методика получения активированного рапсового биоугля

Для получения нанокompозита использовались следующие исходные вещества: водная 1 мас. % суспензия ОГ (ООО «НаноТехЦентр», Тамбов); шрот рапса (Тамбовская область). Гидротермальную обработку шрота рапса проводили в автоклавах из нержавеющей стали при 180 °С в течение 12 ч. Полученный материал (условное обозначение – ГТК) отделяли от жидкости посредством фильтрации, после чего проводилась его ступенчатая карбонизация путем выдерживания в среде аргона последовательно при 150, 500 и 750 °С в течение часа при каждой температуре. Карбонизованный материал (ГТК/К) подвергали щелочной активации, для этого его смешивали с гидроксидом калия (КОН) в массовом соотношении 1:6. Активация проходила в инертной среде при 400 °С, а затем при 750 °С в течение часа при каждой температуре. Полученный материал промывали дистиллированной водой на фильтре до нейтрального pH, после чего выдерживали 24 ч в концентрированной соляной кислоте (ГОСТ 3118-77). Для получения итогового активированного биоугля (ГТК/К/КОН) материал повторно промывали до нейтрального pH и сушили до постоянной массы при 110 °С.

Методика получения криогеля

Для получения нанокompозита (ГТК/К/КОН_ОГ) активированный биоуголь смешивали с суспензией ОГ до однородного состояния, после чего подвергали ультразвуковой обработке. Далее материал загружали в автоклавы, нагревали до 180 °С и выдерживали в течение 20 ч. На следующей стадии композит обрабатывали в лиофильной сушилке (*Scientz-10n, China*) замораживанием до –30 °С и последующей лиофилизацией в течение 48 ч, в ходе которой происходило сублимационное удаление растворителя с сохранением пористого каркаса. В результате были получены образцы самопроизвольно скомпактировавшегося плотного материала.

Аналитические методы

Микрофотографии материала были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) *JEM-2010 instrument (JEOL Ltd., Tokyo, Japan)* (Лаборатория электронной микроскопии, ТИСНУМ, г. Троицк, Московская обл.). Рентгеновские дифрактограммы образцов регистрировали на приборе *Thermo Scientific ARL Equinox 1000 (TechTrend Science Co., Ltd., Тайвань)* ($\lambda = 0,1540562$ нм (медный анод), спектры КР – на *DXR Raman Microscope (Thermo Scientific Instruments Group, Уолтем, США)* ($\lambda = 633$ нм), ИК-спектры – на ИК-Фурье-спектрометре *Jasco FT/IR 6700 (Jasco International Co., Ltd., Япония)* в режиме НПВО.

Адсорбционные исследования

Для предварительной оценки сорбционной способности нанокompозита проводили эксперименты в ограниченном объеме. В качестве модельных загрязнителей были выбраны: раствор нитрата свинца, органические красители малахитовый зеленый (МЗ) и конго красный (КК). Масса сорбента во всех случаях составляла 0,01 г, объем раствора – 30 мл, pH = 6 (Pb^{2+}), pH = 7 для красителей, время сорбции – 60 мин, начальная концентрация C_0 раствора нитрата свинца – 100 мг/л, органических красителей – 1500 мг/л. Каждую пробирку с растворами и сорбентом непрерывно встряхивали на ротаторе *Multi Bio RS-24*. После истечения времени сорбции растворы центрифугировали и фильтровали. Равновесную концентрацию C_e ионов Pb^{2+} в растворе оценивали посредством количественной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (*ARLQuant*

ThermoScientific, США). Равновесную концентрацию красителя определяли по величине оптической плотности, измеренной на спектрофотометре ПЭ-5400В (ООО «Экрос-Инжиниринг», г. Санкт-Петербург, Россия) при длине волны $\lambda = 709$ нм для МЗ и $\lambda = 612$ нм для КК.

Результаты и их обсуждение

Характеризация нанокompозита

Морфология полученного криогеля, содержащего биоуголь и оксид графена, оценивалась посредством анализа ПЭМ-изображений (рис. 1), на которых четко видна ажурная волнистая трехмерная структура графеновых листов, имеющих неровные края.

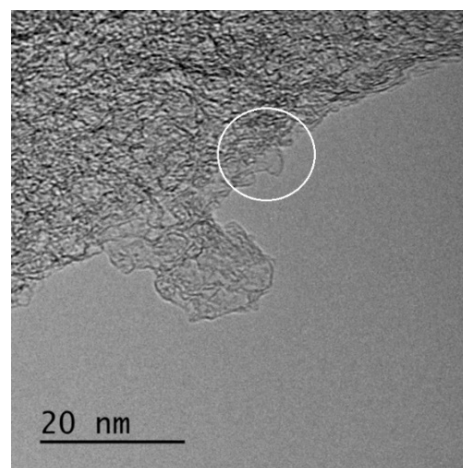


Рис. 1. ПЭМ изображение нанокompозита ГТК/К/КОН_ОГ

Fig. 1. TEM image of HTC/C/KOH_GO nanocomposite

Встречаются редкие вкрапления линейной ламеллярной структуры, сформированной в результате его постобработки. Однако в целом образец представлен замкнутыми фрагментами фуллереноподобных частиц неправильной формы.

Согласно данным ИК-спектроскопии, образец ГТК наиболее насыщен функциональными группами. На его ИК-спектре (рис. 2, а) присутствуют отчетливые пики, указывающие на наличие сорбированной воды (широкий пик в области 3400 см^{-1}), связей С–Н в алкильных фрагментах ($2957, 2924, 2854, 1382\text{ см}^{-1}$), С=О (1650 см^{-1}), С–О (группа пиков в области $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), фрагментов полисахаридов (группа пиков в области $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$).

В составе карбонизованного образца ГТК/К фрагменты полисахаридов практически не идентифицируются (рис. 2, *a*), а интенсивность полос, соответствующих связям С=О и С–О, заметно снижается, что указывает на частичное удаление кислородсодержащих групп. В материале ГТК/К/КОН алкильных групп и связей С–О практически не остается, однако образец содержит сорбированную влагу, что, возможно, является результатом его высокой гигроскопичности. Наименее выражены спектральные линии различных функциональных групп в ИК-спектре активированного образца ГТК/К/КОН_ОГ, следовательно, при формировании композита в результате обработки в автоклаве происходит эффективное удаление кислородсодержащих групп оксида графена.

Исходный ГТК образец из-за высокого содержания органических компонентов характеризуется невысокой четкостью рамановских сигналов пер-

вого и, особенно, второго порядков (рис. 2, *b*). В составе широкого пика в области 1000–1650 см^{-1} присутствуют более интенсивная мода *G* (около 1590 см^{-1}) и менее интенсивная мода *D* (при 1350 см^{-1}). Несмотря на то, что $I_D/I_G < 1$, говорить об упорядоченной структуре материала не следует, так как пики второго порядка отсутствуют, а деконволюция пиков в области 1000–1650 см^{-1} указывает на высокое содержание аморфного углерода в составе образца. На КР-спектре карбонизированного образца ГТК/К полоса *D* при 1350 см^{-1} выделяется более явно, что указывает на приближение формирующегося материала к структуре классического мезопористого углерода. В составе активированного материала, видимо, начинают формироваться графеновые слои, на что указывают более высокая интенсивность и меньшая ширина пика *G* и появление достаточно отчетливого пика второго порядка *2D* при 2700 см^{-1} .

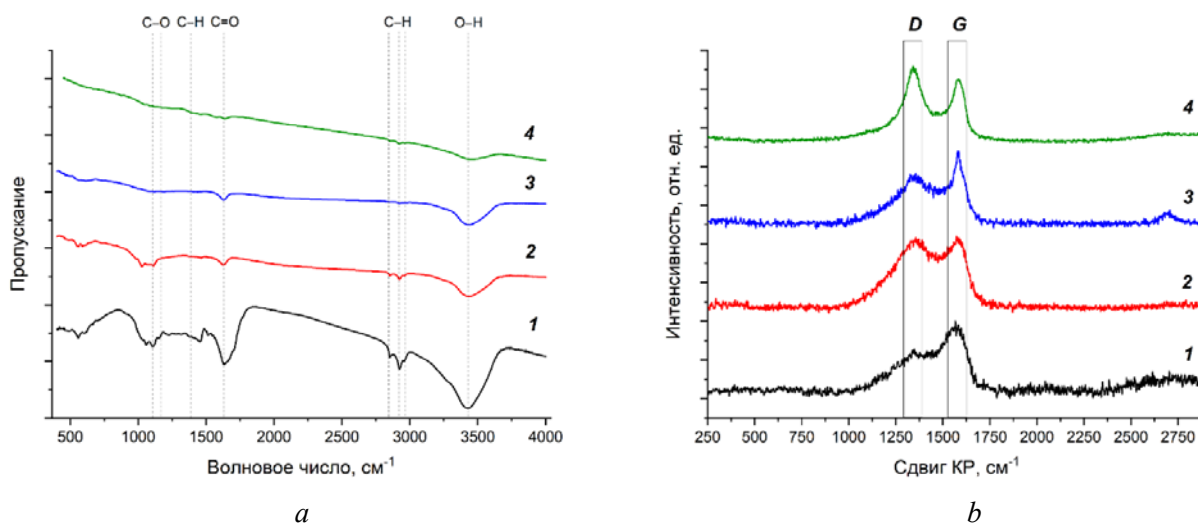


Рис. 2. ИК- (*a*) и КР-спектры (*b*) образцов биоуглей из растительных отходов рапса:
1 – ГТК, 2 – ГТК/К, 3 – ГТК/К/КОН, 4 – ГТК/К/КОН_ОГ

Fig. 2. IR (*a*) and Raman spectra (*b*) of biochar samples obtained from rapeseed plant waste:
1 – HTC, 2 – HTC/C, 3 – HTC/C/KOH, 4 – HTC/C/KOH_GO

КР-спектр нанокompозита ГТК/К/КОН_ОГ, полученного совмещением образца ГТК/К/КОН с оксидом графена, имеет вид, характерный для углеродных наноструктур с четкими полосами *D* и *G*. Соотношение интенсивностей этих полос $I_D/I_G > 1$,

что указывает на высокое содержание sp^3 -гибридизованных атомов углерода в материале. Данный вид КР-спектра согласуется с данными ПЭМ-изображений, на которых отмечаются графено- и фулереноподобные включения.

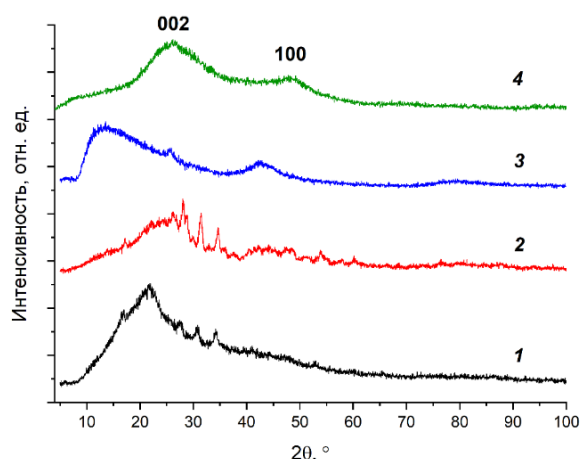


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов биоуглей из растительных отходов рапса:
 1 – ГТК, 2 – ГТК/К, 3 – ГТК/К/КОН, 4 – ГТК/К/КОН_ОГ

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of biochar samples obtained from rapeseed plant waste:
 1 – HTC, 2 – HTC/C, 3 – HTC/C/KOH, 4 – HTC/C/KOH_OG

На рентгеновской дифрактограмме исходного ГТК образца (рис. 3) присутствует широкое гало с вершиной при $2\theta = 21,7^\circ$, которое характерно для аморфных углеродных материалов. Также обнаруживаются пики 17, 27 и 34° , которые, согласно [10, 11], могут быть отнесены к включениям кристаллических форм целлюлозы. При карбонизации этого материала происходит частичное удаление аморфного углерода, в результате чего степень кристалличности целлюлозы растет, а пики, характерные для нее, на дифрактограмме карбонизованного материала ГТК/К становятся более интенсивными. При щелочной активации происходит разрушение целлюлозных фрагментов, поэтому на дифрактограмме активированного материала ГТК/К/КОН отсутствуют пики, характерные для кристаллических фаз полисахаридов, кроме малоинтенсивного рефлекса при $2\theta = 27^\circ$. Здесь имеются два широких гало с вершинами около 14° и 43° , которые являются типичными для рентгеновских дифрактограмм аэрогелей на основе углеродных структур [12]. Для композита с ОГ характерна структура, еще более близкая к углеродным пористым материалам, содержащим графеновые фрагменты: на дифрактограмме имеются широкие пики при 26° и 43° , которые относят к рефлексам (002) и (100) графита [13].

Определение адсорбционной способности

По результатам предварительных сорбционных исследований получены значения адсорбционной емкости нанокompозита, приведенные на рис. 4.

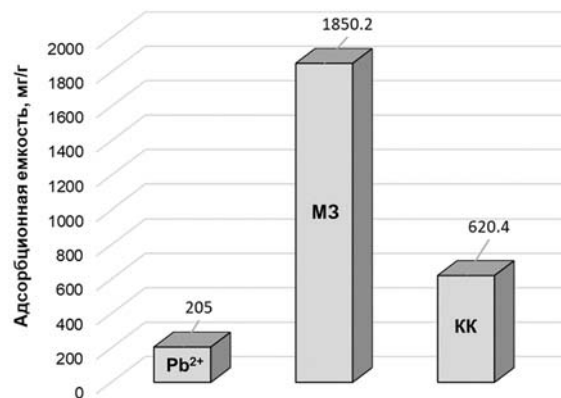


Рис. 4. Адсорбционная емкость нанокompозита ГТК/К/КОН_ОГ по отношению к органическим и неорганическим загрязнителям

Fig. 4. Adsorption capacity of the HTC/C/KOH_OG nanocomposite in relation to organic and inorganic pollutants

Согласно рис. 4, нанокompозит на основе активированного биоугля из шрота рапса, модифицированный оксидом графена, показывает сравнительно высокие значения адсорбционной емкости. Полученный материал совмещает в себе высокую удельную поверхность исходного активированного материала ($3193 \text{ м}^2/\text{г}$ [14]) и насыщенные функциональными группами графеновые листы, что в совокупности позволяет нанокompозиту показывать высокую сорбционную способность как по металлам (поглощение которых обычно идет по ионному обмену), так и органическим молекулам (при сорбции которых важна развитая площадь поверхности). При сравнении полученных значений сорбционной емкости для нанокompозита с работами других научных коллективов, установлено, что материал ГТК/К/КОН_ОГ проявляет большую сорбционную способность. Так, в статье [15] авторы получают активированный уголь из кожуры подорожника, декорированный оксидом цинка. Адсорбционная емкость материала по малахитовому зеленому составила 34 мг/г при начальной концентрации 50 мг/л и веса сорбента 1 г . Магнитная мезопористая наноструктура $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4/(\text{Fe}, \text{Ni})$ -углерод ядро-оболочка,

полученная в статье [16], показывает емкость 403 мг/г по МЗ при 100 мг/л концентрации раствора и 25 мг сорбента. При адсорбции молекул конго красного также используют широкий ряд материалов, например, бионаноккомпозит хитозан-ZnO-водоросли [17], сорбционная емкость которого составила 303 мг/г при 50 мг/л и 1 г. Металлические наночастицы, модифицированные фосфорилированными углеродными нанотрубками/циклодекстриновыми наногубками [18], при адсорбции КК показали сорбционную ёмкость – 79 мг/г при концентрации 30 мг/л и весе сорбента 0.01 г.

Выводы

В работе синтезирован пористый наноккомпозиционный материал из растительных отходов производства и переработки рапса – активированного биоугля, модифицированного оксидом графена. Для итогового материала и исходных компонентов были определены физико-химические свойства, а также исследована структура с помощью метода ПЭМ. Установлено, что полученный наноккомпозит имеет графеноподобное строение с высоким содержанием sp^3 -гибридизованных атомов углерода. В результате ГТК-обработки происходит восстановление оксида графена. Синтезированный материал в статических условиях демонстрирует высокую сорбционную емкость как по ионам свинца, так и по модельным органическим красителям малахитовому зеленому и конго красному.

Благодарность: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>. Эта работа была выполнена на базе Центра коллективного пользования «Получение и применение многофункциональных наноматериалов» (Тамбовский государственный технический университет).

Acknowledgments: the study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074/>. This work has been done using facilities of the shared access center “Production and application of multifunctional nanomaterials” (Tambov State Technical University).

Список источников / References

1. Singh A., Pal D.B., Mohammad A., Alhazmi A., Haque S., Yoon T., Srivastava N., Gupta V.K. Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: New insight. *Bioresour. Technol.*, 2022, **343**, 126154.
DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126154.
2. Sohni S., Gul K., Shah J.A., Iqbal A., Sayed M., Khan S.B. Immobilization performance of graphene oxide-based engineered biochar derived from peanut shell towards cationic and anionic dyes. *Industrial Crops and Products*, 2023, **206**, 117656.
DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117656.
3. Ran X., Li M., Wang K., Qian X., Fan J., Sun Y., Luo W., Teng W., Zhang W.X., Yang J. Spatially confined tuning the interfacial synergistic catalysis in mesochannels toward selective catalytic reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11** (21), 19242–19251.
DOI: 10.1021/acsami.9b05437.
4. Zhang J., Zhang N., Tack F.M.G., Sato S., Alessi D. S., Oleszczuk P., Wang H., Wang X., Wang S. Modification of ordered mesoporous carbon for removal of environmental contaminants from aqueous phase: A review. *J. Hazard. Mater.*, 2021, **418**, 126266.
DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126266.
5. Ali I., Galunin E.V., Burakov A.E., Mkrtchyan E.S., Melezhik A.V., Kurnosov D.A., Tkachev A.G., Grachev V.A. High-speed and high-capacity removal of methyl orange and malachite green in water using newly developed mesoporous carbon: kinetic and isotherm studies. *ACS Omega*, 2019, **4**, 19293–19306.
DOI: 10.1021/acsomega.9b02669.
6. Jannat A., Ishikawa-Ishiwata Y., Furuya J. Does climate change affect rapeseed production in exporting and importing countries? Evidence from market dynamics syntheses. *Sustainability*, 2022, **14** (10), 6051.
DOI: 10.3390/su14106051.
7. Grübel K., Kuglarz M., Waclawek S., Padil V.V.T., Černík M., Varma R.S. Microwave-assisted sustainable co-digestion of sewage sludge and rapeseed cakes. *Energy Convers. Manage.*, 2019, **199**, 112012.
DOI: 10.1016/j.enconman.2019.112012.
8. Melezhik A.V., Smolsky G.V., Zelenin A.D., Neskornomnaya E.A., Alekhina O.V., Burakov A.E., Tkachev A.G. Synthesis of carbon materials with abnormally high specific surface area. *Advanced Materials and Technologies*, 2019, **2**, 19–24.
DOI: 10.17277/amt.2019.02.pp.019-024.
9. Carneiro J.S. da S., Leite D.A. da C., Castro G.M. de, Franca J.R., Botelho L., Soares J.R., Oliveira J.E. de, Melo L.C.A. Biochar-graphene oxide composite is efficient to adsorb and deliver copper and zinc in tropical soil. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **360**, 132170.
DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132170.
10. Alizade A., Jantschke A. Dinoflagellates as sustainable cellulose source: Cultivation, extraction, and characterization. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, **242**, 125116.
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125116.

11. Bahndral A., Shams R., Dash K.K., Ali N.A., Shaikh A.M., Kovács B. Microwave assisted extraction of cellulose from lemon grass: Effect on techno-functional and microstructural properties. *Journal of Agriculture and Food Research*, 2024, **16**, 101170. DOI: 10.1016/j.jafr.2024.101170.
12. Nguyen T.T., Nguyen N.T., Nguyen V.V., Nguyen A.H., Hoang Tran B.D., Vo T.K., Truong D.T., Doan H.T.L., Huynh N.L.T., Tran T.N., Ngo H.L., Le V.H., Nguyen T.H. Tailoring hierarchical structures in cellulose carbon aerogels from sugarcane bagasse using different cross-linking agents for enhancing electrochemical desalination capability. *Chemosphere*, 2024, **355**, 141748. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.141748.
13. Memetova A.E., Tyagi I., Rao Karri R., Suhas, Memetov N.R., Zelenin A.D., Stolyarov R.A., Babkin A., Yagubov V., Burmistrov I., Tkachev A., Bogoslovskiy V., Shigabaeva G., Galunin E.V. High-density nanoporous carbon materials as storage material for methane: A value-added solution. *Chem. Eng. J.*, 2022, **433**, 134608. DOI: 10.1016/j.cej.2022.134608.
14. Буракова И. В., Кузнецова Т. С., Бураков А. Е., Ананьева О. А., Бадин Д. А., Тимиргалиев А. Н., Яркин В. О., Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г. Высокопористые угли из возобновляемых источников сырья, полученные с использованием ГТК синтеза, для адсорбции различных токсичных загрязнений из водных сред // *Всероссийская конференция с международным участием и элементами научной школы для молодежи «Экотоксикология-2023»: тезисы*. Тула, 2023. С. 24–27. [Burakova I.V., Kuznetsova T.S., Burakov A.E., Ananyeva O.A., Badin D.A., Timirgaliev A.N., Yarkin B.O., Dyachkova T.P., Tkachev A.G. Highly porous coals from renewable sources of raw materials, obtained using HTC synthesis, for the adsorption of various toxic pollutants from aquatic environments. *All-Russian conference "Ecotoxicology-2023": Abstract*. Tula, 2023. 24–27. (in Russ.)].
15. Dada A.O., Inyinbor A.A., Tokula B.E., Bayode A.A., Obayomi K.S., Ajanaku C.O., Adekola F.A., Ajanaku K.O., Pal U. Zinc oxide decorated plantain peel activated carbon for adsorption of cationic malachite green dye: Mechanistic kinetics and thermodynamics modeling. *Environ. Res.*, 2024, **252**, 119046. DOI: 10.1016/j.envres.2024.119046.
16. Liu Y., Wei S., Kamali B.E., Ege D., Kamali A.R. Ni_{0.4}Fe_{2.6}O₄/(Fe, Ni)-carbon core-shell magnetic mesoporous nanostructure for efficient adsorption and photocatalytic degradation of malachite green from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, **59**, 105019. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105019.
17. Gopalakrishnan S., Kannan P., Balasubramani K., Rajamohan N., Rajasimman M. Sustainable remediation of toxic congo red dye pollution using bio based carbon nanocomposite: Modelling and performance evaluation. *Chemosphere*, 2023, **343**, 140206. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140206.
18. Leudjo Taka A., Fosso-Kankeu E., Pillay K., Yangkou Mbianda X. Metal nanoparticles decorated phosphorylated carbon nanotube/cyclodextrin nanosponge for trichloroethylene and Congo red dye adsorption from wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, **8** (3), 103602. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103602.

Вклад авторов:

- ¹Кузнецова Т. С. – проведение экспериментальных исследований по синтезу гидротермального углерода.
²Тимиргалиев А. Н. – карбонизация, активация и лиофилизация биоугля.
³Бураков А. Е. – разработка концепции научной работы, методология исследования.
⁴Буракова И. В. – написание текста статьи, подготовка иллюстраций.
⁵Ананьева О. А. – проведение адсорбционных экспериментальных исследований.
⁶Дьячкова Т. П. – проведение диагностики свойств материалов и описание полученных результатов.
⁷Ткачев А. Г. – консультация по вопросам планирования, редактирование текста статьи.

Contribution of the authors:

- ¹Kuznetsova T.S. – conducting experimental studies on the hydrothermal carbon synthesis.
²Timirgaliev A.N. – carbonization, activation and lyophilization of biochar.
³Burakov A.E. – development of the concept of scientific work, research methodology.
⁴Burakova I.V. – writing the text of the article, preparing illustrations.
⁵Ananyeva O.A. – carrying out adsorption experimental studies.
⁶Dyachkova T.P. – diagnosing of the materials properties and describing the results obtained.
⁷Tkachev A.G. – consultation on planning issues, editing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

- ¹<https://orcid.org/0000-0001-6508-2092>
²<https://orcid.org/0009-0006-5030-3677>
³<https://orcid.org/0000-0003-4871-3504>
⁴<https://orcid.org/0000-0003-0850-9365>
⁵<https://orcid.org/0000-0002-1188-9402>
⁶<https://orcid.org/0000-0002-4884-5171>
⁷<https://orcid.org/0000-0001-5099-9682>

Поступила 14.05.2024, одобрена 17.06.2024, принята 24.06.2024
Received 14.05.2024, approved 17.06.2024, accepted 24.06.2024