

Н.В. Сич, В.М. Вікарчук, Л.Й. Котинська, М.М. Циба, Л.А. Купчик, А.О. Лисенко

ХІМІЧНА АКТИВАЦІЯ ШКАРАЛУПИ ВОЛОСЬКОГО ГОРІХУ АЦЕТАТОМ КАЛЬЦІЮ. МЕЗОПОРУВАТА СТРУКТУРА ТА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПОГЛИНАННЯ ЯЄЧНОГО АЛЬБУМІНУ

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, E-mail: nataliya_sych@ukr.net*

В роботі розглядається підхід до переробки відходів агропромислової сировини за рахунок хімічної активації. Для отримання сорбційного матеріалу використовували відходи, що являють собою шкаралупу волоських горіхів *Juglansregia*. Метою роботи було розробити адсорбенти із шкаралупи волоських горіхів з великою часткою мезопор, визначити параметри поруватої структури та дослідити їхню адсорбційну здатність щодо поглинання яєчного альбуміну як маркера середньомолекулярних речовин білкової природи. Зразки активованого вугілля з великою часткою мезопор ($550 \text{ м}^2/\text{г}$) було одержано комбінованим активуванням вихідної сировини. Спектрофотометричним методом досліджено сорбційну здатність одного із одержаних зразків та, для порівняння, медичного засобу SORBEX і доведено його ефективність при поглинанні яєчного альбуміну із водних розчинів. Показано суттєву здатність одержаного зразка сорбувати білок ($35\text{--}38 \text{ мг/г}$), зроблено припущення, що в процесі сорбції макромолекули концентруються поблизу вхідних отворів в пори адсорбента. Можна констатувати, що адсорбція альбуміну зростає відповідно зростанню питомої поверхні мезопор. За допомогою одержаних ізотерм сорбції було проведено розрахунки параметрів процесів адсорбції. Ізотерми адсорбції були розраховані за допомогою рівняння Ленгмюра та Фрейндліха. Показано, що величини максимальної адсорбції, розраховані за допомогою рівняння Ленгмюра, добре узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: шкаралупа волоського горіху, активоване вугілля, хімічна активація, питома поверхня, сорбція яєчного альбуміну

ВСТУП

Останнім часом все більш зростає інтерес до виробництва дешевих та ефективних адсорбентів із асортименту залишків, головним чином, рослинної сировини [1–5]. Економічно доцільний процес великомасштабного виробництва активованого вугілля (АВ) із недорогих прекурсорів ґрунтується на великій кількості побічних продуктів і їхній доступності. Зазвичай сировина, що використовується для виробництва АВ, включає вугілля, деревину, торф, полімери, які є невідновлюваними і дуже дорогими. Як результат, багато дослідницьких робіт спрямовані на виробництво активованого вугілля із таких альтернатив, як сільськогосподарські відходи, включаючи рисове лушпиння, кукурудзяні качани, кавовий шлам, горіхи [6–8].

Серед різноманітних сільськогосподарських відходів хімічний склад шкаралупи волоського горіху (WS) демонструє великий

потенціал для створення АВ, призначеного для видалення цільових забруднювачів із водних розчинів. Волоські горіхи виробляються із *Juglansregia*, широко відомого як дерево волоського горіху. WS складає 67 % від загальної маси плоду і зазвичай складається із целюлози, геміцелюлози і лігніну. Обсяг світового виробництва горіхів складає більше 4.2 млн. тонн за рік. Майже 50 % вироблених у світі горіхів – це волоські горіхи. Основні виробники волоського горіху – США, Китай, Туреччина. У п'ятірку країн входить також Україна, що створює доцільність переробки саме цього різновиду відходів.

Раніше цей сільськогосподарський відхід викидали без подальшого використання. В наш час адсорбенти на основі волоського горіху досліджують як адсорбенти наступного покоління для видалення забруднюючих речовин, включаючи фармацевтичні препарати, ветеринарні продукти, гербіциди, харчові добавки,

інженерні наноматеріали і промислові викиди.

В рамках цього переліку цікавою сферою застосування таких адсорбентів могла б бути можливість сорбувати молекули білка. Дослідження взаємодії макромолекул білка з поверхнями високопоруватих сорбційних матеріалів не тільки актуальне для кращого розуміння фундаментальних аспектів адсорбції біополімерів, але й необхідне в розробці технологічних процесів в біохімії та медицині. В наш час велика увага приділяється фундаментальним дослідженням взаємодії макромолекул білків та ферментів з поверхнями твердих тіл у зв'язку з використанням високопоруватих вуглецевих адсорбентів як носіїв для іммобілізації білкових та лікарських препаратів. У вітчизняній літературі роботи по створенню вуглецевих адсорбентів-носіїв практично відсутні. Саме тому вивчення взаємодії глобулярного білка – яєчного альбуміну (ЯА) з поверхнями вуглецевих адсорбентів є актуальним для оцінки впливу хімічної природи поверхні і структури адсорбента на міжмолекулярні взаємодії у системі білок – адсорбент.

З урахуванням розміру пор, найбільш комерційно привабливими є мезопоруваті адсорбенти з великою питомою поверхнею [9–11]. Мезопоруваті адсорбенти використовуються для адсорбції молекул великого розміру, оскільки мають значну адсорбційну здатність саме завдяки впорядкованій поруватій структурі, уніфікованому розміру пор та контрольованому співвідношенню функціональних груп.

При одержанні активованого вугілля порувату структуру і сорбційні властивості можна регулювати вибором методу активації та активуючого агента. На теперішній час переважають хімічні методи активації, які поєднують процес хімічної та фізичної активації. В цьому аспекті іони $\text{Ca}(\text{II})$ являють інтерес як каталізатори реакцій газифікації для створення мезопоруваті складової, що важливо для подальшого використання таких сорбентів як поглинувачів білка.

Метою роботи було розробити адсорбенти із шкаралупи волоських горіхів з великою часткою мезопор за допомогою

хімічної активації, оптимізувати процес одержання активованого вугілля, визначити параметри поруваті структури та дослідити адсорбційну здатність щодо поглинання яєчного альбуміну як маркера середньомолекулярної білкової природи.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Попередньо шкаралупу подрібнювали та шляхом відсіву відбирали потрібну фракцію 0.5–3.0 мм. Цей різновид відходів має високий (48.2 %) вміст лігніну та багато полісахаридів, що може мати позитивний ефект при його переробці на сорбційні матеріали. Процес карбонізації проводили при 650 °C впродовж 30 хвилин в атмосфері аргону. При цьому спостерігалось підвищення об'єму сорбційних пор по бензолу до 0.14 см³/г.

Для проведення хімічної активації було вибрано зразки карбонізату шкаралупи волоського горіху (WS-C) та карбонізату, попередньо окисненого повітрям при 200 °C впродовж 2 год (WS-C_{ок}). Імпрегнування карбонізату проводили наступним чином. Визначену наважку $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, яка складала 0.5–2 % від наважки карбонізату, розчиняли у дистильованій воді у масовому співвідношенні наважка : вода = 1 : 25. Приготованим розчином заливали відповідну наважку карбонізату. Імпрегнування проводили при 80–90 °C при перемішуванні маси скляною паличкою. Через 20–30 хв ставили суміш у сушильну шафу, витримували до повітряно-сухого стану. Далі імпрегнований матеріал активували при 800 та 850 °C водяною парою впродовж 30 хв.

Одним із найважливіших факторів, що визначають властивості активованого вугілля, є його порувата структура. Дані про порувату структуру матеріалів, одержаних з використанням хімічної активації, отримували за допомогою ізотерм адсорбції-десорбції азоту, знятих при температурі -196 °C, використовуючи газовий аналізатор NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Перед проведенням вимірів зразки витримували під вакуумом 1×10^{-4} Тор при 180 °C впродовж 4 год. Питому поверхню розраховували з використанням рівняння БЕТ (S_{BET}). t -Plot метод використовували для оцінки об'єму перехідних (V_{me}), та мікропор (V_{mi}), а також поверхні мікропор (S_{mi}). Розподіл пор по

розмірах розраховували за допомогою DFT методу, використовуючи ізотерму десорбції. Сумарний об'єм пор оцінювали перетворюючи максимальний об'єм азоту, поглинутого при відносному тиску p/p 0.99, в об'єм рідкого азоту. Об'єм перехідних пор розраховували як різницю між сумарним об'ємом пор і об'ємом мікропор.

Сорбційну активність досліджуваних сорбентів по відношенню до яєчного альбуміну (ЯА) як середньомолекулярного маркера білкової природи проводили у статичних умовах: до наважки 0.1 г додавали 25 мл розчину СБА (концентрація 1 мг/мл) у 0.1 М фосфатно-сольовому буфері (рН 7.4), інкубували при постійному перемішуванні впродовж 24 год. Визначення кількості альбуміну здійснювали на спектрофотометрі UV-2450 (Shimadzu, Японія) з використанням 1.0 см кювети при довжині хвилі 280 нм [12].

РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

В таблиці 1 наведено дані про зміни об'єму сорбційних пор по бензолу та виходу продукту в процесі хімічної активації карбоніату шкаралупи волоського горіху в залежності від температури активації та масового співвідношення хімічний активатор:сировина. Як хімічний активатор було вибрано $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Раніше в роботах [13, 14] було показано ефективність використання $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в процесах комбінованої активації різновидів лігноцелюлозної сировини. Співвідношення хімічний активатор:сировина змінювалося від 0.5:100 до 2:100. Насипна густина зменшується зі зростанням температури, об'єм сорбційних пор по бензолу при цьому зростає до $0.69 \text{ см}^3/\text{г}$, вихід кінцевого продукту поступово зменшується з температурою. Оптимальним співвідно-

шенням активатор :сировина виявилось 2:100, збільшення співвідношення не призводить до зростання об'єму сорбційних пор.

На рис. 1 представлено ізотерми сорбції-десорбції зразків активованого вугілля, одержаних активуванням імпрегнованого $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ карбоніату шкаралупи волоського горіху та імпрегнованого карбоніату, попередньо окисненого повітрям при $200 \text{ }^\circ\text{C}$, при температурах 800 та $850 \text{ }^\circ\text{C}$ і тривалості процесу – 30 хв. Представлені ізотерми можуть бути віднесені до ізотерм IV типу згідно із класифікацією IUPAC [15]. Характерною рисою ізотерм є наявність петель гістерезису, які відповідають відрізьку відносного тиску $0.40\text{--}0.95 p/p^\circ$. Зростання температури призводить до перерозподілу розміру пор, до зменшення поверхні за BET при збільшенні температури з 800 до $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

Криві розподілу об'єму пор за розмірами (рис. 2) характеризуються наявністю 2-х піків, одного в інтервалі мікропор – 1.15 нм та ще одного у мезопоруватій області – 2.5 нм , тобто зразки мають полімодальну структуру. При порівнянні кривих розподілу для зразка, одержаного активуванням імпрегнованого $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ карбоніату, зі зразком імпрегнованого карбоніату, попередньо окисненого повітрям видно, що у другому випадку відбувається розширення піку з ефективним радіусом 2.5 нм . Це стосується як зразків, одержаних при 800 , так і при $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Крім того, для зразка АВ, одержаного із імпрегнованого карбоніату, попередньо окисненого повітрям, можна спостерігати появу невеликого піку в області $8\text{--}10 \text{ нм}$, що свідчить про перерозподіл пор при проведенні процесу при $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблиця 1. Розвиток об'єму сорбційних пор по бензолу та вихід продукту в процесі хімічної активації карбоніата, одержаного із шкаралупи волоського горіху. Тривалість активації – 0.5 год

Температура, $^\circ\text{C}$	Масове співвідношення активатор:сировина	Насипна густина, $\text{г}/\text{см}^3$	Об'єм сорбційних пор по бензолу, $\text{см}^3/\text{г}$	Вихід, %
800	1:100	0.38	0.52	58
850	1:100	0.34	0.69	52
850	0.5:100	0.36	0.55	56
850	2:100	0.33	0.69	57

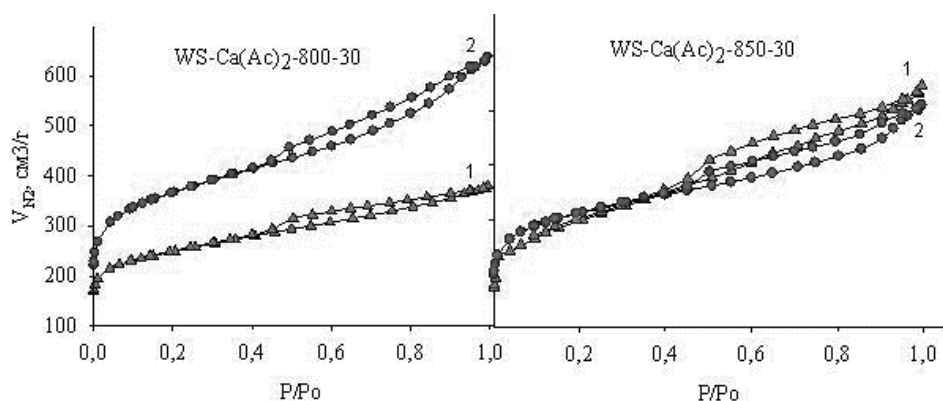


Рис. 1. Ізотерми сорбції-десорбції зразків активованого вугілля, одержаних при температурах, °С: 1 – 800 та 2 – 850 і тривалості активації 30 хв

Таблиця 2. Характеристики поруватої структури зразків активованого вугілля, одержаного змішаною активацією

Зразки	Температура активації, °С	Питома поверхня, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Питома поверхня перехідних пор, $S_{\text{ЕХТ}}$, м ² /г	Сумарний об'єм пор V_t , см ³ /г	Об'єм мезопор, $V_{\text{МЕ}}$, см ³ /г	Частка мезопор, $V_{\text{МЕ}}/V_t$, %
WS-C + Ca(Ac) ₂	800	898	299	0.59	0.33	55.9
WS-C _{ок} + Ca(Ac) ₂	800	1318	458	0.99	0.61	61.6
WS-C + Ca(Ac) ₂	850	1064	554	0.85	0.63	74
WS-C _{ок} + Ca(Ac) ₂	850	1140	321	0.79	0.44	55.7

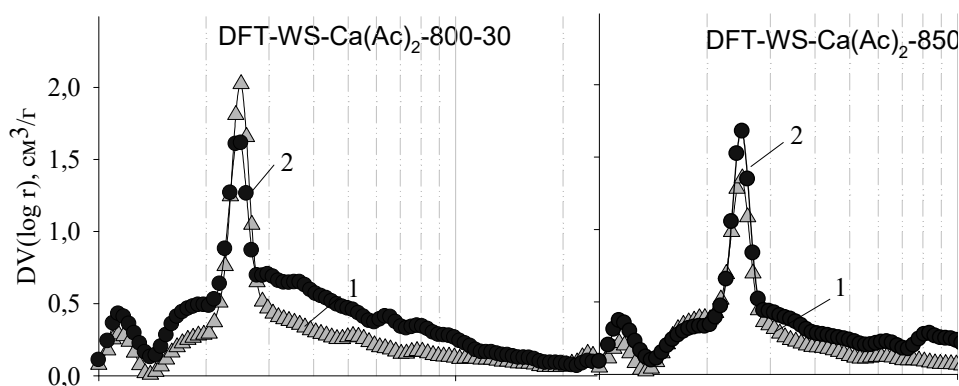


Рис. 2. Розподіл пор за розмірами зразків активованого вугілля, одержаних при температурах, °С: 1 – 800 та 2 – 850 і тривалості активації 30 хв

В таблиці 2 представлено характеристики поруватої структури зразків активованого вугілля, одержаних активуванням імпрегнованого $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ карбонізату шкаралупи волоського горіху та імпрегнованого карбонізату, попередньо окисненого повітрям при 200 °С, при температурі активації 800 та 850 °С і

тривалості процесу 30 хв. Найбільша величина питомої поверхні за ВЕТ досягається для зразка, одержаного активуванням імпрегнованого $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ карбонізату при 800 °С ($S_{\text{ВЕТ}} = 1318 \text{ м}^2/\text{г}$), найбільшу поверхню мезопор має зразок, одержаний активуванням імпрегнованого $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ карбонізату при 850 °С

($S_{ME} = 554 \text{ м}^2/\text{г}$). Слід звернути увагу на те, що всі одержані зразки мають високу частку мезопор, яка варіюється в межах від 56 до 74 %.

Додаткову інформацію про порувану структуру адсорбентів було отримано завдяки дослідженням сорбції метиленового блакитного, обраного як модельний розчин, який імітує адсорбцію органічних речовин із водних розчинів. Тестування по метиленовому блакитному цікаве також для оцінки сорбційної здатності досліджуваних адсорбентів. На рис. 3 представлені діаграми сорбції метиленового блакитного зразком, одержаним активуванням імпрегнованого $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ карбоніату, та зразком імпрегнованого карбоніату, попередньо окисненого повітрям. З діаграми видно, що максимальні значення сорбції досягаються при 800°C . При цьому зразок активованого вугілля, одержаного із карбоніату, попередньо окисненого повітрям, має більшу знебарвлюючу здатність у порівнянні зі зразком, одержаним активуванням імпрегнованого $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ карбоніату. Проведені сорбційні дослідження освітлюючої здатності розчину метиленового блакитного (МБ) добре узгоджуються із даними, що характеризують порувану структуру. Більші величини адсорбції МБ відповідають більшим значенням питомої поверхні за ВЕТ. Можна відмітити, що між цими параметрами досягається ідеальна кореляція.

На рис. 4 представлено ізотерми сорбції ЯА зразками активованого вугілля, одержаними хімічною активацією шкаралупи волоського горіху, та, для порівняння, медичного засобу SORBEX. Як видно, активоване вугілля зі шкаралупи волоського горіху демонструє доволі високу сорбційну здатність щодо яєчного альбуміну. Максимальне значення сягає 36–37 мг/г.

Для визначення моделі адсорбції яєчного альбуміну на одержаних сорбційних

матеріалах експериментальні результати були оброблені з використанням рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха:

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

де A_{∞} – величина граничної адсорбції, мг/г; K – константа адсорбційної рівноваги; $C_{\text{рівн.}}$ – рівноважна концентрація адсорбату, мг/л.

$$A_F = K_F \cdot C^{1/n}, \quad (2)$$

де A_F – величина сорбції; K_F – коефіцієнт пропорційності; n – константа рівняння Фрейндліха, пов'язана з інтенсивністю адсорбції.

Параметри рівнянь Ленгмюра (A_{∞} , K) і Фрейндліха (a , n), а також коефіцієнти кореляції (r^2) цих залежностей, розраховані за допомогою методу найменших квадратів, наведені в таблиці 3. Високі значення коефіцієнтів кореляції вказують на те, що адсорбція яєчного альбуміну на високопористих сорбентах підпорядковується моделі Ленгмюра, відповідно якій взаємодія між адсорбатом і адсорбентом здійснюється з утворенням мономолекулярного шару.

Однією з особливостей адсорбції макромолекул білків із розведених водних розчинів на поверхні твердих тіл є прояв електростатичних сил, які надають суттєвого впливу на адсорбційну взаємодію заряджених макромолекул білків з поверхнею адсорбента. Можна припустити, що в процесі сорбції поруватими матеріалами, макромолекули білка концентруються поблизу вхідних отворів в пори адсорбента. Швидкість дифузії білкових макромолекул в об'ємному розчині мала, а внутрішня дифузія в пори, розмір яких співрозмірний з розмірами сольватованих макромолекул, уповільнюється внаслідок стеричних перешкод.

Таблиця 3. Параметри рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха для зразків активованого вугілля із шкаралупи волоського горіху та медичного сорбента SORBEX

Зразки	Рівняння Ленгмюра			Рівняння Фрейндліха		
	$A_{\infty}, \text{мг/г}$	k	r^2	$K_F, \text{мг/г}$	n	r^2
WS-Сок.+Ca(Ac) ₂ -800-30	40.26	0.17	0.998	40.06	1.82	0.992
SORBEX	10.48	63.22	0.956	37.5	2.08	0.957

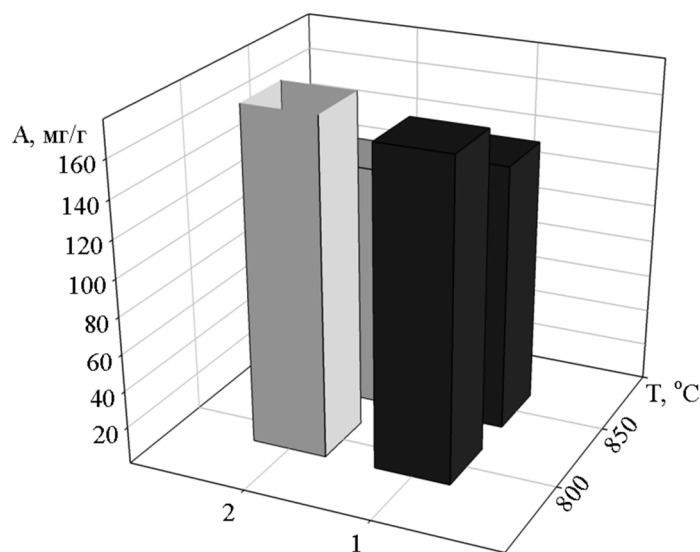


Рис. 3. Діаграми сорбції метиленового блакитного зразком, одержаним активуванням імпрегнованого $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ карбонітату (1), та зразком імпрегнованого карбонітату, попередньо окисненого повітрям (2)

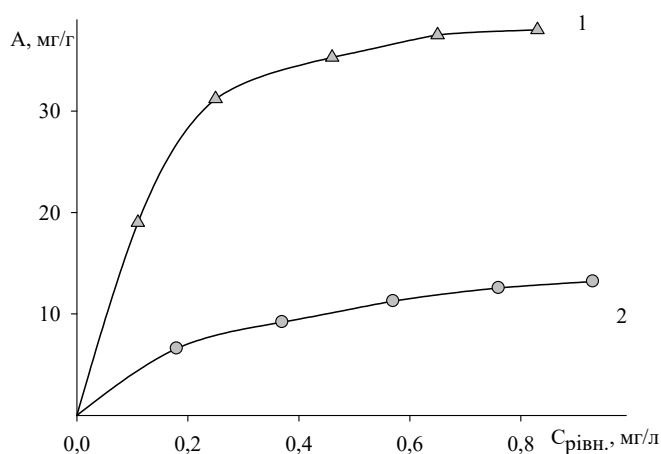


Рис. 4. Ізотерма сорбції яєчного альбуміну зразком активованого вугілля, одержаним фізичною активацією шкаралупи волоського горіху (1) та медичного засобу SORBEX (2)

ВИСНОВКИ

Встановлено, що в процесі хімічної активації карбонітату WS утворюється високопорувате активоване вугілля з переважним вмістом мезопор. Питома поверхня зразків за BET складає біля $1300 \text{ м}^2/\text{г}$, поверхня мезопор $550 \text{ м}^2/\text{г}$. Розподіл пор за розмірами характеризується наявністю двох піків – 1.2 та 2.5 нм, що доводить наявність значної частки мезопор.

Показано, що одержане активоване вугілля має достатньо високу знебарвлюючу здатність щодо метиленового блакитного

120–150 мг/г, максимальні значення сорбції досягаються для зразків, одержаних при $800 \text{ }^\circ\text{C}$. При цьому зразок активованого вугілля, одержаного із карбонітату, попередньо окисненого повітрям, має більшу знебарвлюючу здатність у порівнянні зі зразком, одержаним активуванням імпрегнованого $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ карбонітату.

Досліджено сорбційну активність сорбентів по відношенню до яєчного альбуміну як маркера середньомолекулярних речовин білкової природи. Показано суттєву здатність одержаних зразків сорбувати білок

(35–38 мг/г); зроблено припущення, що в процесі сорбції макромолекули білка концентруються поблизу вхідних отворів в пори адсорбента, а внутрішня дифузія в пори,

розмір яких співрозмірний з розмірами сольватованих макромолекул, уповільнюється внаслідок стеричних перешкод.

Chemical activation of walnut shells with calcium acetate. Mesoporous structure and adsorption efficiency of ovalbumin

N.V. Sych, V.M. Vikarchuk, L.I. Kotyn's'ka, N.N. Tsyba, L.A. Kupchyk, A.O. Lysenko

*Institute for Sorption and Endoecology Problems of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, nataliya_sych@ukr.net*

*The paper considers an approach to the processing of waste of agro-industrial raw materials due to chemical activation. To obtain a sorption material, waste was used, which is the shell of *Juglans regia* walnuts. The aim of the work was to develop adsorbents from walnut shells with a large proportion of mesopores, to determine the parameters of the porous structure and to study their adsorption capability to absorb egg albumin as a marker of medium molecular toxins of a protein nature. Activated carbon samples with a high mesopore content (550 m²/g) were obtained by combined activation of the feedstock. The sorption of one of the obtained samples and, for comparison, the medical product SORBEX was studied by the spectrophotometric method, and its effectiveness was proved in the absorption of egg albumin from aqueous solutions. The significant capability of the obtained sample to sorb protein (35–38 mg/g) was shown, it has been assumed that in the process of sorption, macromolecules are concentrated near the inlets into the pores of the adsorbent. It can be stated that the adsorption of albumin increases in proportion to the increase in the specific surface area of the mesopore. Using the obtained sorption isotherms, the parameters of adsorption processes were calculated. Adsorption isotherms were calculated using the Langmuir and Freundlich equations. It is shown that the maximum adsorption values calculated using the Langmuir equation are in good agreement with the experimental data.*

Keywords: walnut shell, activated carbon, chemical activation, specific surface area, sorption of egg albumin

ЛІТЕРАТУРА

1. Martinez M.L., Torres M.M., Guzman C.A., Maestri D.M. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells // *Ind. Crop. Prod.* – 2006. – V. 23, N 1. – P. 23–28.
2. Mohammadi S.Z., Karimi M.A., Afzali D., Mansouri F. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from sea-buckthorn stones by chemical activation // *Desalination.* – 2010. – V. 262, N 1–3. – P. 86–93.
3. Durán-Valle C.J., Gómez-Corzo M., Pastor-Villegas J., Gómez-Serrano V. Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2005. – V. 73, N 1. – P. 59–67.
4. Namane A., Mekarzia A., Benrachedi K. et al. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄ // *J. Hazard. Mater.* – 2005. – V. 119, N 1–3. – P. 189–194.
5. Youssef A.M., Radwan N.R.E., Abdel-Gawad I., Singer G.A.A. Textural properties of activated carbons from apricot stones // *Colloids Surf. A.* – 2005. – V. 252, N 2–3. – P. 143–151.
6. Rachna Km., Agarwal A., Singh N.B. Rice husk and Sodium hydroxide activated Rice husk for removal of Reactive yellow dye from water // *Mater. Today Proc.* – 2019. – V. 12, N 3. – P. 573–580.
7. Sych N.V., Trofymenko S.I., Poddubnaya O.I. et al. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 261. – P. 75–82
8. Sych N.V., Trofymenko S.I., Tsyba M.M. et al. Evaluation of the effectiveness of nanoporous material obtained by activation of coffee sludge // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* – 2019. – V. 17, N 2. – P. 371–380.
9. Danish M., Hashim R., Ibrahim M.N.M., Sulaiman O. Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stone biomass // *Biomass and Bioenergy.* – 2014. – V. 61. – P. 167–178.

10. Sun Y., Webley P.A. Preparation of Activated Carbons with Large Specific Surface Areas from Biomass Corncob and Their Adsorption Equilibrium for Methane, Carbon Dioxide, Nitrogen, and Hydrogen // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – V. 50, N 15. – P. 9286–9294.
11. Yang K., Peng J., Srinivasakannan C. et al. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating // *Bioresour Technol.* – 2010. – V. 101, N 15. – P. 6163–6169.
12. Simonian M.H. Spectrophotometric Determination of Protein Concentration // *Current Protocols in Food Analytical Chemistry.* – 2002.
13. Leboda R., Skubiszewska Z., Ba J., Bogillo V.I. Influence of gasification catalyzed by calcium and steam activation on the porous structure of activated carbons // *Langmuir.* – 1997. – V. 13, N 5. – P. 1211–1217.
14. Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., de Lecca C.S.M., Joly J.P. Calcium-carbon interaction study: Its importance in the carbon-gas reactions // *Carbon.* – 1991. – V. 29, N 3. – P. 361–369.
15. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – V. 57, N 4. – P 603–619.

REFERENCES

1. Martinez M.L., Torres M.M., Guzman C.A., Maestri D.M. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Ind. Crop. Prod.* 2006. **23**(1): 23.
2. Mohammadi S.Z., Karimi M.A., Afzali D., Mansouri F. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from sea-buckthorn stones by chemical activation. *Desalination.* 2010. **262**(1–3): 86.
3. Durán-Valle C.J., Gómez-Corzo M., Pastor-Villegas J., Gómez-Serrano V. Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2005. **73**(1): 59.
4. Namane A., Mekarzia A., Benrachedi K., Belhaneche-Bensemra N., Hellal A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. *J. Hazard. Mater.* 2005. **119**(1–3): 189.
5. Youssef A.M., Radwan N.R.E., Abdel-Gawad I., Singer G.A.A. Textural properties of activated carbons from apricot stones. *Colloids Surf. A.* 2005. **252**(2–3): 143.
6. Rachna Km., Agarwal A., Singh N.B. Rice husk and Sodium hydroxide activated Rice husk for removal of Reactive yellow dye from water. *Mater. Today Proc.* 2019. **12**(3): 573.
7. Sych N.V., Trofymenko S.I., Poddubnaya O.I., Klymchuk D.O., Puziy A.M. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Appl. Surf. Sci.* 2012. **261**: 75.
8. Sych N.V., Trofymenko S.I., Tsyba M.M., Kovtun M.F., Klunko A. Evaluation of the effectiveness of nanoporous material obtained by activation of coffee sludge. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* 2019. **17**(2): 371.
9. Danish M., Hashim R., Ibrahim M.N.M., Sulaiman O. Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stone biomass. *Biomass and Bioenergy.* 2014. **61**: 167.
10. Sun Y., Webley P.A. Preparation of activated carbons with large specific surface areas from biomass corncob and their adsorption equilibrium for methane, carbon dioxide, nitrogen, and hydrogen. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. **50**(15): 9286.
11. Yang K., Peng J., Srinivasakannan C., Zhang L., Xia H., Duan X. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresour Technol.* 2010. **101**(15): 6163.
12. Simonian M.H. Spectrophotometric Determination of Protein Concentration. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry.* 2002.
13. Leboda R., Skubiszewska Z., Ba J., Bogillo V.I. Influence of gasification catalyzed by calcium and steam activation on the porous structure of activated carbons. *Langmuir.* 1997. **13**(5): 1211.
14. Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., de Lecca C.S.M., Joly J.P. Calcium-carbon interaction study: Its importance in the carbon-gas reactions. *Carbon.* 1991. **29**(3): 361.
15. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985. **57**(4): 603.

Надійшла 18.04.2022, прийнята 05.09.2022