

## КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АМИНИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2023 г. Е. П. Василец<sup>1,\*</sup>, А. Х. Жакина<sup>1,\*\*</sup>, О. В. Арнт<sup>1,\*\*\*</sup>, А. Альжанкызы<sup>1,\*\*\*\*</sup>, Т. С. Животова<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>, А. М. Газалиев<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>, З. М. Муддахметов<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>ТОО “Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан”, 100008 Караганда, Казахстан

\*e-mail: vassilets88@mail.ru

\*\*e-mail: alzhakina@mail.ru

\*\*\*e-mail: oxana230590@mail.ru

\*\*\*\*e-mail: arailym\_aljan@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: zhhs2004@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: iosu.rk@mail.ru

Поступила в редакцию 31.12.2022 г.

После доработки 03.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

С использованием метода молекулярного импринтинга получены композитные материалы на основе аминокислотных гуминовых кислот с внедрением углеродных нанотрубок, способные к молекулярному распознаванию и селективному связыванию целевого металла, исследованы их состав и физико-химические свойства.

Ключевые слова: композитные материалы, гуминовые кислоты, функционализация, сорбент, сорбция

DOI: 10.31857/S0023117723040114, EDN: OMZWCN

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных тем для исследователей являются сорбенты с молекулярными отпечатками, способные распознавать и селективно сорбировать определенные ионы. Особое внимание привлекают природные полимерные сорбенты, с высокой селективностью распознающие целевые молекулы или ионы [1–4]. Потенциальная область их применения чрезвычайно широка [5–10], однако, такие полимерные сорбенты пока не получили широкого практического применения. В литературе методам получения природных полимерных сорбентов с молекулярными отпечатками, механизму и кинетике сорбции ионов посвящено сравнительно небольшое число исследований [11–16].

В последние десятилетия все больше внимания уделяется композитным сорбентам на основе гуминовых кислот (ГК). В структуре ГК присутствует множество разнообразных кислородсодержащих функциональных групп, а также ароматические, гетероциклические и другие функциональные группы. Обилие и разнообразие функциональных групп обеспечивают способность ГК вступать практически в любые виды взаимодействий: ионные, окислительно-восстано-

вительные, донорно-акцепторные и сорбционные взаимодействия. Многочисленные исследования показывают, что ГК могут связывать ионы переходных металлов и другие виды экотоксикантов [17–19], а модифицирование поверхности ГК все чаще применяется в создании композиционных материалов для избирательной сорбции.

Цель работы – разработка методов получения композитных материалов на основе аминокислотных продуктов переработки углеводородного сырья с участием углеродных нанотрубок, исследование их состава и физико-химических свойств. Для достижения поставленной цели предполагалось из местных сырьевых ресурсов на основе аминокислотных гуминовых кислот с внедрением в их состав многостенных углеродных нанотрубок получить композитные материалы, предварительно “настроенные” и способные к молекулярному распознаванию и селективному связыванию целевого металла, и исследовать их физико-химические и сорбционные свойства на селективное связывание и извлечение ионов меди.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения гуминовых кислот использованы окисленные угли

Шубаркольского месторождения Центрального Казахстана. Гуминовые кислоты были получены по разработанной ранее нами методике [20] с выходом 72.0% и со следующими характеристиками (%): влажность 12.1, зольность 22.0, углерод 36.3, водород 3.7, азот 0.7, сера 1.1, кислород 58.3; содержание карбоксильных групп 5.0 мг-экв/г.

В качестве наполнителя использованы функционализированные многостенные углеродные нанотрубки (ФМУНТ) марки “Таунит” (производство – ООО “Нанотехцентр”, Тамбов). Функционализацию нанотрубок смесью серной и азотной кислот проводили по разработанной ранее методике [21]. В качестве шаблона (М) использованы ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Раствор сульфата меди(II) с концентрацией 0.1 н готовили, растворяя в дистиллированной воде (ГОСТ Р 58144-2018) водную соль  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 19347-2014,  $M = 249.68$  г/моль). Раствор *n*-аминофенола готовили, растворяя 5 г ПАФ ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ ,  $M = 109.13$  г/моль,  $T_{\text{пл}} = 186^\circ\text{C}$ , производство *Sigma-Aldrich*) в 100 мл этанола. (ГОСТ Р 55878-2013). Формальдегид (раствор 37% водный,  $d = 1.09$  г  $\text{см}^{-3}$ , производство *Sigma-Aldrich*) использовали в исходном виде. Раствор соляной кислоты готовили из стандарт-титра (ТУ2642-001-33813273-97, производство ЗАО “Уралхиминвест”).

Синтез композитных материалов проводили в водно-щелочной среде при соотношении ГК : ФМУНТ : ПАФ = 2 : 0.1 : 1, рН = 8 по разработанной ранее методике [22, 23]. Содержание ионов меди, введенных при “настройке”, составляло 2 мг-экв/г. Синтез сорбента методом молекулярного импринтинга осуществлен в четыре стадии. На первой стадии проводилась адсорбция ионов меди на поверхности гуминовых кислот, на второй – аминирование, на третьей – сшивание поликомпозиата формальдегидом. На четвертой стадии происходила “настройка”, в ходе которой с помощью кислотного гидролиза проводилась десорбция ионов меди и образование пор заданного размера.

На первой стадии в стакан объемом 250 мл помещали 0.1 г ФМУНТ, добавляли 100 мл воды и облучали ультразвуком в течение 30 мин. В качестве источника ультразвука использовали ультразвуковой диспергатор ИЛ-100-6/2 с вертикальным цилиндрическим волноводом. Затем в смесь присыпали 5 г гуминовых кислот, перемешивали до равномерного распределения осадка по реакционной смеси и облучали ультразвуком в течение 15 мин. После чего в смесь приливали 20 мл 0.05 н раствора  $\text{CuSO}_4$ , и еще раз облучали ультразвуком в течение 15 мин. Выдерживали в течение 16–24 ч при постоянном перемешивании для завершения адсорбции ионов меди на поверхности ГК. Происходит образование устойчивого предполимеризационного комплекса (ГК : ФМУНТ : М)

между молекулами гуминовых кислот, ФМУНТ и шаблоном. Благодаря образованию такого предполимеризационного комплекса молекулы ГК определенным образом располагаются и фиксируются вокруг шаблона. Внедрение ФМУНТ в предполимеризационный комплекс осуществлено с помощью ультразвукового диспергирования. Ультразвук способствует увеличению и регулированию пористой структуры, изменению химической природы поверхности.

На втором этапе проводили сополиконденсацию предполимеризационного комплекса (ГК : ФМУНТ : М) с амином. Введение в состав предполимеризационного комплекса атомов азота, более склонных к образованию донорно-акцепторных связей с ионами металлов по сравнению с кислородными атомами, позволит повысить как комплексообразующие свойства композита, так и одновременно придать им полиамфолитные свойства.

На третьей стадии в остывшую реакционную смесь добавляли 15 мл формальдегида, при постоянном перемешивании нагревали смесь до  $80^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение 2 ч рН среды находился в интервале 5–6, при этом наблюдалось расслоение реакционной смеси. Полученную суспензию центрифугировали при скорости 4000 об./мин, промывали водой до нейтральной среды, сушили при  $120^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Сущность двух этапов заключается во взаимодействии модифицированного полимера и сорбируемого иона в условиях, когда звенья макромолекул еще имеют достаточную подвижность, с последующей фиксацией возникающих оптимальных для сорбции конформаций, что в свою очередь должно привести к существенному улучшению сорбционных характеристик композита.

На заключительной стадии синтезированный композит подвергали кислотному гидролизу для десорбции ионов меди. Для этого 2.0 г “ненастроенного” композита помещали в химический стакан, приливали 20 мл 0.1 н раствора  $\text{HCl}$ , при периодическом перемешивании нагревали до  $50$ – $60^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение 1 ч. Отфильтровывали осадок, промывали водой от ионов  $\text{Cl}^-$ , сушили при  $120^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Структура полученных композитов подтверждена данными ИК-спектроскопии, полученными на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201. Диапазон волновых чисел составлял  $4000$ – $400$   $\text{см}^{-1}$ , погрешность определения волновых чисел не превышала  $2$   $\text{см}^{-1}$ . Математическая обработка была осуществлена с использованием программы для аппроксимации кривых и анализа данных *Fityk* 1.3.1.

Прочность взаимодействия полученных композитов изучена методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с помощью синхронно-

**Таблица 1.** Характеристики синтезированных композитов с внедрением ФМУНТ

Образец	C <sup>r</sup> , %	H <sup>r</sup> , %	N <sup>r</sup> , %	O <sup>r</sup> , %	Выход	Σ(COOH + OH), мг-экв/г
ГК	36.30	3.73	0.70	58.25	72.0%	5.0
ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза)	50.29	3.41	2.84	42.76	86.1%	4.9
ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза)	53.40	3.29	3.11	40.52	86.6%	5.0

го термогравиметрического дифференциального анализатора *Perkin Elmer STA 6000* в интервале измерений:  $T_{пл}$  до 900°C в атмосфере азота,  $\nu = 10^\circ/\text{мин}$ .

Элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота, серы и кислорода проведен на элементном анализаторе *Elementar Unicube*.

Морфология поверхности полученных образцов была изучена с использованием растрового электронного микроскопа фирмы *TESCAN*, а элементный состав подтвержден рентгеновским энергодисперсионным микроанализом и картированием.

Текстурные характеристики полученных образцов были определены методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на измерительном комплексе *Sorbi-MS* (МЕТА, Россия) с использованием устройства “*SorbiPrep*” при температуре жидкого азота 77 К, особой чистоты Марки А (99.99%). Для определения удельной поверхности и распределения пор по размерам регистрировалась равновесная изотерма адсорбции–десорбции азота на поверхности исследуемых образцов. По полученным изотермам с использованием методов Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН) были определены удельная площадь поверхности и распределение пор по радиусам. Удельную поверхность мезопор обрабатывали методом *STSA*.

Содержание кислородсодержащих функциональных групп в каждом образце определяли методом обратного кондуктометрического титрования с использованием лабораторного кондуктометра Анион-4100. Строили графики зависимости электропроводности от объема добавленной кислоты и по точкам эквивалентности и соответствующим им объемам рассчитывали количество кислородсодержащих функциональных групп. Измерения проводили последовательно на трех навесках композита, за итоговое значение бралось среднее значение трех экспериментов. Погрешность в измерениях составляет  $\pm 0.2\%$ .

Для исследования сорбционной способности сшитых композитов с “настройкой” были проведены эксперименты по статической адсорбции ионов меди. Процессы сорбционной очистки сточной воды осуществляли в статическом режи-

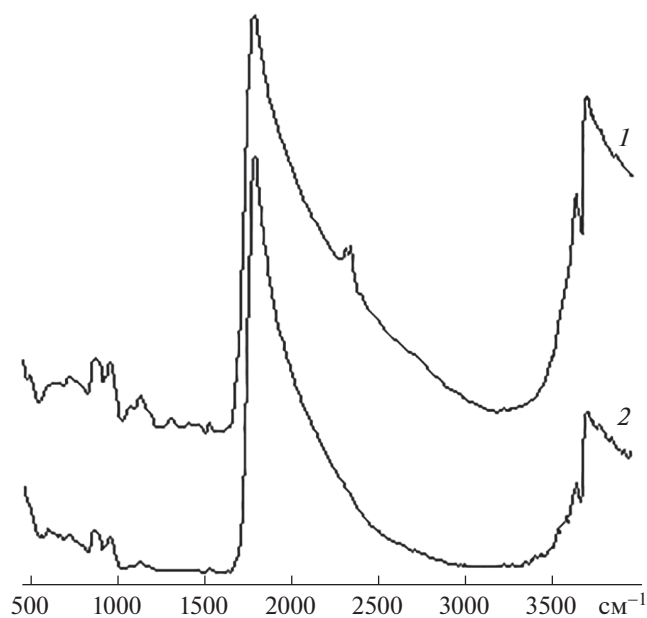
ме при 22°C, в жидкостном модуле, при соотношении сорбент : сорбат = 1 : 25 и перемешивании в течение 24 ч. Сорбцию меди осуществляли в статических условиях из растворов  $\text{CuSO}_4$ . Содержание металла изменялось от 2 до 4 мг-экв/г. Связывающую способность гидролизованных “настроенных” сшитых композитов оценивали по величине статической обменной емкости (СОЕ, мг-экв/г) и величине сорбции ( $I$ , %).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования синтезированных композитов различного состава до и после гидролиза представлены в табл. 1, из которой видно, что с введением в состав композита ФМУНТ и амина возрастает содержание углерода и азота, а также происходит незначительное изменение содержания кислотных групп. Выход композитов ГК : ФМУНТ : М : А (до гидролиза) и ГК : ФМУНТ : А (после гидролиза) составляет 86.1 и 86.6% соответственно.

Структура полученных композитов также подтверждается данными ИК-спектроскопии, которые приведены на рис. 1.

ИК-спектры сшитых с “настройкой” композитов характеризуются следующими пиками: полосы поглощения при 1628  $\text{см}^{-1}$  (плоскостные колебания скелета  $\text{C}=\text{C}$ ), а также при 750–900  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{OH}$  ароматических групп) характеризуют наличие конденсированных ароматических систем. Поглощение при 1723 и 1386  $\text{см}^{-1}$  вызвано деформационными колебаниями в структуре композитов связей  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{N}-\text{H}$  соответственно. Пик при 1623  $\text{см}^{-1}$  относится к деформации связи  $\text{N}-\text{H}$  в первичных аминах, тогда как пик при 1455  $\text{см}^{-1}$  выражает деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$  в карбоксильных группах. Поглощения при 1266 и 1155  $\text{см}^{-1}$  относятся к деформации связи  $\text{C}-\text{H}$  в первичных и вторичных ароматических аминах. Значительные изменения у композитов наблюдаются в области 1640–1740  $\text{см}^{-1}$ . Ослабляется характеристическая полоса колебаний карбонилла карбоксильных групп, что свидетельствует о протекании реакции за счет поглощения карбонильных групп гуминовых кислот. Появление “плеча” на максимуме поглощения  $\text{C}=\text{O}$  скелетных колебаний (при 1600–



**Рис. 1.** ИК-спектры синтезированных композитов. 1 – ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза), 2 – ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза).

1640  $\text{cm}^{-1}$ ) свидетельствует о включении в структуру молекул продуктов реакции группы  $-\text{C}=\text{N}$ . Широкая полоса поглощения с максимумом в области 3000–3500  $\text{cm}^{-1}$  может быть отнесена к колебаниям ОН-групп, связанных межмолекулярными водородными связями. Полосы поглощения в областях 1020, 1081, 1160 и 1200–1300  $\text{cm}^{-1}$  могут быть вызваны С–О валентными и ОН деформационными колебаниями в спиртовых группировках. Следует отметить, что в этой же области могут обладать заметным поглощением группы N–H в различных положениях. Пики при 400–600  $\text{cm}^{-1}$  могут относиться к валентным колебаниям связи Cu–O. Доказательством координационных узлов на поверхности композитов служат поглощения в области 600–800  $\text{cm}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям карбоксилатов в комплексах и характеризуют образование координационных узлов с участием С–O на поверхности и в объеме композитов. В спектрах композитов с “настройкой” после гидролиза происходит распад связей, об этом свидетельствует отсутствие полос поглощения, характеризующих валентные колебания связи Cu–O.

С использованием метода дифференциально-термического анализа изучена прочность взаимодействия полученных композитов. По результатам термогравиметрии исходных гуминовых кислот изменение массы происходит в несколько этапов. Небольшой эндотермический эффект и убыль массы в интервале до 120°C (10 мас. %), связаны с высвобождением физически адсорби-

рованной воды. Следующий этап убыли массы (до 50 мас. %) в интервале температур выше 250°C обусловлена деструкцией алифатических составляющих периферических фрагментов гуминовых кислот, а также протеканием первичных реакций разложения органических веществ, которые достигают максимума при 350°C. При 400°C практически заканчивается процесс декарбонирования гуминовых кислот. При температуре до 500°C процессы термодеструкции протекают в “ядре” гуминовых кислот. Кроме того, была оценена общая потеря массы – примерно 80 мас. %.

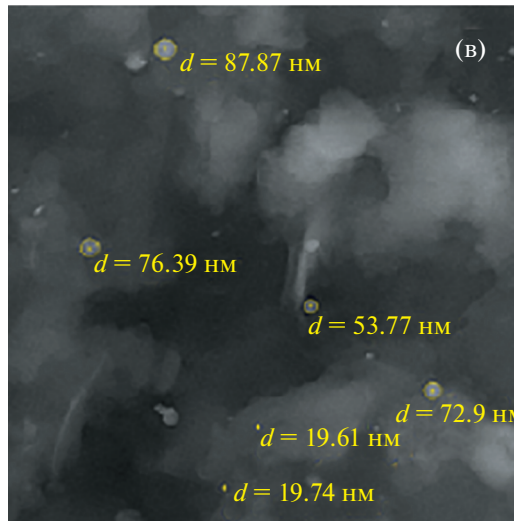
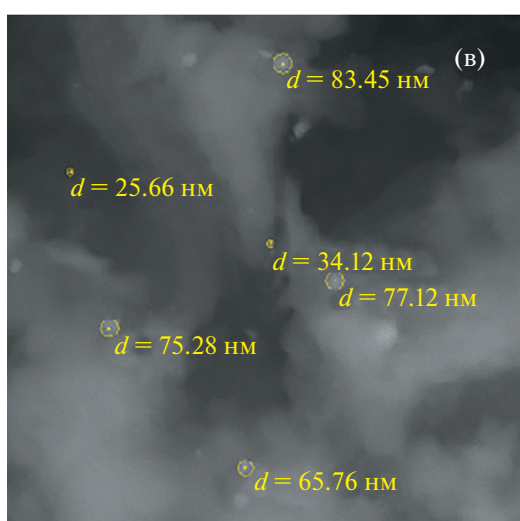
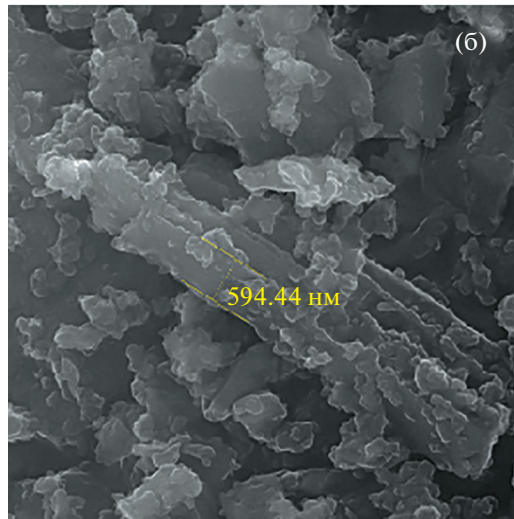
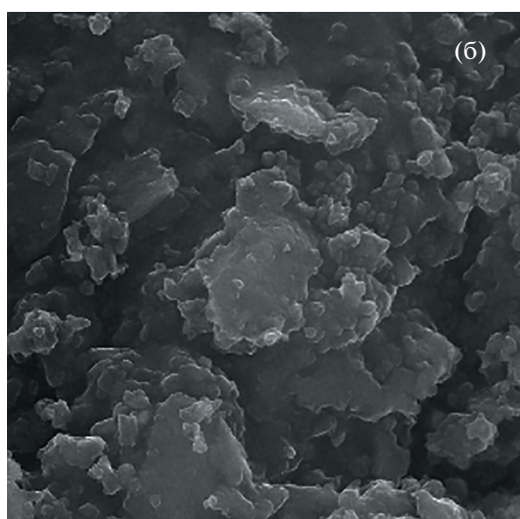
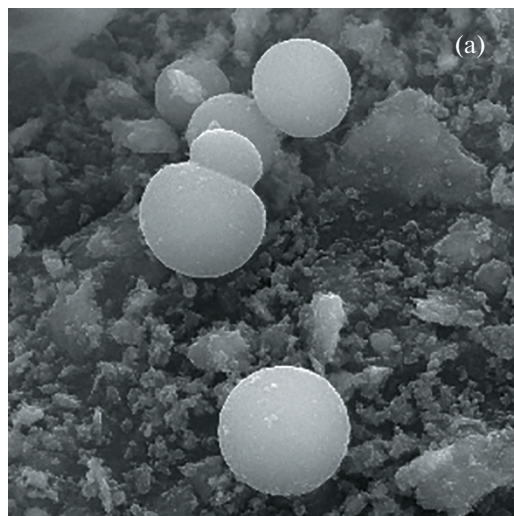
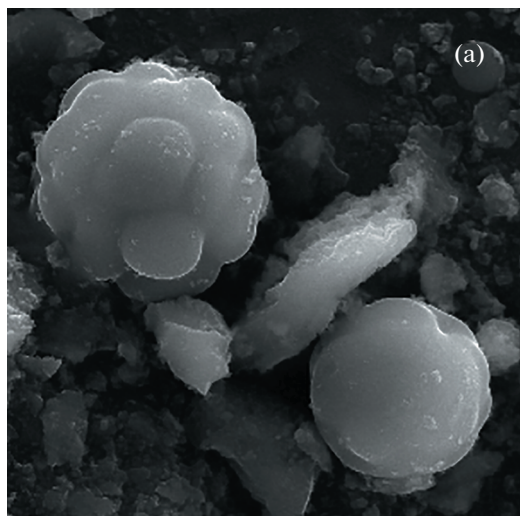
Аналогичные изменения массы образцов происходят при нагревании также у композитов, предварительно “настроенных” на ионы меди до и после кислотного гидролиза. Сравнительный анализ термического поведения образца ГК : ФМУНТ : М : ПАФ показал потерю массы в диапазоне температур 175–180°C (11 мас. %) и при 500°C (13 мас. %). У образца после кислотного гидролиза (ГК : ФМУНТ : ПАФ) основная потеря массы начинается при температуре 375–450°C и составляет 9–17 мас. %. Общая потеря массы композитов оценена примерно 23–25 мас. %.

На рис. 2, 3 приведены топографические изображения морфологии поверхности синтезированных композитных материалов, полученных путем “настройки” с использованием метода молекулярного импринтинга.

При анализе микроснимков композитных материалов выявлено, что введение в состав композита нанонаполнителя и шаблона значительно меняет структуру полученных образцов. На микроснимке композита ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (рис. 2) можно заметить мелкие крупинки, как и на микроснимках предыдущих композитов. Однако дальнейшее увеличение микрофотографии позволяет рассмотреть сферические образования, которые являются частью композита. Аналогичные сферы можно увидеть и на микроснимках композита ГК : ФМУНТ : ПАФ, прошедшего стадию кислотного гидролиза (рис. 3). Дальнейшее увеличение показывает строение этих глобул – слоистая структура с наноразмерными порами.

В табл. 2 представлены данные, характеризующие физические параметры синтезированных композитов. Видно, что на поверхности гуминовых кислот и синтезированных композитов присутствуют поры диаметром более 50 нм (58–63% поверхности) и нанопоры размером до 6 нм (до 23% поверхности). Наличие пор с диаметром <50 нм у всех полученных композитов связано с пустотами, образующимися между фрагментами меди при их упаковке, что хорошо видно на снимках, зарегистрированных методом просвечивающей электронной микроскопии. Сравнительный анализ полученных композитов по сравнению с





**Рис. 2.** Топографические изображения поверхности композита ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза). Увеличение: 8440 (а); 32500 (б); 118000 (в).

**Рис. 3.** Топографические изображения поверхности композита ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза). Увеличение: 8910 (а); 39 500 (б); 118000 (в).

**Таблица 2.** Результаты определения удельной поверхности синтезированных композитов

Показатель	ГК	ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза)	ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза)
Удельная поверхность, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г (метод БЭТ)	14.1	50.0	54.1
Удельный объем монослоя, мл НТД/г (мБЭТ)	3.24	1.15	1.18
Удельная поверхность мезопор, м <sup>2</sup> /г (метод <i>STSA</i> )	54.4	54.0	60.0
Полный объем пор с <i>R</i> меньшим 47.7 нм, см <sup>3</sup> /г	0.050	0.013	0.025
Распределение пор относительно их общего объема			
Диаметр пор, нм	Содержание общее, %		
3.5	12.1	3.6	2.3
4.4	13.2	2.1	4.0
5.9	6.8	2.1	4.7
8.4	0.0	6.4	6.8
15.0	0.0	13.1	11.3
29.3	6.0	8.5	7.0
43.6	4.0	0.0	0.0
56.1	43.7	27.4	35.9
79.6	14.2	36.4	27.5

исходными гуминовыми кислотами показал увеличение площади удельной поверхности.

Сорбционные свойства полученных сшитых композитов, “настроенных” на ионы меди, приведены в табл. 3. В качестве объекта исследования использованы гидролизованные сшитые с “настройкой” композиты.

Исследование сорбционных свойств композитов, предварительно “настроенных” на ионы меди, показало, что после кислотного гидролиза резко увеличивается емкость по сравнению с аналогичным композитом, сшитым без “настройки”. Эффект улучшения сорбционных свойств по  $Cu^{2+}$  для композитов ГК : ФМУНТ : М : ПАФ составляет 4.2 мг/г, а для композитов, сшитых без “настройки” – 2.5 мг/г. Это еще раз подтверждает, что в системе присутствуют поры, которые со-

ответствуют ионному радиусу гидролизованного металла.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода молекулярного импринтинга на основе аминокислотных продуктов переработки углеводородного сырья с участием углеродных нанотрубок получены композитные материалы, предварительно “настроенные” на селективное связывание и извлечение целевого металла. Установлено, что введение в состав композитных материалов углеродных нанотрубок повышает их устойчивость к термической деградации. Определены оптимальные условия их получения. Исследование сорбционных свойств, предварительно “настроенных” на металл композитов, показало, что предварительная “настройка” сшитых композитов в 2 раза увеличивает их емкость по сравнению с аналогичными композитами, сшитыми без “настройки”. Предложенный метод дает возможность получать композиты, предварительно “настроенные” на селективное связывание и извлечение целевых металлов, и рекомендовать их к использованию в качестве одного из наиболее дешевых сорбентов, получаемых из отходов угледобычи.

**Таблица 3.** Сорбционная способность “настроенных” сшитых композитов

Композит	Сорбция	
	СОЕ, мг/г	<i>I</i> , %
ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза)	2.5	53.47
ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза)	4.2	89.83

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств МОН РК (проект ПЦФ № BR10965230 “Разработка “зеленых” технологий получения полифункциональных материалов на основе глубокой переработки органоминерального сырья Казахстана”).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Popov S.A., Irkha V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A., Getmanova E.V., Muzafarov A.M. // Moscow University Chem. Bull. 2008. V. 63. P. 36. <https://doi.org/10.1007/s11967-008-1008-y>
2. Fresco-Cala B., Batista A.D., Cárdenas S. // *Molecules*. 2020. V. 25 (20). 4740. <https://doi.org/10.3390/molecules25204740>
3. Zarejousheghani M., Rahimi P., Borsdorf H., Zimmermann S., Joseph Y. // *Sensors*. 2021. V. 21 (7). 2406. <https://doi.org/10.3390/s21072406>
4. Khimchenko S.V., Blank T.A., Belikov K.N., Bryleva K.Yu., Shcherbakov I.B.-Kh., Chebanov V.A., Muravyova E.A., Saraev V.E., Zviagin I.M., Komykhov S.A., Ostras K.S., Chernenko V.N. // *Functional Materials*. 2017. V. 24 (4). P. 706. <https://doi.org/10.15407/fm24.04.706>
5. Beyazit S., Tse Sum Bui B., Haupt K., Gonzato C. // *Progress in Polymer Science*. 2016. V. 62. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.04.001>
6. Pichon V., Delaunay N., Combes A. // *Anal. Chem.* 2020. V. 92 (1). P. 16. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04816>
7. Haupt K., Medina Rangel P.X., Tse Sum Bui B. // *Chem. Reviews*. 2020. V. 120 (17). P. 9554. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00428>
8. Kamaruzaman S., Nasir N.M., Faudzi S.M.M., Yahaya N., Hanapi N.S.M., Ibrahim W.N.W. // *Polymers*. 2021. V. 13 (21). 3780. <https://doi.org/10.3390/polym13213780>
9. Bondareva L., Kudryasheva N. // *Agronomy*. 2021. V. 11 (2). P. 198. <https://doi.org/10.3390/agronomy11020198>
10. Interiano López M.L., Ramírez Coutiño V.A., Zamudio Pérez E., Godínez L.A., Rodríguez-Valadez F.J. // *Rev. Int. Contam. Ambie.* 2019. V. 35 (3). P. 705. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.03.15>
11. Kadhem A.J., Gentile G.J., Fidalgo de Cortalezzi M.M. // *Molecules*. 2021. V. 26 (20). 6233. <https://doi.org/10.3390/molecules26206233>
12. Zaidi S.A. // *Biomaterials Sci.* 2017. V. 5. P. 388. <https://doi.org/10.1039/C6BM00765A>
13. Shakerian F., Dadfarnia S., Shabani A.M.H., Ahmad abadi M.N. // *Food Chemistry*. 2014. V. 145. P. 571. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.110>
14. Vetrova O.V., Konovalov K.B., Gavrilenko M.A. // *Proc. Chem.* 2014. V. 10. P. 120. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.10.022>
15. Erny G.L., Gonçalves B.M., Esteves V.I. // *J. Chromatography A*. 2013. V. 1306. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.057>
16. Ćwieląg-Piasecka I., Medyńska-Juraszek A., Jerzykiewicz M., Dębicka M., Bekier J., Jamroz E., Kawałko D. // *J. Soils Sediments*. 2018. V. 18. P. 2692. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-1976-5>
17. Suner S.S., Sahiner N. // *Polymers Advan. Technolog.* 2018. V. 29 (1). P. 151. <https://doi.org/10.1002/pat.4097>
18. Kloster N., Brigante M., Zanini G., Avena M. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2013. V. 427. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.030>
19. Town R.M., van Leeuwen H.P. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 15. P. 10049. <https://doi.org/10.1039/C6CP01229A>
20. Мулдахметов З.М., Жакина А.Х., Арнт О.В., Василец Е.П. Композитные материалы на основе горелой породы карагандинского угольного бассейна. Караганда: Гласир, 2020. 168 с. ISBN 978-601-7655-04-4.
21. Жакина А.Х., Василец Е.П., Арнт О.В., Кудрявцева Е.В., Животова Т.С., Газалиев А.М., Мулдахметов З.М. // *ХТТ*. 2020. № 5. С. 24. [Solid Fuel Chemistry. 2020. V. 54 (5). P. 274. <https://doi.org/10.3103/S0361521920050109>. <https://doi.org/10.31857/S0023117720050102>]
22. Жакина А.Х., Василец Е.П., Арнт О.В., Кудрявцева Е.В., Альжанкызы А. // *Universum: химия и биология*. 2021. № 11-2 (89). <https://doi.org/10.32743/UniChem.2021.89.11.12512>
23. Muldakhmetov Z.M., Gazaliev A.M., Zhakina A.Kh., Vassilets Ye.P., Arnt O.V. // *Bull. Univer. Karaganda Chem.* 2022. № 4 (108). P. 182. <https://doi.org/10.31489/2022Ch4/4-22-14>