

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 544.723:546.302:677.31

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
4-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ НА СОРБЦИЮ ИОНОВ Cu(II)**

© 2021 г. Т. Е. Никифорова^{1, *}, В. А. Козлов¹, Е. Н. Карасева¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр., 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: tatianaenik@mail.ru

Поступила в редакцию 25.10.2019 г.

После доработки 07.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Исследовано влияние химического модифицирования на сорбционные свойства целлюлозы по отношению к ионам Cu(II). Модифицирование проводили через окисление целлюлозы метапериодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы, ее последующее взаимодействие с 4-аминобензойной кислотой и превращение в производное, способное образовывать хелатные комплексы с ионами тяжелых металлов. Проведен анализ полученного образца с привитыми карбоксильными группами и сделан вывод о влиянии структуры сорбционных центров на эффективность сорбции ионов тяжелых металлов. Исследованы кинетика и равновесие сорбции ионов меди(II) модифицированным сорбентом в сравнении с нативным образцом. Кинетические кривые сорбции обработаны в рамках моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Наиболее корректно результаты кинетического эксперимента описываются в рамках модели псевдо-второго порядка. Экспериментальные изотермы сорбции ионов меди(II) из водных растворов нативной и модифицированной целлюлозой хорошо описываются уравнением Ленгмюра. Обработка изотерм в линейной форме уравнения позволила определить значения предельной сорбции ионов Cu(II) исследуемыми образцами целлюлозы. Модифицированный сорбент превосходит нативную целлюлозу по сорбционной емкости примерно в 2.7 раза, что обусловлено наличием в его структуре новых центров сорбции. Исследования, выполненные методом сканирующей электронной микроскопии, свидетельствуют об изменении структуры поверхности модифицированного сорбционного материала по сравнению с исходным. ИК-спектры свидетельствуют о появлении в целлюлозе в процессе модифицирования карбоксильных групп.

DOI: 10.31857/S0044185621040197

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особый интерес вызывает возможность использования возобновляемого сырья в производстве материалов, предназначенных для решения проблем, связанных с процессами сорбции/десорбции ионов различных тяжелых металлов, протекающими в гетерофазных системах “водный раствор соли металла–полисахаридный материал” [1, 2].

Материалы полисахариной природы неизменно привлекают к себе внимание благодаря таким важным свойствам как механическая прочность, гидрофильность, биосовместимость, биоразлагаемость и экологическая безопасность. Их отличает сравнительно низкая стоимость, способность набухать в водных растворах и связывать различные соединения, доступность и простота по способам регенерации и утилизации. В связи с этим изучение сорбционной способности полисахаридных материалов по отношению к ионам тяжелых/эссенциальных металлов представляет практический и научный интерес. Однако такие сорбенты

в нативном состоянии обладают сравнительно невысокими равновесно-кинетическими характеристиками.

При разработке новых сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов большое внимание уделяется модифицированию сорбентов различной природы [3–8]. Целлюлозо-содержащие материалы подвергают модифицированию физическими [4, 5], химическими [6, 7] или биохимическими [8] методами, при этом они могут выступать в качестве матриц, наполнителей или покрытий/оболочек и могут быть сформированы в виде волокон, гелей, шариков [9–11], мембран и пленок [12]. Большое внимание уделяется получению наноматериалов на основе целлюлозы, подразделяемых на наноструктурированные материалы и нановолокна [13, 14], которые можно применять в самых разных областях. В последнее десятилетие целлюлозу используют для изготовления “умных” материалов, которые способны в ответ на внешнее воздействие изменять свои свойства, такие как форма образца, механическая жесткость (упругость), непрозрачность и пори-

мость. Из-за необычных изменений свойств “умные” материалы могут найти применение, в том числе, в качестве сорбционных материалов, мембран, носителей макро- и микроэлементов, энтеросорбентов и т.д. [15].

Для разработки эффективных сорбентов, способных прочно связывать ионы тяжелых металлов, необходимо создать на их поверхности сорбционные группы, способные образовывать хелаты, или “клешни”.

Целью работы явилось проведение химического модифицирования хлопковой целлюлозы через стадию ее окисления до диальдегидцеллюлозы и последующего присоединения *para*-аминобензойной кислоты для получения сорбента с привитыми кислотными группами, обладающими хелатными свойствами, для извлечения ионов d-металлов из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого материала была выбрана хлопковая целлюлоза (ГОСТ 595-79), которую предварительно кипятили с 5%-м раствором NaHCO_3 в течение 30 мин при модуле раствор/сорбент 20 для очистки от примесей. Затем сорбент промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали до постоянного веса. Сухие образцы имели влажность 8.5%.

В работе использовали NaIO_4 , $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, I_2 , KI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HCl , NaOH , CH_3COCH_3 , источником ионов меди служил $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, все реактивы квалификации “х. ч.”. В качестве модифицирующего агента выступала *para*-аминобензойная кислота (4-аминобензойная кислота, бактериальный витамин H_1 , витамин B_{10}) — аминокислота, представляющая собой производное бензойной кислоты, широко распространенная в природе.

Кинетику сорбции исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора [16]. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0.1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора сульфата металла и выдерживали от 5 мин до 24 ч при перемешивании и температуре 273 К. Начальная концентрация (C_0) ионов металлов составляла 1.5×10^{-4} моль/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов металлов (C_t) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе “210 VGP”.

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0.1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора сульфата меди с начальными концентрациями (C_0) 5×10^{-4} – 5×10^{-2} моль/л и выдерживали до достижения состояния равновесия при температуре 273 К. Затем раствор отделяли от сорбента

фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла (C) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе “210VGP”.

Сорбционную емкость (A_t) сорбентов в каждый данный момент времени рассчитывали по формуле:

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе (C) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбентов (A):

$$A = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

Степень извлечения α определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

Величину pH растворов контролировали по pH-метру мультитест ИПЛ-311.

Содержание альдегидных групп в хлопковой нативной и окисленной целлюлозе определяли методом йодометрического титрования [17]:

$$[-\text{CON}] = \frac{14.51 \times n(a - b) \times 100}{1000 \times q}, \%$$

где a — объем раствора гипосульфита, пошедший на титрование в контрольном опыте, мл; b — объем раствора гипосульфита, пошедший на титрование в основном опыте, мл; q — навеска хлопковой целлюлозы с учетом влажности, г; n — нормальность раствора гипосульфита; $E_{-\text{CON}} = 14.51$ — г-экв альдегидных групп, участвующих в реакции.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов [18]. Погрешность прибора “210VGP” при определении концентрации ионов металлов составляет 3%. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

Биотестирование качества воды проводили согласно методике определения острой токсичности водной вытяжки, полученной при использовании модифицированной целлюлозы, в качестве тест-объекта используются дафнии (*Daphnia magna* Straus).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

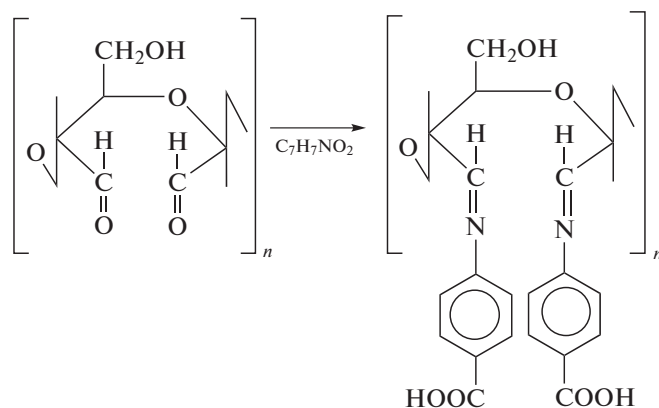
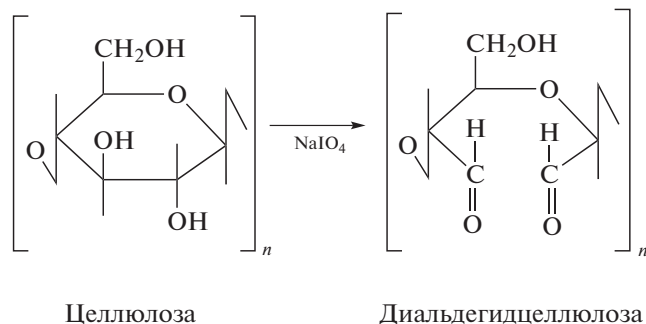
Химическое модифицирование хлопковой целлюлозы проводили в две стадии: 1 стадия — окисление хлопковой целлюлозы метапериодом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы; 2 стадия — обработка диальдегидцеллюлозы *para*-аминобензойной кислотой.

Для достижения наибольшего результата были определены оптимальные условия модифицирования целлюлозы в каждой из этих стадий.

Окисление целлюлозы можно проводить различными способами, например, с использованием таких окислителей как метапериодат натрия, парапериодат натрия, йодная кислота, гипохлорит натрия, перекись водорода, озон, бихромат калия, перманганат калия и хлорит натрия [19]. Однако большая часть окислителей является неспецифичной по способу действия; их использование приводит к образованию в основном карбоксильных групп, а также может вызывать разрыв полимерных цепей макромолекул целлюлозы. В отличие от них, периодат-ионы взаимодействуют с целлюлозой без разрушения ее волокон.

При действии метапериодата натрия на целлюлозу происходит окисление двух соседних спиртовых групп при C_2 и C_3 до альдегидных групп с одновременным разрывом углерод – углеродной связи между ними (образуется диальдегидцеллюлоза). При этом окисление первичных спиртовых групп не происходит [19].

Окисление целлюлозы метапериодатом натрия можно представить следующим образом:



Реакцию проводили при мольном соотношении 1 : 1 в водном растворе при модуле раствор/сорбент в течение 1 ч при pH 11–12 и ком-

На основании проведенных исследований [20, 21] для окисления целлюлозы были выбраны следующие условия: концентрация раствора метапериодата натрия 0.1 моль/л, pH 4, температура 40°C, модуль раствор окислителя/целлюлоза 100, время окисления 48 ч. Перед проведением реакции целлюлозное волокно было предварительно порезано на “чипсы” для увеличения его площади реагирующей поверхности.

Процесс окисления целлюлозы метапериодатом натрия контролировали по убыли содержания периодат-ионов в растворе, для чего через определенные промежутки времени отбирали пробы и измеряли оптическую плотность его растворов при длине волны 225 нм. Процесс завершали, когда оптическая плотность растворов $NaIO_4$ переставала снижаться.

По окончании реакции периодатного окисления нерастворимую фракцию отфильтровали от раствора продуктов реакции и последовательно промывали 1–1.2 л воды с добавлением раствора соляной кислоты pH 1 (контроль по йодкрахмальной бумаге), затем 1–1.2 л смеси ацетон/вода 1/8–10 (контроль по реакции с раствором азотнокислого серебра), в конце 75–100 мл ацетона и высушивали до постоянного веса при температуре 105°C. Полученную диальдегидцеллюлозу (ДЦ) анализировали на содержание CHO– групп. Образец диальдегидцеллюлозы, полученный при окислении хлопковой целлюлозы раствором метапериодата натрия, содержал 12% альдегидных групп.

Затем диальдегидцеллюлозу обрабатывали 4-аминобензойной кислотой. При этом протекает реакция:

натной температуре. Модифицированный сорбент приобретает цвет от бледно-бежевого до желтого.

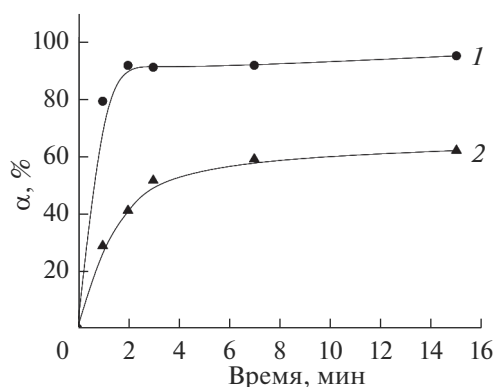


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) из водного раствора: 1 — модифицированной; 2 — исходной хлопковой целлюлозой.

Альдегидные группы макромолекулы диальдегидцеллюлозы в положении C₂ и C₃ позволяют методом полимераналогичных превращений получить производное, обладающее способностью образовывать хелатные комплексы с ионами металлов.

Сорбционная способность полученного образца была исследована по отношению к ионам меди. Для определения времени достижения сорбционного равновесия в системе “водный раствор—сорбент” были получены кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) из водного раствора CuSO₄ образцами исходной и модифицированной хлопковой целлюлозы. Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

Кинетические исследования показали, что время достижения сорбционного равновесия в гетерогенной системе водный раствор сульфата меди — сорбент сокращается с 7 мин для нативной целлюлозы до 2–3 мин для модифицированных сорбентов, т.е. в 2–2.5 раза. При этом степень извлечения ионов Cu(II) для модифицированного сорбента увеличивается примерно в 1.5 раза по сравнению с нативной целлюлозой, с 59.6 до 92%.

Для определения порядка реакции экспериментальные данные были обработаны с помощью кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков, как наиболее часто используемых исследователями при анализе кинетических данных, которые в линейной форме могут быть представлены:

модель кинетики псевдо-первого порядка:
 $\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t$;

модель кинетики псевдо-второго порядка:
 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$,

где k_1 (мин⁻¹) и k_2 (мг мин г⁻¹) — константы скорости реакций псевдо-первого и псевдо-второго порядков, соответственно; q_t (мг/г) — сорбционная

емкость для времени t ; q_e (мг/г) — сорбционная емкость при равновесии.

Обработка кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов исходной и модифицированной хлопковой целлюлозой в рамках моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков представлена на рис. 2 и 3. Параметры этих моделей, рассчитанные из линейных зависимостей в координатах $(q_e - q_t) - t$ и $t/q_t - t$, соответственно, а также равновесные значения сорбции ионов Cu(II) и коэффициенты корреляции представлены в табл. 1.

Кинетика сорбции является одной из наиболее важных характеристик, свидетельствующих о возможности широкого применения сорбента, особенно, в промышленных масштабах, поскольку длительное время достижения сорбционного равновесия приводит к увеличению продолжительности процесса извлечения ионов металлов из водных растворов. Для исследования механизма биосорбции и влияния различных параметров на кинетику процесса используются различные кинетические модели. Модель кинетики псевдо-первого порядка хорошо описывает начальный период процесса адсорбции, в то время как основным преимуществом модели псевдо-второго порядка является ее высокая надежность при описании всей кинетической кривой. Поэтому модель псевдо-второго порядка с успехом применяется при исследовании биосорбции тяжелых металлов из различных растворов воды и сточных вод [22].

Согласно табл. 1, равновесная сорбционная емкость, определенная экспериментально, хорошо согласуется с результатами, полученными при обработке данных с помощью модели кинетики псевдо-второго порядка; при этом получены высокие коэффициенты корреляции для образцов нативной и модифицированной хлопковой целлюлозы (0.99). Таким образом, модель кинетики псевдо-второго порядка более точно описывает кинетику биосорбции ионов меди исходным и модифицированным образцами целлюлозы. Модель кинетики псевдо-второго порядка основана на предположении, что стадией, контролирующей скорость процесса биосорбции, является химическое взаимодействие между функциональными группами на поверхности сорбента и ионами тяжелых металлов, что согласуется с имеющимися в литературе данными для полисахаридных сорбентов [22].

Для определения максимальной сорбционной емкости (A_∞) модифицированного сорбента на основе хлопкового волокна были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) из водного раствора при 293 К (рис. 4).

При описании экспериментальных изотерм для ионов тяжелых металлов целлюлозными сор-

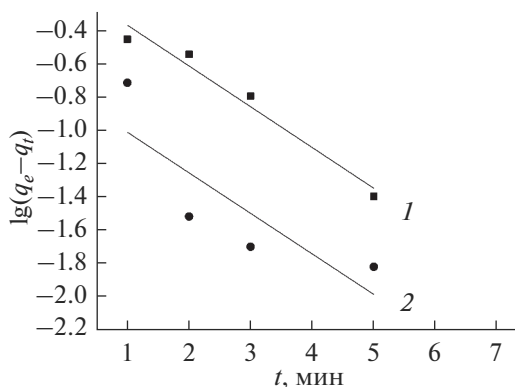


Рис. 2. Кинетика псевдо-первого порядка сорбции ионов меди нативной (1) и модифицированной (2) хлопковой целлюлозой.

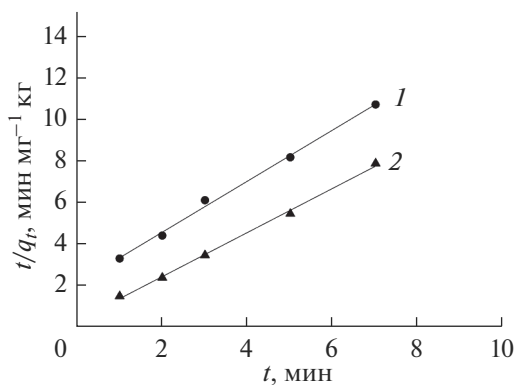


Рис. 3. Кинетика псевдо-второго порядка сорбции ионов меди нативной (1) и модифицированной (2) хлопковой целлюлозой.

бентами наиболее часто в литературе используют модель сорбции Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} K C}{(1 + K C)},$$

где A_{∞} – предельная, или максимальная сорбционная емкость сорбента по данному металлу, моль/кг; K – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль.

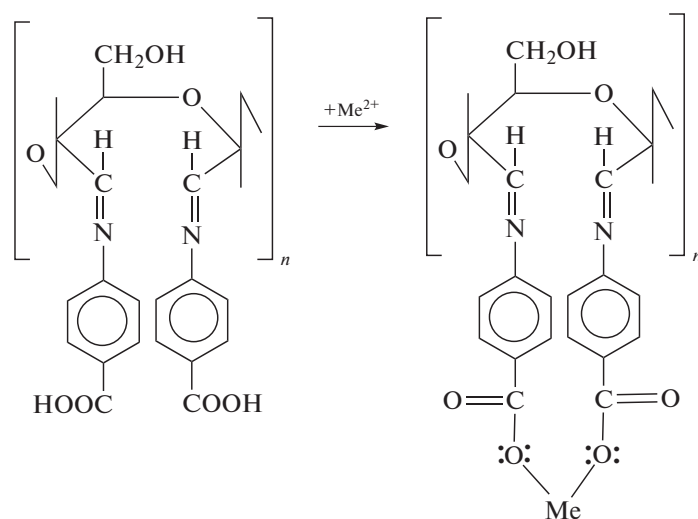
Обработка экспериментальных изотерм в линейных координатах уравнения Ленгмюра:

$$\frac{C}{A} = \frac{C}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K}$$

позволила графически определить значения предельной сорбции A_{∞} для изучаемых сорбентов по отношению к ионам меди и константы K (табл. 2).

Как видно из рис. 4 и табл. 2, модифицированный сорбент заметно (в 2.7 раза) превосходит исходную целлюлозу по сорбционной емкости по отношению к ионам Cu(II).

Было отмечено, что модифицированная целлюлоза в процессе сорбции образовывала прочные комплексы с ионами Co(II), Ni(II) и Cu(II), окрашенные в красно-коричневый, желтый и зеленый цвет, соответственно:



Методом электронной микроскопии была изучена морфология, текстурные характеристики (поверхность, структура) образцов исходной целлюлозы, а также целлюлозы, модифицированной 4-аминобензойной кислотой, до и после сорбции ионов меди. СЭМ-изображения были сделаны с

помощью сканирующего электронного микроскопа “TESCAN VEGA 3 SBH”. Исследование структуры поверхностного слоя образцов методом электронной микроскопии показало, что под воздействием модификации изменяется микро-рельеф поверхности сорбентов (рис. 5).

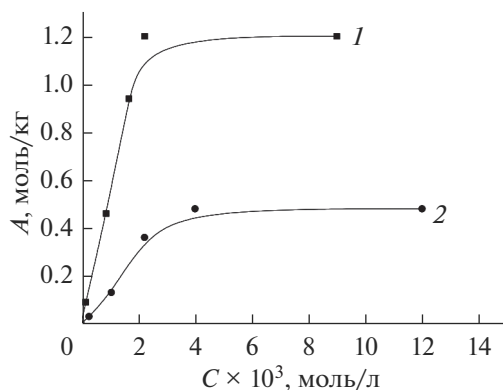


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Cu(II) из водного раствора модифицированной (1) и исходной (2) хлопковой целлюлозой.

Как видно на микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, в процессе модифицирования поверхность хлопковой целлюлозы претерпевает заметные изменения. Поверхность немодифицированной целлюлозы однородная и гладкая (рис. 5а). При модификации целлюлозы 4-аминобензойной кислотой поверхность волокон становится шероховатой, на них появляются наросты и чешуйки (рис. 5б). Методом электронной микроскопии также установлено, что в процессе сорбции ионов меди поверхность целлюлозы, модифицированной 4-аминобензойной кислотой, существенно изменяется (рис. 5в), практически полностью покрываясь чешуйками и ворсинками.

Улучшение сорбционных свойств модифицированной хлопковой целлюлозы можно объяснить появлением в результате обработки на поверхности ее волокон новых функциональных групп, способных эффективно связывать ионы

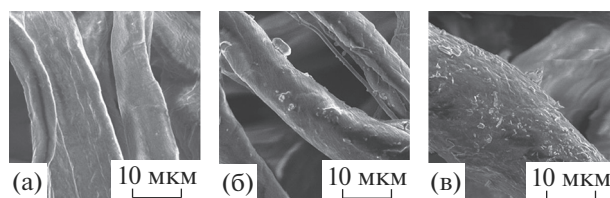


Рис. 5. СЭМ-изображение поверхности сорбентов после модификации: (а) исходная целлюлоза; (б) целлюлоза, модифицированная 4-аминобензойной кислотой.

тяжелых металлов. Для обнаружения данных изменений были получены ИК-спектры образцов хлопковой целлюлозы до и после модифицирования (рис. 6).

Сравнение полученных ИК-спектров исходной хлопковой целлюлозы, диальдегидцеллюлозы и диальдегидцеллюлозы, обработанной 4-аминобензойной кислотой, свидетельствует о произошедших в процессе модифицирования изменениях. Наиболее существенные изменения наблюдаются в области $1650\text{--}1550$ и $1450\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, где проявляются соответственно асимметричные и симметричные валентные колебания карбоксилат-аниона (наблюдаются полосы поглощения валентных симметричных и ассиметричных колебаний депротонированной карбоксильной группы). Так, в спектре окисленных целлюлоз отмечается сдвиг полос поглощения в положения 1640 и 1642 см^{-1} по отношению к спектру исходной целлюлозы (1635 см^{-1}), отвечающих валентным колебаниям связи C=O . Полоса в спектре исходного сорбента 1429 см^{-1} смещается в положения 1450 и 1453 см^{-1} для диальдегидцеллюлозы и для диальдегидцеллюлозы, модифицированной 4-аминобензойной кислотой.

Таблица 1. Кинетические параметры сорбции ионов Cu^{2+} исходной и модифицированной хлопковой целлюлозой из водных растворов

Образец	Равновесное значение сорбции	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
	q_e эксперимент, мг/г	q_e , мг/г	k_1 , мин $^{-1}$	R^2	q_e , мг/г	k_2 , мг мин/г	R^2
Исходная целлюлоза	0.66	0.74	0.24	0.98	0.77	0.84	0.99
Модифицированная целлюлоза	0.91	0.17	0.24	0.82	0.94	5.39	0.99

Таблица 2. Параметры обработки изотерм сорбции ионов Cu(II) по модели Ленгмюра

Сорбент	$1/A_\infty$, К	$1/A_\infty$	K	Коэффициент корреляции	A_∞ , моль/кг
Целлюлоза исходная	0.00438 ± 0.0013	2.08 ± 0.0003	228.3	0.99	0.48
Целлюлоза модифицированная	0.0026 ± 0.0012	0.769 ± 0.0003	295.9	0.99	1.30

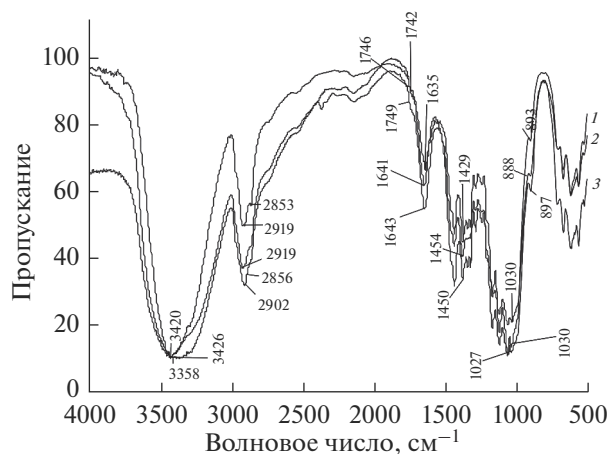


Рис. 6. ИК-спектры хлопковой целлюлозы: 1 – исходной; 2 – диальдегидцеллюлозы; 3 – диальдегидцеллюлозы, обработанной 4-аминобензойной кислотой.

Также изменения наблюдаются в областях спектра: 1650–1450 и 1300–1000 cm^{-1} , где проявляются соответственно деформационные колебания связи N–H и валентные колебания связи C–N (амины). Поэтому можно утверждать, что при модифицировании сорбента на его поверхности происходит закрепление азотсодержащего соединения, что проявляется в спектре.

В работе была проведена оценка токсичности водной вытяжки после контакта с разработанным адсорбционным материалом методом биотестирования по смертности дафний. Биотестирование водных вытяжек, полученных для образцов исходной хлопковой целлюлозы и целлюлозы, модифицированной 4-аминобензойной кислотой, через 48 ч показало, что все дафнии выжили, что свидетельствует об отсутствии токсического действия данных сорбентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен способ модифицирования хлопковой целлюлозы через стадию получения диальдегидцеллюлозы с ее последующей обработкой 4-аминобензойной кислотой и исследован процесс сорбции ионов Cu^{2+} . Предложенный способ позволяет сформировать хелатные центры сорбции при втором и третьем атомах углерода пиранозного кольца целлюлозы путем присоединения к альдегидным группам модифицирующего агента.

Установлено, что предельная сорбционная емкость целлюлозы, модифицированной 4-аминобензойной кислотой, составляет 1.30 моль/кг, что в 2.7 раза превышает результат, полученный для исходной целлюлозы. Экспериментальные изотермы сорбции ионов меди хорошо описываются в рамках модели Ленгмюра.

Улучшение равновесно-кинетических характеристик хлопковой целлюлозы в результате модифицирования связано с появлением в ее структуре хелатных центров сорбции, образованных карбоксильными сорбционно-активными группами при C_2 и C_3 , что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Микроскопические исследования по методу SEM показывают наличие изменений структуры поверхности модифицированного сорбента по сравнению с исходной целлюлозой.

Оценка безопасности исследуемых образцов модифицированной целлюлозы по отношению к водным средам проведена методом биотестирования. Результаты опыта показали, что модифицированный сорбент можно отнести к 5 классу опасности.

Статья выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00221).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО ИГХТУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hubbe M.A., Hasan S.H., Ducoste J.J. // BioResources. 2011. V. 6(2). P. 2161.
2. Bădescu I.S., Bulgariu D., Ahmadd I., Bulgariu L. // J. Environmental Management. 2018. V. 224. P. 288.
3. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Сионихина А.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 496–506.
4. Лосев Н.В., Никифорова Т.Е., Макарова Л.И., Лунатова И.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 480.
5. Ali A., Mannan A., Hussain I., Hussain I., Zia M. // Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. 2018. V. 9. P. 1.
6. Fakhre N.A., Ibrahim B.M. // J. Hazardous Materials. 2018. V. 343. P. 324.
7. Kumar R., Sharma R.Kr., Singh A.P. // J. Molecular Liquids. 2017. V. 232. P. 62.
8. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А., Родионова М.В. // Журн. прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 2. С. 236.
9. Wei W., Kim S., Song M.-H., Bediako J.K., Yun Y.-S. // J. Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2015. V. 57. P. 104.
10. Ren H., Gao Z., Wu D., Jiang J., Sun Y., Luo C. // Carbohydrate Polymers 2016. V. 137. P. 402.
11. Zhou D., Zhang L., Guo S. // Water Research. 2005. V. 39. P. 3755.
12. Gopi S., Balakrishnan P., Chandradhara D., Poo-vathankandy D., Thomas S. // Materials Today Chemistry. 2019. V. 13. P. 59.
13. Vatanserver E., Arslan D., Nofar M. // International J. Biological Macromolecules. 2019. V. 137. P. 912.
14. Chitpong N., Husson S.M. // J. Membrane Science. 2017. V. 523. P. 418.

15. *Qiu X., Hu S.* // *Materials* (Basel). 2013. V. 6(3). P. 738.
16. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия. 1970. 336 с.
17. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие для вузов химико-технол. профиля // В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина; под ред. Васильева В.П. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2004. 415 с.
18. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
19. *Klemm D., Philipp B., Heinze D., Heinze U., Wagenknecht W.* 1998. *Comprehensive cellulose chemistry*. Vol. 1: Fundamentals and Analytical Methods, Wiley-WCH, Weinheim, Germany.
20. *Никифорова Т.Е., Козлов В.А.* // *ЖОХ*. 2011. Т. 81. Вып. 10. С. 1683.
21. *Никифорова Т.Е., Козлов В.А.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т. 48. № 6. С. 527.
22. *Bulgariu D., Bulgariu L.* // *Bioresource Technology*. 2012. V. 103. P. 489.