

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723:546.302:547.458.5

### ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ 2-ЭТИЛИМИДАЗОЛАТОМ НИКЕЛЯ

© 2022 г. В. А. Фуфаева<sup>1</sup>, \*, Т. Е. Никифорова<sup>1</sup>, \*\*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

\*e-mail: victoriafufaeva@gmail.com

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

Поступила в редакцию 09.04.2021 г.

После доработки 20.09.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

Представлены результаты исследования процессов сорбции ионов меди(II) из водных растворов немодифицированными и модифицированными гранулами хитозана. В результате поверхностной иммобилизации 2-этилимидазолата никеля в присутствии поверхностно-активного вещества происходит увеличение максимальной сорбционной емкости сорбента на основе хитозана до 19.5 моль/кг. При этом происходит сокращение времени достижения адсорбционного равновесия в системе “сорбент–раствор CuSO<sub>4</sub>” до 60 мин и увеличение степени извлечения ионов меди(II) до 99.9%. Получены ИК-спектры, микрофотографии и элементный состав исходных и модифицированных гранул хитозана.

*Ключевые слова:* адсорбция, медь, хитозан, модификация, степень извлечения

**DOI:** 10.31857/S004418562202005X

#### ВВЕДЕНИЕ

В связи с глобальной индустриализацией тяжелые металлы стремительно распространяются со сточными водами [1, 2]. Сточные воды предприятий тонкого органического синтеза, гальваники, производства бумаги, добычи полезных ископаемых являются главными загрязнителями акваторий тяжелыми металлами. Значительный вклад в распространение тяжелых металлов с водными потоками вносит нефтеперерабатывающая промышленность, в результате облагораживания нефтяного сырья с использованием нанесенных катализаторов на основе d-металлов. В отличие от органических загрязнителей, тяжелые металлы не поддаются биологическому разложению и имеют тенденцию накапливаться в живых организмах, проявляя цитотоксическое действие на живые организмы, в частности, путем связывания с аминокислотами белков через –NH<sub>2</sub> и –SH группы, инактивируя ряд ферментов и другие биологические активные вещества [3]. Поэтому эффективное удаление тяжелых металлов остается актуальной задачей. Токсичными тяжелыми металлами, заслуживающими особое внимание при очистке вод, являются медь, кадмий, свинец и хром [1, 4].

Наиболее распространенным и по ряду параметров целесообразным процессом очистки вод

от ионов тяжелых металлов является адсорбция из раствора на твердых пористых адсорбентах [5], в качестве которых используются цеолиты, активированный уголь, углеродные нанотрубки и оксиды металлов; однако эти материалы обладают низкой сорбционным потенциалом и селективностью [6].

В настоящее время перспективными сорбентами для извлечения ионов тяжелых металлов являются легко отделяемые от растворов сорбенты, компоненты которых биоразлагаемы и/или химически инертны [7–9]. Этим требованиям удовлетворяет как чистый хитозан, так и многие из его известных модифицированных форм. Эффективность использования хитозана при извлечении тяжелых металлов обусловлена участием катионных групп хитозана в процессе сорбции.

Увеличить сорбционную емкость хитозана можно за счет сшивки хитозана на стадии приготовления геля [10, 11], при включении в гель цеолитов [12], крахмала [13], а также при получении сорбентов на основе хитозана и имидазолатных каркасных структур (ZIF – zeolitic imidazolate framework). Сорбенты на основе гранул сшитого хитозана и ZIF являются относительно новыми биоразлагаемыми и нетоксичными сорбентами, обладающими высоким потенциалом в сорбции Cr(VI), Cu(II), U(IV) [14–16].

Имидазолатные каркасные структуры обладают рядом свойств, таких как наноразмерность, высокая удельная поверхность и пористость, а некоторые представители этого широкого класса материалов имеют потенциал для извлечения  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  [17, 18]. Следует отметить, что пористые ZIF, которые используются в адсорбционных процессах, получают в присутствии депротонирующих агентов и мягких темплатов (например, мицеллы ПАВ). Однако при получении сорбентов на основе хитозана и ZIF такие вспомогательные вещества не используются, что приводит к незначительному улучшению адсорбционных характеристик по сравнению с сшитым хитозаном.

Целью настоящей работы является создание эффективного сорбента на основе хитозана путем его направленного модифицирования 2-этилимидазолом никеля как в отсутствие, так и в присутствии поверхностно-активного вещества, установление закономерностей сорбции ионов меди(II) из водных растворов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались без проведения дополнительной очистки следующие материалы и реактивы: хлорид никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , х. ч.); 2-этилимидазол (Sigma Aldrich, >98.0%); аммиак водный 20%-ый ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , ч. д. а.); хитозан (СД = 88%,  $M = 200$  кДа); эпихлоргидрин; гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ , х. ч.), додецилдиметиламин-N-оксид, сульфат меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , х. ч.).

**Получение гранул хитозана (образец 1).** Хитозан в количестве 3 г и растворяли в 97 мл 1%-ой уксусной кислоты и перемешивали 20 мин. После гомогенизации в смесь постепенно добавляли 550 мкл эпихлоргидрина в качестве сшивающего агента и перемешивали в течение 5 мин. Приготовленный таким образом гель, с помощью шприца, по каплям, помещали в емкость с 1 М раствором  $\text{NaOH}$ . Гранулы выдерживали в растворе 20 мин и затем промывали дистиллированной водой до нейтральных значений pH. Полученные гранулы использовались для проведения поверхностной модификации.

### *Сборка 2-этилимидазолат никеля на поверхности гранул (образец 2)*

Полученные и промытые гранулы хитозана погружали в 100 мл дистиллированной воды, содержащей  $\text{NiCl}_2$  в количестве 1.07 г, и выдерживали 5 мин при постоянном перемешивании (200 об./мин). Далее к полученной смеси приливали 25 мл дистиллированной воды, содержащей 100 мкл 20%-го  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 2-этилимидазол в количестве 1.75 г. Полученную реакционную смесь

выдерживали в течение часа при комнатной температуре (25°C) и постоянном перемешивании, 300 об./мин. Модифицированные гранулы хитозана отделяли от раствора и промывали дистиллированной водой до нейтральных значений pH.

Процедура получения сорбента на основе хитозана путем сборки 2-этилимидазолат никеля на поверхности гранул хитозана в присутствии додецилдиметиламин-N-оксида (образец 3) аналогичен способу получения образца 2 и отличается тем, что перед добавлением водного раствора  $\text{NiCl}_2$  гранулы хитозана погружали в 100 мл дистиллированной воды, содержащей 100 мкл додецилдиметиламин-N-оксида и выдерживали 5 мин при постоянном перемешивании (200 об./мин).

Полученные гранулы как немодифицированные, так и модифицированные использовались в сорбции ионов меди(II) без предварительного высушивания.

Анализ морфологии полученных образцов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH при ускоряющем напряжении 5 kV. Данные об элементном составе получали с помощью приставки для проведения энергодисперсионного рентгеновского анализа (Oxford Instruments X-Act) при разрешающем напряжении 20 kV.

Инфракрасные спектры получены в диапазоне 4000–500  $\text{cm}^{-1}$  с использованием ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения.

Сорбцию ионов меди(II) проводили в статических условиях из водных растворов сульфата меди(II) при перемешивании и термостатировании при 298 К. Кинетику сорбции ионов меди(II) исследовали методом ограниченного объема раствора. Получение кинетических кривых сорбции осуществляли следующим образом: в пробирки объемом 15  $\text{cm}^3$  помещали навески гранул в количестве 0.1 г в пересчете на сухой хитозан, затем приливали по 10 мл водного раствора сульфата меди с концентрацией ионов меди(II) равной  $1.5 \times 10^{-3}$  и  $1.75 \times 10^{-3}$  моль/л. По истечении времени контакта растворы отделяли от сорбентов путем фильтрации и определяли концентрацию ионов меди(II) с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра 210 VGP.

Сорбционную емкость ( $q_t$ , мг/г) вычисляли по формуле (1):

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V. \quad (1)$$

Степень извлечения ( $\alpha$ , %) ионов меди(II) из раствора оценивали по формуле (2):

$$\alpha = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \times 100, \quad (2)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация ионов меди(II), мг/л;  $C_\tau$  – концентрация ионов меди(II) по истечении заданного времени контакта;  $m$  – масса сорбента, г;  $V$  – объем раствора, мл.

Обработка кинетических кривых сорбции ионов меди(II) осуществлялась в рамках моделей первого (3) и второго порядка (4):

$$\lg(q_e - q_\tau) = \lg q_e - k_1 \tau, \quad (3)$$

$$\frac{\tau}{q_\tau} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{\tau}{q_e}, \quad (4)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости процесса сорбции по модели первого (мин<sup>-1</sup>) и второго (мг мин г<sup>-1</sup>) порядка соответственно.

Для выявления лимитирующей стадии сорбционного процесса использовались диффузионные модели Бойда–Адамсона и Вебера–Морриса. В рамках модели Бойда–Адамсона при лимитировании внешней диффузии кинетическая кривая должна быть линейна в координатах  $-\ln(1 - F) = f(\tau)$ . Если лимитирующей стадией процесса является сорбция в фазе сорбента (внутренняя диффузия), линейность кинетических кривых должна соблюдаться в координатах  $F = f(\tau^{1/2})$ .  $F$  – степень равновесия в системе, вычисляемая по уравнению (5):

$$F = \frac{q_\tau}{q_e}. \quad (5)$$

Внутренняя диффузия по Веберу–Моррису описывается уравнением (6):

$$q_\tau = k_{id} \sqrt{\tau} + c, \quad (6)$$

где  $k_{id}$  – константа скорости внутренней диффузии;  $c$  – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя.

Для получения изотерм сорбции ионов меди(II) сорбенты, содержащие 0.1 г сухого хитозана, помещали в 10 мл водного раствора сульфата меди. Начальные концентрации Cu(II) варьировались в пределах  $5 \times 10^{-3}$ –0.5 моль/л. Сорбция меди проводилась при температуре 298 К. Время контакта соответствовало времени достижения адсорбционного равновесия, определенного в кинетическом эксперименте.

Для получения констант процесса сорбции ионов меди(II) изотермы адсорбции обрабатывались в линейных координатах моделей Ленгмюра (7), Фрейндлиха (8) и Дубинина–Радужкевича (9):

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_m} C + \frac{1}{A_m K_L}, \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C, \quad (8)$$

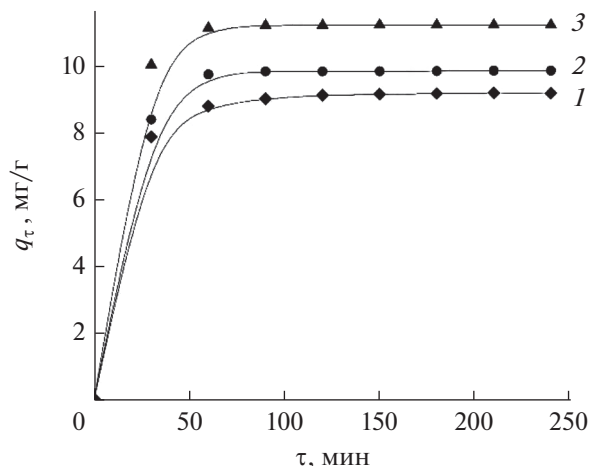


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов меди(II) в присутствии гранул хитозана (1), хитозана с иммобилизованным ZIF в отсутствие (2) и в присутствии ПАВ (3) из водных растворов при 298 К.

$$\ln q_\tau = \ln q_m - \frac{RT}{B} \ln \frac{C_s}{C_\tau}. \quad (9)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе доказана эффективность модификации хитозана путем сборки ZIF как в присутствии, так и в отсутствие поверхностно-активного вещества на поверхности гранул. По изменению значений сорбционной емкости во времени (рис. 1) установлено, что равновесие в системе “сорбент–раствор CuSO<sub>4</sub>” достигается при времени контакта с раствором 90 мин (образец 1), для образцов 2 и 3 при времени контакта с раствором 60 мин. Следует отметить, что при удалении тяжелых металлов известными имидазолатными каркасными соединениями, достижение сорбционного равновесия происходит при времени контакта 180–420 мин [1], а при использовании для тех же целей сорбентов на основе хитозана сорбционное равновесие наступает в интервале от 180 до 1440 мин [8].

Степень извлечения ионов меди(II) для образца 3, полученного в присутствии поверхностно-активного вещества, составляет 99.9%.

Кинетика сорбции ионов меди(II) на полученных образцах аппроксимировалась в координатах первого и второго порядка. Все кинетические параметры обобщены в табл. 1.

Видно, что линеаризация экспериментальных данных для всех образцов наблюдается в координатах второго порядка. Рассчитанные в координатах второго порядка значения равновесной сорбционной емкости  $q_e$  согласуются с экспериментальными данными. То есть, стадией, определяющей скорость сорбции ионов ме-

**Таблица 1.** Константы скорости первого и второго порядка кинетики сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  из водных растворов при температуре 298 К.  $R^2$  – коэффициент корреляции

Образец	$\alpha$ , %	$q_\tau$ , мг/г	Первый порядок			Второй порядок		
			$q_e$ , мг/г	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$q_e$ , мг/г	$k_2$ , г/мг мин	$R^2$
1	90.4	9.08	7.1	0.016	0.84	9.34	0.025	0.99
2	98.7	9.82	8.86	0.0178	0.89	10	0.033	0.99
3	99.9	11.12	9.5	0.0189	0.89	11.53	0.0632	0.99

ди(II), может являться обмен ионами между адсорбентом и адсорбатом.

Процесс диффузии ионов меди(II) из объемной фазы раствора в объемную фазу сорбента изучали в рамках моделей Бойда–Адамсона и Вебера–Морриса. Исходя из представленных зависимостей (рис. 2), ни стадия внешней, ни стадия внутренней диффузии не являются однозначно лимитирующими на протяжении всего процесса адсорбции, что, вероятно связано с непостоянным в объеме распределением пор по радиусам.

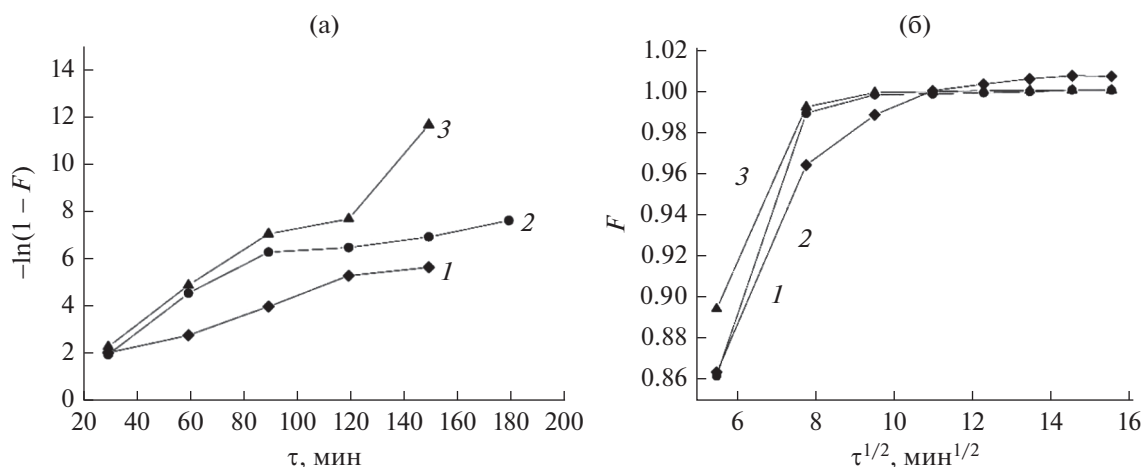
Также показано, что зависимости, построенные в координатах уравнения Вебера–Морриса, не являются линейными и не выходят из начала координат (рис. 3). То есть, адсорбция ионов меди(II) как для сшитых гранул хитозана, так и для модифицированных гранул не лимитируется однозначно внешней или внутренней диффузией, что согласуется с выводами, полученными из теории Бойда–Адамсона.

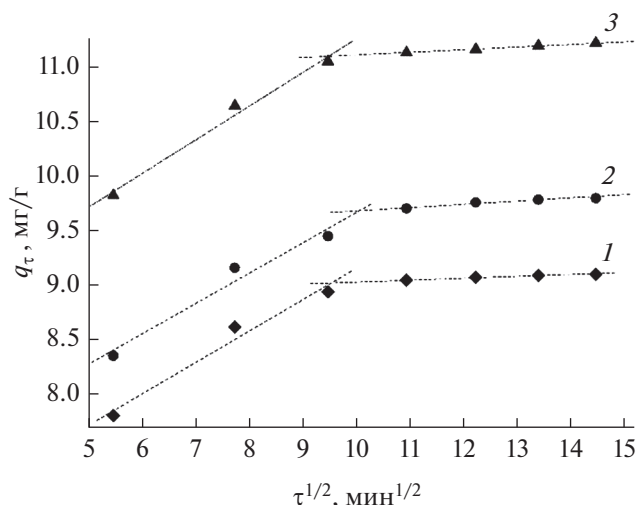
Из вида зависимостей следует, что в процессе сорбции можно выделить две последовательные стадии массопереноса ионов меди для всех образцов. Первый линейный участок графика характеризует диффузию  $\text{Cu(II)}$  из объема раствора через внешний диффузионный слой к поверхности сорбента (внешнедиффузионный массоперенос).

Здесь лимитирует стадия диффузии через границу у поверхности. В точке излома происходит снижение влияния внешнедиффузионного и увеличение внутريدиффузионного фактора. Второй линейный участок относится к диффузии ионов  $\text{Cu(II)}$  внутрь сорбента (внутريدиффузионный массоперенос). Здесь сорбционный процесс лимитируется переносом ионов меди(II) в фазе сорбента. Таким образом, адсорбция ионов меди(II) как для сшитых гранул хитозана, так и для модифицированных гранул происходит в смешанно-диффузионном режиме и не является диффузионно контролируемой.

Для сшитых гранул хитозана (образец 1) и модифицированных гранул (образец 2 и 3) получены изотермы адсорбции ионов меди(II) при температуре 298 К в диапазоне концентраций  $5 \times 10^{-3}$ –0.5 моль/л (рис. 4).

Максимальные значения адсорбционной емкости, полученные в ходе эксперимента для образцов 1, 2 и 3, составляют 4.91, 8.35 и 19.44 моль/кг соответственно. Линеаризацию экспериментальных изотерм адсорбции ионов меди(II) проводили в линейных координатах моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радускевича. Все параметры адсорбции сведены в табл. 3.

**Рис. 2.** Внешняя (а) и внутренняя (б) диффузия ионов меди(II), представленная в координатах модели Бойда–Адамсона для гранул хитозана (1), хитозана с иммобилизованным ZIF в отсутствие (2) и в присутствии ПАВ (3).

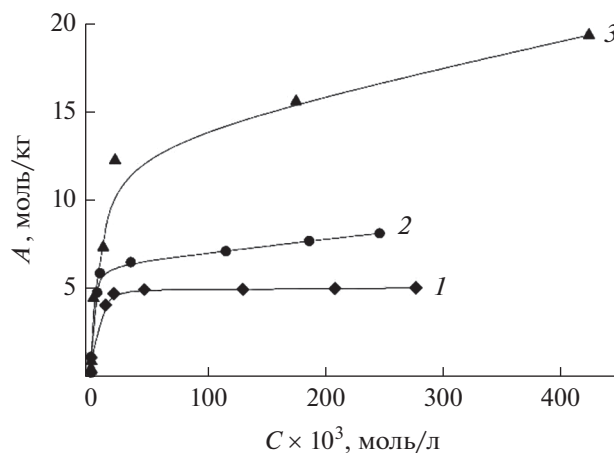


**Рис. 3.** Процесс внутренней диффузии ионов меди(II) по модели Вебера–Морриса для гранул хитозана (1), хитозана с иммобилизованным ZIF в отсутствии (2) и в присутствии ПАВ (3).

Показано, что линейность экспериментальных данных адсорбции ионов меди(II) соблюдается в координатах изотермы Ленгмюра для всех образцов. Линеаризация в координатах Дубинина–Радушкевича наиболее применима для образцов 2 и 3, что указывает на наличие адсорбции в объеме энергетически однородного пористого адсорбента. В ходе обработки кинетического эксперимента было показано, что адсорбция носит ионообменный характер, что также подтверждается полученными значениями характеристической энергии адсорбента  $E$ , значения для всех образцов находятся в диапазоне 8–16 кДж/моль.

Из линейных координат изотермы Фрейндлиха, описывающей процессы адсорбции на энергетически неоднородных поверхностях, получены значения характеристических констант  $K_F$  и  $n$ . Для всех образцов значение  $n$  изменяется в пределах от 1 до 10, что свидетельствует о благоприятном течении адсорбции.

Из линейных координат изотермы Ленгмюра получены значения максимальной сорбционной



**Рис. 4.** Изотермы сорбции ионов Cu(II) для гранул хитозана (1), хитозана с иммобилизованным ZIF в отсутствии (2) и в присутствии ПАВ (3) из водных растворов при 298 К.

емкости (моль/кг); образец 3 имеет самую высокую адсорбционную емкость. По значениям  $K_L$  также было установлено, что процесс адсорбции протекает более интенсивно в присутствии образца 3, что связано с увеличением количества адсорбционных центров.

Морфология гранул сшитого хитозана (образец 1), хитозана с иммобилизованным ZIF на поверхности гранул в отсутствии (образец 2) и в присутствии додецилдиметиламин-N-оксида (образец 3) представлена на рис. 5.

Видно, что для исходных гранул хитозана характерна преимущественно гладкая поверхность. При осуществлении модификации поверхности исходных гранул происходит организация частиц 2-этилимидазолат никеля преимущественно пластинчатой морфологии, что связано с возможностью роста каркаса только в направлении перпендикулярном поверхности. Добавление ПАВ на стадии роста кристаллов обуславливает появление на поверхности гранул частиц с объемной структурой за счет эффекта темплата, в результате чего ощутимо возрастает удельная поверхность сорбента.

**Таблица 2.** Параметры внутренней диффузии по модели Вебера–Морриса.  $R^2$  – коэффициент корреляции

Образец	Шаг	$k_{id}$ , мг/(г мин <sup>1/2</sup> )	$c$ , мг/г	$R^2$
1	1	0.25	5.68	0.94
	2	0.015	8.86	0.95
2	1	0.27	6.88	0.93
	2	0.021	9.4	0.96
3	1	0.31	8.15	0.97
	2	0.027	10.83	0.99

**Таблица 3.** Константы процесса адсорбции ионов Cu(II).  $R^2$  – коэффициент корреляции

Образец	$A$ , моль/кг	Ленгмюр			Фрейндлих			Дубинин–Радушкевич		
		$A_m$ , моль/кг	$K_L$ , л/моль	$R^2$	$n$	$K_F$ , (мг/г)/(л/мг) <sup>1/n</sup>	$R^2$	$A_m$ , моль/кг	$E$ , кДж/моль	$R^2$
1	4.91	5.05	307.8	0.99	2.94	0.88	0.88	1.84	9.07	0.93
2	8.35	8.06	468.7	0.99	2.63	1.08	0.88	1.91	9.98	0.97
3	19.44	19.49	735.4	0.99	2.13	1.34	0.88	2.01	11.96	0.99

**Таблица 4.** Процентное соотношение элементов в немодифицированных и модифицированных гранулах хитозана

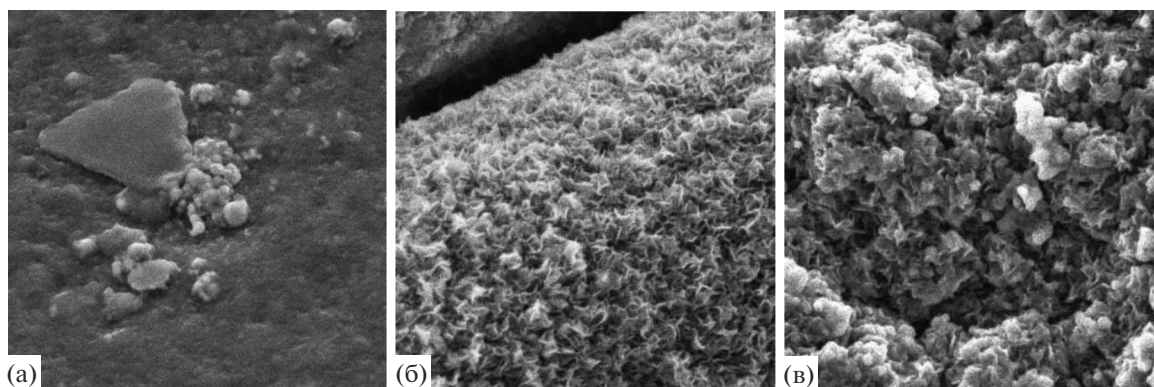
Элемент	Немодифицированные гранулы хитозана	Модифицированные гранулы хитозана
	содержание в материале, вес. %	
N	6.26	9.51
O	49.62	43.62
C	44.12	38.12
Ni	–	8.75

Элементный состав сорбентов на основе хитозана приведен в табл. 4.

Инфракрасные спектры хитозана (1) и модифицированных гранул (2) показаны на рис. 6.

После иммобилизации ZIF на поверхности гранул хитозана интенсивность поглощения около 2921 и 2877  $\text{см}^{-1}$  (C–H симметричное и асимметричное растяжение соответственно) и 1423 и 1375  $\text{см}^{-1}$  (колебания  $\text{CH}_2$  и симметричные деформационные колебания  $\text{CH}_3$ ) увеличивается, что обусловлено присутствием этил-заместителя в имидазольном цикле. Также после иммобилизации ZIF интенсивность поглощения при 1325  $\text{см}^{-1}$  (область колебаний третичного амина) снижается, что обусловлено образованием активных центров роста ZIF через связывание никеля с  $-\text{NH}_2$  груп-

пами на первых этапах модификации поверхности хитозана. Следует отметить, что после иммобилизации ZIF на гранулах хитозана в конечном спектре наблюдается слабая полоса при 1646  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на наличие C=C-колебаний имидазольного кольца. Полосы при 1066 и 1028  $\text{см}^{-1}$  соответствуют растяжению C–O. Причины уменьшения интенсивности связаны с образованием активных центров роста ZIF с участием –ОН групп [19]. Основным признаком образования ZIF является появление полос в области 500–800  $\text{см}^{-1}$  (особенно 530  $\text{см}^{-1}$ ), указывающих на присутствие Ni–N связи металлического центра с имидазольным лигандом [20]. Интенсивность сигналов, соответствующих групп атомов, обуславливающих особенности структуры и свойства хитозана, после модификации не изменяется.

**Рис. 5.** Микрофотографии образца 1 (а), образца 2 (б) и образца 3 (в). Масштаб 1 мкм.

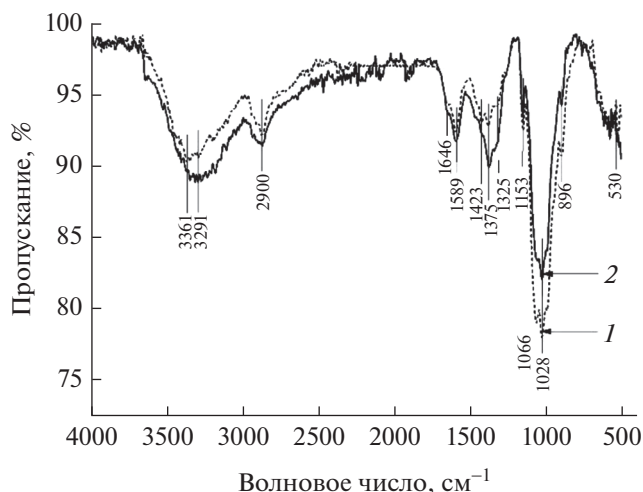


Рис. 6. ИК-спектры хитозана (1) и модифицированных гранул (2).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охарактеризованы процессы сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  из водных растворов в присутствии немодифицированных и модифицированных гранул хитозана. Показано, что в результате модифицирования поверхности гранул хитозана 2-этилмидазолом никеля в присутствии поверхностно-активного вещества и депротонирующего агента происходит увеличение сорбционной емкости до 19.5 моль/кг и сокращение времени достижения адсорбционного равновесия до 60 мин. Установлено, что адсорбция ионов металла в присутствии модифицированного сорбента на основе хитозана протекает в смешанно-диффузионном режиме и сохраняет ионообменную природу. Таким образом, разработанные сорбенты на основе хитозана могут быть предложены в качестве альтернативы промышленным катионитам для доочистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen Y., Bai X., Ye Z. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 8. P. 1481.
2. Azimi A., Azari A., Rezakazemi M. et al. // *ChemBio-Eng. Reviews*. 2017. V. 4. № 1. P. 37–59.
3. Xu S., Lv Y., Zeng X., Cao D. // *Chemical Engineering J.* 2017. V. 323. P. 502–511.
4. Rasheed T. // *Chemosphere*. 2020. V. 259. P. 127369.
5. Karadaş C., Kara D. // *Food Chemistry*. 2017. V. 220. P. 242–248.
6. Velasco-Garduño O., Martínez M.E., Gimeno M. et al. // *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. V. 27. P. 28527–28535.
7. Rehman M., Liu L., Wang Q. et al. // *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. V. 26. P. 18003–18016.
8. Li X., Wang B., Cao Y., Zhao S. et al. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019. V. 7. P. 4548–4563.
9. Manos G., Dunne L. // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. № 10. P. 818.
10. Huang Y., Zeng X., Guo L. et al. // *Separation and Purification Technology*. 2018. V. 194. P. 462–469.
11. Li M., Ren G., Wang F. et al. // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2019. V. 6. № 5. P. 1129–1134.
12. Chakraborty R., Asthana A., Singh A. K. et al. // *International J. Environmental Analytical Chemistry*. 2020. P. 1–38.
13. Arora R. // *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 18. P. 4745–4750.
14. Wang K., Tao X., Xu J. et al. // *Chemistry Letters*. 2016. V. 45. № 12. P. 1365–1368.
15. Liu L., Yang W., Gu D. et al. // *Frontiers in Chemistry*. 2019. V. 7. P. 607.
16. Sugashini S., Gopalakrishnan S. // *Research J. Chemical Sciences*, 2012, 2(6). P. 55–59.
17. Huang R., Yang B., Liu Q. // *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(2). P. 908–915.
18. Boamah P.O., Huang Y., Hua M. et al. // *Carbohydrate Polymers*. 2015. V. 122. P. 255–264.
19. Fernandes Queiroz M., Melo K., Sabry D. et al. // *Marine Drugs*. 2015. V. 13. P. 141–158.
20. Zhang Y., Jia Y., Li M. et al. // *Scientific Reports*. 2018. V. 8. № 1. P. 1–7.