

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 544.723:546.302:547.458.5+547.458.8+677.31

**ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
БИОПОЛИМЕРАМИ ПОЛИСАХАРИДНОЙ
И ПОЛИАМИДНОЙ ПРИРОДЫ**

© 2023 г. Т. Е. Никифорова^а, *, В. А. Габрин^а, П. Б. Разговоров^б

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия

^бЯрославский государственный технический университет,
Московский просп., 88, Ярославль, 150023 Россия

*e-mail: tatianaenik@mail.ru

Поступила в редакцию 17.10.2022 г.

После доработки 12.11.2022 г.

Принята к публикации 26.11.2022 г.

Представлены результаты исследований сорбционных свойств природных и модифицированных материалов полисахаридной и полиамидной природы и установлены физико-химические закономерности распределения *d*-металлов в гетерофазной системе “биополимер–водный раствор”. Экспериментальные изотермы сорбции обработаны в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Кинетика сорбции наиболее корректно описывается моделью псевдо-второго порядка. Изучено влияние различных факторов, влияющих на эффективность процесс сорбции, таких как температура, скорость перемешивания и т.д. Установлено влияние рН среды на сорбцию ионов тяжелых металлов полисахаридными и полиамидными сорбентами. Выявлены закономерности процесса конкурентной сорбции катионов M^{2+}/H^{+} в кислой области рН с участием различных функциональных групп. Определены перспективы использования биосорбентов полисахаридной и полиамидной природы, модифицированных с применением новых методов, включая направленную модификацию свойств поверхности, в соответствии со взаимосвязью “структура–сорбционная активность материала”.

DOI: 10.31857/S0044185623700298, EDN: SESARQ

ВВЕДЕНИЕ

Быстрый промышленный рост приводит к увеличению спроса на тяжелые металлы, что способствует постепенному истощению мировых запасов богатых металлами руд. Поэтому требуется исследование альтернативных источников тяжелых металлов. Такими источниками могут служить твердые металлосодержащие отходы, а также сточные воды промышленных производств. Среди металлосодержащих отходов следует отметить отработанные нефтяные катализаторы, отходы электронной и металлообрабатывающей промышленности, аккумуляторных батарей, и др. Сточные воды ряда промышленных производств (горнорудной, металлургической, химической, текстильной промышленности, производства аккумуляторов, удобрений, кожи) содержат огромные количества, иногда в десятки раз превышающие ПДК, тяжелых металлов (Au, Ag, Ni, Mo, Co, Cu, Zn, Cd, Pb и Cr), являющихся вредными для окружающей среды и одновременно ценными с точки зрения различных производств [1]. Таким

образом, решение вопроса очистки сточных вод связана не только с загрязнением в глобальном масштабе, но и с необходимостью возвращать ценные металлы в производство.

Тяжелые металлы являются крайне опасными загрязнителями биосферы. Они попадают в окружающую среду как естественным путем, так и в результате антропогенной деятельности. Важными природными источниками тяжелых металлов являются разрушение горных пород, вулканическая активность, эрозия почвы, поверхностное залегание руд, лесные пожары. Антропогенные источники тяжелых металлов включают промышленные стоки, выбросы транспорта, неорганические удобрения, пестициды и ископаемое топливо. Из-за быстрой индустриализации и усиливающегося техногенного воздействия вклад антропогенных источников в загрязнение окружающей среды увеличивается с каждым днем [2]. Интенсивная промышленная деятельность привела к значительному росту загрязнения водных источников тяжелыми металлами, которые выбрасываются в огромных количествах в окружающую

шую среду. Они способны накапливаться в течение длительного времени в объектах окружающей среды и могут переноситься с водными потоками на большие расстояния [3]. Тяжелые металлы, такие как Cr, Cu, Hg, Pb, Cd, Ni и т. д., содержащиеся в сточных водах, опасны для окружающей среды и здоровья, так как многие из них токсичны или канцерогены. Например, медь влияет на свертывание крови человека, приводит к гипертонии, заболеваниям желудочно-кишечного тракта и бессоннице [4].

Особую проблему, связанную с тяжелыми металлами в окружающей среде, представляет собой их накопление в живых организмах по мере продвижения по пищевой цепочке, способность включаться в метаболический цикл, образовывать высокотоксичные металлоорганические соединения, изменять формы нахождения при переходе от одной природной среды в другую, не подвергаясь биологическому разложению [5].

Загрязнение воды токсичными металлами остается серьезной экологической проблемой, вызывающей растущее беспокойство во всем мире. Следовательно, их присутствие в окружающей среде, в особенно в воде, необходимо контролировать.

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

1. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Для удаления тяжелых металлов из воды и водных растворов используются различные методы, такие как восстановление и химическое осаждение, коагуляция–флокуляция, электрокоагуляция, ионный обмен, электродиализ, мембранная и ультрамембранная фильтрация, обратный осмос и адсорбция. Большинство этих методов, кроме адсорбции, имеют ограничения из-за больших капитальных вложений, эксплуатационных расходов, недостаточной эффективности при низких концентрациях металлов, особенно в диапазоне 1–100 мг/л [6]. Применение некоторых из этих методов приводит к образованию токсичного ила, утилизация которого требует больших затрат, что может отразиться на технико-экономической целесообразности процедуры очистки [7].

Адсорбция в настоящее время рассматривается как один из лучших методов технологической дезактивации воды, благодаря его эффективности, экономичности и экологичности [8]. Процесс адсорбции тяжелых металлов представляет собой процесс массопереноса, при котором вещество (адсорбат) переносится из жидкой фазы на твердую поверхность адсорбента и связывается за счет физических и/или химических взаимодей-

ствий и образует молекулярную или атомарную пленку. Адсорбция является общепринятым и наиболее распространенным методом очистки воды, так как использует наименее сложное оборудование с простыми операциями и может работать с широким спектром адсорбентов. Простой дизайн, нетоксичные, недорогие адсорбенты, невысокая стоимость очистки и мягкие условия проведения процесса обуславливают его широкое применение в самых разных областях [9, 10].

При ионном обмене, представляющем собой обратимую химическую реакцию, ион из раствора обменивается на ион с аналогичным зарядом, закрепленным на неподвижной твердой фазе. Ионообменники способны обменивать положительно заряженный ион (катионообменник) или отрицательно заряженный ион (анионообменник) [11]. Термин “ионный обмен” обычно означает, что исследователи рассматривают неспецифические, электростатические механизмы связывания металлов. Альтернативные подходы позволяют объяснить отклонения в стехиометрии 1 : 1 между ионообменной емкостью сорбента и адсорбционной способностью различных ионов металлов, даже имеющих одинаковую валентность.

Ионный обмен и адсорбция (хемосорбция) широко используются для удаления из воды ионов токсичных тяжелых металлов с использованием различных адсорбентов. В последнее время адсорбция широко используется для удаления металлов из сточных вод, в основном, различных отраслей перерабатывающей промышленности.

2. АДСОРБЕНТЫ И ИОНИТЫ

2.1. Уголь и его модификации

Наиболее часто в качестве адсорбентов используют активированный уголь, глинистые минералы, цеолиты, твердые промышленные отходы и биоматериалы [12]. Адсорбционная очистка сточных вод от таких металлов как Ni(II), Cr(VI), Cd(II), Cu(II) и Zn(II) с использованием активированного угля проходит эффективно из-за его высокой площади поверхности, большого адсорбционного потенциала и удельной поверхностной реакционной способности [13]. Исследование адсорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} на магнитном оксиде графена, полученном с использованием ультразвуковой обработки оксида графита с наночастицами Fe_3O_4 , а также на других углеродных сорбентах, показало, что, независимо от вида углеродного адсорбента (оксид графена, многослойные углеродные нанотрубки и активированный уголь) адсорбционная способность в основном зависит от pH; при этом она контролируется ионным обменом между положительно заряженными ионами в растворе и отрицательно

заряженными адсорбционными центрами на поверхности адсорбента [14].

Широкое применение для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод нашли природные и синтетические цеолиты. В работе [15] показано, что клиноптилолит имеет большой потенциал в удалении ионов тяжелых металлов.

2.2. Синтетические ионообменные смолы

Для ионообменной сорбции тяжелых металлов из различных сред применяют синтетические ионообменные смолы, так как при их использовании удается достичь высокой эффективности очистки. Известно, что ионообменные смолы отличаются высокой скоростью извлечения урана из руд. Быстрая кинетика обусловлена тем, что ионный обмен осуществляется только на поверхности зерен. Было обнаружено, что иониты Purolite S910 и S957 извлекают катион уранила по механизму хелатирования. Напротив, иониты Dowex M4195, Purolite S985 и ряд других продемонстрировали анионообменный механизм поглощения уранила, поскольку соответствующие данные расширенной тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (EXAFS) свидетельствуют в пользу $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ структуры [16].

Основная доля выпускаемых ионообменных смол используется для процессов очистки воды и только небольшая часть — для других целей, включая извлечение металлов из руд, в процессе которого смола вводится непосредственно в рудную пульпу, а также разделение металлов [17].

Синтетические ионообменные смолы, получаемые на основе различных органических полимеров, содержащие карбоксильные [18], фосфоновые [19] и сульфоновые кислотные группы [20], а также комбинацию групп фосфорной и сульфоновой кислот [21], широко используются для сорбции тяжелых металлов, редкоземельных элементов и радионуклидов.

Наряду с высокой эффективностью очистки (высокой обменной емкостью), к числу преимуществ ионитов относятся высокая скорость очистки, легкость регенерации, долгий срок службы.

3. ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ

Несмотря на неоспоримые достоинства синтетических ионитов, следует отметить, что они довольно дороги. Поэтому применение побочных продуктов переработки агропромышленного комплекса в качестве адсорбентов для удаления тяжелых металлов из сточных вод вызывает большой интерес. Доступные и дешевые природные материалы, такие как уголь, торф, древесина, скорлупа кокоса и рисовая шелуха, могут быть использованы после их преобразования в активи-

рованный уголь в процессе термической обработки [22]. Эти материалы содержат гидратированный кремний, активные функциональные группы (карбоксильные, гидроксильные) и требуют регенерации или утилизации [23].

Биоуголь является результатом термического разложения органического материала при температурах от 35 до 700°C при ограниченной подаче кислорода. Активированный уголь содержит большое количество углерода и имеет низкое содержание неорганических веществ, обладает большой площадью поверхности, характеризуется быстрой кинетикой и высокой адсорбционной способностью. Активированный уголь [24] из кокосовой стружки при извлечении меди, никеля и свинца показал более высокую емкость, чем у промышленного активированного угля, селективность которого изменялась в ряду: $Pb > Cu > Ni$. Высокая эффективность адсорбции $Cu(II)$ из водного раствора наблюдалась для образцов угля, полученных из рисовой шелухи пиролизом и активацией паром при 700 и 750°C [25]. При использовании угля, полученного из кофейной шелухи, модифицированного гидроксидом натрия для создания функциональных групп на его поверхности и увеличения площади удельной поверхности, максимальная сорбционная емкость составила 116.3 и 139.5 мг/г для Cd^{2+} и Pb^{2+} , соответственно, что сопоставимо с емкостью промышленных адсорбентов [26].

Поиск новых технологий удаления токсичных металлов из сточных вод привлек внимание к биосорбции, основанной на способности различных биологических материалов связывать металлы. Главными преимуществами биосорбции перед традиционными методами очистки являются низкая стоимость, высокая эффективность удаления металлов из разбавленных растворов, минимизация химических или биологических шламов, отсутствие потребности в дополнительных питательных веществах (как при очистке сточных вод с помощью биомассы активного ила), возможность регенерации и многократного использования биосорбентов, и выделения металлов [27]. Эти материалы являются доступными, недорогими и удобными в использовании, характеризуется экологической чистотой [28].

Отмечается, что биосорбция представляет собой альтернативный метод извлечения ионов металлов из водных растворов, поскольку сорбенты полисахаридной и полиамидной природы получают из возобновляемого сырья, доступного в изобилии, в том числе, отходов агропромышленного комплекса. Они представляют собой биоразлагаемые материалы, которые не наносят вред окружающей среде, являются недорогими и удобными в использовании, при этом в ряде случаев характеризуются достаточно высокой емкостью.

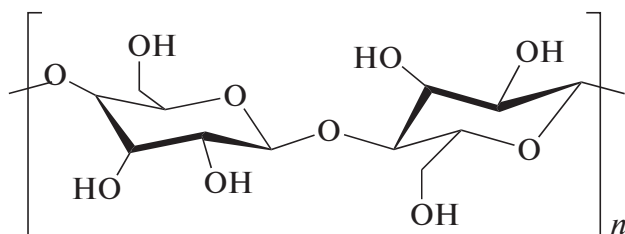


Рис. 1. Структурная формула целлюлозы.

Разработка недорогих и эффективных природных сорбентов, включая вещества животного или растительного происхождения на основе многотоннажных побочных продуктов или отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности, а также создание ресурсосберегающих технологий с использованием таких сорбентов является важной задачей.

Основными направлениями исследований в мировой науке являются:

- поиск доступных и недорогих безопасных биоразлагаемых сорбентов на основе отходов агропромышленного комплекса;

- выбор способа модификации сорбента для создания на его поверхности сорбционно-активных групп;

- исследование влияния различных факторов на процесс сорбции сорбции тяжелых металлов из различных сред для выявления оптимальных условий его проведения.

3.1. Сорбенты на основе целлюлозы

Целлюлоза – один из самых распространенных природных полимеров, главная составная часть клеточных стенок растений, обуславливающая механическую прочность и эластичность растительных тканей. Макромолекулы целлюлозы (рис. 1) построены из элементарных звеньев *D*-глюкозы (в пиранозной форме), соединенных 1,4-β-гликозидными связями в линейные неразветвленные цепи.

Используемые для сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащие материалы представлены обширным набором растительного сырья, такими как опилки, листья, кора лиственных и хвойных пород деревьев, шишки, скорлупа орехов, шелуха, семена, плоды и стебли различных растений, жмыхи и шроты, свекловичный жом, кожура фруктов, солома, травянистые и водные растения, торф, ил, морские водоросли, биомасса бактерий, дрожжей; грибов, и др. Так, для извлечения ионов *Cd*(II) используют в необработанном виде такие агропромышленные отходы, как рисовую шелуху, листья инжира, кожуру гороха и бобов, кожуру лимонов и апельсинов,

причем наиболее эффективными сорбентами оказались кожура черного гороха (99%), а также древесина папайи и порошок зеленой оболочки кокосового ореха (98%). В отношении ионов *Ni*(II) эффективными сорбентами являются опилки клена, дуба и белой акации, волокна кокосовой пальмы, семена хлопчатника, соевые бобы, причем при использовании биомассы кассии трубчатой степень извлечения *Ni*(II) достигала 100%. Для очистки сточных вод от ионов *Pb*(II) используют сорбенты на основе высушенных и измельченных сосновых иголок, волокон из бамбука и хлопка, пшеничных отрубей. Полное извлечение ионов свинца(II) наблюдалось при использовании коры фебрифуги [29].

Для получения сорбентов можно использовать отходы, образующиеся при переработке различных фруктов и овощей: яблочный и морковный жмых, выжимки из томатов, жом сахарной свеклы. Указанные растительные материалы за счет содержания пищевых волокон способны к эффективному извлечению металлов из сточных вод. Продукты переработки пшеницы – солома и отруби – также могут служить основой для производства сорбентов. Актуальной задачей является обоснование механизма хемосорбции ионов тяжелых металлов модифицированными биосорбентами. Наличие различных функциональных групп (карбоксильной, гидроксильной, амидной, аминогрупп), высокое содержание целлюлозы (37–39%) обеспечивает высокую сорбционную способность этих материалов.

Однако следует заметить, что для более корректного сопоставления представленных в обзоре экспериментальных литературных данных следует указывать условия проведения процесса сорбции, такие как начальные концентрации ионов тяжелых металлов в водных растворах, модуль сорбент/раствор, температура, pH среды, размер частиц сорбента и др.

Ряд данных по сорбции ионов *Pb*(II), *Cd*(II), *Hg*(II), *Cr*(III), *Cr*(VI), *Ni*(II), *Cu*(II), *Zn*(II), *Fe*(II) целлюлозосодержащими биосорбентами на основе побочных продуктов агропромышленного комплекса представлен в работах [30, 31]. Сорбция из растворов на биополимерных материалах является основой многих физико-химических процессов, связанных как с жизнедеятельностью живых организмов, так и с техногенной деятельностью, аккумулярованием тех или иных веществ и утилизацией побочных продуктов. Сорбенты растительного происхождения на основе целлюлозосодержащих материалов представляют несомненный практический и научный интерес с точки зрения их использования в процессах сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов [32]. Такие сорбционные материалы широко распространены в природе, экологи-

чески безопасны, нетоксичны, биоразлагаемы и обладают высокими поглощающими свойствами в отношении широкого спектра металлов, даже при их низких концентрациях загрязнителей.

Для исследования закономерностей сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов целлюлозой и ее производными из водных растворов электролитов и установления возможного механизма процесса сорбции (природы сорбционного центра и связывания иона металла) необходимы сведения о физико-химических свойствах полимерных сорбентов на основе целлюлозы, свойствах водной фазы, а также данные о влиянии на сорбционное равновесие различных факторов, таких как природа металла и полимера, состав и pH среды, температура и др. [33–35].

3.1.1. Сорбционные центры и механизм сорбции.

Изучение сорбции ионов тяжелых металлов с использованием в качестве сорбентов целлюлозы и ее производных началось с 50-х годов XX века. Проведенные в то время систематические исследования сорбционных процессов на целлюлозных материалах подтвердили гипотезу о наличии карбоксильных групп непосредственно в самой целлюлозе, установив, что на каждые 1000 глюкозных остатков цепи макромолекулы целлюлозы приходится 2–3 группы $-\text{COOH}$. Величина сорбционной емкости целлюлозы определяется содержанием карбоксильных групп в полимере, зависит от степени очистки от неорганических и органических веществ и способа варки и находится в пределах от 0.011 до 0.1 мг-экв г^{-1} . К настоящему времени в литературе накоплен большой объем экспериментального материала по сорбции ионов металлов из водных растворов различными целлюлозосодержащими материалами, причем в последние годы наблюдается бурный рост исследований, касающихся использования сорбентов на основе целлюлозы как в нативном, так и в модифицированном виде, для удаления ионов тяжелых металлов из водных сред [36–38].

По мере накопления экспериментального материала формировались и теоретические представления о механизме процесса сорбции ионов тяжелых металлов биосорбентами на основе целлюлозы с учетом влияния природы функциональных групп (сорбционных центров) полисахаридных сорбентов, их взаимодействия с ионами металлов, а также влияния на этот процесс различных факторов, таких как pH, температура раствора, концентрация сильного электролита и др. [39].

В большинстве исследований процессов биосорбции отмечается, что карбоксильная группа является основной группой, отвечающей за сорбцию ионов металлов, кроме которой отмечают гидроксильную группу, ароматическое кольцо и аминогруппу. Изучение механизмов биосорбции требует междисциплинарного подхода с учетом

сложного механизма связывания различных ионов токсичных металлов некоторыми координационными группами на поверхности биосорбентов [40].

В ряде работ [41, 42] установлено, что при взаимодействии ионов металлов с целлюлозосодержащими материалами, в том числе, разнообразными отходами сельского хозяйства, в качестве активных центров выступают группы $-\text{CO}-$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{H}$, $-\text{COOH}$, $\text{N}-\text{H}$, $-\text{CH}$, $-\text{CN}$, $-\text{C}=\text{C}-$ биосорбентов, а также различные функциональные группы, появляющиеся в процессе модификации.

Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время нет единой точки зрения относительно механизма процесса сорбции металлов из водных сред с использованием целлюлозных сорбентов и выбора модели для описания этого процесса. Механизм биосорбции может включать процессы хемосорбции, комплексообразования, адсорбции плюс комплексообразования на поверхности и в порах, ионный обмен, микроосаждение, выпадение гидроксидов тяжелых металлов на поверхности сорбента и адсорбция на поверхности [43]. Сообщается, что в качестве активных групп полимеров могут выступать $-\text{COOH}$, $-\text{COON}$ и $-\text{CO}$, $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{OH}$, а также $-\text{OH}$ группы [39], способные связывать ионы тяжелых металлов по механизму ионного обмена или комплексообразования.

3.1.2. Модификация природных сорбентов. За последние несколько лет был достигнут заметный прогресс в области биосорбции ионов тяжелых металлов. Расширяются возможности синтеза и модификации сорбентов для повышения эффективности удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов, подбираются оптимальные рабочие параметры, анализируются равновесные и кинетические данные. Обсуждаются такие методы улучшения сорбционных свойства биосорбентов, как предварительная химическая и механохимическая обработка, прививка сорбционно-активных групп, иммобилизация и т.д. [44–46]. Одним из наиболее эффективных способов модификации является присоединение функциональных групп в результате процессов свободно-радикальной сополимеризации, инициированной различными химическими соединениями [47]. Отмечается, что прививка ряда функциональных групп, активных в сорбционном отношении, значительно увеличивает адсорбционную способность биосорбентов.

3.1.3. Равновесие и кинетика сорбции. Процесс биосорбции обычно описывается моделью изотермы сорбции Ленгмюра или Фрейндлиха, в то время как наиболее подходящим для кинетической модели является псевдо-второй порядок.

Процесс десорбции в большинстве случаев проводится с использованием кислотного элюента [48].

При удалении Pb(II) и Ni(II) из неочищенных сточных вод с использованием жмыха сахарного тростника степень извлечения достигала Pb (89.31%) и Ni (96.33%). Максимальная адсорбционная емкость монослоя Pb(II) и Ni(II) составляла 1.61 и 123.46 мг/г соответственно, при обработке данных равновесия сорбции, согласно модели изотермы Ленгмюра [49].

3.1.4. Влияние различных факторов на эффективность процесса биосорбции. На сорбцию ионов тяжелых металлов биосорбентами на основе целлюлозы влияют многие факторы, такие как природа сорбента, природа катиона металла, его концентрация в растворе, а также температура и pH водной фазы модуль биосорбент/раствор, ионная сила раствора и т.д. [50].

Для большинства биосорбентов, представленных в литературе, было обнаружено, что оптимальным диапазоном кислотности исходного раствора является pH в области 4.0–5.0. Указанный диапазон pH хорошо подходит для удаления Pb^{2+} [51]. Это объясняется тем, что при более низком начальном pH протоны сильно конкурируют с ионами металлов за сорбционные центры, что приводит к низкой эффективности сорбции. Это особенно важно учитывать при сорбции тяжелых металлов, поскольку при $pH > 6.5$ они находятся в основном в виде $M(OH)_2$.

Изучению процессов сорбции ионов тяжелых металлов природными материалами полисахаридной природы уделяется большое внимание, как в России, так и во всем мире. Это обусловлено тем, что побочные продукты и отходы сельскохозяйственного производства на основе целлюлозы являются перспективными сорбентами для очистки от ионов тяжелых металлов водных растворов различного состава, включая сточные воды промышленных предприятий, природные воды и пищевые системы. К числу достоинств полисахаридных биосорбентов можно отнести доступность, низкую стоимость, возобновляемость, экологическую чистоту, возможность регенерации, биodeградируемость и др. При этом остаются нерешенными многие научные проблемы, связанные с выбором подходящего сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов из конкретной системы, знанием закономерностей, влияющих на процесс сорбции, таких как:

- свойства самого сорбента (размер частиц, площадь удельной поверхности, пористость, гидрофильность и набухаемость, количество, природа функциональных групп (сорбционных центров));
- свойства ионов металлов (радиус иона, координационное число, заряд);

- свойства водной фазы (температура, pH среды, концентрация ионов металлов в растворе, присутствие конкурирующих ионов и сильного электролита);

- модуль раствор/сорбент.

Таким образом, добиться высоких результатов при извлечении ионов тяжелых металлов можно за счет модификации сорбента и изменения условий проведения сорбционного процесса.

3.2. Сорбенты на основе хитозана

Поиск новых технологий удаления токсичных металлов из сточных вод привлек внимание к биосорбции с использованием хитозана [52, 53]. Хитозан представляет собой недорогой возобновляемый природный полимер, имеющий идеальные гидрофильность, биосовместимость, биоразлагаемость и нетоксичность, способный сорбировать тяжелые металлы и органические соединения. Амино- и гидроксильные группы в структуре хитозана работают как активные сорбционные центры и определяют способность к адсорбции ионов металлов, что позволяет рассматривать хитозан как перспективный полимер для разработки новых видов сорбентов [54].

Хитозан – линейный полукристаллический полисахарид природного происхождения, представляющий собой деацетилированную форму хитина (рис. 2). Он образуется в результате химического и ферментативного деацетилирования хитина и представляющий собой неразветвленную цепь, состоящую из β -(1 → 4)-2-амино-2-дезоксид-*D*-глюкановых остатков.

Среди основных преимуществ хитозановых сорбентов отмечают высокие емкостные и кинетические показатели сорбции металлов. Хорошие комплексообразующие свойства хитозана способствуют устойчивому росту интереса к экспериментальным и теоретическим исследованиям взаимодействия полимера и его производных с ионами различных металлов [55, 56], а также стимулируют разработку простых и экономически эффективных методов синтеза производных с высокой сорбционной емкостью и селективностью в отношении тяжелых, переходных и редкоземельных металлов [57, 58].

Недостатком хитозана является низкая пористость сорбентов на его основе, а также высокая чувствительность к изменению pH среды. Поэтому большое число исследований направлено на создание новых сорбентов на основе хитозана, обладающих повышенной устойчивостью к кислотным средам и более высокими показателями сорбции, что достигается за счет сшивания, прививки активных функциональных групп, создания композитных сорбентов, а также нанесением полимера на носители с развитой поверхностью [59, 60].

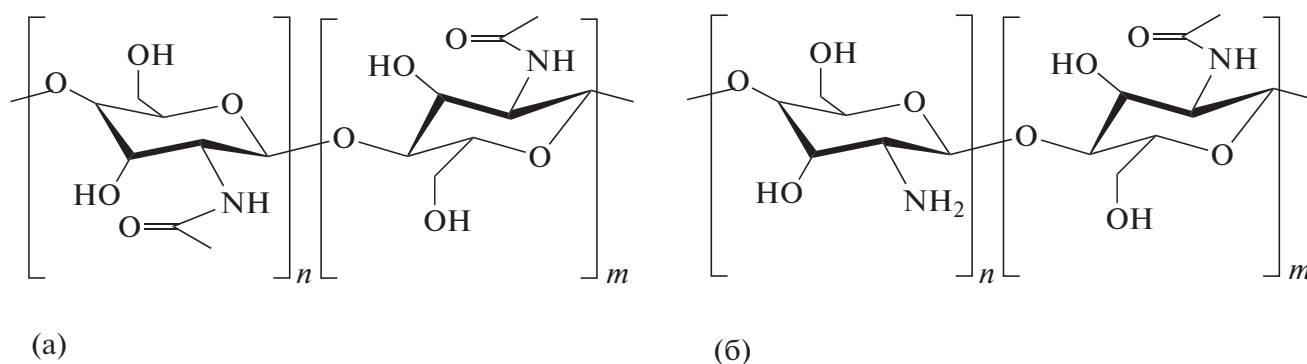


Рис. 2. Структурные формулы хитина (а) и хитозана (б).

Хитозан – один из самых эффективных природных полимерных лигандов, способных связывать широкий спектр ионов металлов, за исключением щелочных и щелочноземельных металлов, не имеющих свободных *d*- и *f*-орбиталей. Высокие комплексообразующие свойства хитозана способствовали устойчивому росту интереса к экспериментальным и теоретическим исследованиям взаимодействия полимера и его производных с различными металлами [61]. Сорбционная способность хитозана во многом зависит от его физико-химических свойств, степени деацетилирования хитозана, характера сорбируемого металла и условий процесса сорбции, включая рН раствора, температуру, время контакта, природу коионов в растворе, начальная концентрация металла и модуль раствор/сорбент.

Низкая механическая прочность, сложность отделения и слабая кислотостойкость ограничивают разработку адсорбента из хитозана в виде порошка или хлопьев. Наличие аминогрупп обуславливает зависимость свойств от рН среды. В области низких значений рН аминогруппы протонируются, приобретая положительный заряд, что приводит к появлению у хитозана водорастворимых свойств. [62]. Растворимость хитозана – серьезная проблема при его использовании в водной среде с рН ниже 6.5 [63].

Необходимо понимание роли кислотности раствора для изучения механизма сорбции ионов тяжелых металлов с участием биосорбентов на основе хитозана [64]. рН среды является наиболее важным фактором, влияющим на процесс сорбции ионов тяжелых металлов материалами на основе хитозана. Значение рН раствора сильно влияет не только на поведение аминогрупп на поверхности биосорбента, но и на состояние ионов тяжелых металлов в растворе: гидролиз, комплексообразование с органическими и/или неорганическими лигандами, окислительно-восстановительные реакции, осаждение и доступность тяжелых металлов для биосорбции. Низкую способность хитозана адсорбировать ионы тяжелых металлов при рН < 3 можно объяснить протонированием

центров адсорбции при низких значениях рН. В кислых растворах (рН < 6.5) хитозан положительно заряжен из-за преобладания аминогрупп, которые протонируются при низких значениях рН среды.

Эффективность адсорбции медленно увеличивается с ростом рН для большинства ионов металлов, которая достигает максимального значения в области рН 5–6. При дальнейшем повышении рН (рН > 7) большинство тяжелых металлов образует осадок, а медь начинает выпадать в осадок уже при рН > 6. Таким образом, влияние кислотности среды обычно оценивается в диапазоне рН 3–7 [65].

Следует учитывать, что в сложной гетерофазной системе рН может изменяться в процессе сорбции металла, что затрудняет изучение процесса биосорбции с участием хитозана. Поэтому важно искать подходящие формы применения хитозана в качестве сорбента и новые виды материалов, лишенных перечисленных недостатков.

В настоящее время основная часть исследований направлена на создание новых сорбентов на основе хитозана с повышенной стойкостью к кислым средам высокими сорбционными характеристиками. Устойчивость хитозана в кислой среде может быть достигнута с помощью сшивающих агентов. Чаще всего сорбент используется в виде шариков, в которых хитозан предварительно превращается в гель путем растворения в уксусной или соляной кислоте, а затем сшивается глutarовым альдегидом или эпихлоргидрином.

Сорбционная емкость хитозана сильно варьируется в зависимости от условий сорбции, природы сорбируемого металла, формы, источника получения и физико-химических характеристик хитозана, степени деацетилирования, а также степени сшивки и вида модификации [67]. Хитозан содержит функциональные группы, способные взаимодействовать с ионами металлов в растворе, при этом в качестве основных адсорбционных центров рассматриваются аминогруппы хитозана, а гидроксильные группы (особенно в положении С-3) также могут участвовать в ад-

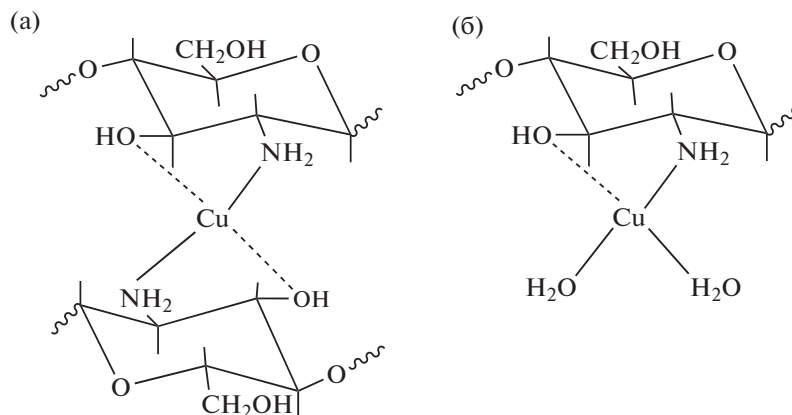


Рис. 3. Связывание ионов меди хитозаном в виде “мостиковой модели” (а) и “подвесной модели” (б).

сорбции [67]. Возможные механизмы адсорбции ионов металлов хитозаном включают хелатообразование, ионообменное (электростатическое) взаимодействие и образование тройных комплексов. При описании адсорбции ионов переходных металлов хитозаном принято считать, что хелатообразование является наиболее вероятным механизмом связывания. В этом случае атомы азота в аминогруппах хитозана могут образовывать ковалентные связи с ионами меди, а гидроксильные группы могут участвовать в координации. Таким образом, образуются хелатные структуры с участием атомов азота протонированных аминогрупп и атомов кислорода гидроксильных групп хитозана. Связывание ионов металлов хитозаном может быть представлено в виде двух моделей – “мостиковой” и “подвесной” (рис. 3) [67].

В “мостиковой модели” ионы металлов связаны с двумя аминогруппами из одной цепи или из разных цепей, посредством меж- или внутримолекулярного комплексообразования, в отличие от “подвесной модели”, в которой ион металла связан только с одной аминогруппой подвесным образом, а гидроксильные группы и атомы кислорода в молекулах воды могут участвовать в координации.

В последние годы ученые исследовали различные методы модификации хитозана, направленные на повышение его сорбционной способности, улучшение его сродства к металлам и изменение оптимального диапазона pH. Для увеличения адсорбционной способности хитозана и повышения его стабильности в кислых растворах широко используется химические и физические способы модификации.

Важным преимуществом хитозана является его универсальность. Полимер может быть модифицирован физическими способами и получен в различной форме – в виде порошка, наночастиц, гелевых шариков, мембран, губки, сотов, волокон или полых волокон для использования в различных областях (очистка сточных вод и водо-

подготовка, фармацевтическая, медицинская, текстильная промышленности и др.).

Химическая модификация хитозана имеет две главные цели: первая цель – предотвратить растворение полимера при проведении сорбции металлов в кислых растворах (или при десорбции металлов в кислых средах) и вторая цель – улучшить сорбционные свойства металлов (увеличить сорбционную емкость или повысить селективность сорбции) [68].

Эффективным способом повышения стабильности хитозана в кислых средах является сшивание его полимерных цепей бифункциональными реагентами, такими как глутаровый альдегид, диглицидиловый эфир этиленгликоля или полиглицидиловый эфир глицерина, полиальдегид циклодекстрина, гексаметилендиизоцианат. Возможно также использование монофункциональных реагентов, соединений – в частности, эпихлоргидрина. Последний может реагировать с одной полимерной цепью хитозана путем присоединения эпоксидной группировки к аминогруппе, в то время как хлорсодержащая группа может взаимодействовать с аминогруппами другой полимерной цепи хитозана или с другими функциональными группами [68]. Сообщается также о применении в качестве сшивающих агентов формальдегида, фенилтиомочевины и натриевой соли полиаспарагиновой кислоты [69, 70]. Дополнительная ионная сшивка достигается при использовании полианионных кросслинкеров, в качестве которых могут выступать фосфаты и сульфаты щелочных металлов [71].

Триполифосфат обычно используют в качестве кросс-линкера для приготовления гранул хитозанового геля (эффект нейтрализации/коагуляции). Часть протонированных аминогрупп в хитозане взаимодействует с отрицательно заряженным противоионом триполифосфата за счет электростатического взаимодействия. В результате такой ионной сшивки образуются полимерные сети, которые позволяют предотвратить рас-

творение хитозана при адсорбции металлов в кислых средах.

Сшивающие агенты, применяемые для улучшения химической и механической стабильности хитозана, обычно снижают сорбционные свойства получаемых сорбентов. Снижение сорбционной емкости обусловлено уменьшением количества аминогрупп, способных участвовать в сорбции ионов тяжелых металлов, поскольку часть из них участвует в реакции со сшивающими агентами. Однако при невысоких степенях сшивки триполифосфатом натрия, препятствующих образованию плотно упакованных цепей и, следовательно, снижению способности к набуханию, можно наблюдать увеличение адсорбционной способности хитозана [68]. Авторы объясняют данный эффект также увеличением пространства между хитозановыми цепями за счет снижения кристалличности полимера, что приводит к увеличению доступности аминогрупп для сорбции ионов металлов. При более высоких степенях сшивки хитозан имел меньшую способность к набуханию и, следовательно, меньшую доступность аминогрупп для связывания ионов металлов из-за более плотной структуры трехмерной сетки полимера.

Адсорбционная способность сшитых материалов на основе хитозана может быть повышена в результате использования таких способов модификации, как прививка сорбционно-активных групп, включения твердых адсорбентов (например, металлов, глины и активированного угля) или их комбинации.

Важнейшим способом модификации служит прививка к хитозану различных соединений. Она позволяет присоединить функциональные группы, содержащие координационные атомы, такие как N, O и S, которые служат местом прикрепления молекул загрязняющих веществ [72, 73].

Благодаря наличию в полимерной молекуле большого количества амино- и гидроксильных функциональных групп, хитозан может быть модифицирован различными способами, включая реакции ацилирования, этерификации, алкилирования, кватернизации и привитой сополимеризации. Эти реакции могут протекать с участием NH_2 -групп при C_2 , OH -групп при C_6 и C_3 , гликозидной связи или их сочетания. Общеизвестно [74], что главное преимущество хитозана по сравнению с другими полисахаридами заключается в том, что его легко модифицировать по аминогруппе.

Большое количество производных хитозана было получено путем прививки новых функциональных групп на хитозановый остов. Прививка функциональных групп преследует следующие цели: 1 – увеличение числа сорбционных центров, 2 – расширение диапазона pH для сорбции металлов, 3 – изменение природы сорбционных центров и/или механизма сорбционного взаимо-

действия для повышения селективности сорбции по целевому металлу.

В случае использования хитозана в виде гелевых гранул сильное набухание полимера в кислых средах и, следовательно, большое содержание воды приводит к невысокой концентрации сорбционных центров в таких гранулах. Отмеченный недостаток может быть компенсирован прививкой дополнительных сорбционно-активных центров, например, аминогрупп, путем присоединения полиэтиленimina и с использованием различных сшивающих агентов (глутаровый альдегид, гексаметилендиизоцианат, эпихлоргидрин) [11].

Химическое модифицирование хитозана позволяет получить сорбент, содержащий различные функциональные группы. Так, в процессе карбоксиметилирования реакция протекает в основном по гидроксильным группам при C_6 или по аминогруппам с образованием соединения N,O-карбоксиметилхитозана, содержащего в молекулярных цепях как незамещенные NH_2 -группы, так и первичные и вторичные амины ($-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COOH}$; $-\text{N}-(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) [75].

Карбоксиметилхитозан может быть получен по реакции хитозана с хлоруксусной кислотой, карбоновыми кислотами или ангидридами карбоновых кислот [76].

Несмотря на интересные сорбционные свойства фосфорилированных производных хитозана (получаемых путем присоединения к хитозану фосфатных групп по реакции с пятиокисью фосфора или оксихлоридом фосфора, а также путем присоединения фосфоновой кислоты), их использование для сорбции ионов металлов ограничено из-за растворимости в воде и сродства этих производных к щелочным и щелочноземельным металлам, которое может привести к сильной конкуренции за извлечение тяжелых металлов из промышленных сточных вод.

Прививка соединений серы на хитозан является предметом многих исследований по разработке хелатирующих смол на основе хитозана. Для получения этих производных использовались различные методы, такие как реакция с сероуглеродом с образованием дитиокарбаматхитозана, реакция с меркаптоуксусной кислотой или прививка тиомочевины с помощью сшивающего агента (такого как глутаровый альдегид или эпихлоргидрин) [76].

Сообщается, что прививка на хитозан тиоловых и сульфоновых групп способствует повышению его сорбционной способности по отношению к ионам тяжелых металлов [77]. Введение в хитозан большого количества амино- и гидроксильных групп в процессе модифицирования полидопамином, также приводит к увеличению его сорбционной емкости [78].

Обычно сорбционное поведение производных хитозана следует той же тенденции, что и исходного хитозана: кислотно-основные свойства про-

изводного материала могут просто сдвигать оптимальный диапазон рН для сорбции металлов.

Получение композитов на основе хитозана также имеет целью улучшение сорбционных свойств полисахаридного сорбента, которое может быть достигнуто за счет увеличения его площади удельной поверхности, а также удешевление сорбента.

В последнее время для удаления тяжелых металлов разработаны гибридные материалы на основе хитозана, а также полимеров, наночастиц и оксидов металлов, которые вместе обуславливают отличный синергетический эффект. В композиционных материалах достигается сочетание лучших характеристик используемых материалов и открываются новые возможности в области технологий обработки водных растворов. Таким образом, композиты являются перспективными материалами для очистки воды [79].

Для получения композитов с высокоразвитой поверхностью, эффективных и недорогих используют комбинации хитозана и различных материалов, например, вулканических горных пород (перлит), цеолитов, диатомита, сульфата бария, диоксида кремния, диоксида титана, монтмориллонита, бумаги, целлюлозы и др. [80]. В среднем максимальные сорбционные емкости композитных сорбентов в пересчете на хитозан по отношению к ионам меди составляют 1.4–3 моль/кг [81], что согласуется с результатами [80].

Важно отметить, что сорбция металлов хитозаном может проходить по механизму хелатообразования или за счет электростатического взаимодействия в зависимости от состава и рН раствора, так как эти параметры оказывают влияние как на состояние полимера (протонирование аминокрупп хитозана), так и состояние металлов в растворе.

Использование хитозана совместно с другими полимерами или материалами позволяет существенно улучшить свойства композитов [80, 81]. Разработка подобных сорбентов очень важна для решения ряда экологических и практических задач по сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов различной природы.

3.3. Сорбенты полиамидной природы

Наряду с полимерами полисахаридной природы, для извлечения из водных растворов ионов различных тяжелых металлов, таких как медь, хром, ртуть, свинец и др., используются сорбенты полиамидной природы. Кератин – природный полимер, один из самых распространенных непищевых белков, являющийся основным компонентом шерсти, шелка, перьев и др. Кератин шерсти рассматривается как потенциально эффективный сорбент для извлечения токсичных химических соединений и ионов металлов благодаря наличию функциональных групп с кислот-

ными и основными свойствами, а также большому количеству отходов, образующихся при переработке шерстяного волокна, в том числе коротких волокон, которые не могут быть использованы в текстильной промышленности) [82].

Важные свойства кератина – биоразлагаемость и отсутствие токсичности делают его перспективным биополимером, который может производиться в различных формах, таких как гели, пленки, шарики и микро- или наночастицы. В настоящее время кератин играет важную роль в качестве биосорбента в зеленой химии.

Белковые молекулы содержат определенный набор аминокислот с уникальными свойствами и характерными функциональными группами, такими как карбоксильные, аминокислотные и дисульфидные мостики. Это определяет способность кератина шерсти к селективному связыванию ионов различных металлов, а также органических соединений и, таким образом, открывает возможность нетрадиционного использования шерсти в различных технологических процессах.

Шерсть является удобным объектом для исследований, так как представляет собой практически чистый кератин – водонерастворимый фибриллярный белок, α -спиральные полипептидные цепи которого стабилизированы водородными связями и внутрицепочечными дисульфидными мостиками в качестве основных структурных элементов [82].

Следует отметить, что изучению сорбционных свойств материалов на основе целлюлозы уделялось гораздо больше внимания [29, 32], чем исследованию закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов природными полиамидными биосорбентами. В связи с этим важно развивать исследования сорбционных свойств материалов белковой природы для расширения ассортимента сорбентов, позволяющих очищать водные растворы от ионов тяжелых металлов. Необходимо также выявить особенности конкурентного механизма обмена катионов металлов в гетерофазной системе “водный раствор–биосорбент на белковой основе”.

Наличие в кератине ряда функциональных групп, таких как амино- ($-\text{NH}_2$) и карбоксильная ($-\text{COOH}$) группы, а также дисульфидные мостики ($-\text{S}-\text{S}-$), делают кератин активным в сорбционном отношении. Кроме того, в сорбции ионов тяжелых металлов кератином шерсти также могут принимать участие такие функциональные группы как $-\text{SH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, а также дисульфидные мостики [83]. Однако в настоящее время широкое применение кератина ограничивается невысокими кинетическими характеристиками и более низкой, по сравнению с полисахаридными сорбентами, сорбционной емкостью.

Для сокращения времени достижения равновесия и увеличения сорбционной емкости шерстяного волокна применяют физические, хими-

ческие и физико-химические способы модифицирования. Методы, использующие плазму, коронный разряд или СВЧ-излучение, изменяют свойства поверхности шерсти, способствуют увеличению доступности активных центров для сорбции ионов металлов и создают дополнительные карбоксильные группы. Перспективным методом модификации шерсти является ее поверхностная функционализация с использованием газоразрядной плазмы низкого давления и плазмы разряда атмосферного давления, а также облучения пучком ускоренных электронов. Такие виды обработки приводят к появлению на поверхности кератина новых функциональных групп, что способствует его повышению его сорбционной способности [84, 85].

Новым направлением в получении эффективных кератиновых сорбентов является получение порошков шерсти из измельченного шерстяного волокна [86, 87]. При измельчении шерстяных волокон можно получать порошки, содержащие микрочастицы, сохраняющие присущую белку шерсти микроструктуру, кристалличность и пористость. Это приводит к заметному росту сорбционной емкости и улучшению кинетических характеристик кератина шерсти.

Порошки шерсти показывают значительно более высокую (в 2–9 раз) сорбционную способность по отношению к ионам тяжелых металлов по сравнению с коммерческими катионообменными смолами. Такие порошки на основе кератина шерсти имеют потенциал для применения при очистке сточных вод крупнотоннажных производств от ионов тяжелых металлов. Следует отметить, что эффект от использования порошков заметно усиливается, если они подвергаются химической модификации. В этом случае сорбционная емкость порошков по сравнению с волокнами шерсти может увеличиваться в несколько раз, а скорость поглощения ионов металлов возрастать в десятки раз и превосходить промышленные катионообменные смолы.

С использованием методов инфракрасной спектроскопии и электронно-протонного резонанса выявлено, что во взаимодействии нативного кератина шерсти с ионами Cu(II) принимают участие, главным образом, карбоксильные группы. Две карбоксильные группы соседних белковых цепей шерсти в слабокислой водной среде могут реагировать с ионами Cu(II) с образованием межцепочечного электронейтрального комплекса. Таким образом, для повышения сорбционной емкости кератина шерсти на поверхности сорбента необходимо создать дополнительные сорбционные центры, в том числе, COOH - и др. группы.

В последние годы разработаны новые сорбенты на основе шерстяного волокна в результате его химической модификации путем введения новых центров сорбции [88, 89]. Образцы модифицированного кератина с высокой сорбционной емко-

стью получали путем обработки шерсти различными модифицирующими агентами, содержащими активные функциональные группы [90, 91]. Функционализация шерстяного волокна карбоксильными группами позволила получить эффективный сорбент для извлечения ионов Cu(II) и Pb(II) из водного раствора [90].

В пользу ионообменного механизма сорбции на COOH -группах свидетельствует характер влияния pH раствора на этот процесс, указывающий на конкуренцию протонов и катионов металлов за сорбционные центры кератина. В кислых средах происходит протонирование части NH_2 -групп и подавление диссоциации COOH -групп, что приводит к тому, что поверхность кератина становится положительно заряженной.

Процессы сорбции катионов металлов и протонов биополимерными материалами с монофункциональными и полифункциональными сорбционными центрами отличаются друг от друга. Так, для полисахаридных биополимеров с COOH -группами (целлюлоза) в водной фазе при $\text{pH} < 7$ характерна конкурентная ионообменная сорбция катионов различных металлов ($\text{M}^{2+}/2\text{Na}^+$) или катионов металлов и протонов ($\text{M}^{2+}/2\text{H}^+$) на карбоксильных группах в анионной форме с образованием $\text{Cell}(-\text{COO}-)2\text{M}^{2+}$. В отличие от полисахаридных сорбентов с одним видом функциональных центров (COOH -групп), на полиаминсахаридах хитозане происходит конкурентная солевая сорбция катионов (металлов и протонов) на аминогруппах в основной форме с образованием хелатных комплексов $\text{CS}[(\text{-NH}_2)_2\text{CuX}_2]$. Однозарядные катионы (Na^+) не могут образовывать комплексы с аминогруппами. Такие биополимерные материалы, как целлюлоза и хитозан, имеющие монофункциональные однотипные центры (Cell-COOH) и $\text{CS}[(\text{-NH}_2)_2]$ соответственно, существенно отличаются по сорбционным свойствам от биополимеров, имеющих функциональные центры различных типов. Кератин шерсти (протеиновый сорбент) является биополимерным амфолитом с кислотными и основными сорбционными центрами ($\text{H}_2\text{N-W-COOH}$). В водной фазе при $\text{pH} < 7$ он существует в цвиттер-ионной форме $^+\text{H}_3\text{N}^+\text{W-COO}^-$, и способен к конкурентной, солевого типа сорбции катионов металлов и протонов на карбоксильных группах в анионной форме и анионов – на катионных аммониевых группах. Методом квантово-химических расчетов на модельных соединениях было показано, что сорбция ионов d-металлов из водных сред кератином шерсти протекает с участием карбоксильных кислотных групп в виде хелатных металлокомплексов [92]. Это подтверждает влияние фонового электролита (NaCl) на сорбцию катионов тяжелых металлов (M^{2+}) на карбоксильных группах кератина за счет участия в конкурентной сорбции на сорбционных центрах сорбента. Эквивалентный механизм ионного обмена ($\text{M}^{2+}/2\text{Na}^+$)

обусловлен конкуренцией катионов за сорбционные центры – карбоксильные группы сорбента в гетерофазной системе “H₂O–MSO₄–NaCl–кератин шерсти” [83].

Понимание механизмов сорбции необходимо для прогноза эффективности разрабатываемых сорбентов. Новые возможности применения модифицированных шерстяных волокон включают сорбцию ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод, очистку загрязненной воды, извлечение ионов благородных металлов из жидких отходов и их возвращение в производство [93].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Знание природы, строения, основности, координационного числа, числа сорбционных центров, а также влияния различных факторов на состояние катионов металлов в водном растворе и сорбенте необходимо для управления сложным механизмом хемосорбции катионов *d*-металлов из водно-кислотных сред различными биополимерными материалами (полианионитами, полиамфолитами, поликатионитами),

На основании исследования литературных данных отечественных и зарубежных ученых, рассматривающих проблемы создания новых активных центров на поверхности сорбционных материалов, выявлены основные направления и пути увеличения сорбционной емкости биополимеров и повышения селективности их сорбции к различным примесным металлам водных сред.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием 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. *Vardhan K.H., Kumar P.S., Panda R.C.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 290. P. 111197.
2. *Jeevanantham S., Saravanan A., Hemavathy R.V. et al.* // Environ. Technol. Innov. 2019. V. 13. P. 246–276.
3. *Duan C., Ma T., Wang J., Zhou Y.* // J. Water. Process. Eng. 2020. V. 37. P. 101339.
4. *Naushad M., Lichtfouse E.* (Eds.) Green Materials for Wastewater Treatment. Springer International Publishing. Cham. 2020.
5. *Joseph L., Jun B.-M., Flora J.R.V. et al.* // Chemosphere 2019. V. 229. P. 142–159.
6. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Telegin F.Y.* // Materials Science & Engineering B – Advanced Functional Solid State Materials 2021. V. 263. P. 114778.
7. *Mishra A., Clark J.H.* (Eds.) Green Materials for Sustainable Water Remediation and Treatment. Royal Society of Chemistry. Cambridge. 2013.
8. *Pap S., Kirk C., Bremner B. et al.* // Water Res. 2020. V. 173. P. 115573.
9. *Khan T.A., Chaudhry S.A., Ali I.* // J. Mol. Liq. 2015. V. 202. P. 165–175.
10. *Разговоров П.Б., Игнатъев А.А., Абрамов М.А., Нагорнов П.С.* // Умные композиты в строительстве. 2020. Т. 1. № 1. С. 10–26.
11. *Al-Asheh S., Aidan A.* A Comprehensive Method of Ion Exchange Resins Regeneration and its Optimization for Water Treatment. IntechOpen. 2020. Book: Promising Techniques for Wastewater Treatment and Water Quality Assessment. Eds. Ahmed I., Summers J.K.
12. *Singh N., Gupta S.K.* // Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. 2016. V. 5(2). P. 2267–2281.
13. *Manjuladevi M., Anitha R., Manonmani S.* // Appl. Water Sci. 2018. V. 8(1). P. 36.
14. *Hur J., Shin J., Yoo J., Seo Y.S.* // Sci. World J. 2015. P. 1–11.
15. *De la Villa Mencia R.V., Goiti E., Ocejó M., Gimenez R.G.* // Microp. Mesop. Mater. 2020. V. 293. P. 109817.
16. *Amphlett J.T.M., Choi S., Parry S.A. et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 392. P. 123712.
17. *Foster R.I., Amphlett J.T., Kim K.W. et al.* // J. Ind. Eng. Chem. 2020. V. 81. P. 144–152.
18. *Hajiyeva S.R., Bahmanova F.N., Alirzaeva E.N. et al.* // Uranium, Radiochemistry. 2018. V. 60(2). P. 195–200.
19. *Graillot A., Bouyer D., Monge S. et al.* // J. Hazard. Mater. 2013. V. 244–245. P. 507–515.
20. *Page M.J., Soldenhoff K., Ogden M.D.* // Hydrometallurgy. 2017. V. 169. P. 275–281.
21. *Vasudevan T., Pandey A.K., Das S., Pujari P.K.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 236. P. 9–16.
22. *Krishnan S., Zulkapli N.S., Kamyab H. et al.* // Environmental Technology & Innovation. 2021. V. 22. P. 101525.
23. *Meretin R.N., Nikiforova T.E.* // Chem Chem Tech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. № 11. P. 147–155.
24. *Kamari A., Yusoff S.N.M., Abdullah F., Putra W.P.* // J. Environ. Chem. Eng. 2014. V. 2(4). P. 1912–1919.
25. *Zhang J., Fu H., Ly X. et al.* // Biomass Bioenergy. 2011. V. 35 (1). P. 464–472.
26. *Quyen V., Pham T.-H., Kim J.* // Chemosphere. 2021. V. 284. P. 131312.
27. *Fu F., Wang Q.* // J. Environ. Manage. 2011. V. 92. P. 407–418.
28. *Li A., Lin R., Lin C. et al.* // Carbohydr. Polym. 2016. V. 148. P. 272–280.
29. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. № 3. 399–424,
30. *Hubbe M.A., Hasan S.H., Ducoste J.J.* // Bio Resources. 2011. V. 6. № 2. 161–287.
31. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48. № 3. P. 310–314.
32. *Kozlov V.A., Nikiforova T.E., Loginova V.A., Koifman O.I.* // J. Hazard. Mater. 2015. V. 299. P. 725–732.
33. *Kozlov V.A., Ivanov S.N., Koifman O.I.* // J. Phys. Org. Chem. 2017. P. 3715.
34. *Ivanov S.N., Kozlov V.A., Koifman O.I.* // J. Solut. Chem. 2021. V. 50. P. 630–651.
35. *Kozlov V.A., Nikiforova T.E.* // Fibre Chemistry. 2019. V. 51. № 4. P. 250–253.
36. *Bhatnagar A., Sillanpaa M., Witek-Krowiak A.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 270. P. 244–271.
37. *Yadav S., Yadav A., Bagotia N. et al.* // Water Process Engineering. 2021. V. 42. P. 102148.
38. *Chai W.S., Cheun J.Y., Kumar P.S. et al.* // J. Cleaner Production. 2021. V. 296. P.126589.

39. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48. № 6. P. 620–626.
40. *Nurchi V.M., Crisponi G., Villaescusa I.* // Coordination Chemistry Reviews. 2010. V. 254. P. 2181–2192.
41. *Beni A.A., Esmaeili A.* // Environmental Technology & Innovation. 2020. V. 17. P. 100503.
42. *Agarwal A., Upadhyay U., Sreedhar I. et al.* // J. Water Process Engineering. 2020. V. 38. P. 101602.
43. *Kozlov V.A., Nikiforova T.E., Islyaikin M.K., Koifman O.I.* // Can. J. Chem. 2017. V. 95. P. 28–36.
44. *Losev N.V., Nikiforova T.E., Makarova L.I., Lipatova I.M.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2017. V. 53. № 5. P. 801–806.
45. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Karaseva E.N.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. № 4. P. 680–686.
46. *Fufaeva V.A., Nikiforova T.E.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. № 2. P. 262–268.
47. *Kumar R., Sharma R.Kr., Singh A.P.* // J. Mol. Liquids 2017. V. 232. P. 62–93.
48. *Agarwal A., Upadhyay U., Sreedhar I. et al.* // J. Water Proc. Eng. 2020. V. 38. P. 101602.
49. *Ezeonuegbu B.A., Machido D.A., Whong C.M.Z. et al.* // Biotechnology Reports. 2021. 30. P. e00614.
50. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2011. V. 47(1). P. 20–24.
51. *Ahmad R., Hasan I.* // Groundw. Sustain. Dev. 2017. V. 5. P. 75–84.
52. *Dotto G.L., Campana-Filho S.P., Pinto L.A.A.* (Eds) Frontiers in Biomaterials. V. 3. Chitosan Based Materials and its Applications. 2017. Bentham Science Publishers – Sharjah, UAE.
53. *Naushad M., Lichtfouse E.* (Eds.) Green Materials for Wastewater Treatment, Springer International Publishing, Cham. 2020.
54. *Ahmed S., Ikram S.* (Eds.) Chitosan Derivatives, Composites and Applications. 2017. Scrivener Publishing Wiley.
55. *Lucia L., Ayoub A.* (Eds.) Polysaccharide-based Fibers and Composites. Chemical and Engineering Fundamentals and Industrial Applications. 2018. Springer International Publishing AG.
56. *Bautista-Banos S.* Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities. 2016. Elsevier. Boston MA.
57. *Bai R., Zhang Y., Zhao Z. et al.* // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 59. P. 416–424.
58. *Kim S.-K.* Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and their Derivatives: Biological activities and applications. 2011. CRC Press. Taylor & Francis/Boca Raton.
59. *Vieira R.M., Vilela P.B., Becegato V.A., Paulino A.T.* // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 2713–2723.
60. *Nagireddi S., Katiyar V., Uppaluri R.* // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 94. P. 72–84.
61. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K.* // Can. J. Chem. 2019. V. 97. P. 621–628.
62. *Jennings J.A., Bumgardner J.D.* // Chitosan Based Biomaterials. V. 2. 2017.
63. *Salehi E., Daraei P., Shamsabadi A.A.* // Carbohydr. Polym. 2016. V. 152. P. 419–432.
64. *Wang J., Chen C.* // Bioresour. Technol. 2014. V. 160. P. 129–141.
65. *Gutha Y., Munagapati V.S.* // Int. J. Biol. Macromol. 2016. V. 93. P. 408–417.
66. *Hussain M.S., Musharraf S.G., Bhangar M.I., Malik M.I.* // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 147. P. 643–652.
67. *Yu K., Ho J., McCandlish E. et al.* // Colloids Surf. A. 2013. V. 425. P. 31–41.
68. *Guibal E.* // Sep. Purif. Technol. 2004. V. 38. P. 43–74.
69. *Kuczajowska-Zadrozna M., Filipkowska U., Joźwiak T.* // Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 103878.
70. *Wang J., Zhuang S.* // J. Cleaner Production. 2022. V. 355. P. 131825.
71. *Jennings J.A., Bumgardner J.D.* (Eds.) Chitosan Based Biomaterials. 2017. V. 1. Fundamentals. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. № 122.
72. *Tahira I., Aslam Z., Abbas A.* // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 136. P. 1209–1218.
73. *Saheed I.O., Oh W.D., Suah F.B.M.* // J. Hazard. Mater. 2021. V. 408. P. 124889.
74. *Wang J., Zhuang S.* // J. Cleaner Production. 2022. V. 355. P. 131825.
75. *Nunes Y.L., de Menezes F.L., de Sousa I.G.* // Int. J. Biological Macromolecules 2021. V. 181. P. 1124–1170.
76. *Liang X., Mu M., Fan R. et al.* // Carbohydrate Polymers. 2022. V. 290. P. 119452.
77. *Federer C., Kurpiers M., Bernkop-Schnurch A.* // Bio-macromolecules. 2021. V. 22(1). P. 24–56.
78. *Guo D.-M., An Q.-D., Xiao Z.-Y. et al.* // Carbohydrate Polymers. 2018. V. 202. P. 306–314.
79. *Fatima B., Rathi G., Ahmad R., Chaudhry S.A.* Composites: Types, Method of Preparation and Application as An Emerging Tool for, Environmental Remediation. 2019.
80. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Telegin F.Y.* // Materials Science & Engineering B – Advanced Functional Solid State Materials. 2021. V. 263. P. 114778.
81. *Dragan E.S., Dinu M.V.* // React. Funct. Polym. 2020. V. 146. P. 104372.
82. *Khosa M.A., Ullah A.A.* // J. Food Proc. Bev. 2013. V. 1(1). P. 1–8.
83. *Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Сионихина А.Н.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 496–506.
84. *Abd J.R.* // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 5913–5943.
85. *Hanzlikova Z., Braniša J., Hybler P.* // Chem. Pap. 2016. V. 70 (9). P. 1299–1308.
86. *Naik R., Wen G., Dharmaprasath M.S. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. Symp. 2010. V. 115. P. 1642–1650.
87. *Wen G., Naik R., Cookson P.G. et al.* // Powder Technol. 2010. V. 197. P. 235–240.
88. *Zhang R., Wang A.* // J. Cleaner Production. 2015. V. 87. P. 961.
89. *Hanzlíková Z., Braniša J., Jomová K. et al.* // Separation and Purification Technology. 2018. V. 193. P. 345–350.
90. *Yin Z., Chen M., Hu S., Cheng H.* // Desalin. Water Treat. 2015. V. 57. P. 17367–17376.
91. *Sekimoto Y., Okiharu T., Nakajima H. et al.* // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2013. V. 20. P. 6531–6538.
92. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K.* // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7(5). P. 103417.
93. *Шахматов И.Г.* // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 21. С. 139.