



Научная статья

УДК 544.7

DOI: 10.52957/27821900\_2023\_01\_32

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ НА СОРБЦИЮ ИОНОВ Cu(II) И Fe(II)

Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов, А. Р. Софронов

Татьяна Евгеньевна Никифорова, д-р хим. наук, доцент; Козлов Владимир Александрович, д-р хим. наук, профессор; Артемий Романович Софронов, магистрант  
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,  
tatianaenik@mail.ru; kozlov@isuct.ru; artemijsofronov@gmail.com

**Ключевые слова:** хлопковая целлюлоза, модифицирование, аминокислота, сорбция, ионы Cu(II) и Fe(II)

**Аннотация.** Представлены результаты модифицирования хлопковой целлюлозы глицином. Модифицирование проводили через стадию окисления целлюлозы метaperиодатом натрия с образованием диальдегид-целлюлозы и ее последующей обработкой аминокислотой. Исследованы сорбционные свойства образцов исходной и модифицированной целлюлозы по отношению к ионам Cu(II) и Fe(II). В кинетических экспериментах установлено, что степень извлечения ионов меди(II) и железа(II) модифицированным образцом примерно на 25% выше по сравнению с исходным. При обработке кинетических кривых сорбции в рамках модели кинетики псевдо-второго порядка получены наиболее корректные результаты. Определены оптимальные условия модифицирования хлопковой целлюлозы для достижения максимальной сорбции ионов меди(II) и железа(II), получены равновесно-кинетические характеристики модифицированной и немодифицированной хлопковой целлюлозы. При изучении сорбционного равновесия в гетерофазной системе «целлюлозный сорбент – водный раствор сульфата металла» сняты изотермы сорбции, проведена их обработка в рамках модели Ленгмюра и определены величины предельной сорбционной емкости нативной и модифицированной целлюлозы. Установлено, что предельная сорбционная емкость модифицированного сорбента примерно в 1,5-2 раза превышает предельную сорбционную емкость нативной хлопковой целлюлозы. Получены ИК-спектры нативной целлюлозы и ее модифицированного образца. Выполнен элементный анализ и получены изображения поверхностной структуры сорбционных материалов на основе хлопковой целлюлозы с помощью СЭМ.

### Для цитирования:

Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Софронов А.Р. Влияние химического модифицирования хлопковой целлюлозы аминокислотой на сорбцию ионов Cu(II) и Fe(II) // От химии к технологии шаг за шагом. 2023. Т. 4, вып. 1. С. 32-42. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>



## Введение

Длительные техногенные нагрузки на окружающую среду привели к ее значительному, а во многих районах даже критическому загрязнению тяжелыми металлами, радионуклидами, нефтепродуктами и другими вредными для живой природы и человека веществами, причем загрязнению подвергаются все три среды – воздух, вода и почва [1].

Ряд тяжелых металлов обладает высокой токсичностью при низких концентрациях, они могут накапливаться в живых организмах, вызывая ряд расстройств и заболеваний. В результате индустриализации и урбанизации присутствие ионов тяжелых металлов в потоках воды значительно увеличилось за последние пятьдесят лет. Удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод имеет особое значение из-за их экстремального воздействия на окружающую среду, здоровье населения и экономику [2].

Поступление тяжелых металлов в окружающую среду связано с активной деятельностью человека. Их основные источники – промышленность, автотранспорт, котельные, мусоросжигающие установки и сельскохозяйственное производство [3].

Кроме антропогенных источников загрязнения среды обитания тяжелыми металлами, существуют и другие, естественные, например извержения вулканов. Увеличение концентрации металлов-токсикантов в поверхностных водах может происходить в результате кислотных дождей, приводящих к растворению минералов и пород. Все эти источники загрязнения вызывают в биосфере увеличение содержания металлов-загрязнителей по сравнению фоновым уровнем [4].

Очистка воды от ионов тяжелых металлов на сегодняшний день является важной задачей. Для уменьшения экологической опасности различных производств разрабатываются и находят применение различные способы извлечения металлов из сточных вод. Ведется поиск веществ, обладающих высокой способностью к извлечению ионов металлов из воды, применение которых было бы экономически целесообразно [5-6].

В настоящее время интерес вызывает возможность использования возобновляемого сырья в производстве материалов и продуктов, предназначенных для улучшения состояния окружающей среды и решения проблем, связанных с техногенным загрязнением водных сред ионами различных тяжелых металлов [7-8].

В промышленности применяют такие методы очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов, как физические, химические, физико-химические и биохимические (биологические) методы [9]. Оптимальным решением для глубокой очистки воды, загрязненной ионами тяжелых металлов, является сорбционный метод, который позволяет извлекать загрязнения с широким диапазоном концентраций [10].

Сделать сорбционные методы более эффективными можно, прежде всего, за счет выбора или разработки недорогих и доступных сорбентов. В этой связи весьма подходящим сырьем могут рассматриваться целлюлозосодержащие отходы сельского хозяйства, что позволит производить недорогие сорбционные материалы при минимальном числе технологических стадий процесса [11].

Изучение сорбционных свойств целлюлозных материалов представляет практический и научный интерес в настоящее время. Поиск соединений с высокой сорбционной активностью по отношению к тяжелым металлам и разработка на их основе природных материалов, обладающих сорбционными свойствами, является актуальной задачей.



Использование биосорбционной технологии позволяет снижать концентрацию ионов тяжелых металлов до очень низкого уровня при использовании недорогих биосорбентов.

Основные преимущества биосорбции, по сравнению с традиционными методами очистки, заключаются в том, что этот метод недорогой, эффективный, предполагает регенерацию и многократное использование сорбентов, а также выделение и повторное использование металлов [12, 13].

В качестве недостатка лигноцеллюлозных материалов как сорбентов отмечают невысокую сорбционную емкость. Для повышения сорбционной способности необработанные биосорбенты модифицируют различными методами, такими как окисление, этерификация, привитая сополимеризация и др. [14, 15].

Известно, что связывание ионов металлов лигноцеллюлозными биосорбентами происходит с участием сорбционно-активных функциональных групп, таких как карбоксильные, аминогруппы или фенольные гидроксилы. В связи с этим прилагаются усилия, направленные на разработку новых адсорбентов и совершенствованию существующих адсорбентов, в том числе изучается возможность использования недорогих агропромышленных отходов [16, 17].

Целью настоящей работы является получение нового эффективного сорбента на основе целлюлозы путем ее модифицирования глицином для извлечения ионов железа и меди из водных растворов.

### Основная часть

В качестве исследуемого материала была выбрана хлопковая целлюлоза (ГОСТ 595-79), которую предварительно кипятили с 5%-ным раствором  $\text{NaHCO}_3$  для очистки от примесей. Время выдержки составляет 30 мин, при этом модуль раствор/сорбент равен 20. Затем сорбент промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали до постоянного веса. Сухие образцы имели влажность 8,5%.

Реактивы марки «х.ч.», используемые в экспериментах: аминокислота (глицин)  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , метапериодат натрия  $\text{NaIO}_4$ , сульфаты меди и железа  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора. Начальная концентрация ионов металлов составляла  $1,5\cdot 10^{-4}$  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 исследования влияния концентрации ионов тяжелых металлов в растворе на равновесие в ионообменной системе были получены изотермы сорбции следующим образом: в серию пробирок помещали навески сорбента массой по 0,10 г и заливали их 10 мл водного раствора соли металла с концентрациями металла в интервале  $1,5\cdot 10^{-4}$ – $5\cdot 10^{-2}$  моль/л, выдерживали при перемешивании до установления состояния равновесия (время достижения сорбционного равновесия было определено при исследовании кинетики сорбции). Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и



определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла ( $C_e$ ) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе 210VGP.

Сорбционную емкость сорбента в каждый конкретный момент времени  $\tau$  ( $A_\tau$ ) рассчитывали по формуле:

$$A_\tau = \frac{(C_0 - C_\tau)}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация ионов металла в растворе, моль/л;  $C_\tau$  – концентрация ионов металла в момент времени  $\tau$ , моль/л;  $m$  – масса навески сорбента, кг;  $V$  – объем раствора, л.

При снятии изотермы сорбции в условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе ( $C_e$ ) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость  $A$  (моль/кг):

$$A = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V, \quad (2)$$

где  $C_e$  – равновесная концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Степень извлечения  $\alpha$  определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из двух параллельных опытов. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

### Обсуждение результатов

Сорбенты на основе целлюлозы, как правило, обладают сравнительно невысокой сорбционной емкостью. Поэтому с целью повышения их эффективности необходимо проводить модифицирование целлюлозных материалов с использованием доступных реагентов и простых технологических операций.

С целью улучшения сорбционных свойств целлюлозосодержащего сорбента было выполнено его химическое модифицирование, включающее окисление целлюлозы метапериодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы и ее последующее модифицирование аминокислотой.

В качестве окислителя выбран 0,1 н. раствор метапериодата натрия. Предварительно очищенное волокно целлюлозы (2,5 г) заливали 250 см<sup>3</sup> раствора NaIO<sub>4</sub>. Реакцию окисления (рис. 1) проводили при pH 3-4, поскольку окислительные свойства периодата проявляются в кислой среде. Навеску хлопковой целлюлозы в растворе метапериодата натрия помещали в темное место на 48 часов, периодически взбалтывали ее содержимое и отбирали пробы на анализ. Контроль поглощения иона IO<sub>4</sub><sup>-</sup> из раствора окислителя осуществляли спектрофотометрически, путем определения оптической плотности растворов в УФ области спектра при  $\lambda = 225$  нм. По окончании реакции периодатного окисления нерастворимую фракцию диальдегидцеллюлозы отфильтровывали от раствора продуктов реакции и последовательно промывали 1 л воды с добавлением раствора соляной кислоты до pH ~ 1, затем 1 л смеси ацетон/вода : 1/10 и 1 л дистиллированной



воды. Полученную диальдегидцеллюлозу высушивали до постоянной влажности при температуре не выше 80 °С и определяли в ней содержание COOH-групп.

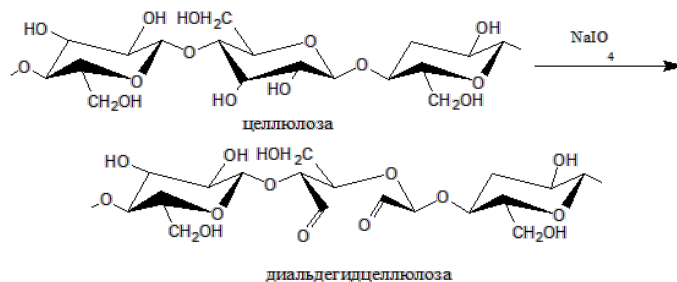


Рис. 1. Схема окисления целлюлозы метапериодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы

На следующем этапе в качестве модифицирующего агента была выбрана аминокислота. Предварительно обработанное волокно с содержанием альдегидных групп 12% заливали 1%-ным водным раствором глицина при модуле сорбент:раствор 50. Процесс модифицирования (рис. 2) проводили в течение 1 ч при температуре 40–45 °С и pH 9–10 при непрерывном перемешивании. После охлаждения продукты реакции промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

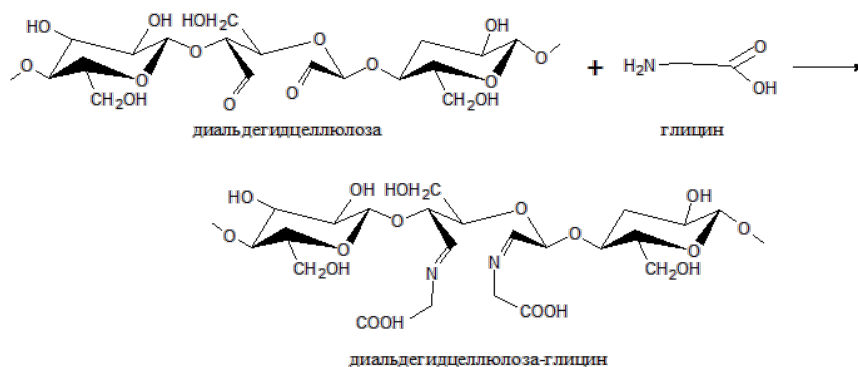


Рис. 2. Схема модифицирования целлюлозы глицином

Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства исходной и модифицированной хлопковой целлюлозы, были получены кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) и Fe(II). Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

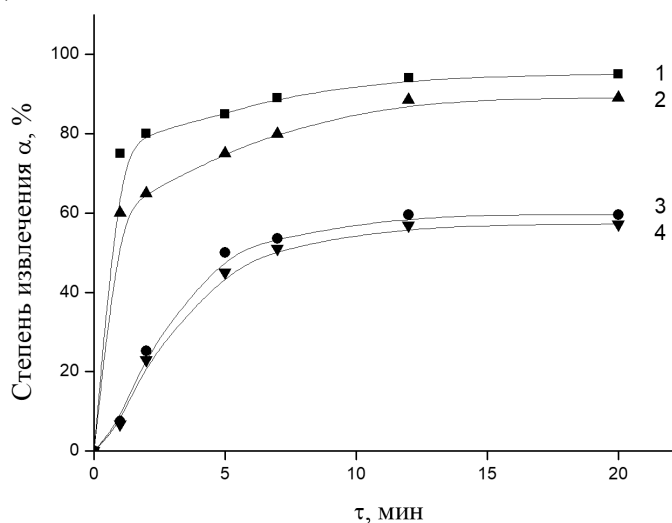


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов модифицированной хлопковой целлюлозой: 1 – Cu(II); 2 – Fe(II) и немодифицированной целлюлозой; 3 – Cu(II); 4 – Fe(II)



Согласно полученным данным, модифицированная хлопковая целлюлоза, по отношению к немодифицированной, эффективнее сорбируют ионы тяжелых металлов, при этом степень извлечения ионов Cu(II) выше, чем ионов Fe(II). Время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «водный раствор сульфата металла – сорбент» составляет 20 мин.

Для определения порядка реакции экспериментальные данные были обработаны с использованием кинетических моделей, наиболее часто используемых исследователями при анализе кинетических данных – моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков (табл. 1).

**Таблица 1.** Модели кинетики сорбции псевдо-первого и псевдо-второго порядков

Кинетическая модель	Интегральная форма уравнения
Псевдо-первого порядка	$q_t = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t})$
Псевдо-второго порядка	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}}$

Обработка кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов немодифицированной и модифицированной целлюлозой в рамках моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков представлена в таблице 2.

**Таблица 2.** Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов нативной и модифицированной глицином целлюлозой моделями химической кинетики

Ион металла	Равновесное значение сорбции	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
	$q_e$ эксперимент, мг/г	$q_e$ , мг/г	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$q_e$ , мг/г	$k_2$ , мг мин/г	$R^2$
Нативная хлопковая целлюлоза							
Cu(II)	0,68	0,46	0,098	0,80	0,69	0,29	0,99
Fe(II)	0,66	0,49	0,098	0,89	0,72	0,23	0,99
Целлюлоза, модифицированная аминокислотой							
Cu(II)	0,97	0,45	0,127	0,92	0,99	1,99	0,99
Fe(II)	0,87	0,27	0,086	0,93	0,86	1,34	0,99

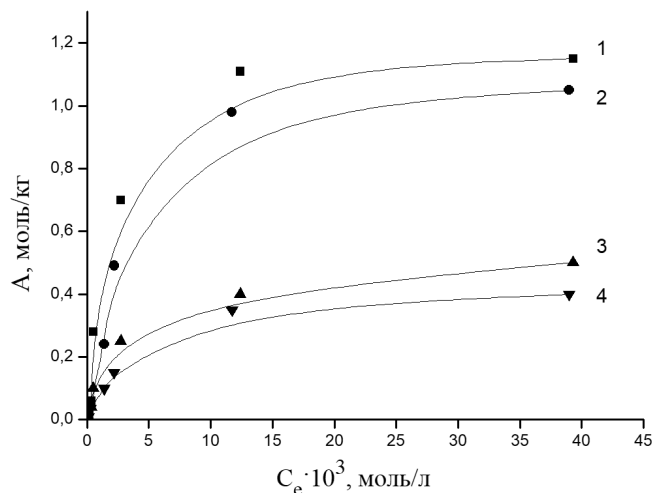
$R^2$  - коэффициент корреляции.

В результате обработки кинетических кривых сорбции в координатах  $t/q_t - \tau$  и  $\lg(q_e - q_t) - \tau$  методом наименьших квадратов, выполненной с помощью программы Origin, обнаружено, что более точно (с коэффициентом корреляции 0,99) сорбция ионов меди и железа из водных растворов описывается с использованием кинетической модели псевдо-второго порядка, как для немодифицированной, так и для модифицированной глицином целлюлозы. При этом экспериментальные равновесные значения сорбции, полученные по данной модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Для определения предельной сорбционной емкости исходной и модифицированной аминокислотой целлюлозы в гетерофазной системе «водный раствор



сульфатов металлов – сорбент» были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) и Fe(II) (рис. 4).



**Рис. 4.** Изотермы сорбции ионов металлов целлюлозой, модифицированной аминокислотой: 1 – Cu(II); 2 – Fe(II) и немодифицированной целлюлозой; 3 – Cu(II); 4 – Fe(II)

При описании экспериментальных изотерм сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозными сорбентами наиболее часто в литературе используют модель сорбции Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e},$$

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

Линеаризация изотерм сорбции согласно уравнению

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

позволила графически определить коэффициенты в уравнении Ленгмюра (табл. 3).

**Таблица 3.** Параметры обработки изотерм сорбции ионов тяжелых металлов исходной целлюлозой и целлюлозой, модифицированной глицином, по модели Ленгмюра методом наименьших квадратов

Катион металла	$1/A_{\infty} \cdot K$	$1/A_{\infty}$	$R^2$	$A_{\infty}$ , моль/кг
Исходная целлюлоза				
Cu (II)	$0.0222 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \pm 0,02$	0,99	0,50
Fe (II)	$0.0026 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \pm 0,02$	0,99	0,40
Целлюлоза, модифицированная глицином				
Cu (II)	$0.0025 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$0,78 \pm 0,03$	0,99	1,28
Fe (II)	$0.0027 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$0,89 \pm 0,02$	0,99	1,12

Как следует из таблицы 3, экспериментальные данные по сорбции ионов меди и железа исходной и модифицированной целлюлозой хорошо (с коэффициентом



корреляции 0,99) аппроксимируются уравнением Ленгмюра. Предельная сорбционная емкость ( $A_{\infty}$ ) модифицированной целлюлозы для ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Fe(II)}$  составляет 1,28 и 1,12 моль/кг соответственно, что более чем в 2,5 раза превышает  $A_{\infty}$  исходной целлюлозы. Результаты, полученные при обработке изотермы с использованием модели адсорбции Ленгмюра (см. табл. 3), хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. рис. 4).

Для исследуемых образцов были получены ИК-спектры (рис. 5, а, б) при помощи ИК-спектрометра с преобразованием Фурье Avatar 360 FT-IR ESP в интервале  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Образцы для анализа готовили путем механического измельчения исходной и модифицированной целлюлозы с последующим тщательным растиранием сорбента в агатовой ступке со спектрально чистым  $\text{KBr}$ .

Сравнение полученных ИК-спектров свидетельствует о произошедших изменениях в структуре целлюлозы в процессе модифицирования.

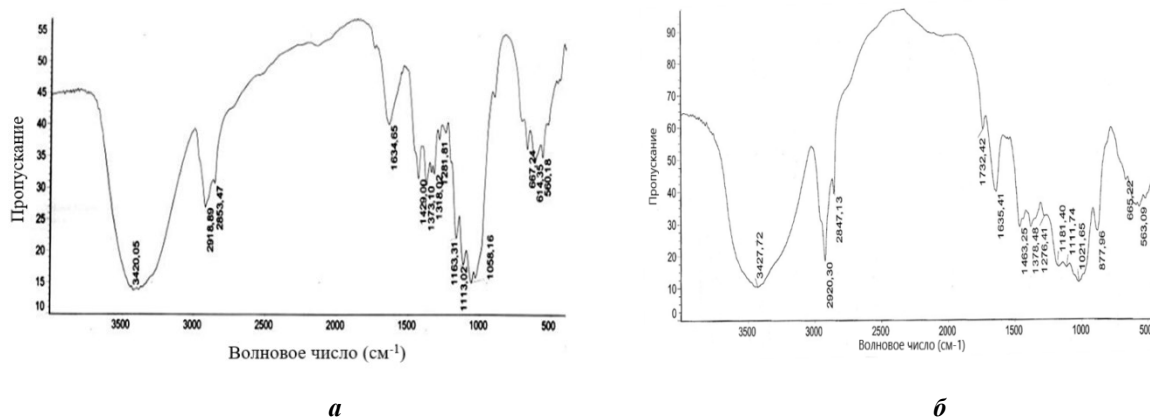


Рис. 5. ИК-спектры хлопковой целлюлозы: а – исходной; б – модифицированной глицином

В результате последовательной обработки метапериодатом натрия и глицином в модифицированном образце появляются новые функциональные группы. Так, отмечается сдвиг полосы поглощения, отвечающий валентным колебаниям связи  $\text{C=O}$  карбонильной группы в спектре модифицированной целлюлозы ( $1732\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению со спектром исходной целлюлозы ( $1739\text{ см}^{-1}$ ). Изменение рисунка спектра в интервале  $1650\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  для целлюлозы, модифицированной аминокислотой, по сравнению со спектром немодифицированной целлюлозы связано с деформационными колебаниями связи  $\text{N-H}$  в амидах в этой области. Таким образом, в процессе модифицирования на поверхности целлюлозы происходит закрепление аминокислоты, что проявляется в спектре.

Микроскопическое исследование структуры сорбентов, выполненное с помощью сканирующего электронного микроскопа «VEGA3 SB», позволило получить SEM-изображения исходного и модифицированного образцов целлюлозы и выявить структурные особенности их поверхности (рис. 6). На рис. 6, а видно, что поверхность волокон исходной целлюлозы гладкая, а поверхность волокон модифицированной глицином целлюлозы (см. рис. 6, б) – шероховатая.





Рис. 6. СЭМ-изображение поверхности сорбентов: *a* – исходная целлюлоза; *б* – целлюлоза, модифицированная глицином

На рис. 7 приведены данные элементного анализа исходной и модифицированной хлопковой целлюлозы, выполненного методом EDS. В процессе последовательного модифицирования целлюлозы метапериодатом натрия и аминокислотой происходит увеличение содержания кислорода и азота в образце модифицированного сорбента (см. рис. 7, *б*) по сравнению с исходной целлюлозой (см. рис. 7, *а*), что свидетельствует о присоединении глицина к целлюлозе.

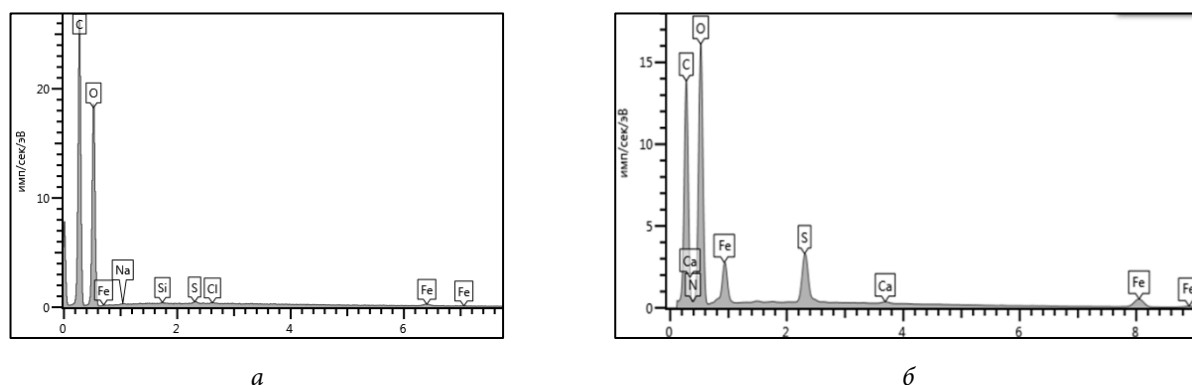


Рис. 7. Элементный анализ хлопковой целлюлозы после сорбции Fe (II): *a* – исходная целлюлоза; *б* – целлюлоза, модифицированная глицином

Кроме того, содержание железа после его сорбции из водных растворов исследуемыми сорбентами значительно выше на модифицированном образце (см. рис. 7, *б*), чем на немодифицированной целлюлозе (см. рис. 7, *а*), что согласуется с экспериментальными данными, полученными при исследовании кинетики и равновесия сорбции (см. рис. 3 и 4).

### Выводы и рекомендации

Получен сорбент для очистки водных растворов от ионов железа (II) и меди (II) химическим модифицированием хлопковой целлюлозы, проводимым через стадию окисления целлюлозы метапериодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы и ее последующей обработкой аминокислотой.

Взаимодействие аминогрупп глицина с альдегидными группами целлюлозы осуществляется с образованием основания Шиффа. Наблюдаемые изменения в ИК- спектрах сорбентов, обусловленные сдвигом полос поглощения, отвечающим валентным колебаниям связи C=O карбонильной группы и деформационным колебаниям связи N–H



в амидах, свидетельствует о том, что в процессе модифицирования на поверхности целлюлозы происходит закрепление аминокислотной кислоты.

Исследование по методу СЭМ/ЭДС указывает на изменение структуры поверхности и элементного состава модифицированного образца.

Модифицированная аминокислотой целлюлоза обладает хорошими равновесно-кинетическими характеристиками и может быть использована в качестве сорбента для очистки воды от ионов тяжелых металлов

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

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

### Список источников

1. **Beni A.A., Esmaceli A.** Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review // *Environmental Technology & Innovation*. 2020. Vol. 17. 100503. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>
2. **Humelnicu D., Lazar M.M., Ignat M., Dinu I.A., Dragan E.S., Dinu M.V.** Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores // *J. Haz. Mat.* 2020. Vol. 381. 120980. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120980>
3. **Yadav S., Yadav A., Bagotia N., Sharma A.K., Kumar S.** Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater // *A review Journal of Water Process Engineering*. 2021. Vol. 42. 102148. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102148>
4. **Noli F., Kapashi E., Kapnisti M.** Biosorption of uranium and cadmium using sorbents based on Aloe vera wastes // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019. Vol. 7. 102985. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102985>
5. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Одинцова О.И.** Закономерности распределения ионов меди (II) и никеля (II) в гетерофазной системе водный раствор – модифицированное льняное волокно // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2015. Т. 59, вып. 4. С. 76-84.
6. **Quyen V., Pham T.-H., Kim J., Thanh D.M., Thang P.Q., Le Q.V., Jung S.H., Kim T.Y.** Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals from wastewater // *Chemosphere*. 2021. Vol. 284. 131312. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131312>
7. **Никифорова, Т.Е., Козлов В.А.** Сопоставление моделей сорбции катионов меди(II) и никеля(II) из водных растворов хлопковой целлюлозой // *ЖФХ*. 2012. Т. 86, вып. 10. С. 1724-1729
8. **Anantha R.K., Kota S.** Bio-composites for the sorption of copper from aqueous solution: A comparative study // *Groundwater for Sustainable Development*. 2018. Vol. 7. P. 265-276. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.06.007>
9. **Agarwal A., Upadhyay U., Sreedhar I., Singh S.A., Patel C.M.** A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater // *J. Water Proc. Eng.* 2020. Vol. 38. 101602. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101602>
10. **Sancey B., Trunfio G., Charles J., Minary J.-F., Gavaille S., Badot P.-M., Crini G.** Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity // *Journal of Environmental Management*. 2011. Vol. 92. 765e772. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.10.033.
11. **Aniagor C.O., Abdel-Halim E.S., Hashem A.** Evaluation of the aqueous Fe (II) ion sorption capacity of functionalized microcrystalline cellulose // *J. Env. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9. 105703. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105703>
12. **Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Loginova V.A.** Peculiarities of the adsorption of heavy-metal ions from aqueous media by modified cellulose // *Adsorption Science & Technology*. 2014. Vol. 32, no. 5. P. 389-402.



13. **Mahajan G., Sud D.** Application of ligno-cellulosic waste material for heavy metal ions removal from aqueous solution // *J. Env. Chem. Eng.* 2013/ Vol. 1. P. 1020–1027. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.013>
14. **Aniagor C.O., Abdel-Halim E.S., Hashem A.** Evaluation of the aqueous Fe (II) ion sorption capacity of functionalized microcrystalline cellulose // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. 105703. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105703>
15. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Натарева С.В., Дубкова Е.А.** Влияние плазменного модифицирования на сорбционные свойства льняного волокна // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 7, вып. 3. С. 91-97.
16. **Mahour S., Verma S.K., Srivastava S.** Functionalized agro-waste for toxic metal remediation from water bodies: A green pre-treatment process // *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 50. P. 287–292. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.330>
17. **Beaugeard V., Muller J., Graillet A., Ding X., Robin J.-J., Monge S.** Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review // *Reactive and Functional Polymers*. 2020. Vol. 152. 104599. URL: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599>

Поступила в редакцию 10.02.2023

Одобрена после рецензирования 17.03.2023

Принята к опубликованию 21.03.2023