

УДК 544.723.2:631.57

**Віта ГАЛИШ,  
Богдан ПАСАЛЬСЬКИЙ,  
Олена СЕВАСТЬЯНОВА**

## **ВИСОКОЕФЕКТИВНІ СОРБЕНТИ З ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ СИРОВИНИ**

*Одержано сорбенти з рослинних відходів сільського господарства, зокрема з шкаралупи волоського горіха, модифікуванням в середовищі етанової кислоти, а також сумішшю етанової кислоти та гідроген пероксиду. Доведено, що умови модифікування значною мірою впливають на структурно-сорбційні властивості рослинних сорбентів. Досліджено сорбційну здатність одержаних сорбентів щодо органічних барвників (метиленовий синій, метиловий фіолетовий, мурексид) і йонів важких металів ( $Fe^{3+}$  та  $Cu^{2+}$ ).*

*Ключові слова:* целюлоза, барвник, йони важких металів, лігнін, горіх, сорбція, ефективність сорбції.

*Галиш В., Пасальский Б., Севастьянова Е. Высокоэффективные сорбенты из продуктов переработки сельскохозяйственного сырья. Получены сорбенты из растительных отходов сельского хозяйства, в частности из скорлупы грецкого ореха, модификацией в среде уксусной кислоты, а также смесью уксусной кислоты и пероксида водорода. Доказано, что условия модифицирования в значительной степени влияют на структурно-сорбционные свойства растительных сорбентов. Исследована сорбционная способность полученных сорбентов по отношению к органическим красителям (метиленовый синий, метиловый фиолетовый, мурексид) и ионам тяжелых металлов ( $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ ).*

*Ключевые слова:* целлюлоза, краситель, ионы тяжелых металлов, лигнин, орех, сорбция, эффективность сорбции.

**Постановка проблеми.** У сучасному світі постійно зростають екологічні вимоги щодо розвитку науково-технічного прогресу, акцентується увага на раціональне природокористування, застосування мало-відходних і безвідходних виробництв, тобто їх екологізацію. Одним із таких напрямів може слугувати одержання дешевих сорбентів із побічних продуктів переробки сільськогосподарської сировини для очищення водних середовищ від органічних і неорганічних забруднювачів.

Щорічно на території України спостерігається погіршення екологічного стану водних об'єктів навколишнього середовища, оскільки відбувається їх забруднення солями важких металів і органічними сполуками, зокрема за рахунок незадовільного очищення промислових стічних вод. Йони важких металів належать до хімічних забрудню-

вачів із токсичними властивостями [1]. Потрапляючи у воду, вони взаємодіють з іншими компонентами середовища, утворюють гідратовані йони, оксигідрати, йонні пари, комплексні неорганічні й органічні сполуки.

Забруднення водоймищ солями важких металів є актуальною екологічною проблемою сьогодення. Поведінка йонів важких металів у реальних середовищах є непередбачуваною. Завдяки здатності зв'язуватися з сульфогідрильними, фосфатними, карбоксильними групами біомолекул, що призводить до зниження активності ферментів і погіршення багатьох процесів метаболізму, вони здатні викликати сильну інтоксикацію організмів, цитоліз, печінково-клітинну недостатність та інші захворювання [2; 3].

Одним із шляхів зменшення кількості забруднюючих речовин у стічних водах є використання сорбційного методу очистки, який ґрунтується на вилученні токсикантів різного походження за допомогою сорбентів різноманітної природи [4; 5]. Сучасні сорбційні технології зазвичай базуються на багатоступеневому очищенні стічних вод, що передбачає послідовне використання декількох типів сорбційних матеріалів із певною селективною дією щодо окремої забруднюючої речовини. Більшість із таких сорбентів є досить вартісними, їх ефективне застосування пов'язане також із необхідністю регенерації для повторного використання, в результаті чого гостро постає питання утилізації відпрацьованих розчинів після регенерації.

Останніми роками увага науковців – С. Л. Аджихметової зі співавторами, Т. М. Будняк та ін., М. Rinaudo, J. Wang and C. Chen – спрямована на одержання сорбентів і ентеросорбентів із доступної сировини, а саме – компонентів рослин і живих організмів. До таких поглиначів можна віднести пектини (водорозчинний полісахарид, який отримують із соку фруктів і овочів) [6], хітини (полісахариди, що містяться в панцирах морських ракоподібних, а також комах і грибах) [7; 8], альгінати (полісахариди морських водоростей) [9]. Їхні високі сорбційні властивості обумовлені наявністю низки функціональних груп (гідроксильних, карбоксильних, аміно-, ацетиламідних та ін.), що визначають їх комплексотворні та йонообмінні властивості. Однак технології одержання зазначених полісахаридних матеріалів є досить енергозатратними та багатостадійними, а низька механічна міцність і висока вартість обмежує їхнє широке використання.

Перспективним щодо екологізації та безвідходної переробки є використання сорбентів із твердих рослинних відходів сільського господарства та харчової промисловості, основними компонентами яких є целюлоза та лігнін, зв'язані в біополімерні комплекси. Такі матеріали мають низьку фібрильовану структуру, невисоку поруватість і невелику кількість вільних функціональних груп. Для підвищення сорбційної здатності рослинних матеріалів використо-

вують різні способи їх активування – механічні, фізичні, хімічні, але найчастіше – їхнє поєднання [10–12].

*Мета роботи* – одержання сорбентів із шкаралупи волоського горіха органосольвентним і окисно-органосольвентним модифікуванням, дослідження їхньої сорбційної здатності щодо органічних і неорганічних екотоксикантів із модельних розчинів, які моделюють їх за різної хімічної природи.

**Матеріали та методи.** Як вихідний матеріал використано подрібнену до розмірів 1–2 мм шкаралупу волоського горіха. Сорбційні матеріали одержано способом обробки вихідної сировини етановою кислотою, а також сумішшю етанової кислоти та гідроген пероксиду (5:1) за температури 90 °С. Хімічний склад вихідних і модифікованих матеріалів встановлено за загальноприйнятими методиками [13].

Сорбцію барвників на вихідних і модифікованих матеріалах визначено за температури 25 °С. Розчини барвників концентраціями 100 мг/дм<sup>3</sup> готували на 0.15 н. фосфатному буфері з рН 6.0. Наважка сорбенту – 0.20 г, об'єм розчину – 25 см<sup>3</sup>. Вихідну та рівноважну концентрації барвників встановлено спектрофотометричним методом. Спектри пропускання розчинів реєстрували на *Specord M-40* за довжини хвилі (нм) для метиленового синього – 664, метилового фіолетового – 576, мурексиду – 515.

Дослідження кінетики поглинання метиленового синього на вихідному та одержаних матеріалах проведено відбором через певні проміжки часу проб розчину об'ємом 4 см<sup>3</sup>, в яких визначено концентрацію барвника, після чого відібраний розчин повертали на сорбцію.

Сорбцію йонів Fe<sup>3+</sup> і Cu<sup>2+</sup> проведено з модельних розчинів солей (NH<sub>4</sub>)Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O і CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O з концентраціями зазначених катіонів 10–50 та 50–250 мг/дм<sup>3</sup> відповідно, наважка сорбенту при цьому становила 0.5 г, об'єм розчину – 50 см<sup>3</sup>, тривалість сорбції йонів металів – 30 хв. Концентрації вихідних розчинів і розчинів після сорбції йонів Fe<sup>3+</sup> визначено спектрофотометричним методом (СФ 101) за довжини хвилі 510 нм [14], а йонів Cu<sup>2+</sup> – йодометричним [12].

**Результати дослідження.** Під час модифікування шкаралупи волоського горіха за підвищеної температури в середовищі етанової кислоти відбувається гідроліз низько- та високомолекулярних полісахаридних компонентів рослинних відходів, в результаті чого лігноцелюлозний сорбент (*сорбент 1*) збагачується на ароматичну складову – лігнін, вміст якого сягає 48.3 % (*таблиця*). Окрім того, кислотний гідроліз сприяє видаленню мінеральних компонентів. Це, вочевидь, має позитивний вплив на об'єм пор сорбенту, оскільки поглинальна здатність щодо основних (метиленовий синій, метиловий фіолетовий) та кислотного (мурексид) барвників, які є маркерами низькомолекулярних токсикантів органічної природи, порівняно з вихідною сировиною зростає більше ніж удвічі (*рис. 1*).

## Характеристика вихідного матеріалу й утворених рослинних сорбентів

Матеріал/сорбент	Вихід сорбенту, %	Вміст компонентів, %			
		целюлоза	лігнін	мінеральні речовини	інші
Шкаралупа волоського горіха	–	41.2	37.5	2.3	19.0
Сорбент 1	86.0	27.3	48.3	0.3	24.1
Сорбент 2	40.2	76.8	0.8	1.2	21.2

За результатами досліджень також встановлено, що використання суміші етанової кислоти та гідроген пероксиду (концентрація 9 %) для модифікування шкаралупи горіха сприяє видаленню більшої частки речовин ароматичного характеру, тобто відбувається делігніфікація вихідного матеріалу, і вміст лігніну в одержаному целюлозному сорбенті (*сорбент 2*) значно знижується. Окрім того, спостерігається зменшення виходу кінцевого продукту до 40.2 %, а вміст полісахариду в сорбенті підвищується. Це відбувається завдяки тому, що гідроген пероксид під час модифікування за підвищеної температури частково витрачається на утворення перетанової кислоти, яка є делігніфікуючим реагентом, що окиснює лігнін і переводить його до розчину. Вміст мінеральних компонентів знижується вдвічі. Порівняно з вихідною сировиною ефективність вилучення барвників при цьому збільшується, проте залишається дещо меншою відносно *сорбенту 1*.

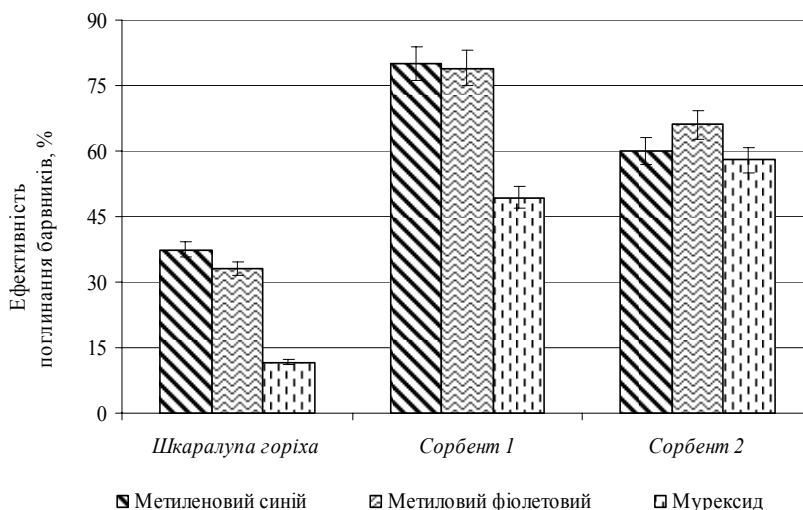


Рис. 1. Ефективність сорбції барвників вихідним матеріалом і рослинними сорбентами

Визначення кінетичних характеристик сорбції катіонного барвника показує, що максимальна його швидкість на одержаних рослинних сорбентах відповідає першим 60 хв контакту (*рис. 2*), протягом яких концентрація метиленового синього в розчині зменшується більше ніж удвічі. Повна сорбційна рівновага на досліджених зразках досягається протягом 180 хв.

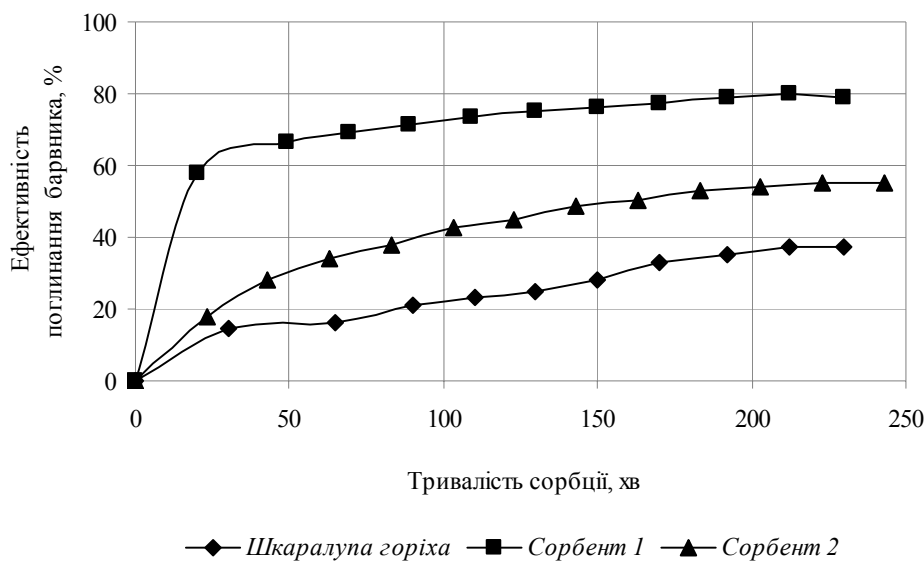


Рис. 2. Ефективність сорбції метиленового синього з водного розчину на вихідному матеріалі та рослинних сорбентах залежно від тривалості контакту

Результати дослідження сорбції йонів  $Fe^{3+}$  і  $Cu^{2+}$  на вихідному матеріалі та рослинних сорбентах із модельних розчинів, наведені на рис. 3 і 4, свідчать, що максимальною сорбційною ємністю стосовно йонів важких металів характеризується зразок вихідного матеріалу (немодифікована шкаралупа волоського горіха). Модифікування шкаралупи горіха в середовищі етанової кислоти, а також сумішшю етанової кислоти та гідроген пероксиду призводить до незначного зниження сорбційної здатності одержаних сорбентів щодо досліджених неорганічних токсикантів.

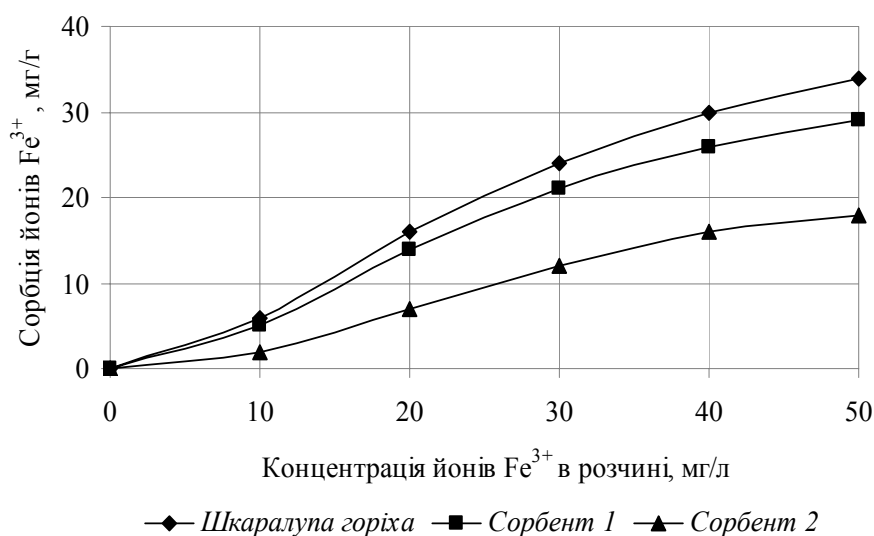


Рис. 3. Залежність сорбції йонів  $Fe^{3+}$  від їх концентрації в розчині

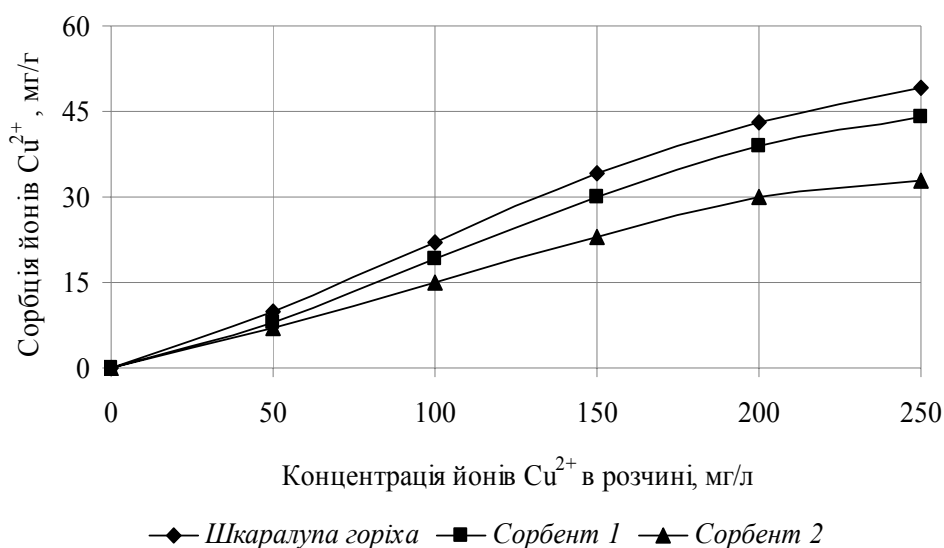


Рис. 4. Залежність сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  від їх концентрації в розчині

Відомо, що завдяки наявності різних функціональних груп (метоксильних, гідроксильних, карбонільних) рослинні матеріали характеризуються певними сорбційними властивостями щодо катіонів металів. Окрім цього, йони важких металів можуть зв'язувати дубильні речовини, які містяться в немодифікованій шкаралупі горіха, з утворенням нерозчинних сполук. Важливу роль у йонообмінних властивостях відіграє також мінеральна складова, а саме – наявність Калію, Натрію, Кальцію, Магнію та інших елементів, які можуть брати участь у реакціях йонного обміну [15; 16].

Оскільки вихідний зразок характеризується максимальним вмістом мінеральних речовин і високим – лігніну та органічних речовин із різними функціональними групами, йому відповідає максимальна сорбційна ємність щодо  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$ . Модифікування шкаралупи горіха в середовищі етанової кислоти призводить до значного зниження вмісту мінеральних компонентів, проте відносний вміст лігніну дещо підвищується. Можливо, саме тому сорбційна здатність сорбенту 1 щодо катіонів важких металів незначно знижується. Найменша сорбційна здатність щодо досліджуваних іонів відповідає зразку з максимальним вмістом полісахаридної складової.

Аналізуючи результати експериментальних досліджень порівняно з літературними даними, можна стверджувати, що одержані рослинні сорбенти характеризуються високою сорбційною здатністю стосовно іонів важких металів і не поступаються, а навіть дещо перевищують у своїй ефективності фосфоровмісні вуглецеві сорбенти [10].

**Висновки.** Одержано нові сорбенти з рослинних відходів сільськогосподарства, зокрема подрібненої шкаралупи волоського горіха, та визначено їхню ефективність щодо поглинання екотокси-

кантів органічного й неорганічного походження з модельних водних розчинів. Доведено, що сорбційна здатність рослинних сорбентів залежить від їхньої структури, яка визначається умовами обробки вихідних рослинних відходів.

Така переробка шкаралупи волоського горіха запобігає забрудненню довкілля відходами та вирішує проблему виготовлення дешевих сорбентів із побічних продуктів переробки сільськогосподарської сировини.

Із огляду на низку переваг, а саме – високу сорбційну ємність, дешевизну та доступність сировинної бази, простоту утилізації, біосумісність і нетоксичність, – одержані сорбенти можуть мати широке практичне використання: як поліфункціональні сорбенти для вирішення екологічних проблем, пов'язаних із забрудненням навколишнього середовища, та як ентеросорбенти в медицині й ветеринарії.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Gall J. E., Boyd R. S., Rajakaruna N. Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2015. Vol. 187, N 4. P. 187—201.
2. Duruibe J. O., Agwuegbu M. O. C., Egwurugwu J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*. 2007. Vol. 2, N 5. P. 112—118.
3. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B. B., Beeregowda K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*. 2014. Vol. 7, N 2. P. 60—72.
4. Zhao G., Wu X., Tan X., Wang X. Sorption of heavy metal ions from aqueous solution: a review. *The Open Colloid Science Journal*. 2011. N 4. P. 19—31.
5. Galysh V., Sevastyanova O., Kartel M., Lindström M., Gornikov Yu. Impact of ferrocyanide salts on the thermos-oxidative degradation of lignocellulosic sorbents. *J Therm Anal Calorim*. 2016. DOI 10.1007/s10973-016-5984-7.
6. Аджахметова С. Л., Селина И. И., Лигай Л. В., Мыкоц Л. П., Оганесян Э. Т., Туховская Р. А. Исследование сорбционной способности пектинов и водорастворимых полисахаридов крыжовника отклоненного (*Grossularia reclinata* (L) Mill), листьев шелковицы черной (*Morus nigra* L.) и шелковицы белой (*Morus alba* L.). *Научные ведомости*. 2013. № 11 (154). С. 278—283. Серия "Медицина. Фармация".
7. Будняк Т. М., Тьортых В. А., Яновська Е. С. Хітозан та його похідні, як ефективні сорбенти для вилучення іонів металів. *Поверхность*. 2013. № 5 (20). С. 118—134.
8. Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog. Polym. Sci*. 2006. Vol. 31, N 7. P. 603—632.
9. Wang J., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol. Adv*. 2009. Vol. 27, N 2. P. 195—226.

10. Пузій О., Пасальський Б., Чикун Н. Фосфоровмісні вуглецеві сорбенти для очистки води. Міжнар. наук.-практ. журн. "Товари і ринки". 2014. № 1 (17). С. 159—166.
11. Чикун Н., Пасальський Б., Пузій О. Ефективність вітчизняних адсорбентів при очищенні води від йонів Феруму (III). Міжнар. наук.-практ. журн. "Товари і ринки". 2015. № 1 (19). С. 170—174.
12. Chykyun N., Sevastyanova O., Pasalskiy B. The sorption of ions heavy metals by technical lignins. Міжнар. наук.-практ. журн. "Товари і ринки". 2016. № 1 (21). С. 235—243.
13. Оболенская А. В., Ельцина З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М. : Экология, 1991. 320 с.
14. Кореман Я. И. Практикум по аналитической химии. Воронеж : Изд-во Воронежского ун-та, 1989. 225 с.
15. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб. : СПбЛТА, 1999. 628 с.
16. Грушников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина. М. : Наука, 1973. 296 с.

*Стаття надійшла до редакції 05.04.2017.*

***Galys V., Pasalskiy B., Sevastyanova O. Highly effective sorbents from products after processing agriculture raw materials.***

**Background.** In Ukraine, a deterioration of the ecological state of water objects in the environment as a result of their contamination with heavy metals and organic compounds and the poor subsequent treatment of industrial wastewater takes place. One way to reduce the amount of pollutants in wastewater is to use purification methods based on the application of sorbents of different nature for toxins removal. Modern sorption technology usually consists of a multistage wastewater treatment, which involves the use of several types of sorption materials with selective action towards specific pollutants.

In recent years, special attention of researchers is directed towards sorbents and enterosorbents derived from available raw materials such as components of plants and living organisms. These absorbers include pectin, chitin, and alginates. However, the technologies for such polysaccharide production are quite energy-consuming and multistage, and the low mechanical strength and high cost limit their widespread use.

From an economic point of view, it is promising to use solid plant wastes from agriculture and food industry as the sorbents.

*The aim* of current study is to obtain sorption materials from the walnut shell by organosolv and oxide-organosolv modifications and to investigate their sorption capacity towards organic and inorganic ecotoxigants.

**Material and methods.** Walnut shells, crushed to the size of 1–2 mm, were used as the raw material. Sorbents were obtained by the treatment of the initial raw materials with acetic acid and a mixture of acetic acid and hydrogen peroxide at the temperature of 90 °C and the ration solid to liquid 5: 1.

Sorption of dyes on initial and modified lignocellulosic materials was studied at 25 °C. Dyes solutions with the concentration of 100 mg/l were prepared on 0.15 N phosphate buffer with pH 6.0. In each experiment, the amount of sorbent was 0.20 g and the volume of solution was 25 ml. The initial and equilibrium concentration were determined by spectrophotometric method. Transmission spectra were recorded by



"Specord M-40" at 664 nm wavelength for the methylene blue, at 576 nm for methyl violet and at 515 nm for murexide.

The study of absorption kinetics of methylene blue was performed by withdrawing at regular intervals of 4 ml of sample, measuring quickly its concentration and returning the sample back to the investigated solution to continue a sorption experiment.

Sorption of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  was carried out by using the model solutions with concentrations of 10–50 and 50–250 mg/l, respectively. The amount of sorbent in each experiment was 0.50 g, the volume of metal solution was 50 ml and the length of sorption was 30 min.  $\text{Fe}^{3+}$  ions concentrations in initial solutions and in solutions after sorption was determined by spectrophotometry and  $\text{Cu}^{2+}$  ions by iodometry.

**Results.** During the modification of nut shells at high temperature in a medium of acetic acid, the hydrolysis of low and high molecular weight polysaccharide components take place. Acid hydrolysis promotes also the removal of mineral components, which has a positive impact on the pore volume of the sorbent. It was demonstrated that absorption capacity of the modified sorbents towards basic (methylene blue, methyl violet) and acid (murexide) dyes, which are markers of low molecular weight toxicants of organic nature, increases more than twice in comparison to the initial raw material.

As a result of treatment of nut shell with a mixture of acetic acid and hydrogen peroxide (concentration 9%), a significant decrease in the yield of lignocellulosic material was observed. This was due to the removal of a significant part of substances of aromatic nature, mostly lignin, from nut shells. As a result, the content of polysaccharides in modified sorbent had increased. In addition, the content of mineral components was reduced twice in comparison with initial material.

Investigation of kinetic characteristics of sorption of cationic dyes by modified sorbent showed that the maximum absorption rate of the dye corresponds to the first 60 min of contact, during which the concentration of methylene blue in the solution is reduced by more than two times. Full sorption equilibrium is reached within 180 min.

Obtained plant sorbents are characterized by high sorption capacity towards heavy metal ions ( $\text{Fe}^{3+}$  – 18–29 mg/g and  $\text{Cu}^{2+}$  – 33–44 mg/g).

**Conclusion.** New sorbents derived from plant waste of food industry, namely crushed walnut shell, were obtained and their high efficiency in the sorption of ecotoxicants of organic and inorganic origin from the model aqueous solutions was demonstrated. It was shown that the sorption capacity of plant sorbents depends on their structure, which is determined by the conditions of processing the initial plant wastes. Due to the number of advantages, such as high sorption capacity, low cost and availability of raw materials, simplicity of disposal, biocompatibility, and nontoxicity, the obtained natural materials can have a wide practical use as polifunctional sorbents solving thus environmental problems related to pollution of the environment.

*Keywords:* cellulose, dye, heavy metal ions, lignin, nut, sorption, sorption efficiency.

## REFERENCES

1. Gall J. E., Boyd R. S., Rajakaruna N. Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2015. Vol. 187, N 4. P. 187–201.
2. Duruibe J. O., Agwuegbu M. O. C., Egwurugwu J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*. 2007. Vol. 2, N 5. P. 112–118.

3. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B. B., Beeregowda K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*. 2014. Vol. 7, N 2. P. 60—72.
4. Zhao G., Wu X., Tan X., Wang X. Sorption of heavy metal ions from aqueous solution: a review. *The Open Colloid Science Journal*. 2011. N 4. P. 19—31.
5. Galysh V., Sevastyanova O., Kartel M., Lindström M., Gornikov Yu. Impact of ferrocyanide salts on the thermos-oxidative degradation of lignocellulosic sorbents. *JTherm Anal Calorim*. 2016. DOI 10.1007/s10973-016-5984-7.
6. Adzhiahmetova S. L., Selina I. I., Ligaj L. V., Mykoc L. P., Ogenesjan Je. T., Tuhovskaja R. A. Issledovanie sorbcionnoj sposobnosti pektinov i vodorastvorimyh polisaharidov kryzhovnika otklonennogo (*Grossularia reclinata* (L) Mill), list'ev shelkovicy chernoj (*Morus nigra* L.) i shelkovicy beloju (*Morus alba* L.). *Nauchnye vedomosti*. 2013. № 11 (154). S. 278—283. Serija "Medicina. Farmacija".
7. Budnjak T. M., T'ortyh V. A., Janovs'ka E. S. Hitozan ta jogo pohidni, jak efektyvni sorbenty dlja vyluchennja joniv metaliv. *Poverhnost'*. 2013. № 5 (20). S. 118—134.
8. Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog. Polym. Sci*. 2006. Vol. 31, N 7. P. 603—632.
9. Wang J., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol. Adv*. 2009. Vol. 27, N 2. P. 195—226.
10. Puzij O., Pasal's'kyj B., Chykun N. Fosforovmisni vuglecevi sorbenty dlja ochystky vody. *Mizhnar. nauk.-prakt. zhurn. "Tovary i rynky"*. 2014. № 1 (17). S. 159—166.
11. Chykun N., Pasal's'kyj B., Puzij O. Efektyvnist' vitchyznjanyh adsorbentiv pry ochyshhenni vody vid joniv Ferumu (III). *Mizhnar. nauk.-prakt. zhurn. "Tovary i rynky"*. 2015. № 1 (19). S. 170—174.
12. Chykun N., Sevastyanova O., Pasalskiy B. The sorption of ions heavy metals by technical lignins. *Mizhnar. nauk.-prakt. zhurn. "Tovary i rynky"*. 2016. № 1 (21). S. 235—243.
13. Obolenskaja A. V., El'cina Z. P., Leonovich A. A. *Laboratornye raboty po himii drevesiny i celljulozy*. M. : Jekologija, 1991. 320 s.
14. Koreman Ja. I. *Praktikum po analiticheskoj himii*. Voronezh : Izd-vo Voronezhskogo un-ta, 1989. 225 s.
15. Azarov V. I., Burov A. V., Obolenskaja A. V. *Himija drevesiny i sinte-ticheskikh polimerov*. SPb. : SPbLTA, 1999. 628 s.
16. Grushnikov O. P., Elkin V. V. *Dostizhenija i problemy himii lignina*. M. : Nauka, 1973. 296 s.