



## Получение микрогеля пектина и оценка его сорбционной емкости ионами меди(II)

*В. А. Фомичев<sup>1</sup>, А. В. Лобанов<sup>1,2</sup>✉*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: av.lobanov@mpgu.su

Поступила в редакцию: 01.10.2023 г., после доработки: 15.11.2023 г., принята в печать: 16.11.2023 г.

**Аннотация** – Разработана технология получения пектина, включающая стадии экстрагирования пектинсодержащего (яблочного) сырья смесью кислот, фильтрации и выделения пектина из водно-изопропиловой смеси. Установлено, что высушенный пектин имеет массовую долю влаги 4,7 %. С помощью метода ИК-спектроскопии подтверждено наличие метоксилированных карбоксильных групп. Показано, что водный раствор пектина в смеси с сахарозой и лимонной кислотой образует устойчивую гелеобразную систему, а также установлена степень этерификации – 71%, соответствующая высокоэтерифицированному пектину. Раствор микрогеля (6%-ый) эффективно сорбирует ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в первые секунды после смешения, через 40 мин концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе уменьшается в ~3,3 раза. Анализ размеров частиц микрогеля показал образование частиц со средним диаметром около 70 нм, в то время как после сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  эта величина возросла до 3350 нм. Величина  $\zeta$ -потенциала изменялась с –20 до +1,56 мВ после сорбции  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Ключевые слова:** пектин, пектиновые полисахариды, микрогель пектина, сорбция ионов меди(II).

---

### Technologies for elimination of chemical hazards

## Methods for obtaining pectin microgel and evaluating its sorption capacity by copper(II) ions

*Vladimir A. Fomichev,<sup>1</sup> and Anton V. Lobanov<sup>1,2</sup>✉*

<sup>1</sup>Moscow State Pedagogical University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: av.lobanov@mpgu.su

Received: October 01, 2023; Revised: November 15, 2023, Accepted: November 16, 2023

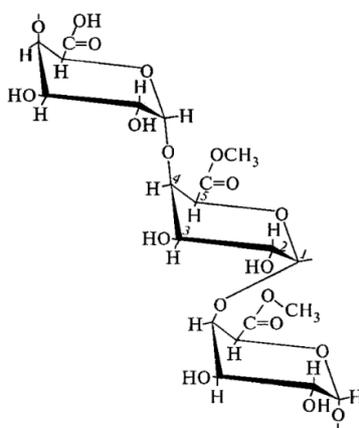
**Abstract** – A technology for the production of pectin has been developed, including the stages of extraction of pectin-containing (apple) raw materials with a mixture of acids, filtration and isolation of pectin from an aqueous-isopropyl mixture. It was found that dried pectin has a mass fraction of 4.7% moisture. the presence of methoxylated carboxyl groups was confirmed by IR spectroscopy. An aqueous solution of pectin mixed with sucrose and citric acid forms a stable gel-like system, and the degree of esterification was established – 71%, corresponding to highly esterified pectin. A 6% microgel solution effectively sorbs  $\text{Cu}^{2+}$  in the first seconds after mixing, after 40 min the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  in the solution decreases  $\sim 3.3$  times. Microgel particle size analysis showed the formation of particles with an average diameter of about 70 nm, while after  $\text{Cu}^{2+}$  sorption this value increased to 3350 nm. The value of the zeta potential changed from  $-20$  to  $+1.56$  mV after  $\text{Cu}^{2+}$  sorption.

*Keywords:* pectin, pectin polysaccharides, pectin microgel, sorption of copper(II) ions.

## ВВЕДЕНИЕ

Пектиновые вещества представляют собой группу гетерополисахаридов, которые вместе с целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином образуют клеточные стенки растений. Химическое строение пектиновых веществ в основном представлено метоксилированной полигалактуроновой кислотой, остатки которой соединены  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) гликозидной связью. В растениях пектиновые вещества существуют в виде нерастворимого протопектина, соединения метоксилированной полигалактуроновой кислоты с галактаном, рамнозой и арабинозой клеточной стенки. При этом часть кислотных остатков галактуроновой кислоты этерифицирована метиловым спиртом. Протопектин превращается в растворимый пектин только после обработки разбавленными кислотами или под действием фермента протопектиназы [1–4].

Согласно международной номенклатуре пектином (рис. 1) называют водорастворимое вещество, свободное от целлюлозы и состоящее из частично или полностью метоксилированных остатков полигалактуроновой кислоты [2]. В зависимости от количества метоксилированных групп и степени полимеризации различают высоко- и низкоэтерифицированные пектины (менее 50%). Молекулярная масса пектина от 20000 до 50000 г/моль [2, 5].



*Рис. 1.* Строение пектина [2].

*Fig. 1.* The structure of pectin [2].

С практической точки зрения наиболее ценным свойством пектина является склонность к гелеобразованию за счет способности участков молекул, образованных из остатков  $\alpha$ -D-галактуроновой кислоты, к межмолекулярному связыванию. В то же время в случае низкометилированных пектинов решающую роль играет координация этих остатков ионами металлов  $M^{2+}$  или уменьшение степени диссоциации карбоксильных групп в результате подкисления; в случае высокометилированного пектина важное значение приобретают гидрофобные взаимодействия. В любом случае способ распределения отдельных структурных элементов молекулы пектина вдоль полимерной цепи оказывает сильное влияние на свойства гелей. Желирующие свойства усиливаются в присутствии гидрофильных веществ (таких как сахароза и глицерин) [6–9].

Для очистки воды все чаще используются полисорбенты, среди которых большое внимание в последние годы привлекают их функциональные формы – микрогели, представляющие собой трехмерную полимерную матрицу, в которой каждое звено сети является молекулой синтетического или искусственного полимера [3]. В микрогелевой сетке полимерные цепи связаны физическими или химическими силами, поэтому микрогели часто делят на физически и химически сшитые в зависимости от способа изготовления и типа сшивки [4]. К первым относятся гели, представляющие собой полимерные сети, связанные между собой переплетением отдельных макромолекул и/или множественными нековалентными взаимодействиями. Силы притяжения, которые удерживают цепи вместе, представляют собой водородные связи, электростатические взаимодействия или гидрофобные взаимодействия. Следовательно, эти микрогели могут обратимо растворяться при определенных условиях, влияющих на эти взаимодействия (изменение pH, ионной силы или добавление последовательных реагентов). Другая разновидность микрогелей – гидрогели, представляет собой химически сшитые гели. Эти микрогели очень стабильны благодаря наличию ковалентных связей, соединяющих полимерные цепи в сети микрогеля. Основным методом получения этих микрогелей является полимеризация с многофункциональными мономерами [3, 4, 7].

Природные полисахариды, включая целлюлозу, хитин, крахмал, камедь, альгиновую кислоту и пектин, являются экологически безопасными веществами благодаря их превосходным структурным свойствам, высокой доступности и нетоксичности, а также простоте модификации. В последние годы для получения различных нанокатализаторов используют различные полисахариды. Полимерная матрица является более перспективным и эффективным сорбентом для удаления из воды различных загрязнений, в том числе ионов металлов и органических/неорганических загрязнений [8, 10–15].

Путем комплексообразования пектина с ионами металлов могут быть получены надмолекулярные наноструктурные системы металл-пектиновых комплексов [9]. Модификация сложной полимерной матрицы пектина в водных системах гелеобразователями, особенно ионами поливалентных металлов, приводит к образованию пектина и существенному изменению структуры умеренно концентрированных водных растворов. В связи с этим реологические

свойства наиболее чувствительны к изменению молекулярной структуры полимерных матриц, изготовленных из полисахаридов [1, 13].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и реагенты*

В работе использованы 0,1 М раствор гидроксида натрия, 0,05 М раствор нитрата серебра(I), приготовленный на растворе азотной кислоты 1 М, водный аммиак, изопропиловый спирт, ректифицированный этиловый спирт, соляная кислота, индикатор ализарин в виде 0,1%-го спиртового раствора, смешанный индикатор Хинтона (водные растворы с массовой долей 0,4% индикаторов бромтимолового синего, крезолового красного, фенолового красного в соотношении 1:1:3).

В качестве основы пектинсодержащего сырья выступил сорт яблок «Гренни Смит», правильной шарообразной формы, с упругой мякотью, ярко-зеленого цвета с мелкими белесыми или коричневыми вкраплениями. Яблоки промывали и измельчали кубиками до отдельных частей размером примерно 1×1 см. Затем куски яблок вместе с кожурой выкладывали на противень и помещали в лиофильную сушилку Kitfort КТ-1905. Обезвоженные кубики, полученные после лиофильной сушки, имели средний параметр сторон от 0,5 до 0,7 см.

### *Получение пектина в стандартных лабораторных условиях*

Навеску 100 г обезвоженных кубиков яблок сорта «Гренни Смит», помещали в коническую колбу на 1 л и заливали 400 мл смесью кислот – 5%-ной соляной и 10%-ной азотной, взятых в соотношении 3:1. Далее колбу ставили на магнитную мешалку с подогревом и термостатировали при 60°C и интенсивном помешивании 3 ч. После смесь охлаждали до 5°C в кристаллизаторе проточной водой со льдом.

Затем суспензию отстаивали, надосадочную жидкость переносили в чистую коническую колбу и добавляли 200 мл *изо*-пропилового спирта. Образовавшийся осадок переносили на фильтр Шотта. Осадок отделяли и обезвоживали в лиофильной сушилке. Получали рыхлый порошок белого цвета. Выход продукта относительно сухого сырья составил 7,4%.

### *Определение массовой доли влаги*

Бюкс с открытой крышкой подсушивали в сушильном шкафу при 103°C до постоянной массы, охлаждали в эксикаторе в течение 20–30 мин и взвешивали.

Далее пектин массой около 3 г насыпали в фарфоровую чашку, помещали в разогретый сушильный шкаф и термостатировали в течение 1,5 ч при температуре 103°C. После сушки образец накрывали крышкой и держали в эксикаторе 30 мин для охлаждения с последующим взвешиванием. Влажность пектина рассчитывали по формуле:

$$W = ((g_1 - g_2) / (g_1 - g_0)) \cdot 100\%,$$

где  $g_1$  – масса тары с навеской до сушки, г;  $g_2$  – масса тары с навеской после сушки, г;  $g_0$  – масса тары, г. В качестве значений брали среднее трех измерений. Влажность составила 4,7%.

### ***Определение степени этерификации пектина***

Метод основан на титровании свободных и этерифицированных карбоксильных групп галактуроновой кислотой после омыления в навеске пектинового препарата, очищенного от растворимых балластных примесей и катионов.

Для этого 0,5 г пектина помещали в сухой фильтрующий тигель и заливали таким количеством спирта, подкисленного соляной кислотой, чтобы образовалась пастообразная масса, после чего подвергали вакуумированию. Пектин промывали той же спиртовой смесью и периодически анализировали фильтрат до появления отрицательной реакции на  $Al^{3+}$  с раствором ализарина.

Для качественного определения алюминия каплю фильтрата помещали на фильтровальную бумагу и обрабатывали парами аммиака над склянкой с его концентрированным раствором. Образовавшееся водянистое пятно смачивали спиртовым раствором ализарина, что давало красное окрашивание, и снова обрабатывали парами аммиака.

Затем пектин промывали 75%-ным этиловым спиртом до появления отрицательной реакции с ионами хлора (к нескольким каплям фильтрата на часовое стекло добавляли раствор нитрата серебра). Элюирование считали законченным, когда переставало наблюдаться белое помутнение хлорида серебра. Затем трижды промывали 75%-ным спиртом.

Промытый образец растворяли в дистиллированной воде. Полученный раствор титровали 0,1 М NaOH в присутствии индикатора до появления розовой окраски в течение 30 с. Фиксировали объем израсходованного NaOH ( $V_1$ ). Затем добавляли 50 мл того же раствора и плотно закрывали колбу, оставляя на 1 ч для омыления этерифицированных карбоксильных групп. Наконец, к раствору пипеткой добавляли 50 мл 0,1 М раствора HCl и избыток снова титровали раствором NaOH ( $V_2$ ).

Степень этерификации ( $K_э$ ) в процентах вычисляли по формуле:

$$K_э = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot 100\%,$$

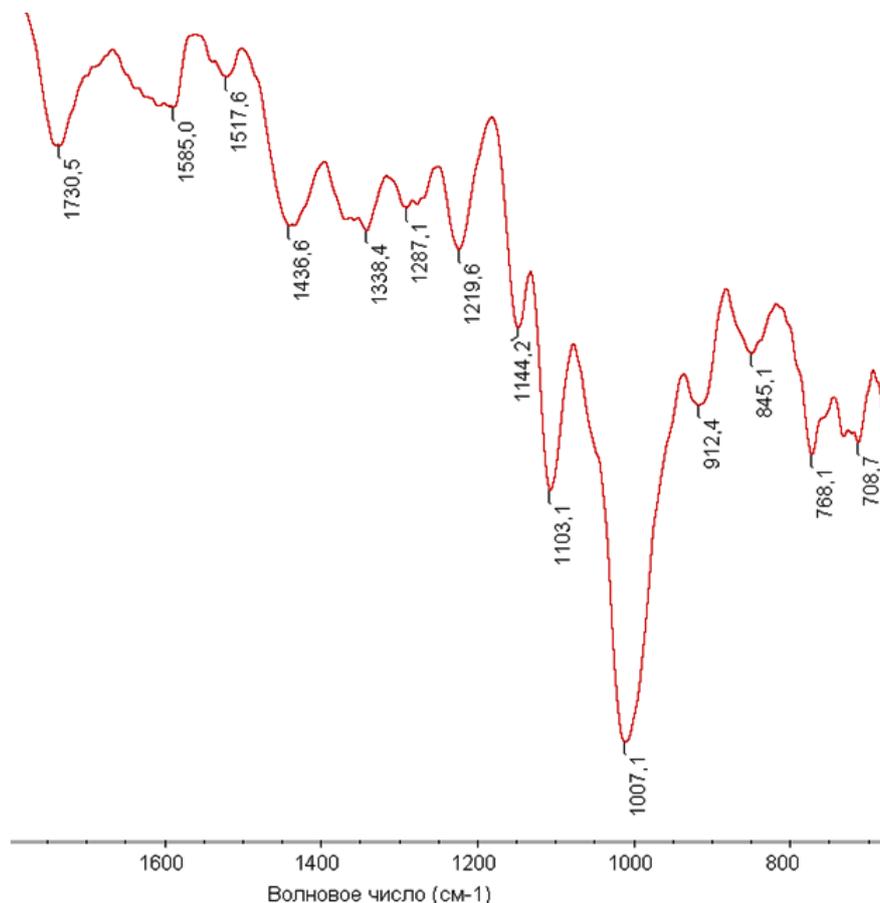
где  $V_1$  – объем раствора 0,1 М NaOH, используемого на первое титрование, мл;  $V_2$  – объем раствора 0,1 М NaOH, используемого на второе титрование, мл.

За результат испытаний принимали среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемое абсолютное расхождение между которыми не должно было превышать 1%. Степень этерификации раствора пектина составила 71%.

### ***ИК-спектральные характеристики пектина***

Идентификацию пектина проводили с помощью метода ИК-спектроскопии с использованием спектрометра Nicolet 380 «Thermo Scientific» с кристаллом ZnSe (рис. 2).

В области  $1800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  обнаружены полосы:  $1730\text{ }\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $1585\text{ }\nu(\text{OH})$  и две полосы  $1219, 1007\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  сложноэфирной группе [16]. Полоса  $1436\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям фрагмента молекулы  $-\text{O}-\text{CH}_3$ . Полоса  $1730\text{ см}^{-1}$  отнесена к свободным и этерифицированным карбоксилам [16]. Соотношение интенсивностей этих полос поглощения является характерным и было использовано при подтверждении степени метоксилирования полученного пектина.



**Рис. 2.** ИК-спектр пектина в диапазоне от  $1800\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , полученного в лабораторных условиях.

**Fig. 2.** IR spectrum of pectin in the range from  $1800\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , obtained in laboratory conditions.

### ***Исследование гелеобразующей способности пектина***

В химический стакан на  $100\text{ мл}$  помещали  $5\text{ г}$  образца пектина и добавляли  $50\text{ мл}$  деионизированной воды и перемешивали на магнитной мешалке до образования однородной жидкости. После при интенсивном помешивании добавляли  $25\text{ г}$  сахарозы и термостатировали смесь при  $65^\circ\text{C}$  на водяной бане до уменьшения объема жидкости на  $2\text{ см}$  от исходного. Затем добавляли  $2\text{ мл}$   $3\%$  раствора лимонной кислоты и перемешивали в течение  $1\text{ ч}$  при  $65^\circ\text{C}$ . Далее смесь охлаждали до комнатной температуры. С помощью капиллярного вискозиметра типа ВНЖ определяли кинетическую вязкость в процессе измерения времени заполнения раствором приемного резервуара

(сначала нижнего, затем верхнего). Кинетическая вязкость раствора при 20°C составила 3 мм<sup>2</sup>/с.

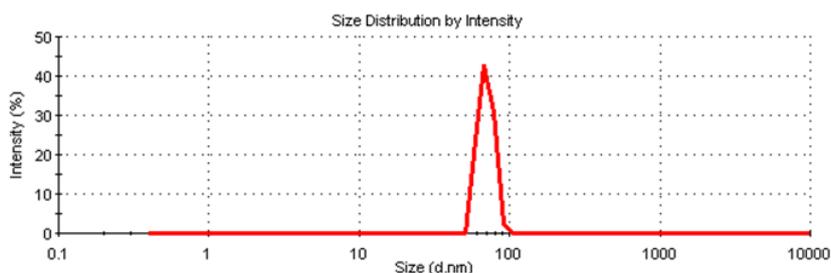
***Получение микрогеля пектина в условиях ультразвукового поля***

Навеску пектина массой 3 г смешивали с 50 мл деионизированной воды. Растворение проводили в условиях ультразвукового диспергирования с частотой 22,5 кГц. Диспергирование продолжали в течение 1 мин, не допуская подъема температуры выше 40°C. Получали 6%-ный раствор пектина.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

***Изучение размеров частиц микрогеля пектина***

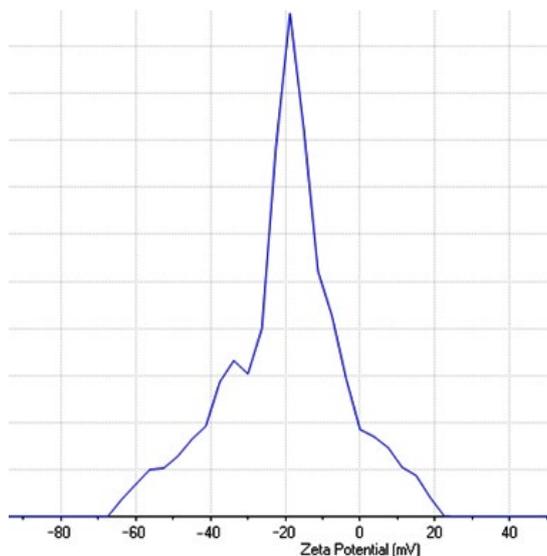
Размеры частиц в 6%-ном растворе пектина исследовали методом динамического светорассеяния с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS «Malvern». Размеры частиц измеряли при 25°C в деионизированной воде при pH 6. Результаты распределения частиц по интенсивности в зависимости от их размеров свидетельствуют, что в условиях ультразвукового поля возможно образование частиц со средним диаметром около 70 нм (рисунок 3). Раствор пектина имеет высокую монодисперсность (PdI) равную 1,000.



**Рис. 3.** Распределение молекул 6%-ного раствора пектина по размерам, указывающих на образование микрогеля.

**Fig. 3.** Size distribution of molecules of a 6% pectin solution, indicating the formation of a microgel.

Значение двойного электрического слоя составило –20 мВ, что указывает на формирующуюся электрическую стабильность частиц (рис. 4).



**Рис. 4.** Величина ζ-потенциала раствора пектинового микрогеля.

**Fig. 4.** The value of the ζ-potential of a pectin microgel solution.

**Сорбционная активность микрогеля пектина**

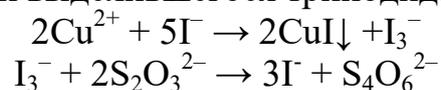
К полученному раствору пектина добавляли 100 мл раствора  $\text{CuSO}_4$  с концентрацией 5,1 мг/л. Содержимое переносили на магнитную мешалку и перемешивали. Через каждые 10 мин проводили отбор пробы. Количество связавшейся меди вычисляли по формуле:

$$q = V(C_i - C_f)/m,$$

где  $q$  – количество связавшихся с полисахаридом ионов металла (ммоль/г сухой массы полисахарида),  $V$  – объем раствора в инкубационной емкости (л),  $C_i$  – начальная концентрация металла в растворе, ммоль/л,  $C_f$  – конечная (равновесная) концентрация металла в растворе,  $m$  – масса полисахарида, г.

**Титриметрический метод определения ионов  $\text{Cu}^{2+}$** 

Данный метод основан на взаимодействии ионов меди(II) с избытком иодида калия и титровании выделившегося трииодида тиосульфатом:



Для этого к 100 мл 6% раствора пектина добавляли 50 мл 0,5% раствора  $\text{Cu}^{2+}$  при постоянном помешивании. После проводили отбор 10 мл исследуемого раствора, вносили 2 мл 4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30 мл 10% раствора иодида калия и титровали тиосульфатом до появления желтой окраски суспензии. Затем добавили 1–2 мл крахмала и продолжали титрование при перемешивании, до тех пор, пока суспензия не стала бесцветной.

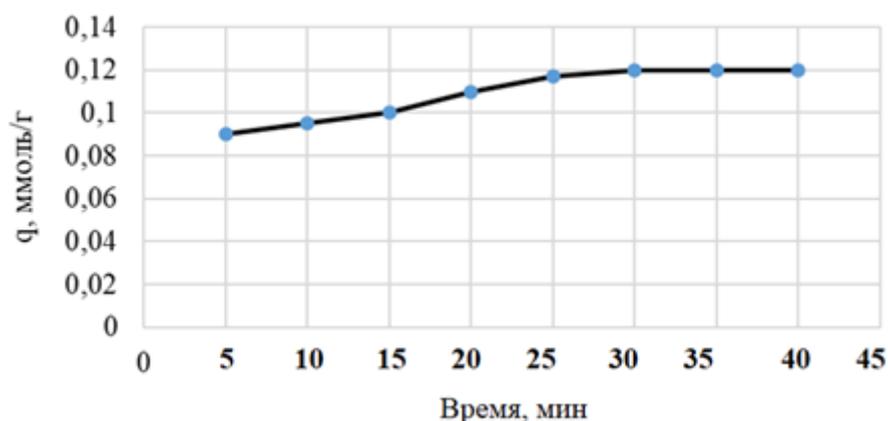
Значения восьми измерений с интервалом в 5 мин представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Объем тиосульфата, пошедшего на титрование серии растворов и концентрация ионов меди в них

**Table 1.** The volume of thiosulfate used for titration of a series of solutions and the concentration of copper ions in them

№ раствора	Время выдержки, мин	$V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ , мл	$C(\text{Cu}^{2+})$ , М	$q$ , ммоль/г
1	5	5,5	0,026	0,090
2	10	4,9	0,023	0,095
3	15	4,0	0,019	0,100
4	20	3,4	0,016	0,110
5	25	2,0	0,010	0,117
6	30	1,7	0,008	0,120
7	35	1,7	0,008	0,120
8	40	1,7	0,008	0,120

Скорость протекания сорбционных процессов и продолжительность контакта сорбента и сорбата продолжалось 40 мин. Кинетическая кривая сорбции ионов меди раствором микрогеля полисахарида представлена на рисунке 5.



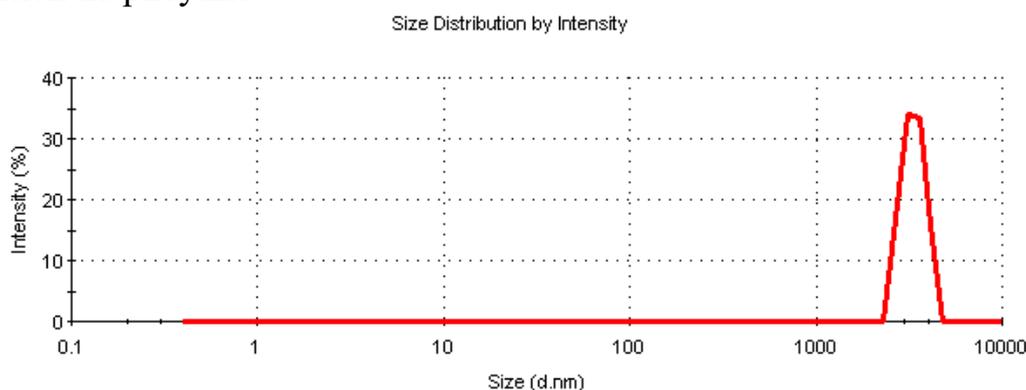
**Рис. 5.** Кинетическая кривая связывания  $\text{Cu}^{2+}$  микрогеля пектина ( $w = 6\%$ ).

**Fig. 5.** Kinetic curve of  $\text{Cu}^{2+}$  binding of pectin microgel ( $w = 6\%$ ).

Как видно, скорость связывания ионов меди 6%-ным раствором микрогеля достаточно высока, за 40 мин концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе уменьшилась с 0,026 до 0,008 М и оставалась постоянной, что может быть обусловлено достижением сорбционной емкости полимерной матрицы.

### **Размеры частиц микрогеля пектина с $\text{Cu}^{2+}$**

Раствор, полученный после сорбции ионов меди(II) в течение 30–40 мин, усредняли интенсивным перемешиванием и помещали в пластиковую кювету объемом 5 мл для определения размеров частиц. Результат исследования представлен на рисунке 6.



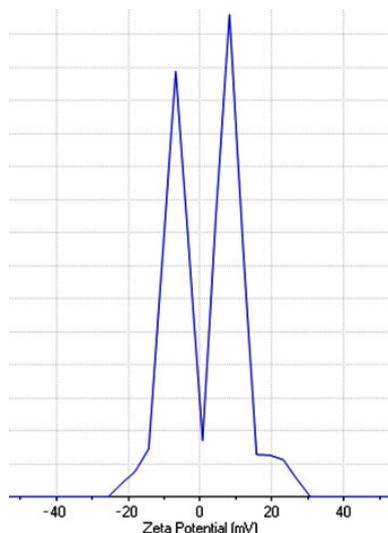
**Рис. 6.** Распределение молекул пектина по размерам, указывающих на образование микрогеля.

**Fig. 6.** Size distribution of pectin molecules, indicating the formation of a microgel.

Результаты распределения частиц по интенсивности в зависимости от их размеров свидетельствуют, что имеет место укрупнение среднего размера частиц до 3,35 мкм.

В свою очередь величина двойного электрического слоя составила +1,56 мВ и под влиянием ионов меди приводит к ориентации отрицательных

центров молекул полимера в сторону образования агрегатов (рисунок 7). Избыточный заряд указывает как на присутствие свободных ионов меди, так и на недостаточное количество молекул пектина для полного связывания ионов меди и снижению устойчивости коллоидной системы. Кроме того, ионная сила раствора возрастает в присутствии раствора сульфата меди(II) и снижает общее значение  $\zeta$ -потенциала.



**Рис. 7.** Величина  $\zeta$ -потенциала раствора пектинового микрогеля.

**Fig. 7.** The value of the  $\zeta$ -potential of the pectin microgel solution.

Таким образом, разработана технология получения пектина в стандартных лабораторных условиях, включающая стадии обезвоживания пектинсодержащего (яблочного) сырья, экстрагирования смесью кислот – 5% соляной и 10 % азотной, фильтрации и выделения пектина из водно-изопропиловой смеси. Выход продукта относительно сухого сырья составил 7,4 %.

Установлено, что высушенный пектин имеет массовую долю влаги 4,7 %. С помощью ИК-спектроскопии подтверждено наличие метоксилированных карбоксильных групп. Водный раствор пектина в смеси с сахарозой и лимонной кислотой образует устойчивую гелеобразную систему. Кинетическая вязкость раствора при 20°C составила 3 мм<sup>2</sup>/с. С помощью титриметрического анализа установлена степень этерификации – 71%, соответствующая высокоэтерифицированному пектину. Раствор микрогеля (6%) эффективно сорбирует  $\text{Cu}^{2+}$  в первые секунды после смешения, через 40 мин концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе уменьшается в 3,3 раза и остается постоянной, что обусловлено достижением сорбционной емкости полимера при данной исходной концентрации.

Анализ размеров частиц микрогеля показал образование частиц со средним диаметром около 70 нм, в то время как после сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  эта величина возросла до 3350 нм. Величина  $\zeta$ -потенциала изменялась с –20 до +1,56 мВ после сорбции  $\text{Cu}^{2+}$ , что указывает агрегацию частиц вокруг катионного центра.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований предложена технология получения пектина из яблочного сырья, заключающаяся в использовании смеси

кислот. Полученный пектин был охарактеризован и использован для получения продукта, относящегося по структуре к типу микрогеля. Будут проведены дальнейшие исследования продукта для оценки его сорбционной активности для других металлов в условиях высокой концентрации пектиновых полисахаридов. Для уточнения физико-химической природы микрогеля необходимо дополнить работу в будущем исследованием его рН-зависимого набухания и изменения  $\zeta$ -потенциала при повышении ионной силы раствора. Применение исследованного микрогеля для очистки воды имеет хорошие перспективы.

*Работа выполнена в рамках проекта «Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов» (122122600056-9).*

#### ACKNOWLEDGEMENT

*The work was carried out within the framework of the project “Research on the problems of recycling waste of natural origin for the practical use of the products obtained” (122122600056-9).*

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

#### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

#### Список литературы/

1. Филиппова Г.Г., Смолич И.И. (2004). *Основы биохимии растений*. Минск: БГУ.
2. Щербаков В.Г., Лобанов В.Г., Прудникова Т.Н. (1999). *Биохимия растительного сырья*. М.: Колос.
3. Pelton R., Hoare T. (2011). *Microgels and Their Synthesis: An Introduction, in Microgel Suspensions*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527632992.ch1>.
4. Nayak S., Lyon L.A. (2005) Soft Nanotechnology with Soft Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 7686–7708. <https://doi.org/10.1002/anie.200501321>.
5. Pooresmaeil M., Namazi H. (2020). Application of polysaccharide-based hydrogels for water treatments. *Hydrogels based on natural polymers*, 411–455. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00014-8>.
6. Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Irvani S., Varma R.S. (2021). Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano)materials for sustainable water treatment: A review. *Carbohydrate polymers*, 251, 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116986>.
7. Kumar R., Sharma R.K., Singh A.P. (2017). Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. *Journal of Molecular Liquids*, 232, 62–93. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.050>.
8. Yu Y.H., An L., Bae J.H., Heo J.W., Chen J., Jeong H., Kim Y.S. A (2021). Novel Biosorbent From Hardwood Cellulose Nanofibrils Grafted With Poly(m-Aminobenzene Sulfonate) for Adsorption of Cr(VI). *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 9, <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.682070>.

9. Шелухина Н.П. (1988). Научные основы технологии пектина. Фрунзе: Илим.
10. Pilnik W., Rombouts F.M. (1985). Polysaccharides and food processing. *Carbohydrate research*, 142(1), 93–105. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90736-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90736-5)
11. Шелухина Н.П. Ашубаева З.Д., Аймухамедова Г.Б. (1970). *Пектиновые вещества, их некоторые свойства и производные*. Фрунзе: Илим.
12. Хатко З.Н. Титов С.А., Ашинова, А.А. Колодина Е.М. (2019). Влияние комбинирования пектиновых веществ на вязкость их водных растворов. *Вестник ВГУИТ*, 81(2), 133–138.
13. Павел А.Р. Пектиновые вещества в плодах яблоки (2020). *Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии*, 7, 59–65.
14. White R.J., Budarin V.L., Clark J.H. (2010). Pectin-derived porous materials. *Chemistry*, 16(4), 1326–1335. <https://doi.org/10.1002/chem.200901879>
15. Маликова М.Х. Д.А. Рахимов, Э.А. Кристаллович (1993). Изучение пектинов диких яблок *Химия природных соединений*, 4, 355–357.
16. Fidalgo A. Ciriminna R., Carnaroglio D., Tamburino A, Cravotto G., Grillo G., Ilharco L.M., Pagliaro M. (2016). Eco-Friendly Extraction of Pectin and Essential Oils from Orange and Lemon Peels. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4), 2243–2251 <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01716>.

## References:

1. Filiptsova, G.G., & Smolich, I.I. (2004). *Fundamentals of plant biochemistry*. Minsk: BSU.
2. Shcherbakov, V.G., Lobanov, V.G., & Prudnikova, T.N. (1999). *Biochemistry of plant raw materials*. M.: Kolos.
3. Pelton, R., & Hoare, T. (2011). *Microgels and Their Synthesis: An Introduction, in Microgel Suspensions*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527632992.ch1>.
4. Nayak, S., & Lyon, L.A. (2005) Soft Nanotechnology with Soft Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 7686–7708. <https://doi.org/10.1002/anie.200501321>.
5. Pooresmaeil, M., & Namazi, H. (2020). Application of polysaccharide-based hydrogels for water treatments. *Hydrogels based on natural polymers*, 411–455. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00014-8>.
6. Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Iravani, S., & Varma, R.S. (2021). Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano)materials for sustainable water treatment: A review. *Carbohydrate polymers*, 251, 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116986>.
7. Kumar, R., Sharma, R.K., & Singh, A.P. (2017). Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. *Journal of Molecular Liquids*, 232, 62–93. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.050>.
8. Yu, Y.H., An, L., Bae, J.H., Heo, J.W., Chen, J., Jeong, H., & Kim, Y.S. A (2021). Novel Biosorbent From Hardwood Cellulose Nanofibrils Grafted With Poly(m-Aminobenzene Sulfonate) for Adsorption of Cr(VI). *Frontiers in bioengineering and biotechnology*. 9. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.682070>.
9. Shelukhina, N.P. (1988). *Scientific basis of pectin technology*. Frunze: Ilim.
10. Pilnik, W., & Rombouts, F.M. (1985). Polysaccharides and food processing. *Carbohydrate research*, 142(1), 93–105. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90736-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90736-5)
11. Shelukhina, N.P. Ashubaeva, Z.D., & Aimukhamedova, G.B. (1970). *Pectin substances, some of their properties and derivatives*. Frunze: Ilim.
12. Khatko, Z.N. Titov, S.A., Ashinova, A.A. & Kolodina, E.M. (2019). The effect of combining pectin substances on the viscosity of their aqueous solutions. *VSUIT Bulletin*. 81(2). 133–138.
13. Pavel, A.R. Pectin substances in apple fruits (2020). *Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*, 7, 59–65.
14. White, R.J., Budarin, V.L., & Clark, J.H. (2010). Pectin-derived porous materials. *Chemistry*, 16(4), 1326–1335. <https://doi.org/10.1002/chem.200901879>

15. Malikova, M.Kh., Rakhimov, YES, & Kristallovich, E.A. (1993). Study of wild apple pectins. *Chemistry of natural compounds*, 4, 355–357.
16. Fidalgo, A. Ciriminna, R., Carnaroglio, D., Tamburino, A, Cravotto, G., Grillo, G., Ilharco, L.M., & Pagliaro, M. (2016). Eco-Friendly Extraction of Pectin and Essential Oils from Orange and Lemon Peels. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4), 2243–2251  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01716>.