

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОЛЛАГЕНА И ЖЕЛАТИНА В СИНТЕЗЕ БИООРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ

Биштаков Р.Б.<sup>1</sup>, Гарифуллина Р.А.<sup>2</sup>, Садыкова Г.У.<sup>3</sup>, Ломакин С.П.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Биштаков Роман Борисович – аспирант Технологического факультета  
Уфимского Государственного Нефтяного Технического Университета

<sup>2</sup>Гарифуллина Радда Алмазовна – студент магистратуры Технологического  
факультета Уфимского Государственного Нефтяного Технического  
Университета

<sup>3</sup>Садыкова Гульназ Ураловна – студент магистратуры Технологического  
факультета Уфимского Государственного Нефтяного Технического  
Университета

<sup>4</sup>Ломакин Сергей Петрович – доцент Технологического факультета  
Уфимского Государственного Нефтяного Технического Университета  
Уфа, Российская Федерация

**Аннотация:** основная задача этой статьи рассказать о новом способе модификации сорбентов биоорганическими модификаторами, в частности коллагеновой матрицей; провести обзор на сорбенты, в которых используется коллагеновая матрица в качестве модификатора.

Рассказывается о способах ввода сырья, особенностях проведения синтеза, а также приводятся примеры сорбентов, которые были синтезированы в последние годы в различных странах, и рассказывается об их применении.

**Ключевые слова:** коллагеновая матрица, биоорганический сорбент, темплатный синтез, соосаждение, бентонитовые глины, коллагеновые гидролизаты, олигомеры, адсорбция, ионный обмен.

## THE USE OF COLLAGEN AND GELATIN IN THE SYNTHESIS OF BIORGANIC SORBENTS

Bishtakov R.B.<sup>1</sup>, Garifullina R.A.<sup>2</sup>, Sadykova G.U.<sup>3</sup>, Lomakin S.P.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Bishtakov Roman Borisovich – graduate student of the Faculty of Technology, Ufa  
State Oil Technical University



<sup>2</sup>*Garifullina Radda Almasovna – student of magistracy of the Faculty of Technology,  
Ufa State Oil Technical University*

<sup>3</sup>*Sadykova Gelnaz Uralovna – student of magistracy of the Faculty of Technology,  
Ufa State Oil Technical University*

<sup>4</sup>*Lomakin Sergey Petrovich – docent of the Faculty of Technology, Ufa State Oil  
Technical University  
Ufa, Russian Federation*

**Abstract:** *the main objective this article is to tell about a new method of modifying sorbents with bioorganic modifiers, particularly, a collagen matrix; review sorbents that use a collagen matrix as a modifier.*

*The methods of introducing raw materials, the peculiarities of the synthesis, examples of sorbents, wich have been synthesized in recent years in various countries, their application are described.*

**Keywords:** *collagen matrix, bioorganic sorbent, template synthesis, coprecipitation, bentonite clays, collagen hydrolysates, oligomers, adsorption, ion exchange.*

**УДК 54.057**

Одной из современных задач для достижения высокоэффективной очистки сточных вод различного происхождения является получение регенерируемого, обладающего высокой степенью извлечения сорбента.

В XXI веке довольно перспективным подходом к решению подобной задачи становится использование различных «каркасов» для увеличения площади адсорбента.

Больше всего распространено использование синтетического полимера, например, стирола или дивнилбенозала, этилстирола и их сополимеров. Подобные матрицы модифицируются различными функциональными группами. Такие группы довольно часто могут иметь специфическое назначение: например, извлечение конкретных аминокислот.

Менее распространено использование биоорганического компонента для синтеза адсорбентов. Одними из наиболее подходящих модификаторов являются коллаген, белок, и продукт его денатурации, желатин.



Использование данных веществ обусловлено, стабильностью и постоянством в своем составе (аминокислотный состав белка известен), а также размер молекулы. Эти два качества делают подобные вещества похожими на синтетические полимеры.

Еще с начала второй половины XX века биоорганические сорбенты представлены в основном углеводами: сахароза, инулин, молочный сахар, крахмал, целлюлоза. Данные вещества используются в адсорбционно-жидкостной хроматографии [1].

Синтез сорбентов, где используются гидролизированные коллагеновые волокна и желатин, можно разделить на три направления, по мнению автора:

- 1) темплатный синтез;
- 2) ввод непосредственно в реакционную массу полимера;
- 3) простое смешивание и соосаждение.

Первая публикация на тему темплатного синтеза датируется 1949 г. Официально темплатный синтез был открыт в начале 60-х годов XX-го века тремя исследователями Н. Куртисом, Д. Бушем, и Э. Егером, сам термин был предложен Д. Бушем в 1963 г. Направление темплатного синтеза довольно труднодоступно в теоретическом плане вследствие сложных квантовохимических расчетов, а в практическом вследствие дорогостоящего оборудования [2].

Наиболее часто под темплатным синтезом или матричным синтезом понимают полимеризацию или поликонденсацию, при которых строение образующегося полимера и (или) кинетика полимера определяется другими макромолекулами (матрицами), находящимися в непосредственном контакте с одной или несколькими молекулами мономера и растущими цепями. В более широком смысле слова, темплатным синтезом называют процессы, происходящие при влиянии тех или иных факторов пространственного ограничения, которые позволяют управлять структурой образующейся фазы, которая задается с помощью своеобразного шаблона – темплата [3].



Необходимые для дальнейшего обзора термины взяты из источника [2], как наиболее информативные:

Темплатный синтез - это процесс комплексообразования, в котором ион металла с определенной стереохимией и электронным состоянием помимо своей основной функции (комплексообразователя) выступает еще и в качестве своеобразного лекала или шаблона для образования из соответствующих исходных веществ таких лигандов, синтез которых при отсутствии иона металла либо затруднен, либо вообще не может быть реализован. Характерным его признаком является то, что в подавляющем большинстве случаев он приводит к появлению дополнительных металлоциклов, а при синтезе макроциклических координационных соединений - к сшиванию этих циклов в замкнутый контур.

Лигандный синтон (лигсон) - органическое соединение, выполняющее роль одного из фрагментов (своеобразный строительный блок) при формировании лиганда в процессе темплатного синтеза.

Темплатный центр (темплат) - ион металла или другая частица, способная ориентировать и подготавливать реакционноспособные лигсоны к последующему их взаимодействию.

Лигандный продукт (хелант) - органический лиганд, образующийся в результате взаимодействия лигсонов.

Макроциклическое соединение - соединение с замкнутым контуром, заключающее в себе девять или большее число атомов, минимум три из которых выполняют функцию донорных центров.

Подавляющее большинство изученных к настоящему времени реакций темплатного синтеза относятся к типу так называемой конденсации Шиффа, в результате которой в щелочной среде из альдегидов или кетонов и первичных аминов образуются азометины.

В настоящее время изучается темплатный синтез на основе аэросила и многих других соединений кремния, диоксида титана, оксидов алюминия, полиакриловой кислоты, не оставлены без внимания желатин и коллагеносодержащие продукты [4].



Характеристика желатиновой матрицы представлена в источнике [5] очень показательно, основываясь также на исследованиях [6], можно выделить ряд особенностей:

- закрепление иона металла достигается за счет межмолекулярных сил;
- желатиновая матрица обладает большим количеством полостей для приема металла с дальнейшей фиксацией (иммобилизацией);
- желатиновая матрица обладает рядом физико-химических качеств, которые дают преимущество перед другими полимерами в образовании гетероядерных комплексов: прозрачность, гидрофильность, пластичность, оптимальная кинетическая лабильность, стабильность;
- ячейки будучи заполненными сохраняют определенную мобильность в пространстве;
- желатиновая матрица, предположительно, способна к самоорганизации, то есть со временем снижается энтропия реакции.

Исследования, которые позволили установить вышеперечисленные преимущества достигнуты благодаря разработке желатин-иммобилизованных гексацианоферратов(II), а далее в качестве иммобилизованного вещества выступали элементное серебро и сульфид свинца (II).

Удалось выяснить, что темплатный синтез в щелочно-водном растворе протекает лучше, нежели в нейтральном растворе или твердой фазе, в связи тем, что молекулы желатина способны приобретать отрицательный заряд в щелочной среде, тем самым увеличивая протодонорную способность зафиксированных в нем элементов [7].

В качестве лигандов могут выступать органические соединения, содержащие тионную группу (C=S), они же могут быть лигандными синтонами в сочетании с соединениями, содержащими карбонильную группу (C=O) [26].

В университете Д. И. Менделеева в 2010 г. были оценены сорбционные свойства желатиновой хромогенсодержащей матрицы, изотерма адсорбции соответствовала изотерме Ленгмюра, однако интересно то, что иммобилизацию реагента проводили из уксуснокислого водного раствора [8].



В промышленном масштабе авторы патента [9] предлагают сорбент и ионообменную смолу, который является результатом обработки белкового сырья формальдегидом и фосфорноватистой кислотой, где белковое сырье является продуктом ферментативного гидролиза.

Процесс синтеза описывается образованием полипротеинилметилефосфиновой кислоты и ее производных при обработке пептидов формалином и гипофосфитом натрия в кислой среде. Авторы данного патента предполагают, что реакция образования протекает через две стадии:

- 1) формальдегид присоединяется к нуклеофильным группам с образованием метилольных производных;
- 2) фосфорноватистая кислота, образующаяся в реакционной смеси при взаимодействии гипофосфита натрия с соляной кислотой, реагирует с выделением воды, образуя продукты реакции фосфометилирования.

Реакция протекает по нуклеофильным группам пептидов, в зависимости от состава белка: боковые, амидные, гуанидиловые, имидазольные, фенольные и индольные группы реакционные центры [10].

В источнике [11] рассмотрен альтернативный источник сырья для темплатного синтеза ионообменных групп, основанного на той же самой реакции фосфометилирования аминоксодержащих групп: ихтиокол – коллаген из плавательных пузырей морских рыб. В качестве темплатных агентов были использованы ионы никеля.

Результаты анализов полученных сорбентов показали высокую удельную поверхность и доступность для комплексообразования и ионного обмена.

Правда единственным минусом в использовании альтернативного сырья для такого тонкого синтеза является наличие большого количества различных функциональных групп, как основного, так и кислого характера.

Более сложный темплатный синтез сорбентов рассмотрен в Южно-Китайском Университете технологии: губчатый мезопористый силикат, с большой сорбционной емкостью, был синтезирован с помощью тетраэтилортосиликата, желатина и додециламином.



Во время синтеза, рассматривающим влияние желатина на структуру продукта, при изменении соотношения масс желатина и додециламина от 0,05 до 0,6 менялась и морфология: структура менялась от губчатой-сферы к полой-сфере и пустыми сферами с образованием в «форме попкорна» [12].

Прямой ввод в реакционный раствор белкового-гидролизата применялся достаточно давно, весомое количество исследований было посвящено введению белковой массы в процесс поликонденсации, чаще всего фенола/резорцина с формальдегидом. Процесс проводился в температурах от 80-90 °С, не выше 120 °С, как в кислых, так и основных средах.

В 1900-1904 гг. Шпиттелер и Крипше получили новую пластмассу на основе белковых соединений, названную ими галалитом.

Галалит получали на основе технического казеина и выпускают в виде зерен до 10 мм, его вытеснили аминокласты, фенопласты и полистирольные композиции, в начале 60-хх гг. мировое производство составляло 3-4 тыс. т. в год [13].

На основе того, что фенол хорошо растворял казеин и клей велись разработки по созданию нового, для 1950-х годов, термопластичного полимера. Обычно белок растворялся в феноле (или крезолах) и затем обрабатывался формальдегидом: полагалось, что воздействие формальдегида на фенол и белки даст возможность получить новый термопластичный и водостойкий полимер. С тех пор было подобным образом синтезировано большое количество дубильных растворов, материалов для обработки полов, производства грамм-пластинок, цементирующих веществ, слоистого бесосколочного стекла.

Производство модифицированных белково-феноло-формальдегидных смол в заводских условиях впервые было осуществлено на заводе Форда в 1936 г. для производства прессовочных порошков, правда там использовался соевый шрот (побочный продукт выделения масел из семян). Модифицирование позволило сократить расход фенола до 50%.



Предлагалось использовать белковые вещества бактериального происхождения: активный ил, содержащий в себе 15-30% минеральных и 70-85% органических веществ, из которых до 50% это белки.

Из других белковых веществ наибольшее распространение получил альбумин крови: авиационная фанера, закрепление пигментов, производство пуговиц. Альбумин получали высушиванием кровяной сыворотки. На 1 кг крови получался 110-120 г черного и около 15-25 г. белого альбумина [14].

Распространенные варианты прямого ввода белковой массы в реакцию представлены в патенте [15], где были использованы животный, пшеничный, рапсовый и соевый гидролизаты белка.

Примером прямого ввода коллагена в реакционный раствор может служить исследование [16]. Для синтеза гетерогенного сорбента были использованы продукт растворения коллагена, сероводород (подавался борбатированием), формальдегид и соляная кислота. Полученный продукт согласно анализам на ИК-Фурье спектрометре содержал функциональные группы амидную, карбоксильную и гидроксильную, которые и обеспечивали сорбционную способность.

При синтезе адсорбентов и ионообменных смол такой способ применялся мало: сложности исследованиях белкового сырья на момент бума фенолформальдегидных и карбамидформальдегидных смол, целью было получение новых полимеров, более стойких и менее хрупких; однако на сегодняшний день подобным способом раскрыта ионообменная роль азотных основных групп и синтезируются лекарственные препараты. Хотя существует сорбент ИПИ-Т, сделанный на основе введения углеродных групп в фенолформальдегидную смолу.

Широкое распространение в качестве модификатора получил лигнин, часто встречающийся в экологически безопасных смолах.

Наиболее близким к пептидным агентам, в этом случае, по мнению автора, это амидоксимы. Амидоксимы очень непрочные, кристаллические продукты





замещения кислорода карбонильной группы кислотных амидов остатком гидроксиламина, имеющие амфотерные свойства.

Амидоксимные смолы синтезируются и исследуются для высокоскоростной адсорбции в псевдооживленном и статическом слоях. Синтез таких хелатирующих смол достаточно сложен, чаще всего одним из составляющих синтеза является акрилонитрил (например: суспензионная полимеризация акрилонитрила с дивенилбензолом [17]).

Адсорбционная способность подобных смол [18] исследовалась на металлах Cu (II), Ni (II), Pb (II), Co (II), в случае [19] хелатирующая смола показала адсорбцию урана (VI) выше, чем к другим металлам, более современное исследование рассматривает использование амидоксимных смол конкретно к ураносодержащим водам [20], помимо этого возможно совершенствование смолы за счет обработки щелочами. Адсорбция протекает быстрее с увеличением температуры, изотерма соответствует изотерме Ленгмюра.

Очередным способом получения сорбентов на белковой основе это производство органомодифицированной глины.

Бентонитовые глины – это глинистый минерал, разбухающий, в воде до 14-16 раз; в ограниченном пространстве для свободного разбухания в присутствии с водой образует плотный гель. Пористость монмориллонита обуславливается наличием кристаллического пространства.

Выделяют [21] следующие причины высокой поглощающей способности глинистых материалов:

- нарушение связей на краях алюмокремниевых групп, вызывающих увеличение числа нескомпенсированных зарядов, которые уравниваются адсорбированными катионами;

- замещение внутри структуры четырехвалентного кремния в тетраэдрических слоях алюминием и трехвалентного алюминия в октаэдрических слоях катионами низшей валентности, обычно магнием, что вызывает появление нескомпенсированных зарядов в структурной ячейке некоторых глинистых минералов;



– замещение водорода внешнего гидроксила на катионы.

Обменные свойства глинистых минералов не могут быть обусловлены только одной из рассмотренных причин, они являются следствием всех трех.

Модифицирование и изменение свойств подобных глин изучалось достаточно плотно [22, 23]. Давно отмечалось, что важное направление в изучении адсорбции полимеров – это исследование взаимодействия белков и гуминовых кислот с глинистыми материалами [24]. Применение белковой массы в качестве модификатора, в отличие от развития темплатного синтеза в данной области, очень широко изучается за рубежом. Помня характеристики желатиновой матрицы можно заметить, что за счет наложения способности менять свой заряд в зависимости от среды на схожую способность глины предполагает образование высокой сорбционной емкости [25].

Наиболее распространенный способ получения бентонито-желатиновых композитов представлен в источнике [26]. Подобным образом получают такие компоненты и в России [27, 28]. Композит получают путем растворения желатина в растворе кальция и альгината в растворе фосфата, рН этих растворов доводят до 10 с помощью раствора аммиака. Раствор фосфата добавляли по каплям в раствор кальция при интенсивном перемешивании и сшивали 5% раствором глутаральдегида, перемешивание продолжалось еще в течение 3 ч с последующим созреванием в течение 24 ч. Образующийся продукт был в виде коллоидной суспензии, а затем отделялся центрифугированием и высушивался при комнатной температуре. На основании изотермы Ленгмюра, количество извлеченных ионов  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  композитом с желатином оценивались в 616 и 388 мг/г.

Собственно, о термине «соосаждение»: переход одного компонента в твердую фазу при осаждении обусловлен тем, что он распределяется между маточной средой и твердой фазой. Микрокомпонент локализован на поверхности или в объеме твердой фазы, за счет кристаллической структуры возможна и сокристаллизация. Желатиновый гель в жидком состоянии,



совместно с модификатором Mg, Ba образует высокопористый избирательный адсорбент [29, 30, 31]

Существуют модификации минерально-желатиновых комплексов по удалению нитробензола [32] и катионных и анионных красителей [33, 34] снижения бактериальной активности (кишечной палочки и стафилококка) [35] и очистки урановых вод.

Заключение: на сегодняшний день все больше и больше развития получают исследования направленные на использование органических природных ресурсов и отходов органического животного и растительного происхождения; желатин, а также белковое сырье это важный и органический природный адсорбент, обладающий высокой сорбционной емкостью за счет химических и физических свойств, способный также проявлять себя как эффективный модификатор неорганических адсорбентов, так и быть важным реагентом в темплатном синтезе.

#### *Список литературы*

1. Лабораторная техника органической химии. Под ред. Б. Кейла. 1966 г. стр. 339-341.
2. О. В. Михайлов. Что такое темплатный синтез. Соросовский образовательный журнал, №10, стр 42-50. 1999 г.
3. Темплатный синтез пористых материалов. [Электронный ресурс] - URL.: <https://docplayer.ru/32707203-8-templatnyy-sintez-poristyh-materialov.html> (Дата обращения 23.02.2021);
4. В.А. Авраменко, С.Ю. Братская, О. В. Войтенко, А. В. Голуб, Е. В. Каплун, В. Г. Курявый, И. В. Лукиянчук, В. Ю. Майоров, Е. Б. Модин, И. А. Ткаченко. Темплатный синтез новых сорбентов и катализаторов на основе эмульсий типа «Ядро-Оболочка» стр. 81-98. Вестник дальневосточного государственного технического университета. № 3(5), 2010 г.
5. О. В. Михайлов. Желатин как матрица в координационной химии. Природа. 2000 г. №8.
6. О. В. Михайлов. Реакции в организующих системах: новая terra incognita современной химии.
7. О. В. Михайлов. Темплатный синтез в желатин-иммобилизованных металл-гексацианоферратах с предварительным снижением энтропии при участии амбидентных лигандных синтонов. Стр. 64-69.



8. О. В. Михайлов, М. А. Казымова, Ю. Н. Осин. SEM иммобилизованных металлохелатов, полученных в результате комплексообразования и темплатного синтеза в желатиновых матрицах. Стр 10-12.
9. И.Ю. Колосова, Ю. В. Ермоленко. Сорбционные свойства желатиновой хромогенсодержащей матрицы. Успехи в химии и химической технологии. Том XXIV. 2010 г. № 1 (106) стр. 80-85.
10. Патент RU 2325230;
11. Каблов В. Ф., Кондруцкий Д. А., Судницина М. В. Селективные свойства ионообменных материалов, получаемых темплатным синтезом. Фундаментальные исследования. – 2011 г. - № 8 (часть 3) Стр. 637-640.
12. XuYang, Shi-JunLiao, Zhen-Xing, Liang Yue-Xia Li, LiDu. Gelatin-assisted templating route to synthesize sponge-like mesoporous silica with bimodal porosity and lysozyme adsorption behavior. Microporous and Mesoporous Materials Volume 143, Issues 2–3, September 2011, Pages 263-269
13. В. А. Каргин. Энциклопедия полимеров. 1. А-К. 259-260 стр.
14. Г.С. Пестров, Б. Н. Рутовский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. 1946 г. стр. 497-499.
15. Патент RU 2474629.
16. Л.Г. Кривоносова, С.П. Ломакин, В. М. Янборисов, Р.Р. Хабибуллин. Исследование сорбции ионов меди (II) гетерогенным сорбентом на основе коллагеносодержащих отходов. Башкирский химический журнал. 2009 г. Том 16. № 4. Стр 153-156.
17. Egawa H, Kabay N, Jyo A, Hirono M, Shuto T. Recovery of uranium from seawater.15. Development of amidoxime resins with high sedimentation velocity for passively driver fluidized bed adsorbers. Ind Eng Chem Res. 1994; 33:657-661.
18. A.F. Shaaban, D.A. Fadel, A.A. Mahmoud, M.A. Elkomy, S.M. Elbany. Synthesis of a new chelating bearing amidoxime group for adsorption of Cu (II), Ni (II) and Pb (II) by batch and fixed-bed column methods. Journal of Environmental Chemical Engineering. V: 2, Iss 1, March 2014, P 632-641.
19. A.Nilchi, A.A.Babalou, R.Rafiee, H.Sid Kalal. Adsorption properties of amidoxime resins for separation of metal ions from aqueous systems. Volume 68, Issue 12, December 2008, Pages 1665-1670.
20. Nursel Pekel Bayramgil, Seyhan Şener Başarır. Uranium Recovery from Aqueous Solutions Using Amidoxime Modified Cellulose Derivatives. II. Uranium Uptake Behavior of Amidoximated Ethyl Cellulose. DergiPark Year 2018, Volume 5, Issue 2, Pages 521 – 538.



21. Тарасевич, Ю.И., Овчаренко, Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – К.: Наукова думка, 1975. – 340 с.
22. М.Л. Кулешова, В.И. Сергеев, Т.Г. Шимко, Н.Н. Данченко. Поглощающие свойства бентонитовых глин как материала для иммобилизации радионуклидов при захоронении РАО. Научная конференция Ломоносовские чтения, МГУ, апрель 2013 года, секция Геологии.
23. Костин А.В., Мосталыгина Л.В., Бухтояров О.И. Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине. Сорбционные и хроматографические процессы. 2012 Т.12. Вып. 6. Стр. 949-957.
24. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Учеб. Для вузов.-2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1984. – 368 с., ил.
25. K. Sangeetha, G. Vidhya, G. Vasugi, E.K. Girija. Lead and cadmium removal from single and binary metal ion solution by novel hydroxyapatite/alginate/gelatin nanocomposites. Journal of Environmental Chemical Engineering Volume 6, Issue 1, February 2018, Pages 1118-1126
26. Патент №2007211. Способ получения композиционного сорбента жж-90.
27. Бортников С.В., Горенкова Г.А. Получение органомодифицированного бентонита при взаимодействии с азотосодержащими соединениями. Успехи современного естествознания. – 2018. -№8. С -12-17;
28. Mazeyar Parvinzadeh Gashti MatthiasBurgener ManuelaStir JürgHulliger. Barium hydrogen phosphate/gelatin composites versus gelatin-free barium hydrogen phosphate: Synthesis and characterization of properties. Journal of Colloid and Interface Science Volume 431, 1 October 2014, Pages 149-156.
29. Xiu Wang, Kai Huang, Yoing Chen, Jiafa Liu, Chan Chen, Jialei Cao, Surong Mei, Yikai Zhou, Tao Jing. Preperation of dumbbell manganese dioxide/gelatin composites and their application in the removal of lead and cadmium ions. Journal of Hazardous Materials. Volume 350, 15 May 2018, Pages 46-54.
30. Priyabrata Pal, Salma S. Syed, Fawzi Banat. Gelatine-bentonite composite as reusable adsorbent for the removal of lead from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Water Process Engineering, Volume 20, December 2017, Pages 40-50.
31. Wei Wei, Rong Sun, Zhu Jin, Jing Cui, Zhenggui Wei. Hydroxyapatite-gelatin nanocomposite as a novel adsorbent for nitrobenzene removal from aqueous solution. Applied Surface Science. Volume 292, 15 February 2014, Pages 1020-1029.
32. Ali Alinejad-Mir, Ali Akbar Amooye, Sharam Ghasemi. Adsorption of direct yellow 12 from aqueous solutions by an iron oxide-gelatine nanoadsorbent; kinetic, isotherm and mechanism analysis. Journal of Cleaner Production. Volume 170. 1 January 2018, Pages 570-580.



33. Wenyun Li, Qingliang ma, Yunshan Bai, Dandan Xu, Min Wu, Hongzhu Ma. Facile fabrication of gelatin/bentonite composite beads for tunable removal of anionic and cationic dyes. *Chemical Engineering Research and Design*. Volume 134, June 2018, Pages 336-346.
34. Narjes Nemati Dil, Mohammed Sadeghi. Free radical synthesis of nanosilver/gelatin-poly (acrylic acid) nanocomposite hydrogels employed for antibacterial activity and removal of Cu (II) metal ions. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 351, 5 June 2018, Pages 38-53.
35. Xuaxuan han, Cheng Cheng, Shuheng Hu, Xiaolong Li, Wenjuan Wang, Chengjian Xiao, Zimu Xu, Dadong Shao. Facile synthesis of gelatin modified attapulgate for the up[take of uranium from aqueous solution. *Journal of molecular Liquids*, Volume 234, May 2017, Pages 172-178.

