

Обзорная статья

УДК 577.114+541.183

DOI: 10.31857/S0869769824060108

EDN: HRJXFL

Композитные материалы на основе хитозана – сорбенты для очистки жидких радиоактивных отходов

Л. А. Земскова✉, А. М. Егорин

Лариса Алексеевна Земскова

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

zemskova@ich.dvo.ru

<http://orcid.org/0000-0001-9128-4851>

Андрей Михайлович Егорин

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

andrey.egorin@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2599-2213>

Аннотация. В обзоре рассмотрены подходы к получению хитозансодержащих композитов, предназначенных для удаления радионуклидов из водных растворов. Описаны методы получения сорбентов на основе хитозана для удаления металлов – основных источников радиоактивных загрязнений (U, Sr, Cs). Эффективность использования биополимера для этих целей значительно повышается в результате физической или химической модификации, а также внесения наполнителей. Среди рассмотренных сорбентов выделены наиболее дешевые и эффективные для сорбции Sr и Cs материалы и приведены упрощенные схемы для их получения. Основная цель данного обзора – предоставить актуальную информацию о наиболее важных свойствах композитов в сочетании с неорганическими наполнителями и показать их преимущества в качестве сорбентов при очистке загрязненных водных растворов.

Ключевые слова: хитозан, хитозановые композиты, сорбция, металлы, радионуклиды, очистка воды

Для цитирования: Земскова Л.А., Егорин А.М. Композитные материалы на основе хитозана – сорбенты для очистки жидких радиоактивных отходов // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 144–158. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060108>

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FWFN (0205)-2022-0002).

Chitosan-based composite materials – sorbents for the purification of liquid radioactive waste

L. A. Zemskova, A. M. Egorin

Larisa A. Zemskova

Doctor of Sciences in Chemistry, Leading Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
zemskova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9128-4851>

Andrei M. Egorin

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
andrey.egorin@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2599-2213>

Abstract. The approaches to production of chitosan-containing composites designed to remove radionuclides from aqueous solutions were considered in this review. Methods for obtaining chitosan-based sorbents for the removal of metals, the main sources of radioactive contamination (U, Sr, Cs), are described. The efficiency of using a biopolymer for these purposes is significantly increased as a result of physical or chemical modification, as well as the introduction of inorganic fillers. From the sorbents which were considered, the cheapest and most effective Sr and Cs materials for sorption are highlighted and simplified schemes for their production are given. The main purpose of this review is to provide up-to-date information on the most important properties of composites in combination with inorganic fillers and to show their advantages as sorbents in the purification of contaminated aqueous solutions.

Keywords: chitosan, chitosan composites, sorption, metals, radionuclides, water purification

For citation: Zemskova L.A., Egorin A.M. Chitosan-based composite materials – sorbents for the purification of liquid radioactive waste. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):144–158. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060108>

Funding. This study was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FWFN (0205)-2022-0002).

Хитозан как основа для создания композитных сорбентов

Хитозан (ХТЗ) является наиболее важным производным хитина, второго по распространенности полисахарида в мире после целлюлозы. Представляет интерес не только с точки зрения как имеющий возобновляемые источники сырья, но и как новый функциональный материал с широким спектром использования в различных областях: биомедицина, биотехнология, микробиологические и фармацевтические исследования, охрана окружающей среды и пр. [1, 2]. Можно отметить три из них как наиболее перспективные – медицина, биотехнология и водоподготовка [1–9].

Для удаления загрязнителей хитозан и хитин используются в процессах коагуляции, осаждения, флокуляции, флотации, фильтрации, мембранной фильтрации и главным образом адсорбции [10], поскольку хитозан может быть кондиционирован в разных физических формах: в виде порошка, наночастиц, гранул геля, мембран, губок, волокон или полых волокон [7].

Хитозан, его производные и композиты на их основе используются для удаления из воды тяжелых металлов и мышьяка [11], токсичных органических загрязнителей [1], красителей [6, 12, 13], а также радионуклидов [6, 10].

Хитозан в его первоначальном виде малоприменим для практического применения в качестве сорбента, так как он обладает заметными недостатками (например, низкой кислотостойкостью, неадекватными механическими свойствами, низкой термостабильностью, сопротивлением массопереносу, незначительной пористостью и площадью поверхности), что приводит к снижению адсорбционной способности к загрязняющим веществам. Более того, хитозан в его первоначальном виде не обладает специфической селективностью по отношению к определенному типу тяжелых металлов или, например, высокой сорбционной способностью при извлечении из вод сложного состава. Кроме того, хитозан демонстрирует отсутствие или малую сорбцию по отношению к щелочным или щелочноземельным элементам. Чтобы преодолеть эти недостатки, некоторые исследовательские группы получали хитозановые композиты физическими и/или химическими методами. Иными словами, требуется модификация хитозана для создания на его основе сорбентов. Физическая модификация путем превращения порошка хитозана в гель (гранулы, мембраны, пленки и т.д.) или наночастицы может увеличить его пористость, площадь поверхности и доступность мест адсорбции, улучшить его механические свойства, расширить полимерные цепи хитозана, снизить его кристалличность и усилить его способность к набуханию и диффузии. Химическая модификация может повысить его гибкость и химическую стабильность, а также снижает его восприимчивость к кислотным средам [10, 11]. В настоящее время методы химической модификации в основном включают прививку (grafting), сшивание (crosslinking) и нанесение на подложку [4, 14].

Среди различных методов модификации чаще всего используется привитая сополимеризация. Прививка хитозана позволяет получать функциональные производные путем ковалентного присоединения молекулы – прививки к каркасу хитозана. Хитозан имеет два типа реакционноспособных групп, которые могут быть привиты. Первый тип – свободные аминогруппы на деацетилированных звеньях, второй тип – гидроксильные группы на атомах углерода C3 и C6 на ацетилированных (или) деацетилированных звеньях. Недавно исследователи показали, что после первичного получения и последующей модификации трансплантата хитозан приобретает улучшенную растворимость в воде, антибактериальные и антиоксидантные свойства, а также улучшенные адсорбционные свойства [1, с. 460].

Реакция сшивания хитозана – это реакция, при которой сшивающие агенты образуют ионные связи или физическое сшивание, в результате чего формируется прочная трехмерная структура. Низкомолекулярный хитозан подвергается сшивке для получения соответствующих структурных, термических и механических свойств [8, с. 6].

Подходы к созданию специальных свойств сорбентов на основе хитозана для того, чтобы улучшить сорбционную емкость, усилить сродство к металлам, изменить селективность для сорбции целевого компонента и изменить оптимум рабочей области pH, рассмотрены в работах [4, 14]. Мобильность хелатирующих групп является ключевым параметром, поскольку он влияет на сорбционную емкость, диффузионные свойства и кинетику извлечения. На мобильность хелатирующих групп не влияет прививка, тогда как поперечная сшивка уменьшает мобильность групп лигандов и, как результат, снижает эффективность хелатирующих групп [4].

Осаждение хитозана на подложку (носитель, наполнитель, матрицу) дает определенные преимущества. При правильно выбранной недорогой подложке количество полимера, используемого для получения сорбента, существенно меньше, чем если бы использовали в качестве сорбента объемный полимер. Кроме того, этот подход позволяет ввести в материал другие лиганды, существующие в матрице, способные координировать с широким кругом металлов с введением дополнительных взаимодействий, так что сорбционная емкость возрастает. Таким образом, гибридный материал проявляет большую сорбционную емкость, чем каждый компонент в отдельности [4].

Если, напротив, рассматривать биополимер в качестве «хозяина» (или в качестве тем-плата), то применение хитозана позволяет проще внедрять наноматериалы – металлы/оксиды металлов (Ag, TiO₂, углеродные нанотрубки CNTs, оксид графена GO, SiO₂, глинистые материалы) в практику водоподготовки [9, 15–18].

Среди них важное место занимают сорбенты, содержащие оксиды железа, немагнитные гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) и гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магнитный магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и водные оксиды железа. Они считаются эффективными и недорогими адсорбентами для устранения различных загрязнений. Растущий интерес к использованию наноразмерных оксидов железа для очистки сточных вод обусловлен их высокой сорбционной способностью, простотой эксплуатации и возможностью последующего удаления магнитных сорбентов методами магнитной сепарации [19, 20].

Синтез гибридных материалов может быть осуществлен двумя путями: диспергирование предварительно полученных или коммерческих наночастиц оксидов металлов в хитозан в процессе осаждения полимера или синтез наночастиц непосредственно в матрице полимера. Второй способ представляет больший интерес в связи с возможностью регулирования состава получаемых композитов, размера частиц, однородности, повышения устойчивости сорбционно-активной составляющей [17, 19, 20].

Принципы и подходы к получению сорбентов для извлечения различных загрязнителей примерно одинаковы, однако для сорбентов на радионуклиды требуется учитывать некоторые особенности. К примеру, часть радионуклидов плохо сорбируются хитозаном или не сорбируются вовсе. Извлечение радионуклидов может осуществляться из сложных по составу сред, например из морской воды, отличающейся соленостью и наличием растворенных органических веществ, что требует использования сорбентов с высокой селективностью. Кроме того, отработанные сорбенты должны быть в дальнейшем кондиционированы в форму, удобную для захоронения.

Анализ числа публикаций за период с 2019 по 2024 г. демонстрирует сохранение интереса к хитозановым сорбентам для извлечения радионуклидов. За предыдущие пять лет была опубликована 141 работа, посвященная сорбентам на основе хитозана для извлечения радионуклидов. На рис. 1 приведена диаграмма с числом упоминаний радиоактивных элементов в проанализированных научных статьях, согласно которой наибольший интерес сохраняется к созданию материалов для извлечения урана и цезия. Для оценки числа работ использовались следующие базы данных: GoogleScholar (<https://scholar.google.ru/>), Refseek (<https://www.refseek.com/>), Base-search (<https://www.base-search.net/>).

Композитные сорбенты для извлечения урана

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) от работы предприятий ядерного топливного цикла содержат продукты деления, невыгоревший уран и трансурановые элементы. Удаление и регенерация урана из ЖРО представляет значительный практический интерес вследствие больших периодов полураспада изотопов урана, высокой радиологической токсичности и возможности повторного использования урана [21, 22]. Считается, что ис-

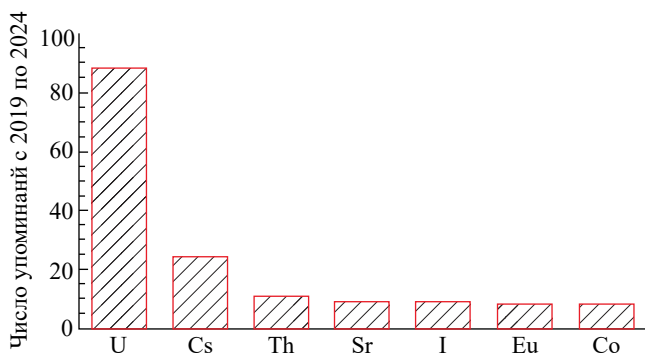


Рис. 1. Распределение радиоактивных элементов, упомянутых в работах, опубликованных в период с 2019 по 2024 г.

пользование хитозана, его производных и композитов на его основе для извлечения урана имеет большой потенциал [22, 23].

Многочисленные композиционные сорбенты на основе ХТЗ получены с применением перечисленных методов сшивки, прививки, нанесения на подложку, ионного гелирования, в том числе с использованием в качестве темплата целевого иона U(VI). Некоторые типичные примеры сорбционных материалов приведены в табл. 1.

Принимая во внимание анализ затрат на производство композитных материалов, необходимо учитывать тот факт, что цена производства таких сорбентов может оказаться выше, чем стоимость исходного биополимера. Однако существуют приемы, позволяющие снизить стоимость, которые основаны на оптимизации и упрощении методов производства. К примеру, наночастицы наполнителя могут не просто быть внесены в готовом виде в композиционный сорбент, а синтезированы непосредственно в матрице полимера с использованием простых методов.

Композиционные материалы для удаления стронция

До настоящего времени проблема извлечения из водных сред Sr-90 (период полураспада 28 лет) остается актуальной в связи с высокой радиотоксичностью, сопряженной с подвижностью водорастворимых форм в окружающей среде. Установлено, что для Sr-90 сорбционные методы с применением слоистых алюмосиликатов и карбонатных минералов остаются малоэффективными. Удаление стронция осуществляют, как правило, с использованием синтетических цеолитов, гидроксидов титана и оксидов марганца или смешанных оксидов Mn-Ti (Zr) [35]. За период с 2019 по 2024 г. в сравнении с общим количеством проанализированных публикаций число работ, посвященных созданию сорбентов на стронций, относительно невелико (рис. 1).

В табл. 1 приведен пример хитозансодержащего сорбента на уран, который также может быть использован для извлечения стронция. Композит хитозан/мезопористый кремнезем МСМ-48, являющийся полифункциональным сорбентом (U, Sr, тяжелые металлы), обладает значительной емкостью по отношению к стронцию. Сорбент был испытан для извлечения стронция из реальной подземной воды, концентрация стронция была снижена на 86,3% (до 2 мг/л при исходной концентрации 14,6 мг/л) [34].

Из хитозансодержащих сорбентов эффективным по отношению к стронцию является композит хитозан/титанат натрия, который был получен из порошка TiO_2 и ХТЗ при обработке гидротермальным методом при 140 °C в щелочном растворе. Сорбент получен для извлечения стронция из раствора, содержащего 5 г/л NaNO_3 , в динамическом режиме при пропускании 2000 колоночных объемов (pH 8) и 5000 к.о. (pH 11,3); устойчив при высоких pH [35]. Для полученного композитного сорбента на основе хитозана, наполненного оксидом цинка, наблюдается увеличение сорбционной емкости с 51,8 до 83,39 мг/г по отношению к стронцию в сравнении с исходной неорганической фазой, а также снижение величины точки нулевого заряда с 9,0 до 6,8 [36], что позволяет использовать материал для природных вод. Таким образом, описанные сорбенты в результате модификации приобрели важные характеристики с точки зрения их практического использования.

Перспективным направлением является применение доступных и экологически совместимых магнитных железосодержащих хитозановых сорбентов, которые могут быть легко отделены от очищаемого раствора магнитной сепарацией. Нами были испытаны магнитные сорбенты на полимерной основе, а именно ионообменной смолы КУ 2-8 и хитозана [37, 38].

Хитозановые композиты, содержащие оксиды/гидроксиды железа, были получены в соответствии со стратегией, разработанной Редди [19]. Получение железосодержащих хитозановых сорбентов осуществляли из растворов, содержащих соли железа в разной степени окисления и раствора хитозана, при осаждении аммиаком в соответствии со схемой, приведенной на рис. 2. Такой подход позволяет контролировать состав неорганической фазы и ее количество в композитном сорбенте. Было показано, что аморфные композитные сорбенты превосходят магнитные материалы по величине коэффициента распределения Sr-90 в питьевой воде, однако имеют узкий диапазон устойчивости по pH [38].

Композитные сорбенты на основе хитозана для извлечения урана

Материал	Извлекаемый металл	Особенности адсорбционного процесса	Лит. источник
Сшитая глутаровым альдегидом магнитная хитозановая смола, полученная методом ионного отпечатка	U(VI)	Адсорбционная емкость по урану – 187,3 мг/г в сравнении смолой «без отпечатка» – 160,8 мг/г. Селективен по отношению к Th и ряду тяжелых металлов	[23]
Магнитная хитозановая смола, поперечно сшитая трифосфатом натрия	U(VI), Th(IV)	Сорбционная емкость по U(VI) – 169,5 мг/г, по Th(IV) – 146,8 мг/г	[24]
Хитозан/Ni(OH) ₂ гранулы, сшитые эпихлоргидрином	U(VI)	Сорбционная емкость – 164,2 мг/г. Уран может быть десорбирован 0,1 М Na ₂ CO ₃ . Вымывание никеля из сорбента около 3%	[25]
Хитозан, модифицированный сульфидом молибдена (XT3/MoS ₂)	U(VI), Eu(III), Cr(VI)	Максимальная емкость для удаления металлов U(VI) – 0,71 ммоль/г, Eu(III) – 0,86 ммоль/г, Cr(VI) – 3,04 ммоль/г. Присутствие Cr(VI) благоприятствует улавливанию U(VI), в то время как присутствие Eu(III) приводило к снижению удаления U(VI)	[26]
Сшитый аэрогель хитозана, наполненный аморфным оксидом кремния	U(VI)	Значение предельной адсорбции (по Ленгмюру) – 482,6 мг/г	[27]
Пена хитозана, модифицированного полиэтиленгликолем и наполненного TiO ₂	U(VI)	Максимальная емкость (по Ленгмюру) – 259,91 мг/г	[28]
Аэрогель хитозана, наполненного оксидом графена	U(VI)	Максимальная емкость (по Ленгмюру) – 1247 мг/г, при pH 6	[29]
Хитозан, модифицированный монохлоруксусной кислотой и сшитый триполифосфатом калия	U(VI)	Максимальная емкость (по Ленгмюру) – 1487,72 мг/г при pH 5. Эффективность извлечения урана из питьевой воды и природных вод превышает 80%	[30]
Хитозан, содержащий магнитные частицы, ковалентно модифицированный аминокислотами	U(VI)	Максимальная емкость (по Ленгмюру) для хитозана, модифицированного аланином – 658,88 мг/г, серином – 616,10 мг/г, глицином – 646,38 мг/г, цистеином – 653,96 мг/г при pH 6,5	[31]
Хитозан с гуминовой кислотой, сшитый глутаровым альдегидом	U(VI)	Статическая обменная емкость – 37,8 мг/г. Динамическая обменная емкость – 1909 мг/г	[32]
C2,C6-амидоксим-функционализированный хитозановый пористый сорбент	U(VI)	Значение предельной адсорбции (по Ленгмюру) при pH 6 – 470,36 мг/г, что в 1,3 выше, чем для монозамещенного хитозана. Коэффициент распределения урана – 62 200 мл/г	[33]
Хитозан, наполненный MCM-48	U(VI), Sr(II), тяжелые металлы	Значение предельной адсорбции по урану (по Ленгмюру) – 261,3 мг/г, по стронцию – 328,6 мг/г	[34]

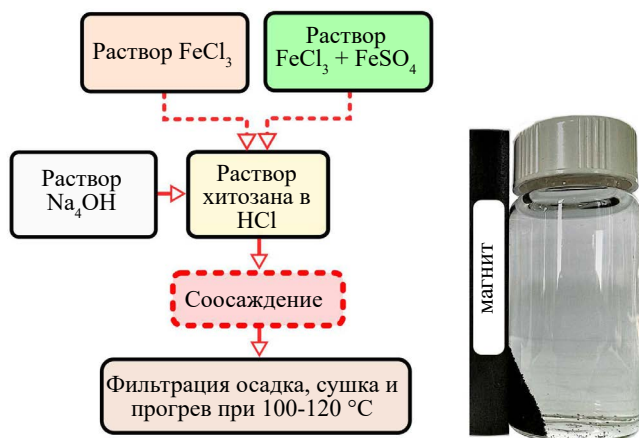


Рис. 2. Схема получения хитозановых сорбентов, содержащих оксиды железа (а); удерживание магнитного сорбента постоянным магнитом (б)

Композиционные материалы для удаления цезия

Радиоцезий является β -излучателем и представлен двумя значимыми изотопами Cs-134 ($T_{1/2}$ 2 года) и Cs-137 ($T_{1/2}$ 30,2 года). Для извлечения цезия из природных и сточных вод разработаны различные методы, в том числе основанные на использовании ферроцианидов (ФОЦ) переходных металлов, селективных к цезию соединений.

В связи с легкостью пептизации ферроцианидов и вследствие этого трудностью их использования в колоннах ФОЦ удобнее применять в составе композиционных материалов, в которых ферроцианид нанесен на носитель с высокоразвитой поверхностью, либо иммобилизован в полимерную матрицу, в том числе хитозан, который в исходной форме не сорбирует цезий.

Самым известным хитинсодержащим материалом, модифицированным, смешанными ферроцианидами переходных металлов (Cu , Ni , Fe , Zn), является хитин-хитозан-меланин-глюкановый комплекс (ХМГК) Микотон- Cs [39]. Однако нанесение ФОЦ на поверхность носителей не может решить проблему устойчивости сорбционно-активной фазы сорбента. В работе [40] было предложено иммобилизовать смешанные ферроцианиды переходных металлов в хитин через последовательность операций: получение твердого ФОЦ из прекурсоров, приготовление суспензии из ФОЦ и раствора хитозана, кондиционирование материала в виде гранул путем вымораживания полученного раствора. Материал переводили в хитин путем реацетилирования аминогрупп хитозана.

Упростить способ получения композитных хитозан-ферроцианидных сорбентов можно, совместив получение ФОЦ переходного металла с одновременным осаждением хитозана гелирующими агентами (щелочью и ФОЦ щелочного металла). Для этого в раствор хитозана вносили соль переходного металла и затем одновременно осаждали малорастворимые смешанные ФОЦ калия/переходного металла (Ni , Cu , Zn) и хитозан щелочным раствором ферроцианида калия [41, 42]. Схема получения материалов приведена на рис. 3. Полученные материалы фильтровали, сушили и прогревали при $100-120^\circ\text{C}$. При таком подходе проще регулировать количество неорганического ионообменника в составе композиционного материала, чем при использовании суспензии. Полученные органоминеральные композиты обладают определенной устойчивостью в минерализованных щелочных средах по сравнению с чистым порошком ФОЦ, сопоставимой с устойчивостью коммерческого сорбента Термоксид-35 (рис. 4) [42].

С ростом содержания сорбционно-активной фазы емкость по отношению к цезию возрастает, однако наблюдается снижение эффективного коэффициента диффузии за счет уплотнения наноструктуры, состоящей из полимерной цепочки хитозана и неорганиче-

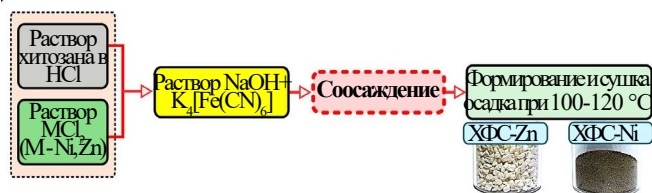


Рис. 3. Схема получения композитных сорбентов на основе ферроцианида цинка (ФОЦ-Zn) и ферроцианида никеля (ФОЦ-Ni)

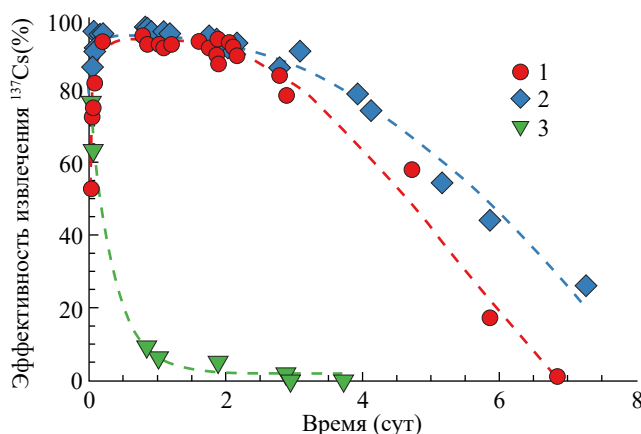


Рис. 4. Устойчивость ферроцианидных сорбентов в статических условиях в зависимости от времени экспозиции в 3 М растворе NaNO_3 , pH 13; 1 – хитозановый композитный сорбент, наполненный ФОЦ никеля, 2 – неорганический сорбент Термоксид-35, 3 – порошок ФОЦ никеля [42]

ской фазы [43]. Для улучшения характеристик сорбенты целесообразно получать в виде макропористых монолитов с высокоразвитой поверхностью, сшитых гексаметилендиизоцианатом. Такие макропористые монолиты, дополнительно модифицированные ФОЦ кобальта, обеспечивают чрезвычайно высокую скорость извлечения цезия с сохранением высокой емкости и селективности [44].

Характеристики некоторых хитозан-ферроцианидных сорбентов приведены в табл. 2.

Заключение: перспективы на будущее

В последние годы было разработано много новых адсорбционных материалов на основе хитозана с превосходной адсорбционной способностью и селективностью по отношению к различным загрязняющим веществам, особенно в отношении ионов металлов и красителей, в том числе такой категории специфических загрязнителей, как радионуклиды. Количество новых сорбентов, содержащих модифицированный хитозан, описанных в литературе, впечатляет, но можно наблюдать определенные тенденции, связанные с разработкой новых сорбентов для удаления радионуклидов. Тенденции в разработке сорбентов развиваются как в направлении модификации хитозана путем сшивания или прививки хитозаном функциональных групп, так и в получении композитов на основе хитозана и его модифицированных аналогов с различными наполнителями.

Принимая во внимание, что для осуществления потенциального применения новых материалов не только в лабораторных исследованиях, но и в опытно-промышленных установках возникает потребность в определенных объемах дешевых сорбентов, появляется необходимость в разработке простых схем получения новых материалов, упрощенных схем их использования в процессах водоочистки и утилизации отработанных сорбентов.

Хитозан-ферроцианидные сорбенты для извлечения цезия

Материал	Извлекаемый металл	Особенности адсорбционного процесса	Лит. источник
Трековая мембрана, содержащая нановолокна хитозана, модифицированные ферроцианидом меди	Cs(I)	Емкость мембраны – 158 ± 15 мг/м ² . Производительность мембраны – $0,53 \pm 0,05$ л/(ч×см ²). Позволяет задерживать коллоидные формы цезия на мембране	[45]
Хитозан, наполненный ферроцианидом цинка, меди или никеля	Cs(I)	Коэффициент распределения Cs-137 в морской воде для ФОЦ-Ni – 501×10^3 мл/г, ФОЦ Cu – 155×10^3 мл/г, ФОЦ Zn – 8×10^3 мл/г. Адсорбция Cs-137 на ФОЦ Zn обратима, десорбция Cs-137 осуществляется 5 М раствором NH ₄ NO ₃	[42, 46]
Хитозан, наполненный слоистым Ni(OH) ₂ и дополнительно модифицированный K ₄ [Fe(CN) ₆]	Cs(I)	Коэффициент распределения радионуклида Cs-137 – $1,4 \times 10^5$ мл/г в 0,1 М NaNO ₃	[47]
Хитозан, наполненный магнитными частицами, дополнительно модифицированный аминогруппами и ФОЦ меди	Cs(I)	Емкость по Ленгмюру – 136,47 мг/г. Коэффициент распределения Cs-137 в дистиллированной воде – $1,85 \times 10^5$ мл/г, в морской воде – $3,27 \times 10^4$ мл/г	[48]
Криогель хитозана, модифицированный ФОЦ кобальта	Cs(I)	Емкость – 133 мг/г. Коэффициент распределения Cs-137 – $1,4 \times 10^5$ мл/г. Эффективен при высоких линейных скоростях потока (2,4 м/ч)	[44]

В этом контексте такие решения, как, в частности, методы синтеза сорбентов, отличающихся простотой получения и низкими энерго- и трудозатратами, приобретают немаловажное значение. К примерам подобного подхода можно отнести получение магнитных хитозансодержащих сорбентов в одну стадию путем осаждения аммиаком из растворов ХТЗ и солей прекурсоров, а также получение ферроцианидсодержащих хитозановых сорбентов в одну стадию.

К перспективным сорбентам для удаления радионуклидов следует отнести полифункциональные композиты, позволяющие извлекать комплексно несколько металлов (уран, цезий, стронций). Применение таких композиционных сорбентов на основе хитозана, обладающего малой зольностью, дает возможность минимизировать экологические риски и экономические затраты за счет уменьшения объемов ЖРО и обеспечения их дальнейшего долговременного хранения путем термической обработки отработанных сорбентов, что позволяет в результате образования новых оксидных фаз прочно иммобилизовать радионуклиды в неорганическом остатке.

Сорбенты на основе хитозана вписываются в будущую тенденцию получения экологически чистых сорбентов. Более того, в будущем они также могут быть применены в более широком масштабе (по экономическим и экологическим причинам).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ahmed S., Ikram S. Chitosan: derivatives, composites and applications. John Wiley & Sons, 2017. 519 p. ISBN 9781119364801.
2. Wiącek A.E. (ed.). Chitosan, Chitosan Derivatives and Their Applications. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024. 376 p. DOI: 10.3390/books978-3-7258-0253-1.

3. Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review // *Separation and Purification Technology*. 2004. Vol. 38, N 1. P. 43–74. DOI: 10.1016/j.seppur.2003.10.004.
4. Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment // *Progress in Polymer Science*. 2005. Vol. 30, N 1. P. 38–70. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002.
5. Gerente C., Lee V.K., Cloirec P.L., McKay G. Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption – Mechanisms and Models Review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2007. Vol. 37, N 1. P. 41–127. <https://doi.org/10.1080/10643380600729089>.
6. Bhatnagar A., Sillanpää M. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater – A short review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 152, N 1. P. 26–38. DOI: 10.1016/j.cis.2009.09.003.
7. Elwakeel K.Z. Environmental application of chitosan resins for the treatment of water and wastewater: A Review // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2010. Vol. 31, N 3. P. 273–288. <https://doi.org/10.1080/01932690903167178>.
8. Suyambulingam I., Gangadhar L., Sana S.S., Divakaran D., Siengchin S., Kurup L.A., Iyyadurai J., Albert Bernad Noble K.E. Chitosan biopolymer and its nanocomposites: emerging material as adsorbent in wastewater treatment // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2023. Vol. 2023, N 1. 9387016. DOI: 10.1155/2023/9387016.
9. Gomez-Maldonado D., Vega Erramuse I.B., Peresin M.S. Natural polymers as alternative adsorbents and treatment agents for water remediation // *BioResources*. 2019. Vol. 14, N 4. P. 10093–10160.
10. Wang J., Chen C. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides // *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 160. P. 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>.
11. Zhang L., Zeng Y., Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 214. P. 175–191. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.12.013.
12. Wan Ngah W.S., Teong L.C., Hanafiah M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review // *Carbohydrate Polymers*. 2011. Vol. 83, N 4. P. 1446–1456. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.11.004.
13. Crini G., Badot P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature // *Progress in Polymer Science*. 2008. Vol. 33, N 4. P. 399–447. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001.
14. Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review // *Carbohydrate Polymers*. 2004. Vol. 55, N 1. P. 77–93. DOI: 10.1016/j.carbpol.2003.08.005.
15. Kumar S., Ye F., Dobretsov S., Dutta J. Chitosan nanocomposite coatings for food, paints, and water treatment applications // *Applied Sciences*. 2019. Vol. 9, N 12. P. 2409. Doi: 10.3390/app9122409.
16. Sarkar S., Guibal E., Quignard F., SenGupta A.K. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications // *J. Nanopart. Res.* 2012. Vol. 14, N 2. P. 715. DOI: 10.1007/s11051-011-0715-2.
17. Zhang Y., Wu B., Xu H., Liu H., Wang M., He Y., Pan B. Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment // *NanoImpact*. 2016. Vol. 3/4. P. 22–39. DOI: 10.1016/j.impact.2016.09.004
18. Shukla S.K., Mishra A.K., Arotiba O.A., Mamba B.B. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013. Vol. 59. P. 46–58. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.04.043.
19. Reddy D.H.K., Lee S.-M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013. Vol. 201/202. P. 68–93. DOI: 10.1016/j.cis.2013.10.002.
20. Gómez-Pastora J., Bringas E., Ortiz I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications // *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 256. P. 187–204. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.119.
21. Muzzarelli R.A.A. Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review // *Carbohydrate Polymers*. 2011. Vol. 84, N 1. P. 54–63. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.12.025.
22. Hasan S., Ghosh T.K., Prelas M.A., Viswanath D.S., Boddu V.M. Adsorption of uranium on a novel bioadsorbent-chitosan-coated perlite // *Nuclear technology*. 2007. Vol. 159, N 1. P. 59–71. <https://doi.org/10.13182/NT07-A3856>.

23. Zhou L., Shang C., Liu Z., Huang G., Adesina A.A. Selective adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions using the ion-imprinted magnetic chitosan resins // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. Vol. 366, N 1. P. 165–172. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.09.069.
24. Zhou L., Jia Y., Peng J., Liu Z., Al-Zaini E. Competitive adsorption of uranium(VI) and thorium(IV) ions from aqueous solution using triphosphate-crosslinked magnetic chitosan resins // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2014. Vol. 302, N 1. P. 331–340. DOI: 10.1007/s10967-014-3125-y.
25. Zhou L., Li Z., Zeng K., Chen Q., Wang Y., Liu Z., Adesina A.A. Immobilization of in-situ formed $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles in chitosan beads for efficient removal of U(VI) from aqueous solutions // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2017. Vol. 314, N 1. P. 467–476. DOI: 10.1007/s10967-017-5407-7.
26. Wang J., Ma R., Li L., Gu P., Wang X. Chitosan modified molybdenum disulfide composites as adsorbents for the simultaneous removal of U(VI), Eu(III), and Cr(VI) from aqueous solutions // *Cellulose*. 2020. Vol. 27, N 3. P. 1635–1648. DOI: 10.1007/s10570-019-02885-0.
27. Ding L., Tao C., Zhang S., Zheng B., Dang Z., Zhang L. One-step synthesis of phospho-rich, silica-enhanced chitosan aerogel for the efficient adsorption of uranium(VI) // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. Vol. 259. P. 129101. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.129101.
28. Ao X., Zhou L., Jin J., Liu Y., Ouyang J., Liu Z., Shehzad H. Macroporous and ultralight polyethyleneimine-grafted chitosan/nano- TiO_2 foam as a novel adsorbent with antibacterial activity for the efficient U(VI) removal // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023. Vol. 253. P. 126966. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.126966.
29. Majeed M.D., Roushani M. Synthesis and characterization of novel chitosan/graphene oxide/poly(vinyl alcohol) aerogel nanocomposite for high efficiency uranium(VI) removal from wastewaters // *J. Clust. Sci*. 2024. Vol. 35, N 3. P. 903–914. DOI: 10.1007/s10876-023-02523-7.
30. Xia M., Gao R., Xu G., You Y., Li X., Dou J., Fan F. Fabrication and investigation of novel monochloroacetic acid fortified, tripolyphosphate-crosslinked chitosan for highly efficient adsorption of uranyl ions from radioactive effluents // *Journal of Hazardous Materials*. 2022. Vol. 431. P. 128461. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128461.
31. Li Y., Dai Y., Tao Q., Gao Z., Xu L. Ultrahigh efficient and selective adsorption of U(VI) with amino acids-modified magnetic chitosan biosorbents: Performance and mechanism // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022. Vol. 214. P. 54–66. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.06.061.
32. Hizal J., Kanmaz N., Yılmazoğlu M. Evaluation of humic acid embedded Chitosan/PVA composite performance in the removal of uranyl ions // *Materials Chemistry and Physics*. 2023. Vol. 299. P. 127483. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127483.
33. Zhu R., Zhang C., Bi C., Zhu L., Wang C., Wang Y., Liu L., Ma F., Dong H. Highly efficient and antibacterial uranium adsorbents derived from disubstituted amidoxime functionalized chitosan // *Cellulose*. 2023. Vol. 30, N 3. P. 1669–1684. DOI: 10.1007/s10570-022-04996-7.
34. Abukhadra M.R., Eid M.H., El-Meligy M.A., Sharaf M., Soliman A.T. Insight into chitosan/mesoporous silica nanocomposites as eco-friendly adsorbent for enhanced retention of U(VI) and Sr(II) from aqueous solutions and real water // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. Vol. 173. P. 435–444. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.01.136.
35. Kamble P., Sinharoy P., Pahan S., Neogy S., Ananthanarayanan A., Banerjee D., Sugilal G. Synthesis and characterization of chitosan-sodium titanate nanocomposite beads for separation of radionuclides from aqueous radioactive waste // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2021. Vol. 327, N 2. P. 691–698. DOI: 10.1007/s10967-020-07548-0.
36. Dakrouy G.A., El-Shazly E.A.A., Hassan H.S. Preparation and characterization of ZnO/Chitosan nanocomposite for Cs(I) and Sr(II) sorption from aqueous solutions // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2021. Vol. 330, N 1. P. 159–174. DOI: 10.1007/s10967-021-07935-1.
37. Egorin A., Tokar E., Matskevich A., Ivanov N., Tkachenko I., Sokolnitskaya T., Zemskova L. Composite magnetic sorbents based on iron oxides in different polymer matrices: comparison and application for removal of strontium // *Biomimetics*. 2020. Vol. 5, N 2. P. 22. DOI: 10.3390/biomimetics5020022.
38. Zemskova L., Egorin A., Tokar E., Ivanov V., Bratskaya S. New chitosan/iron oxide composites: fabrication and application for removal of Sr^{2+} radionuclide from aqueous solutions // *Biomimetics*. 2018. Vol. 3, N 4. P. 39. DOI: 10.3390/biomimetics3040039.
39. Kosyakov V.N., Veleshko I.E., Yakovlev N.G., Gorovoi L.F. Preparation, properties, and application of modified mikoton sorbents // *Radiochemistry*. 2004. Vol. 46, N 4. P. 385–390. DOI: 10.1023/B:RACH.0000039117.10307.d0.

40. Vincent T., Vincent C., Barré Y., Guari Y., Le Saout G., Guibal E. Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2, N 26. P. 10007–10021. DOI: 10.1039/C4TA01128G.
41. Egorin A., Tokar E., Zemskova L. Chitosan-ferrocyanide sorbent for Cs-137 removal from mineralized alkaline media // *Radiochimica Acta*. 2016. Vol. 104, N 9, P. 657–661. DOI: 10.1515/ract-2015-2536.
42. Zemskova L., Egorin A., Tokar E., Ivanov V. Chitosan-based biosorbents: immobilization of metal hexacyanoferrates and application for removal of cesium radionuclide from aqueous solutions // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. Vol. 92, N 2. P. 459–466. DOI: 10.1007/s10971-019-05019-x.
43. Fujisaki T., Kashima K., Hagiri M., Imai M. Isothermal adsorption behavior of cesium ions in a novel chitosan – prussian blue – based membrane // *Chem Eng & Technol.* 2019. Vol. 42, N 4. P. 910–917. DOI: 10.1002/ceat.201800603.
44. Bratskaya S., Privar Y., Slobodyuk A., Shashura D., Marinin D., Mironenko A., Zheleznov V., Pestov A. Cryogels of carboxyalkylchitosans as a universal platform for the fabrication of composite materials // *Carbohydrate Polymers*. 2019. Vol. 209. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.12.094.
45. Vinogradov I.I., Andreev E.V., Yushin N.S., Sokhatskii A.S., Altynov V.A., Gustova M.V., Vershinina T.N., Zin'kovskaya I., Nechaev A.N., Apel' P.Y. A hybrid membrane for the simultaneous selective sorption of cesium in the ionic and colloid forms // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. Vol. 57, N 4. P. 549–562. DOI: 10.1134/S0040579523040498.
46. Tokar' E., Zemskova L., Tutov M., Tananaev I., Dovhyi I., Egorin A. Development and practical evaluation of the scheme for ¹³⁷Cs concentrating from seawater using chitosan and mixed ferrocyanides of Zn-K and Ni-K // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 325, N 2. P. 567–575. DOI: 10.1007/s10967-020-07248-9.
47. Zemskova L., Tokar E., Shlyk D., Egorin A. Sorbents based on Ni(OH)₂/chitosan, immobilization of metal hexacyanoferrates, and application for removal of radionuclide Cs from aqueous solutions // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2022. Vol. 108, N 2. P. 250–255. DOI: 10.1007/s10971-022-05861-6.
48. Roh H., Kim Y., Kim Y.K., Harbottle D., Lee J.W. Amino-functionalized magnetic chitosan beads to enhance immobilization of potassium copper hexacyanoferrate for selective Cs⁺ removal and facile recovery // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9, N 2. P. 1106–1114. DOI: 10.1039/C8RA09386E.

REFERENCES

1. Ahmed S., Ikram S. Chitosan: Derivatives, Composites and Applications. John Wiley & Sons; 2017. 519 p. ISBN 9781119364801.
2. Wiącek A.E. (ed.). Chitosan, Chitosan Derivatives and Their Applications. MDPI – Multidisciplinary Digital Publishing Institute; 2024. DOI: 10.3390/books978-3-7258-0253-1.
3. Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*. 2004;38(1):43–74. DOI: 10.1016/j.seppur.2003.10.004.
4. Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*. 2005;30(1):38–70. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002.
5. Gerente C., Lee V.K., Cloirec P.L., McKay G. Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption – Mechanisms and Models Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2007;37(1):41–127. <https://doi.org/10.1080/10643380600729089>.
6. Bhatnagar A., Sillanpää M. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater – A short review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009;152(1):26–38. DOI: 10.1016/j.cis.2009.09.003.
7. Elwakeel K.Z. Environmental Application of Chitosan Resins for the Treatment of Water and Wastewater: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2010;31(3):273–288. <https://doi.org/10.1080/01932690903167178>.
8. Suyambulingam I., Gangadhar L., Sana S.S., Divakaran D., Siengchin S., Kurup L.A., Iyyadurai J., Albert Bernad Noble K.E. Chitosan Biopolymer and Its Nanocomposites: Emerging Material as Adsorbent in Wastewater Treatment. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2023;2023(1):9387016. DOI: 10.1155/2023/9387016.

9. Gomez-Maldonado D., Vega Erramuspe I.B., Peresin M.S. Natural Polymers as Alternative Adsorbents and Treatment Agents for Water Remediation. *BioResources*. 2019;14(4):10093–10160. DOI: 10.15376/biores.14.4.Gomez-Maldonado.
10. Wang J., Chen C. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology*. 2014;160:129–141. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>.
11. Zhang L., Zeng Y., Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;214:175–191. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.12.013.
12. Wan Ngah W.S., Teong L.C., Hanafiah M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2011;83(4):1446–1456. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.11.004.
13. Crini G., Badot P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*. 2008;33(4):399–447. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001.
14. Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*. 2004;55(1):77–93. DOI: 10.1016/j.carbpol.2003.08.005.
15. Kumar S., Ye F., Dobretsov S., Dutta J. Chitosan Nanocomposite Coatings for Food, Paints, and Water Treatment Applications. *Applied Sciences*. 2019;9(12):2409. DOI: 10.3390/app9122409.
16. Sarkar S., Guibal E., Quignard F., SenGupta A.K. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. *J. Nanopart. Res.* 2012;14(2):715. DOI: 10.1007/s11051-011-0715-2.
17. Zhang Y., Wu B., Xu H., Liu H., Wang M., He Y., Pan B. Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. *NanoImpact*. 2016;3/4:22–39. DOI: 10.1016/j.impact.2016.09.004.
18. Shukla S.K., Mishra A.K., Arotiba O.A., Mamba B.B. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013;59:46–58. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.04.043.
19. Reddy D.H.K., Lee S.-M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013;201/202:68–93. DOI: 10.1016/j.cis.2013.10.002.
20. Gómez-Pastora J., Bringas E., Ortiz I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chemical Engineering Journal*. 2014;256:187–204. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.119.
21. Muzzarelli R.A.A. Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review. *Carbohydrate Polymers*. 2011;84(1):54–63. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.12.025.
22. Hasan S., Ghosh T.K., Prelas M.A., Viswanath D.S., Boddu V.M. Adsorption of uranium on a novel bioadsorbent-chitosan-coated perlite. *Nuclear Technology*. 2007;159(1):59–71. <https://doi.org/10.13182/NT07-A3856>.
23. Zhou L., Shang C., Liu Z., Huang G., Adesina A.A. Selective adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions using the ion-imprinted magnetic chitosan resins. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;366(1):165–172. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.09.069.
24. Zhou L., Jia Y., Peng J., Liu Z., Al-Zaini E. Competitive adsorption of uranium(VI) and thorium(IV) ions from aqueous solution using triphosphate-crosslinked magnetic chitosan resins. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014;302(1):331–340. DOI: 10.1007/s10967-014-3125-y.
25. Zhou L., Li Z., Zeng K., Chen Q., Wang Y., Liu Z., Adesina A.A. Immobilization of in-situ formed Ni(OH)₂ nanoparticles in chitosan beads for efficient removal of U(VI) from aqueous solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017;314(1):467–476. DOI: 10.1007/s10967-017-5407-7.
26. Wang J., Ma R., Li L., Gu P., Wang X. Chitosan modified molybdenum disulfide composites as adsorbents for the simultaneous removal of U(VI), Eu(III), and Cr(VI) from aqueous solutions. *Cellulose*. 2020;27(3):1635–1648. DOI: 10.1007/s10570-019-02885-0.
27. Ding L., Tao C., Zhang S., Zheng B., Dang Z., Zhang L. One-step synthesis of phospho-rich, silica-enhanced chitosan aerogel for the efficient adsorption of uranium(VI). *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024;259:129101. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.129101.
28. Ao X., Zhou L., Jin J., Liu Y., Ouyang J., Liu Z., Shehzad H. Macroporous and ultralight polyethyleneimine-grafted chitosan/nano-TiO₂ foam as a novel adsorbent with antibacterial activity for the efficient

U(VI) removal. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023;253:126966.

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.126966.

29. Majeed M.D., Roushani M. Synthesis and Characterization of Novel Chitosan/Graphene Oxide/Poly (Vinyl Alcohol) Aerogel Nanocomposite for High Efficiency Uranium (VI) Removal from Wastewaters. *J. Clust. Sci.* 2024;35(3):903–914. DOI: 10.1007/s10876-023-02523-7.

30. Xia M., Gao R., Xu G., You Y., Li X., Dou J., Fan F. Fabrication and investigation of novel monochloroacetic acid fortified, tripolyphosphate-crosslinked chitosan for highly efficient adsorption of uranyl ions from radioactive effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 2022;431:128461.

DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128461.

31. Li Y., Dai Y., Tao Q., Gao Z., Xu L. Ultrahigh efficient and selective adsorption of U(VI) with amino acids-modified magnetic chitosan biosorbents: Performance and mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022;214:54–66. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.06.061.

32. Hizal J., Kanmaz N., Yilmazoglu M. Evaluation of humic acid embedded Chitosan/PVA composite performance in the removal of uranyl ions. *Materials Chemistry and Physics*. 2023;299:127483.

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127483.

33. Zhu R., Zhang C., Bi C., Zhu L., Wang C., Wang Y., Liu L., Ma F., Dong H. Highly efficient and antibacterial uranium adsorbents derived from disubstituted amidoxime functionalized chitosan. *Cellulose*. 2023;30(3):1669–1684. DOI: 10.1007/s10570-022-04996-7.

34. Abukhadra M.R., Eid M.H., El-Meligy M.A., Sharaf M., Soliman A.T. Insight into chitosan/mesoporous silica nanocomposites as eco-friendly adsorbent for enhanced retention of U(VI) and Sr(II) from aqueous solutions and real water. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;173:435–444. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.01.136.

35. Kamble P., Sinharoy P., Pahan S., Neogy S., Ananthanarayanan A., Banerjee D., Sugilal G. Synthesis and characterization of Chitosan-sodium titanate nanocomposite beads for separation of radionuclides from aqueous radioactive waste. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021;327(2):691–698.

DOI: 10.1007/s10967-020-07548-0.

36. Dakroury G.A., El-Shazly E.A.A., Hassan H.S. Preparation and characterization of ZnO/Chitosan nanocomposite for Cs(I) and Sr(II) sorption from aqueous solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021;330(1):159–174. DOI: 10.1007/s10967-021-07935-1.

37. Egorin A., Tokar E., Matskevich A., Ivanov N., Tkachenko I., Sokolnitskaya T., Zemskova L. Composite Magnetic Sorbents Based on Iron Oxides in Different Polymer Matrices: Comparison and Application for Removal of Strontium. *Biomimetics*. 2020;5(2):22.

DOI: 10.3390/biomimetics5020022.

38. Zemskova L., Egorin A., Tokar E., Ivanov V., Bratskaya S. New Chitosan/Iron Oxide Composites: Fabrication and Application for Removal of Sr²⁺ Radionuclide from Aqueous Solutions. *Biomimetics*. 2018;3(4):39. DOI: 10.3390/biomimetics3040039.

39. Kosyakov V.N., Veleshko I.E., Yakovlev N.G., Gorovoi L.F. Preparation, Properties, and Application of Modified Mikoton Sorbents. *Radiochemistry*. 2004;46(4):385–390.

DOI: 10.1023/B:RACH.0000039117.10307.d0.

40. Vincent T., Vincent C., Barré Y., Guari Y., Saout G.L., Guibal E. Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization. *J. Mater. Chem. A*. 2014;2(26):10007–10021. DOI: 10.1039/C4TA01128G.

41. Egorin A., Tokar E., Zemskova L. Chitosan-ferrocyanide sorbent for Cs-137 removal from mineralized alkaline media. *Radiochimica Acta*. 2016;104(9):657–661. DOI: 10.1515/ract-2015-2536.

42. Zemskova L., Egorin A., Tokar E., Ivanov V. Chitosan-based biosorbents: immobilization of metal hexacyanoferrates and application for removal of cesium radionuclide from aqueous solutions. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019;92(2):459–466. DOI: 10.1007/s10971-019-05019-x.

43. Fujisaki T., Kashima K., Hagiri M., Imai M. Isothermal Adsorption Behavior of Cesium Ions in a Novel Chitosan-Prussian Blue-Based Membrane. *Chem. Eng. & Technol.* 2019;42(4):910–917.

DOI: 10.1002/ceat.201800603.

44. Bratskaya S., Privar Y., Slobodyuk A., Shashura D., Marinin D., Mironenko A., Zhelezov V., Pestov A. *Carbohydrate Polymers*. 2019;209:1–9. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.12.094.

45. Vinogradov I.I., Andreev E.V., Yushin N.S., Sokhatskii A.S., Altyonov V.A., Gustova M.V., Vershinina T.N., Zin'kovskaya I., Nechaev A.N., Apel' P.Y. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023;57(4):549–562.

DOI: 10.1134/S0040579523040498.

46. Tokar' E., Zemskova L., Tutov M., Tananaev I., Dovhyi I., Egorin A. Development and practical evaluation of the scheme for ^{137}Cs concentrating from seawater using chitosan and mixed ferrocyanides of Zn-K and Ni-K. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020;325(2):567–575. DOI: 10.1007/s10967-020-07248-9.
47. Zemskova L., Tokar E., Shlyk D., Egorin A. Sorbents based on $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /chitosan, immobilization of metal hexacyanoferrates, and application for removal of radionuclide Cs from aqueous solutions. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2022;108(2):250–255. DOI: 10.1007/s10971-022-05861-6.
48. Roh H., Kim Y., Kim Y.K., Harbottle D., Lee J.W. Amino-functionalized magnetic chitosan beads to enhance immobilization of potassium copper hexacyanoferrate for selective Cs^+ removal and facile recovery. *RSC Adv.* 2019;9(2):1106–1114. DOI: 10.1039/C8RA09386E.