

## Малослойные графеновые структуры как перспективный сорбент микотоксинов

© А.П. Возняковский,<sup>1</sup> А.П. Карманов,<sup>2</sup> Л.С. Кочева,<sup>3</sup> А.Ю. Неверовская,<sup>1</sup> А.А. Возняковский,<sup>4</sup> А.В. Канарский,<sup>5</sup> Э.И. Семенов,<sup>6</sup> С.В. Кидалов<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт синтетического каучука, 198035 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, 167982 Сыктывкар, Россия

<sup>3</sup> Институт геологии им. акад. Н.П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН, 167982 Сыктывкар, Россия

<sup>4</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015 Казань, Татарстан, Россия

<sup>5</sup> Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности, 420075 Казань, Татарстан, Россия  
e-mail: vozpar@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 15 февраля 2022 г.

Принято к публикации 25 марта 2022 г.

Экспериментально установлено, что образцы малослойного графена, синтезированные карбонизацией растительных материалов (лигнин, целлюлоза и кора ели) в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, являются эффективными сорбентами в отношении микотоксина *T-2* в условиях, моделирующих среду в желудочно-кишечном тракте млекопитающих, и способны необратимо сорбировать не менее 94,6% микотоксина при сорбционной емкости в 1 мг микотоксинов на 1 г сорбента.

**Ключевые слова:** малослойный графен, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, удельная поверхность, сорбция микотоксинов.

DOI: 10.21883/JTF.2022.07.52649.31-22

### Введение

Обеспечение продовольственной безопасности — серьезная проблема, с которой сталкивается мировая экономика. Решение этой проблемы требует комплексного междисциплинарного подхода. В частности, важной задачей обеспечения продовольственной безопасности является снижение в максимально возможной степени потерь сырья биологического происхождения и конечных продуктов его переработки. В рамках этой задачи наиболее сложно решаемой проблемой является проблема борьбы с поражением продовольствия и кормов плесневыми грибами, продуктом жизнедеятельности которых является широкая группа токсических органических соединений — микотоксинов [1,2]. С химической точки зрения структура молекул микотоксинов варьируется от простых молекул, содержащих гетероциклические, до более сложных молекул, с 6–8 нерегулярно расположенными гетероциклическими кольцами [3]. Поражение собранного урожая микотоксинами может произойти на любой стадии: начиная от сбора урожая и вплоть до его реализации. Невозможность локализации времени поражения исходного биологического сырья микотоксинами дела-

ет проблему их удаления или инактивирования очень сложной задачей. Сложность задачи многократно возрастает, если микотоксины из первичного сырья переходят в конечные продукты (корм для скота, продовольствие) [4].

К настоящему времени разработаны многочисленные стратегии, включая физические, химические и биологические методы воздействия, для обеззараживания или детоксикации микотоксинов в зараженных продуктах питания и кормах (например, [5,6] и ссылки в них). Тем не менее до настоящего времени проблема поражения продуктов питания и кормов микотоксинами далека от решения, что стимулирует многие исследовательские группы искать новые подходы к решению задачи инактивации микотоксинов. Так, перспективным подходом считается иммобилизация микотоксинов сорбентами, добавляемыми в корм животных [7–9]. Эффективными сорбентами микотоксинов, как показано в ряде недавних работ, являются графеновые наноструктуры — оксид графена (GO), восстановленный оксид графена (*rGO*) и композиты на их основе [10–12]. Преимуществом графеновых наноструктур, по сравнению с традиционно используемыми сорбентами, является их способность иммобилизовывать широкий спектр различных микоток-

синов, а также принципиальная возможность их регенерации для повторного использования [13].

Однако, несмотря на показанную перспективу внедрения графеновых наноструктур для иммобилизации микотоксинов, реальность их использования в практической биотехнологии вызывает сомнения. Прежде всего, это является следствием явно недостаточной производительности известных к настоящему времени методик их синтеза. Даже наиболее производительные методики синтеза графеновых наноструктур, такие как многочисленные варианты метода Хаммерса (например, [14] и ссылки в ней), позволяют получать ГО и соответственно  $rGO$  в объемах, достаточных только для лабораторных экспериментов (десятки грамм в смену), что явно недостаточно с учетом масштабности проблемы. Кроме того, метод Хаммерса (включая множество его модификаций) синтеза ГО предусматривает использование агрессивных кислотных и щелочных агентов для обработки исходного графита, что при расширении производства ставит под сомнение его экологическую безопасность и экономичность. Поэтому усилия многих научных групп направлены на поиски методики синтеза графеновых наноструктур, отвечающей требованиям экологической безопасности и вместе с тем позволяющей получать графеновые наноструктуры в необходимых для реального применения количествах по приемлемой цене.

Недавно нами была предложена высокопроизводительная и малозатратная методика синтеза графеновых наноструктур, а именно малослойного графена (в иностранной литературе *few-layer graphene* — FLG), карбонизацией биополимеров растительного происхождения в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (процесса СВС) [15,16]. Физически СВС представляет собой процесс перемещения волны сильной экзотермической реакции по смеси реагентов (окислителя и восстановителя), в котором тепловыделение локализовано в тонком слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Типичными характеристиками процесса СВС являются: скорость распространения фронта пламени  $\sim (0.1-20)$  см/с; максимальная температура горения  $\sim (2300-3800)$  К; скорость нагрева вещества в волне  $\sim (103-106)^\circ$  С/с. Для проведения процесса СВС не требуется уникальное аппаратное оформление, нет и принципиальных масштабных ограничений. Также в случае процесса СВС нет необходимости постоянного подвода энергии от внешних источников. Кроме того, имеется возможность проведения процесса СВС в любой атмосфере или в вакууме, что позволяет, в определенной мере, получать конечный продукт с заранее заданными свойствами [17].

Синтезированные по данной методике частицы малослойного графена показали свою высокую эффективность в качестве материала катода для получения низкороговой полевой эмиссии [18], а также в качестве модифицирующей добавки при создании полимерных композитов на основе бутадиен-нитрильного каучука [19].

Однако приходится учитывать, что разработанная нами методика получения графеновых наноструктур основана на синтезе по механизму „bottom-up“, тогда как используемые в настоящее время методики получения графеновых наноструктур и, в первую очередь метод Хаммерса, основан на механизме „up-bottom“. В этой связи нельзя уверенно утверждать, что по своим морфометрическим параметрам получаемый нанокремний по предложенной нами методике будет соответствовать графеновым наноструктурам, получаемым по наиболее распространенным методикам и соответственно может быть успешно применен для иммобилизации микотоксинов.

Целью настоящей работы являлся синтез графеновых наноструктур карбонизацией биополимеров растительного происхождения в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, характеристика и проверка их сорбционных свойств по отношению к микотоксинам.

## 1. Экспериментальная часть

### 1.1. Материалы

#### 1.1.1. Биополимеры

Непротиворечиво можно предположить, что нативным элементом, формирующим сотовую структуру листа графена, является цикл из шести атомов углерода — гексагон. Установление доступного источника таких циклов и разработка методики инициирования процессов их самоорганизации „снизу-вверх“ позволили бы получить графеновые структуры в необходимом для практики масштабе. Мы предположили, что приемлемым источником гексагонов могут оказаться биополимеры, содержащие в основной цепи циклические структуры. В этой связи в качестве исходных веществ для синтеза FLG использовались лигнин (получен отбором из отходов Архангельского целлюлозно-бумажного комбината); кора сосны (из коллекции Тихоокеанского государственного университета); целлюлоза микрокристаллическая (марки МКЦ-101, Diapazon Pharm, Москва).

#### 1.1.2. Микотоксин

В качестве характерного образца микотоксинов использовали 4,15-диацетокси-8-(3-метилбутирилокси)-12,13-эпокситрихотецена-3-ол (микотоксин T-2, „Fermentek Ltd.“, Израиль).

#### 1.1.3. Синтез малослойного графена

Все биополимеры предварительно высушивали, измельчали и просеивали для получения однородной массы. Подготовленные образцы перемешивались с порошком окислителя в соотношении по массе биополимер: окислитель = 1 : 1. В качестве окислителя использовали нитрат аммония. Лабораторная установка представляла

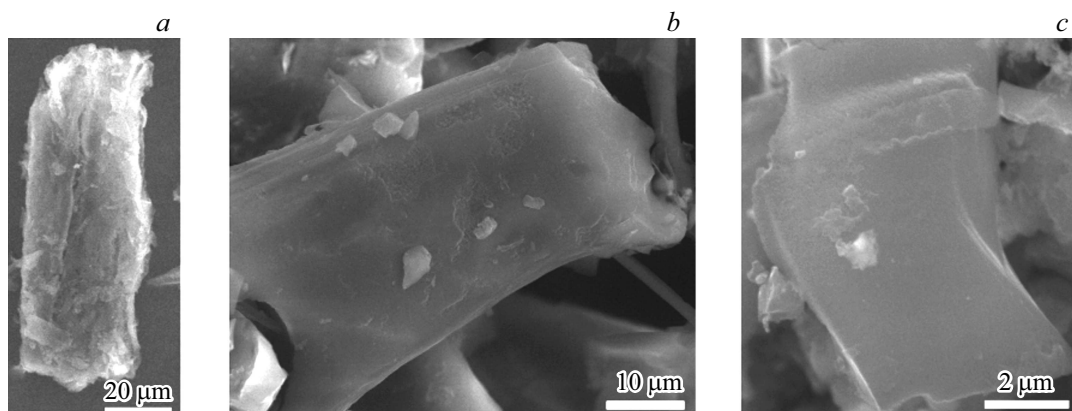


Рис. 1. СЭМ изображения FLG синтезированного методом СВС из лигнина (а), целлюлозы (b) и коры сосны (с) соответственно.

собой трехгорбую колбу из стекла марки „пирекс“, снабженную термопарой, вакуумным отборником выделяющихся газов, устройствами подачи инертного газа и системой обогрева. В колбу помещали навеску подготовленной реакционной шихты и включали обогрев. О начале процесса карбонизации судили по началу процесса газовыделения. После этого обогрев отключали и дожидались окончания процесса газовыделения, считая этот момент окончанием СВС процесса. Температуру начала и окончания процесса газовыделения регистрировали по показаниям термопары. Полученный порошкообразный продукт подвергали дальнейшим исследованиям.

## 1.2. Методы

### 1.2.1. Электронная микроскопия

Электронные изображения частиц порошков FLG были получены на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Mira-3M.

### 1.2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия)

Спектры комбинационного рассеяния (рамановские спектры) были получены на приборе Confotec-500, РБ. Длина волны лазера составляла 532 nm. Перед измерением образцы осаждались на кремниевые пластины из водных суспензий.

### 1.2.3. Измерение удельной поверхности и пористости

Измерение удельной поверхности проводилось на приборе- ASAP 2020 MP, США с использованием метода БЭТ. В качестве газа-адсорбата выступал азот. Перед измерением образцы выдерживались в течение 2 h в вакууме при температуре 300°C.

### 1.2.4. ИК-фурье спектроскопия

ИК-спектры поглощения были получены на ИК-фурье спектрометре „ИНФРАЛЮМ ФТ-08“, РФ.

### 1.2.5. Измерение дисперсности частиц

Измерение дисперсности частиц производилось методом динамического светорассеяния (DLS), на приборе Mastersizer 2000, США. Для измерения были приготовлены суспензии частиц МГ в воде с концентрацией 0.05 mass.%.

### 1.2.6. Исследование сорбционно-десорбционных характеристик

Адсорбцию микотоксина *T-2* проводили при его концентрации в растворе 50 μg, соотношении токсин:адсорбент 1:1000, при pH среды 2.0, температуре 37°C. Затем раствор центрифугировали, из фугата токсин переэкстрагировали в хлороформ трижды по 20 ml. Хлороформные экстракты объединяли и упаривали досуха на ротационном испарителе. Количественное определение остаточных количеств микотоксина *T-2* в сухом остатке проводили методом тонкослойной хроматографии с биоавтографическим завершением с использованием культуры *Candida pseudotropicalis* штамм 44 ПК. Определяли показатель адсорбции микотоксина при pH 2 ( $Q$ , %) и показатель его десорбции при pH 8 ( $D_S$ ). Величина  $Q$  представляет собой среднее значение показателя адсорбции, выраженное в процентах от общего количества микотоксина, взятого в эксперименте. Количество прочно адсорбированного микотоксина ( $Q_S$ , %) вычисляли исходя из разности показателей адсорбции  $Q$  и десорбции  $D_S$ .

## 2. Результаты и обсуждение

Общий вид частиц FLG, синтезированных из лигнина (FLG<sub>lg</sub>), из целлюлозы (FLG<sub>cel</sub>) и из коры ели (FLG<sub>b</sub>), а также их распределение по размерам были оценены с использованием взаимодополняющих методик сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1) и DLS (рис. 2).

На рис. 1 в качестве примера приведены микрофотографии частиц, полученных карбонизацией лигнина

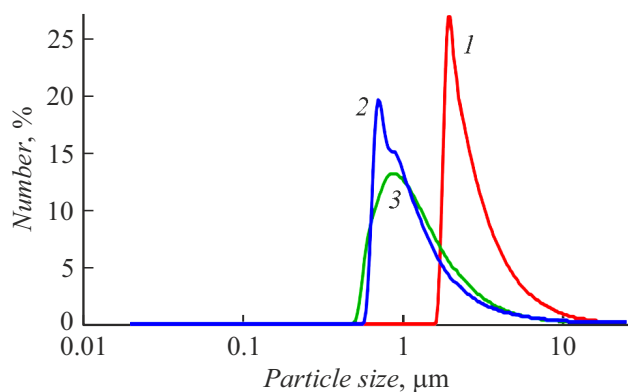
в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Рис. 1 демонстрирует характерную для частиц малослойного графена слоистую хлопьевидную микроструктуру, сформированную тесно связанными друг с другом отдельными листами графена (например, [20,21]).

Данные метода DLS приведены на рис. 2.

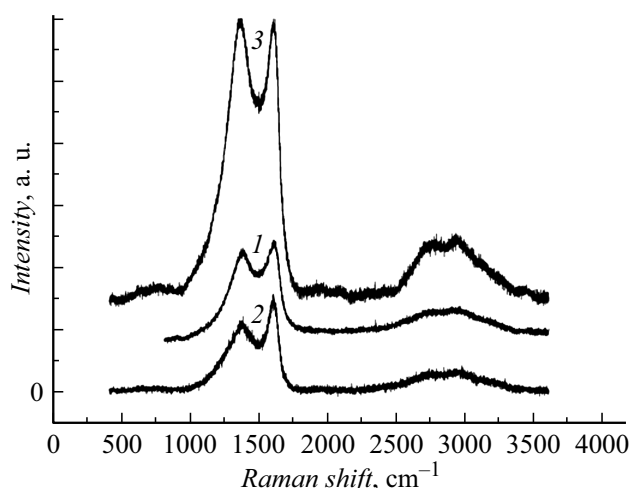
Данные рис. 2 демонстрируют, что как планарные размеры частиц, так и характер кривой их распределения по размерам зависят от архитектуры макромолекулы исходного биополимера (прекурсора). Наибольшие планарные размеры получены для FLG<sub>lg</sub>, для которого все частицы находятся в области микронных размеров (среднечисленный планарный размер 2 μm). Для FLG<sub>cel</sub> и FLG<sub>b</sub> максимум планарных размеров частиц смещен в сторону субмикронной области и равен 0.73 и 0.90 μm соответственно. Сопоставление данных DLS и СЭМ позволяет заключить, что хотя синтезированные частицы могут иметь линейные размеры вплоть до нескольких десятков микрон, однако число частиц с такими линейными размерами невелико.

Для оценки качества графеновых наноструктур были получены рамановские спектры (рис. 3).

На всех полученных спектрах комбинационного рассеяния имеются *D*- и *G*-пики, а также совмещенная область *2D*- и *D + G*-пиков. Аналогичные спектры были получены во многих работах, посвященных изучению рамановских спектров графеновых структур (например, [22,23]). Рассчитанное соотношение интенсивностей *D*- и *G*-пиков для образцов из лигнина, целлюлозы и коры сосны составляло 0.78, 0.95 и 1.13 соответственно. Согласно теоретическим представлениям, соотношение площадей *D*- и *G*-пиков пропорционально числу графеновых слоев в стеке. Соответственно, учитывая, что для однослойного графена соотношение интенсивностей *D*- и *G*-пиков равно 0.26, легко подсчитать, что в нашем случае число графеновых слоев в стеке находится в пределах 3–5.



**Рис. 2.** Распределение по размерам частиц FLG, синтезированных в условиях СВС процесса из лигнина (1), целлюлозы (2), коры сосны (3).



**Рис. 3.** Рамановские спектры FLG, синтезированного методом СВС из лигнина (1), целлюлозы (2), коры сосны (3).

**Таблица 1.** Поверхностные характеристики малослойного графена, синтезированного из различных биополимеров

Тип пор	Объем пор, см <sup>3</sup> /g	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /g
FLG <sub>lg</sub>		
Микропоры (< 2 nm)	0.1671	497.00
Мезопоры (2–50 nm)	0.0164	1.93
Макропоры (> 50 nm)	0.0099	0.27
Суммарно	0.1934	499.20
FLG <sub>cel</sub>		
Микропоры (< 2 nm)	0.2134	658.07
Мезопоры (2–50 nm)	0.0451	13.88
Макропоры (> 50 nm)	0.0004	0.05
Суммарно	0.2589	672.00
FLG <sub>b</sub>		
Микропоры (< 2 nm)	0.1490	540.58
Мезопоры (2–50 nm)	0.0415	13.13
Макропоры (> 50 nm)	0.0508	0.44
Суммарно	0.3413	554.15

В табл. 1 сведены результаты измерений по определению удельной поверхности малослойного графена, синтезированного из различных биополимеров. Анализ данных (табл. 1) позволяет заключить, что природа прекурсора также явным образом влияет и на величину удельной поверхности карбонизированного продукта. При этом наибольший вклад в суммарную величину удельной поверхности вносят микропоры. Так, макси-

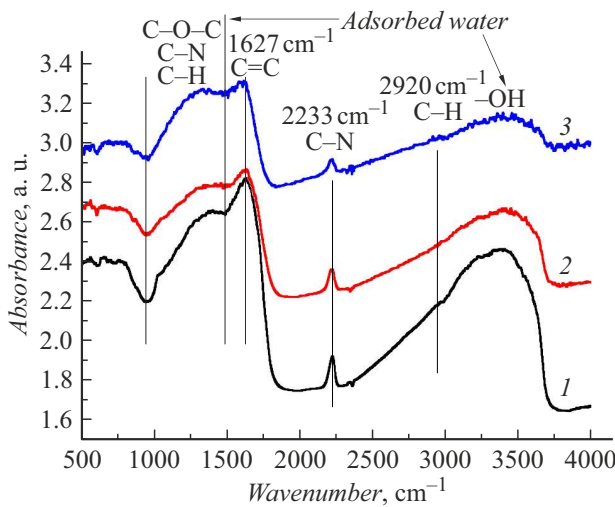


Рис. 4. ИК фурье-спектры МГ, синтезированного методом СВС из лигнина (1), целлюлозы (2), коры сосны (3).

Таблица 2. Сорбционно-десорбционные характеристики образцов FLG в отношении микотоксина T-2, %

Образец	$Q$	$D_s$	$Q_s$
FLG_lg	$96.0 \pm 0.8$	$0.17 \pm 0.02$	$95.3 \pm 0.9$
FLG_cel	$> 99.0$	$< 0.1$	$> 99.0$
FLG_b	$96.4 \pm 0.6$	$< 0.1$	$96.4 \pm 0.6$

мальное значение удельной поверхности было получено для FLG\_cel, для которого был зафиксирован максимальный объем микропор.

На рис. 4 представлены результаты исследования состава поверхностных групп синтезированных образцов методом ИК фурье-спектроскопии.

Как видно из рис. 4, состав терминальных групп всех образцов карбонизированного продукта идентичен. Кривые ИК содержат типичные для графеновых материалов связи C–O–C ( $945\text{ cm}^{-1}$ ), C–H ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ) и C=C ( $1627\text{ cm}^{-1}$ ). Спецификой синтезированных нами 2D-графеновых материалов является регистрируемая связь C–N ( $2233\text{ cm}^{-1}$ ), появление которой обусловлено использованием в качестве окислителя нитрата аммония.

Таким образом, природа прекурсора отражается в основном на морфометрических параметрах финишных частиц FLG, при неизменном наборе терминальных функциональных групп.

Следующим важным этапом работы было проведение экспериментов по сорбции микотоксина T-2 полученными образцами FLG. Ранее для оценки сорбционной активности потенциальных энтеросорбентов Крюковым с сотр. была разработана новая методика *in vitro*, имитирующая взаимоотношения сорбент-сорбат в желудочно-кишечном тракте млекопитающих ( $T = 37^\circ\text{C}$ ). Мето-

дика основана на повышении кислотности, характерной для желудочного тракта ( $\text{pH} = 2$ ), до кислотности, характерной для кишечного тракта ( $\text{pH} = 8$ ) [24]. Сорбционная активность или показатель необратимой адсорбции  $Q_s$  оценивалась по разности показателей сорбции при разных значениях pH. Наши эксперименты, проведенные в рамках этого подхода, позволили установить значения показателя  $Q_s$  для исследуемых образцов FLG (табл. 2).

Сравнение полученных результатов показывает, что образец FLG\_cel, синтезированный из целлюлозы, характеризуется наиболее высоким значением показателя адсорбции при  $\text{pH} = 2$  (более 99%). Образцы FLG\_lg и FLG\_b также демонстрируют весьма высокие значения показателя  $Q$  (не ниже 96%). Важным результатом с точки зрения возможности практического использования малослойных графенов является факт низкой десорбции ( $< 0.1\text{--}0.2\%$ ) микотоксина T-2 при  $\text{pH} = 8$ .

Таким образом, можно констатировать, что исследуемые образцы FLG проявляют способность к прочному связыванию микотоксина на своей поверхности, причем в довольно больших количествах — порядка 1 mg/g. Следует отметить, что в работе [25] авторы, используя в качестве сорбента композит состава оксид графена/хитозан, получили сорбционную емкость не более 3.85 ng/g, что гораздо ниже, чем в экспериментах с образцами FLG. В другой работе [26], используя в качестве сорбента оксид графена, удалось адсорбировать не более 69% микотоксина. Таким образом, синтезированные нами образцы FLG, следует считать довольно перспективными адсорбентами микотоксина T-2. Как известно, ключевую роль в процессах сорбции играют поверхностно-пористые характеристики адсорбентов. Как было показано выше, образец FLG\_cel обладает наиболее высоким показателем удельной поверхности, и вполне логично, что именно этот образец проявляет наиболее высокую сорбционную способность в отношении микотоксина T-2.

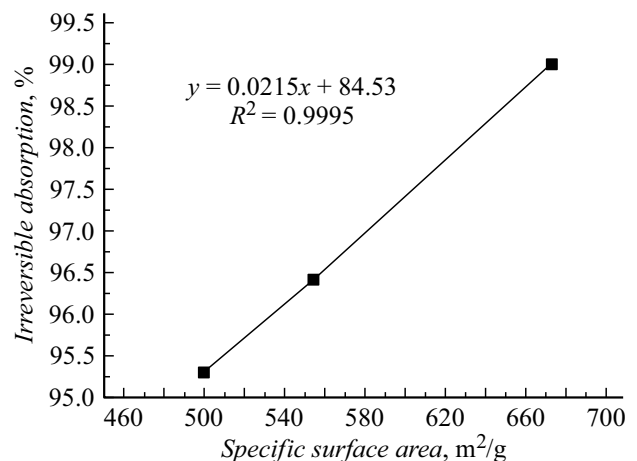


Рис. 5. Зависимость адсорбционной способности  $Q_s$  от удельной поверхности образцов FLG.

На рис. 5 представлена зависимость адсорбционной способности  $Q_s$  от удельной поверхности образцов FLG.

Как следует из рис. 5, взаимосвязь между удельной поверхностью и сорбционной способностью  $Q_s$  для исследуемых образцов выражается зависимостью  $y = 0.0215 + 84.53x$ , где  $y$  —  $Q_s$ ,  $x$  — общая удельная площадь, [m<sup>2</sup>/g], а коэффициент линейной корреляции  $R$  между этими показателем составляет 0.999 (очень высокая положительная связь). Нелишне отметить, что взаимосвязь между удельной поверхностью микропор и сорбционной способностью также характеризуется коэффициентом корреляции  $R$ , равным 0/99.

## Заключение

Проведена карбонизация биополимеров (лигнин, целлюлоза), а также растительной биомассы в виде коры в условиях процесса самораспространяющегося синтеза. Установлено, что продукты карбонизации представляют собой 2D-графеновые наноструктуры, по своим морфометрическим параметрам соответствующие малослойному графену с числом слоев 3–5.

Исследована сорбционная способность образцов в отношении 4,15-диацетокси-8-(3-метилбутирилокси)-12,13-эпокситрихотецена-3-ола (микотоксина T-2) в условиях, моделирующих среду в желудочно-кишечном тракте млекопитающих. Показано наличие тесной корреляционной взаимосвязи между удельной поверхностью образцов и их сорбционной способностью в отношении микотоксина T-2. Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности продолжения работ по исследованию сорбционных свойств синтезированных нами углеродных наноматериалов в отношении других классов микотоксинов.

## Благодарности

Авторы благодарны профессору Крупской Л.Т. (Тихоокеанский университет, г.Иркутск) за предоставление образцов коры хвойных деревьев.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственных тематических исследований Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе (тема № 0040-2014-0013) и Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (тема „Действие ионизирующего излучения и факторов не радиационной природы на биологические объекты и биогенная миграция тяжелых естественных радионуклидов“ 122040600024-5).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M.C. Smith, S. Madec, E. Coton, N. Hymery. *Toxins*, **8** (4), 94 (2016). DOI: 10.3390/toxins8040094
- [2] M.R. Zain. *J. Saudi Chem. Soc.*, **15** (2), 129 (2011). DOI: 10.1016/j.jscs.2010.06.006
- [3] G. Spicher. *Mycotoxins—Production, Isolation, Separation and Purification (Mykotoxine, Bildung, Isolierung, Trennung und Reinigung)* (Elsevier, Amsterdam, 1984)
- [4] J. Pleadin, J. Frece, K. Markov. *Adv. Food Nutr. Res.*, **89**, 297 (2019). DOI: 10.1016/bs.afnr.2019.02.007
- [5] N. Jiang, Z. Li, L. Wang, H. Li, X. Zhu, X. Feng, M. Wang. *Int. J. Food Microbiol.*, **311**, 108333 (2019). DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2019.108333
- [6] L. Afsah-Hejri, P. Hajeb, R.J. Ehsani. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, **19** (4), 1777 (2020). DOI: 10.1111/1541-4337.12594
- [7] G. Avantaggiato, M. Solfrizzo, A. Visconti. *Food Addit. Contam.*, **22**, 379 (2005). DOI: 10.1080/02652030500058312
- [8] G.A. Gouda, H.M. Khattab, M.A. Abdel-Wahhab, S.A. El-Nor, H.M. El-Sayed, S.M. Kholif. *Small Ruminant Res.*, **175**, 15 (2019). DOI: 10.1016/j.smallrumres.2019.04.003
- [9] A. Dakovic, M. Tomasevic-Canovic, V. Dondur, G.E. Rottinghaus, V. Medakovic, S. Zaric. *Colloids Surf. B*, **46** (1), 20 (2005). DOI: 10.1016/j.colsurfb.2005.08.013
- [10] Z.I. Tanveer, Q. Huang, L. Liu, K. Jiang, D. Nie, H. Pan, Y. Chen, X. Liu, L. Luan, Z. Han, Y. Wu. *J. Chromatogr. A*, **1630**, 461515 (2020). DOI: 10.1016/j.jchroma.2020.461515
- [11] P. Horky, E. Venusova, T. Aulichova, A. Ridoskova, J. Skladanka, S. Skalickova. *Plos one*, **15** (9), e0239479 (2020). DOI: 10.1371/journal.pone.0239479
- [12] A. Abbasi Pirouz, R. Abedi Karjiban, F. Abu Bakar, J. Selamat. *Toxins*, **10** (9), 361 (2018). DOI: 10.3390/toxins10090361
- [13] Z. Bytesnikova, V. Adam, L. Richtera. *Food Control*, **121** (9), 107611 (2021). DOI: 10.1016/j.foodcont.2020.107611
- [14] N.I. Zaaba, K.L. Foo, U. Hashim, S.J. Tan, W.W. Liu, C.H. Voon. *Procedia Eng.*, **184**, 469 (2017). DOI: 10.1016/j.proeng.2017.04.118
- [15] A.P. Voznyakovskii, A.Yu. Neverovskaya, Ja.A. Otvalko, E.V. Gorelova, A.N. Zabelina. *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.*, **9** (1), 125 (2018). DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-1-125-128
- [16] А.А. Возняковский, А.П. Возняковский, С.В. Кидалов, В.Ю. Осипов. *ЖСХ*, **61** (5), 869 (2020). DOI: 10.26902/JSC\_id55453 [A.A. Vozniakovskii, A.P. Voznyakovskii, S.V. Kidalov, V.Yu. Osipov. *J. Struct. Chem.*, **61** (5), 826 (2020). DOI: 10.1134/S0022476620050200]
- [17] A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **17** (4), 242 (2008). DOI: 10.3103/S1061386208040079
- [18] А.П. Возняковский, Г.Н. Фурсей, А.А. Возняковский, М.А. Поляков, А.Ю. Неверовская, И.И. Закиров. *Письма в ЖТФ*, **45** (9), 46 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.09.47715.17705 [A.P. Voznyakovskii, G.N. Fursei, A.A. Voznyakovskii, M.A. Polyakov, A.Yu. Neverovskaya, I.I. Zakirov. *Tech. Phys. Lett.*, **45** (5), 467 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019050158]
- [19] А.А. Vozniakovskii, А.П. Vozniakovskii, S.V. Kidalov, J. Otvalko, A.Yu. Neverovskaia. *J. Compos. Mater.*, **54** (23), 3351 (2020). DOI: 10.1177/0021998320914366

- [20] B. Kianpour, A. Ebrahimi, Z. Salehi, Sh. Fatem. J. Chem. Petroleum Eng., **50** (2), 37 (2017).
- [21] Sangiliyandi Gurunathan, Jae Woong Han, Eun Su Kim, Jung Hyun Park, Jin-Hoi Kim. Intern. J. Nanomedicine, **10**, 2951 (2015).
- [23] F.T. Johra, J.W. Lee, W.G. Jung, J. Ind. Eng. Chem., **20** (5), 2883 (2014). DOI: 10.1016/j.jiec.2013.11.022
- [24] В.С. Крюков, В.В. Крупин, А.Н. Котик. Ветеринария, **9**, 28 (1992).
- [25] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, G.S. Kim, S. Jae Kim. Curr. Nanosci., **8** (6), 934 (2012). DOI: 10.2174/157341312803989088
- [26] A. Abbasi Pirouz, R. Abedi Karjiban, F. Abu Bakar, J. Selamat. Toxins, **10** (9), 361 (2018). DOI: 10.3390/toxins10090361
- [27] A.A. Pirouz, J. Selamat, S.Z. Iqbal, H. Mirhosseini, R.A. Karjiban, F.A. Bakar. Sci. Rep., **7** (1), 12453 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-12341-3