聚丙烯酰胺/海藻酸镧印迹聚合物凝胶球的制备 及其对La(III)离子的吸附作用

苏尼尔^{1,2},李北罡^{1,2*}

¹内蒙古师范大学化学与环境科学学院,内蒙古 呼和浩特 ²内蒙古自治区环境化学重点实验室,内蒙古 呼和浩特

收稿日期: 2025年3月2日; 录用日期: 2025年3月27日; 发布日期: 2025年4月9日

摘要

以海藻酸钠为基础材料,结合离子印迹技术和La(III)离子进行交联处理,并通过聚丙烯酰胺的改性手段, 我们开发了一种新型的聚丙烯酰胺/海藻酸镧印迹聚合物凝胶球(简称La-SA@PAM)。该材料在吸附效能、 分离与富集效率、循环耐用性以及回收便利性等方面均展现出卓越的性能。通过SEM、XRD和Uv-vis,我 们对其进行了结构的分析。在含La(III)废水处理的研究中,我们深入探讨了起始pH值、吸附时间及温度 对La-SA@PAM吸附性能的具体影响。实验数据表明,在pH值为7.0且处于室温条件下,具备最大吸附容 量达75.6 mg/g的高效吸附能力。La-SA@PAM的吸附动力学遵循拟二级模型,而其等温吸附特性则与 Langmuir模型相符。La-SA@PAM的再生效率分别为99.52%、99.21%、98.04%、97.5%和80%,这充 分证明了该材料至少能够高效循环使用四次以上。综上所述,La-SA@PAM印迹聚合物凝胶球在处理含 La(III)废水方面展现出极大的应用潜力和广泛的前景。

关键词

吸附,海藻酸钠,稀土离子,离子印迹材料

Preparation of Polyacrylamide/Lanthanum Alginate Imprinted Polymer Gel Spheres and Their Adsorption of La(III) Ions

Ni'er Su^{1,2}, Beigang Li^{1,2*}

¹College of Chemistry and Environment Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot Inner Mongolia ²Inner Mongolia Key Laboratory of Environmental Chemistry, Hohhot Inner Mongolia

Received: Mar. 2nd, 2025; accepted: Mar. 27th, 2025; published: Apr. 9th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 苏尼尔, 李北罡. 聚丙烯酰胺/海藻酸镧印迹聚合物凝胶球的制备及其对 La(Ⅲ)离子的吸附作用[J]. 材料科 学, 2025, 15(4): 597-604. DOI: 10.12677/ms.2025.154064

Abstract

A new type of polyacrylamide/sodium alginate imprinted polymer gel spheres (referred to as La-SA@PAM) was developed by using lanthanum alginate as the matrix material, combined with ion imprinting technology and lanthanide ion cross-linking treatment, and modified by polyacrylamide. The material showed excellent performance in terms of adsorption efficacy, separation and enrichment efficiency, recycling durability and recycling convenience. We analysed the structure of the substance by SEM, XRD and Uv-vis. The specific effects of starting pH, adsorption time and temperature on the adsorption performance of La-SA@PAM were thoroughly investigated in the study of La(III)-containing wastewater treatment. The experimental data showed that the maximum adsorption capacity of 75.6 mg/g was achieved at pH 7.0 and room temperature. In addition, the adsorption kinetics of La-SA@PAM followed the proposed L2 model, and its isothermal adsorption characteristics were in accordance with the Langmuir model, with the maximum adsorption capacity up to 75.6 mg/g. In five consecutive adsorption-desorption cycling experiments, the adsorption capacity of the material was 99.21%, 98.04%, 97.5%, and 80%, which fully demonstrated that the material could at least remove La(III) efficiently and effectively. It is fully demonstrated that the material can be efficiently recycled at least four times. In conclusion, the La-SA@PAM polymer gel spheres have great potential and promising application in the treatment of La(III) wastewater.

Keywords

Adsorption, Sodium Alginate, Rare Earth Ions, Ion-Imprinted Material

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u> COPEN C

1. 引言

稀土元素也被称为"工业维生素",已被广泛应用于超导体、磁铁、催化剂和电池等许多技术设备 中[1]。因此,随着许多重要技术对该元素需求的增加,以及稀土资源的快速开采,导致 La(III)迁移到生 物圈中,这会导致环境元素平衡失衡,并可能威胁到公众健康[2] [3]。为此,科研人员研发了多种方法来 分离回收稀土离子,包括吸附、化学沉淀、离子交换等技术,以应对这一挑战[4]-[6]。其中,吸附技术因 其高效率、易实施而备受青睐。因此,制备具有高吸附容量、环境友好且易于回收再利用的新型材料受 到了广泛关注[7]-[9]。

离子印迹技术是分子印迹技术的分支,与抗原抗体特异性结合的机制相似[10][11],它能够在复杂的 液相环境中,针对微量存在的自由态或结合态金属离子,实现高效且灵敏的选择性吸附,从而满足金属 资源的回收需求以及工业废水中重金属达到排放标准的目的。PAM 是丙烯酰胺通过自由基聚合形成的聚 合物。PAM 被广泛用作絮凝剂,它通过"桥接"分散在水中的颗粒,使小的污染物能够聚集成大的物体, 并从溶液中分离出来,从而实现絮凝[12][13]。纯 PAM 作为吸附剂是无效的。海藻酸钠(SA)是从褐藻中 提取的一种天然有机多糖,易与多价金属离交联形成不溶于水的凝胶球,在废水处理方面具有广泛的用 途[14]。Hongyu Wang 等[15]制备了海藻酸钠/腐植酸钠@聚丙烯酰胺(SA/SH@PAM)水凝胶小球。对铜(II) 的去除和循环性能进行了研究。SA/SH@PAM 微球的吸附量达 134.65 mg/g。然而,单一金属离子交联的 SA 凝胶球稳定性差、机械性能弱,所以常将 SA 和金属离子交联后与其他物质结合起来制备复合材料, 进而提升吸附剂的性能及其吸附效率[16]。 根据以上探讨,本研究采用 SA 作为基础材料,以 La(III)离子为交联剂,并结合 PAM 对 La-SA 进行 改性,通过聚合过程制备出目标材料,用 HCI 洗脱 La 来制备聚丙烯酰胺/海藻酸镧印迹聚合物凝胶球(La-SA@PAM),并直接用于水体中 La(III)的吸附,并探讨其吸附性能与机理。

2. 材料与方法

2.1. 原料与试剂

海藻酸钠(Sodium Alginate, SA): AR,山东西亚化学工业有限公司;聚丙烯酰胺(Polyacrylamide, PAM): GB,山东科源生化有限公司;硝酸镧(La(NO₃)₃·6H₂O): AR,山东西亚化学工业有限公司。

2.2. 镧离子印迹聚合物凝胶球的制备

将 0.4 g SA 粉末加入 25 mL 的蒸馏水中,室温下搅拌 1 h,将混合液通过 20 mL 注射器滴入到 30 g/L 浓度的 La(III)离子溶液中,充分反应后,固化 24 小时,将得到的小球取出洗涤,将洗涤后的 La-SA 微球 浸泡在 100 ml 的 PAM 溶液中,反应 24 小时,使 PAM 与 La-SA 微球发生反应,形成 PAM 改性的 La³⁺ 离子印迹材料 SA-PAM。待反应完成后,将海藻酸盐印迹聚合物凝胶球用 100 mL 0.05 mol/L HCl 溶液浸泡 48 小时,以洗脱 La-SA@PAM 中的 La³⁺,得到 SA-PAM-H 材料。将制得的小球取出,使用蒸馏水反复洗涤直至其呈中性,随后进行干燥处理,最终获得目标产物——La-SA@PAM 凝胶球。

2.3. 吸附实验

在 25 ml 特定浓度的 La(III)离子溶液中添加预定量的镧离子印迹聚合物凝胶球,随后,将样品放入 设定为 298 K 的水浴振荡器中,直至吸附反应达到平衡。通过测量溶液在最大吸收波长(λ_{max})下的吸光度, 并利用特定的计算公式,得出了聚合物凝胶球对 La(III)离子的吸附量 *q*_e (mg/g)以及去除率 *R* (%)。

$$q_{\rm e} = \left(C_0 - C_{\rm e}\right) \times V/m \tag{1}$$

$$R = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%$$
⁽²⁾

其中, C_0 为 La(III)离子的初始浓度; C_e 为吸附 La(III)离子后的平衡浓度(mg/L)和 V为 La(III)离子溶液的体积(L);m为聚合物凝胶球质量(g)。



Figure 1. Figures 3~5 SEM images of SA (a), La-SA@PAM imprinted polymer gel spheres (b, c and d) 图 1. 图 3~5 SA (a)和 La-SA@PAM 印迹聚合物凝胶球(b, c和 d)的 SEM 图

3. 结果与讨论

3.1. SEM 分析

利用扫描电镜(SEM)对 SA 和 La-SA@PAM 印迹聚合物凝胶球的表面微结构进行了表征。通过图 1a 中右上角小图可以发现 SA 样品是乳白色粉末状。进一步利用 SEM 放大观察,可以清晰地看到 SA 粉末 由形态各异、没有固定形状的不规则片状颗粒组成。根据图 1b 和图 1c 右上角小图,可以观察到所制备 的 La-SA@PAM 印迹聚合物凝胶球表现为大小一致、色泽均匀的微黄色大颗粒聚合物凝胶球。经过干燥,凝胶球为直径 1.3 mm 的球形。进一步地,通过图 1c,图 1d 展示的 La-SA@PAM 印迹聚合物凝胶球的 SEM 图像,La-SA@PAM 凝胶球放大 10,000 和 2500 倍可以清晰地看到其表面具有由深浅不一的沟槽和 网状褶皱,这种表面形态有助于增强污染物与吸附剂之间的接触面积,从而提高吸附效率。

3.2. 镧离子印迹聚合物凝胶球的结构分析

为了全面了解所制备聚合物凝胶球的结构,对 SA 和 La-SA@PAM 进行了 XRD 分析。在 SA 的 XRD 谱图(图 2a)中, 2*θ* = 13.5°和 21.5°处观察到 SA 的特征峰[9]。PAM 的 XRD 图谱中, 2*θ* = 10°、32、46、75.5°的特征衍射峰。然而,与 SA 和 PAM 的 XRD 图谱相比,La-SA@PAM 的 XRD 图谱中 SA 和 PAM 的主要特征峰消失了,这表明 La-SA@PAM 印迹聚合物凝胶球被成功合成[16]。如图 2b 的紫外 - 可见吸收光谱(UV-vis)分析所示,SA 的吸收特性表现为在 225 nm 和 665 nm 处的两个显著吸收峰[14]。相比之下,La-SA@PAM 凝胶球的光谱呈现出截然不同的特征,其在 225 nm 处保留了吸收峰,同时在 285 nm 处新增了一个吸收峰。尤为重要的是,SA 原本在 214 nm、411 nm 和 665 nm 的特征吸收峰,在转变为La-SA@PAM 凝胶球后完全消失。这一显著的光谱转变,明确指示了La-SA@PAM 印迹聚合物凝胶球作为一种新型材料的成功合成。



Figure 2. a: XRD spectra of SA, PAM and La-SA@PAM; b: UV-vis absorption spectra of SA and La-SA@PAM 图 2. a: SA、PAM 和 La-SA@PAM 的 XRD 谱图; b: SA 和 La-SA@PAM 的 UV-vis 吸收光谱

3.3. pH 对吸附的影响

图 3 展示了不同 pH 值条件下 La-SA@PAM 印迹聚合物凝胶球对 La(III)离子吸附性能的变化。随着 pH 值从 2.0 提升至 7.0, 该凝胶球对 La(III)离子的吸附量及去除率均呈现上升趋势,具体而言,从 62.51 mg/g 和 67.8%增长至 77.4 mg/g 和 84.1%。在 pH 值为 7.0 时,吸附效果达到最优。由于氢氧化镧的溶解 度较低,La(III)离子可能从溶液中析出,从而难以准确评估吸附剂的吸附效能。值得注意的是,La-SA@PAM 印迹聚合物凝胶球的零点电荷点(pHpzc)为 3.0,意味着当溶液 pH 高于此值时,凝胶球的带负电

表面会吸引水中的 La(III)离子,通过静电作用促进吸附,导致吸附量和去除率随 pH 升高而增加。因此,较高的溶液 pH 值有利于增强吸附效果,在 pH = 7.0 时实现对 La(III)离子的最佳吸附。这暗示了吸附过程中除了静电吸引外,还可能涉及其他相互作用机制,如表面络合作用。



Figure 3. Effect of pH of the solution on adsorption 图 3. 溶液初始 pH 值对吸附的影响

3.4. 吸附动力学研究

实验深入分析了接触时间和温度对 La-SA@PAM 吸附 La(III)离子效能的影响,如图 4 所示。观察图 4 的结果,我们可以发现,从吸附开始至第一个小时内,La-SA@PAM 凝胶球对 La(III)离子的吸附量有一 个显著的跃升。随后,在接下来的时间段里,吸附量以一种较为平稳的速度继续增长,直至经过 8 小时 之后,整个吸附过程达到了一个稳定的吸附平衡状态。这是由于随着吸附时间的增加,凝胶球表面的可 用吸附位点逐渐被 La(III)离子填满,从而达到吸附平衡动态。另外,从图 4 可发现,随着温度的提升,吸附过程的速率逐渐加快。然而,吸附平衡后温度对 La(III)离子吸附速率的影响变得微乎其微。因此,综合考虑吸附性能以及节能易施等因素,选择 298 K 作为后续吸附实验的最佳吸附温度。





使用拟一级和拟二级吸附速率方程拟合了 298、313、328 温度下的吸附动力学数据。

$$q_{\rm t} = q_{\rm e} \left(1 - {\rm e}^{-k_{\rm l} t} \right) \tag{3}$$

$$q_{t} = k_{2}q_{e}^{2}t/(1+k_{2}q_{e}t)$$
(4)

式中: $k_1 (\min^{-1})$ 、 $k_2 [g·(mg·min)^{-1}]$ 分别代表伪一级动力学(PFO)和伪二级动力学(PSO)的速率常数, q_e 代表 达到吸附平衡时的吸附量, q_t 则表示在时间 $t (\min)$ 时的吸附量, $q_e^1 和 q_e^2 (mg/g)$ 分别是根据拟一级和拟二 级吸附速率方程拟合得到的理论平衡吸附量。

结果表明,通过对比相关系数 R²的值,动力学数据与伪二级动力学模型的拟合度(R² ≥ 0.964)要高于与伪一级动力学模型的拟合度(R² ≥ 0.932)。进一步观察表 1,我们注意到伪二级速率常数(k₂)随温度的升高而增加,这说明了聚合物凝胶球吸附 La(III)离子的过程具有吸热特性。

	Adsorbate	T/K	$q_{ m e,exp} (m mg/g)$	Р	seudo-first-orde	er	Pseudo-second-order		
				k_1	$q_{ m e}^{ m 1}$	$-R^2$	k_2	$q_{ m e}^2$	D 2
				(h^{-1})	(mg/g)		$[g/(mg \cdot h)]$	(mg/g)	- K-
	La	298	75.6	2.06	70.4	0.940	0.0331	76.3	0.985
		313	77.1	2.63	73.1	0.964	0.0449	77.3	0.982
		328	77.6	4.12	73.7	0.932	0.0787	77.8	0.964

Table 1. Analysis of kinetic models applied to the adsorption data of La(III) ions onto La-SA@PAM gel spheres **表 1.** La-SA@PAM 聚合物凝胶球吸附 La(III)离子的吸附数据对动力学模型的拟合结果

3.5. 吸附等温线

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型对平衡吸附数据进行了分析。图 5 展示了在不同温度下, La-SA@PAM 印迹聚合物凝胶球对 La(III)离子的吸附等温线。Langmuir 和 Freundlich 的非线性表达式见方程(5)和(6):

$$q_e = q_{\rm m} K_{\rm L} C_{\rm e} / \left(1 + K_{\rm L} C_{\rm e} \right) \tag{5}$$

$$q_{\rm e} = K_{\rm F} C_{\rm e}^{1/n} \tag{6}$$

式中: K_L (L/mg)为 Langmuir 吸附系数; $K_F 和 n$ 代表 Freundlich 经验常数; C_e (mg/L)为 La(III)离子溶液吸 附平衡浓度; q_m (mg/g)为最大吸附容量。



Figure 5. Non-linear fitting of Langmuir isothermal model fitting curves and Freundlich isothermal model fitting curves 图 5. Langmuir 等温非线性拟合曲线和 Freundlich 等温非线性拟合曲线

表 2 中的非线性拟合数据揭示, La-SA@PAM 印迹聚合物凝胶球在吸附 La(III)时,其平衡数据与 Langmuir 模型的匹配度极高($R^2 \ge 0.984$),相比之下,Freundlich 模型的拟合效果稍显逊色($R^2 \ge 0.956$)。 Langmuir 模型推导出的三个不同温度下的最大吸附容量 q_m 与实验观测值(q_{exp})几乎一致,这一发现有力 地支持了 La-SA@PAM 印迹聚合物凝胶球对 La(III)离子的吸附遵循单分子层机制,并可能涉及化学吸附。此外,随着温度的升高,Langmuir 吸附常数(K_L)呈现上升趋势,进一步证实了 La-SA@PAM 对 La(III)的 吸附过程具有吸热特性。

 Table 2. Outcomes of fitting isothermal models and parameters governing the thermodynamics of La(III) adsorption onto La-SA@PAM at varying temperatures

	T/K	$q_{\rm e,exp}~({ m mg/g})$	Langmuir			Freundlich		
Adsorbate			$q_{ m m}~(m mg/g)$	$K_{\rm L}$ (L/mg)	R^2	n	$K_{ m F}$	R^2
	298	75.6	73.0	0.685	0.984	5.72	44.9	0.964
La	313	77.1	76.0	0.549	0.988	5.83	46.7	0.956
	328	77.6	76.6	0.804	0.985	5.94	46.9	0.981

表 2. La-SA@PAM 印迹聚合物凝胶球吸附 La(III)离子在不同温度下等温模型拟合结果

4. 结论

通过离子印迹技术,我们成功制备了聚丙烯酰胺/海藻酸镧 La-SA@PAM 印迹聚合物凝胶球,该材料 可直接应用于 La(III)离子的废水处理。在 298 K 且 La(III)离子溶液 pH 值为 7.0 的条件下,La-SA@PAM 凝胶球对 La(III)的吸附容量和去除效率分别高达 75.6 mg/g 和 84.3%。该凝胶球的吸附过程与拟二级动力 学速率模型高度吻合。此外,其等温吸附特性也很好地遵循了 Langmuir 模型。经过连续五次循环再生后, 该材料的再生率依次为 99.52%、99.21%、98.04%、97.5%和 80%,表明 La-SA@PAM 至少可高效循环使 用四次以上。凭借高效性、广泛的 pH 适应性、易于分离回收等特点,La-SA@PAM 作为一种可持续的生 物吸附材料,不仅生态友好,而且具有高附加值,特别是在循环利用方面展现出广阔的应用潜力。

基金项目

国家自然科学基金项目(21167011);内蒙古自治区自然科学基金项目(2020LH02009);内蒙古自治区 水环境安全协同创新中心项目(XTCX003);内蒙古师范大学基本科研业务费专项资金项目(2022JBTD009)。

参考文献

- [1] Moriwaki, H., Koide, R., Yoshikawa, R., Warabino, Y. and Yamamoto, H. (2012) Adsorption of Rare Earth Ions onto the Cell Walls of Wild-Type and Lipoteichoic Acid-Defective Strains of Bacillus Subtilis. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **97**, 3721-3728. <u>https://doi.org/10.1007/s00253-012-4200-3</u>
- [2] Zhang, F., Wu, W., Bian, X. and Zeng, W. (2014) Synergistic Extraction and Separation of Lanthanum (III) and Cerium (III) Using a Mixture of 2-Ethylhexylphosphonic Mono-2-Ethylhexyl Ester and Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid in the Presence of Two Complexing Agents Containing Lactic Acid and Citric Acid. *Hydrometallurgy*, **149**, 238-243. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.002
- [3] Wang, F., Zhao, J., Liu, H., Luo, Y. and Wang, W. (2017) Preparation of Double Carboxylic Corn Stalk Gels and Their Adsorption Properties Towards Rare Earths (III). *Waste and Biomass Valorization*, 9, 1945-1954. https://doi.org/10.1007/s12649-017-9954-5
- [4] Zhu, Y., Zheng, Y. and Wang, A. (2015) A Simple Approach to Fabricate Granular Adsorbent for Adsorption of Rare Elements. *International Journal of Biological Macromolecules*, **72**, 410-420. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.08.039

- [5] Yang, C., Xiong, S., Ma, X., Li, X., Ye, S., Wang, J., et al. (2024) Interaction and Molecular Mechanism between Rare Earth Ions and Oxygen-Rich Humic Acid Molecules Derived from Excess Sludge in Low-Concentration Systems. Journal of Water Process Engineering, 59, Article 104913. <u>https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104913</u>
- [6] Wang, D., Wu, F., Rao, Y., Zhao, Z., Xu, W. and Han, M. (2024) Microscopic Simulation of RE³⁺ Migration in Ion-Type Rare Earth Ores Based on Navier-Stokes Equation—Exchange Reaction—Ion Migration Coupling. *Metals*, 14, Article 1130. <u>https://doi.org/10.3390/met14101130</u>
- [7] Ammari Allahyari, S., Saberi, R., Sepanloo, K. and Lashkari, A. (2021) Adsorptive Separation of La(III) from Aqueous Solution via the Synthesized [Zn(bim)₂(bdc)]_n Metal-Organic Framework. *Journal of Rare Earths*, **39**, 742-748. https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.07.027
- [8] Rasee, A.I., Awual, E., Rehan, A.I., Hossain, M.S., Waliullah, R.M., Kubra, K.T., *et al.* (2023) Efficient Separation, Adsorption, and Recovery of Samarium(III) Ions Using Novel Ligand-Based Composite Adsorbent. *Surfaces and Interfaces*, **41**, Article 103276. <u>https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103276</u>
- [9] Li, B. and Zhao, Y. (2023) Facile Synthesis and Ultrastrong Adsorption of a Novel Polyacrylamide-Modified Diatomite/Cerium Alginate Hybrid Aerogel for Anionic Dyes from Aqueous Environment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, Article 127114. <u>https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127114</u>
- [10] Yusoff, M.M., Mostapa, N.R.N., Sarkar, M.S., Biswas, T.K., Rahman, M.L., Arshad, S.E., *et al.* (2017) Synthesis of Ion Imprinted Polymers for Selective Recognition and Separation of Rare Earth Metals. *Journal of Rare Earths*, 35, 177-186. <u>https://doi.org/10.1016/s1002-0721(17)60897-4</u>
- [11] Zhang, W., Yun, M., Yu, Z., Chen, D. and Li, X. (2018) A Novel Cu(II) Ion-Imprinted Alginate-Chitosan Complex Adsorbent for Selective Separation of Cu(II) from Aqueous Solution. *Polymer Bulletin*, 76, 1861-1876. <u>https://doi.org/10.1007/s00289-018-2433-8</u>
- [12] Zou, X., Zhang, H., Chen, T., Li, H., Meng, C., Xia, Y., et al. (2019) Preparation and Characterization of Polyacrylamide/Sodium Alginate Microspheres and Its Adsorption of MB Dye. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 567, 184-192. <u>https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.019</u>
- [13] İsmail, O. and Gökçe Kocabay, Ö. (2021) Absorption and Adsorption Studies of Polyacrylamide/Sodium Alginate Hydrogels. *Colloid and Polymer Science*, 299, 783-796. <u>https://doi.org/10.1007/s00396-020-04796-0</u>
- [14] Shen, Y., Li, B. and Zhang, Z. (2023) Super-Efficient Removal and Adsorption Mechanism of Anionic Dyes from Water by Magnetic Amino Acid-Functionalized Diatomite/Yttrium Alginate Hybrid Beads as an Eco-Friendly Composite. *Chemosphere*, 336, Article 139233. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139233</u>
- [15] Wang, H., Huang, M., Li, L., Wang, B., Jiang, C., Hu, X., *et al.* (2024) Highly Efficient Copper Ions Removal by Sodium Alginate/Sodium Humate@Polyacrylamide: Adsorption Behavior and Removal Mechanism. *Water, Air, & Soil Pollution,* 235, Article No. 250. <u>https://doi.org/10.1007/s11270-024-07046-z</u>
- [16] Chang, G., Li, W., Cao, J., Wang, Z., Tan, X. and Wang, X. (2024) Aluminum Alginate Foam Synthesis, Characterization, and Application for Low Concentration Fluoride Ion Removal. *Desalination and Water Treatment*, **317**, Article 100156. <u>https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100156</u>