

# Ipakning Tolali Chiqindilaridan Olingan Kukunsimon Gidrolizlangan Fibroinga Og'ir Metall Ionlarini Sorbsiyasi

*M. Masharipova<sup>1</sup>, X. O. Eshchanov<sup>2</sup>*

**Annotatsiya:** Maqolada ipakning tolali chiqindilaridan olingan kukunsimon gidrolizlangan fibroiniga qo'rg'oshin(II), rux va kadmiy og'ir metall ionlarini sorbsiyasi bo'yicha aniqlangan natijalar keltirilgan. Tadqiqot natijalari shuni ko'rsatdiki, rux va kadmiy ionlari eritmalarining ma'lum konsentratsiyalarigacha sorbsion sig'im ortib bordi. Ammo yuqoriroq konsentratsiyali eritmalarda sorbsiya jarayoni keskin susayib ketishi kuzatildi. Bu holatlarning sababi gidrolizlangan fibroin zarrachalarining g'ovakliklari yuzasidagi fibroin molekularidagi strukturaviy o'zgarishlar bilan izohlandi.

**Kalit so'zlar:** fibroin, gidrolizlangan fibroin, kadmiy, qo'rg'oshin, rux, sorbsiya.

Ipak olish korxonalarida ko'p miqdorda yigirib bo'lmaydigan pillalar, tolali chiqindilar va g'umbak hosil bo'ladi. Ipak yigirish korxonalarida hosil bo'ladigan ipakning tolasimon chiqindilaridan foydalanish katta ahamiyatga ega [1, 2]. Ushbu ipakning tolasimon chiqindilaridan yuqori sorbsion xossali polifunksional sorbentlar tayyorlash imkoniyatlari mavjud.

J. Lavita Martis, N. Parushuram va Y. Sangappa ipak fibroin/grafen oksidi (IF/GO) asosidagi qorishma plyonkalarini tayyorlash va ularga metilen ko'k bo'yog'ining adsorbsiyasini o'rganishgan [3].

Pen Song, Dong-Yang Chjan, Xiao-hui Yao, Fan Feng, Guo-Hua Vular regeneratsiyalangan ipak fibroin plyonkasi (RIFP) tayyorlash va uning azo bo'yoqlarni (acid yellow 11, naphthol orange and direct orange S) adsorbsiyalashini o'rganishgan. Aniqlangan natijalarga ko'ra, bu qayta tiklangan ipak fibroin materialini oqava suvlarini bo'yoqlardan tozalash uchun joriy etishgan. Tadqiqot natijalariga ko'ra, optimal sharoitda acid yellow 11, naphthol orange va direct orange S uchun adsorbsion sig'imlari mos ravishda 59,71, 48,72 va 34,78 mg/g ni tashkil etgan [4].

Sh. Ling va Z. Qin ipak nanofibril (INF) va gidroksiapatit (GAP) oqsillarni o'z-o'zini yig'ish va *in situ* biomineralizatsiyasini birlashtirib, nanog'ovakli yuqori tartibli ko'p qatlamli membranali sorbent tayyorlashgan. Bunday membranali sorbent suvdagi og'ir metall ionlari, bo'yoqlar, oqsillar va boshqa nanozarrachalarni o'z ichiga olgan ifloslantiruvchi moddalarni o'ziga sorbsiyalovchi foydali material sifatida ko'rsatishgan [5].

S. Pilley, H. Kaur va boshqalar ipak fibroini materiallarining kukun shaklini tayyorlashgan va og'ir metallar, xususan, temir ionlarini suvli eritmasida sorbsiyasini o'rganishgan. Ipak fibroinga pH 6 dan 10 gacha keng diapazonda temirning adsorbsiyasi samarali bo'lgan. 60 daqiqa vaqt mobaynida ifloslangan suvdan temirni olib tashlash uchun 98 % sorbsiya samaradorligiga erishilgan [6].

Sh.Xiao va Z. Vanglar IF ni qisqa bo'laklarga (taxminan 3 mm) kesib, o'zlari tomonidan yaratilgan sovutuvchi tizim yordamida mexanik maydalab IF kukuni olishgan. Olingan IF kukuniga metilen ko'ki bo'yog'i uchun maksimal adsorbsiya qobiliyati 20,58 mg/g ekanligini aniqlashgan. Olingan natijalar asosida IF kukunini to'qimachilik oqava suvlarini bo'yoqlardan tozalash uchun samarali sorbent sifatida foydalanish mumkinligini tavsia qilishgan [7].

Lusi Ernavati, Ruri Agung Wahyuono va boshqalar oqava hamda yer osti suvlaridan Cu<sup>2+</sup> metall ionlari va kristall binafshani olib tashlash uchun graviola urug'lari va IF dan (IF/GU) foydalangan holda kompozit adsorbent olishga muvaffaq bo'lishgan.

<sup>1,2</sup> Urganch davlat universiteti, Kimyo kafedrasida



Adsorbsiya muvozanatini o'rganish uchun Freundlich va Langmuir izoterm adsorbsion modellari, adsorbsiya kinetikasini baholash uchun psevdobirinchi va ikkinchi tartibli modellaridan foydalanishgan.

Mezog'ovakli IF/GU adsorbenti sorbsion sig'imlari 78,6 va 69,2 mg/g ni tashkil etgan. Natijalarga ko'ra, IF/GU sorbentini sistemalardan og'ir metallar va organik bo'yoqlarni tozalash uchun samarali adsorbent sifatida qo'llanilishi istiqbolli ekanligini tavsiya etishgan [8].

Hlobsile Kgomo, Simiso Dube va Mathew Muzi Nindilar yovvoyi ipak qurti *Argema mimosasining* ipak fibroinidan olingan adsorbent plyonka yordamida suvli muhitdan ko'p toifali farmatsevtik vositalarni adsorbsiya qilishni o'rganishgan [9].

S.Viju IF ga xitozan qo'shish orqali yangi turdagi IF asosidagi moylar uchun sorbentini tayyorlagan. Xitozan bilan qoplangan IF ning maksimal moy sorbsion sig'imi dvigatel moyi va dizel moyi uchun mos ravishda 26,80 g/g va 19,46 g/g ekanligi aniqlangan. Qayta foydalanishga yaroqlilik testi natijalariga ko'ra, xitozan bilan qoplangan IF ning moy sorbsion sig'imi dvigatel moyi va dizel moyiga nisbatan mos ravishda 14,39 g/g va 10,30 g/g ni tashkil qiladi.

Xitozan bilan qoplangan IF dan neft to'kilishi asoratlarini yo'qotish uchun tayyorlangan sorbentdan foydalanish samaradorligi, past energiya talab qilishi va hamda hozirda qo'llanilayotgan sintetik moy sorbentlariga nisbatan afzalligi ko'rsatilgan [10].

## 2. Tajriba qism

### 2.1. Ipakning tolali chiqindilaridan olingan gidrolizlangan fibroin sorbentga $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ va $Cd^{2+}$ ionlarining sorbsiyasini spektrofotometrik usulda aniqlash

Tajribani amalga oshirish uchun  $Pb(CH_3COO)_2$ ,  $Cd(NO_3)_2$ ,  $Zn(CH_3COO)_2$  tuzlarining 0,005 mol/l dan 0,04 mol/l gacha bo'lgan konsentratsiyadagi suvli eritmaları tayyorlandi. Har bir eritmadan 20 ml dan alohida o'lchov stakanlarga solindi va raqamlandi. Har bir eritma solingan stakanga 0,1 g dan GF sorbenti solindi idish og'zi berkitilib, ohista chayqatilib aralashtirildi hamda 24 soatga qorong'i joyga sorbsiyalash uchun qo'yildi. Bu muddat ichida har bir metallning dastlabki eritmaları 9 ml  $CHCl_3$  va 1 ml ditizonning 0,01 % li xloroformdagi eritmasi bilan ekstraksiya qilindi va har bir ekstraksiya jarayoni 10 daqiqa davom etdi. Ekstraksiya tugagach metall ionlari to'lqin uzunliklari UB spektrofotometr UV1800 SHIMADZU qurilmasida o'lchandi.

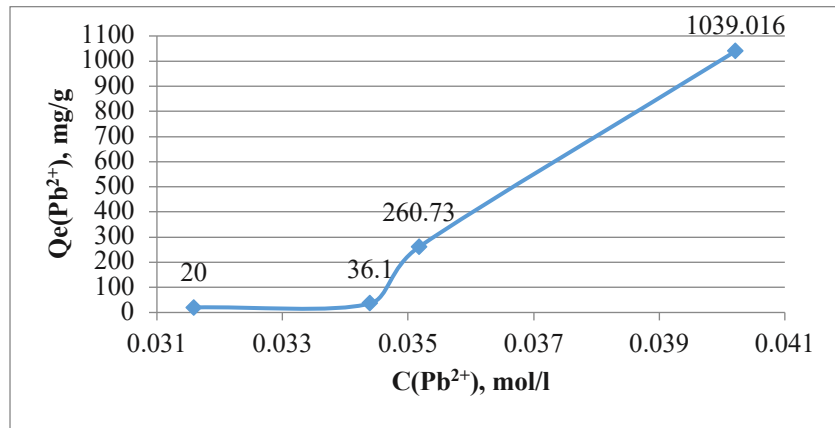
Sorbsiya uchun belgilangan muddat tugagach sorbsiyaga qo'yilgan eritmalar tarkibidagi GF sorbent sentrifuga yordamida cho'ktirildi. Keyin har bir metallning sorbsiyadan keyingi eritmalaridan 1,5 ml olib, uning ustiga 9 ml  $CHCl_3$  va 1 ml ditizonning 0,01 % li xloroformdagi eritmasi quyilib ekstraksiya qilindi va har bir ekstraksiya jarayoni 10 daqiqa davom etdi. Ekstraksiya tugagach metall ionlariga mos keluvchi to'lqin uzunliklaridagi nur yutiluvchilik ( $A$ ) qiymatlari UB spektrofotometr UV1800 SHIMADZU qurilmasida o'lchandi.

Nur yutiluvchanlik qiymatlari asosida sorbsiyadan keyingi eritmalaridagi metall ionlarining konsentratsiyalari aniqlandi. Aniqlangan natijalar yordamida sorbsion sig'imlar hisoblandi.

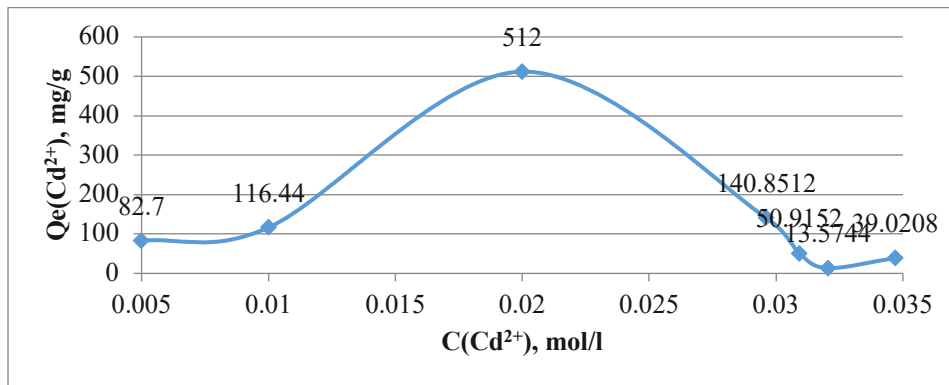
## 3. Natijalar va muhokamalar

GF sorbentiga  $Pb^{2+}$  ionlarini sorbsiyalanishini o'rganishda 0,029942; 0,035271; 0,041473 va 0,0653 mol/l konsentratsiyali  $(CH_3COO)_2Pb$  tuzi eritmalaridan,  $Cd^{2+}$  ionlarini sorbsiyasini o'rganishda esa 0,029621; 0,030909; 0,034697; 0,032045 mol/l konsentratsiyali  $Cd(NO_3)_2$  tuzi eritmalaridan,  $Zn^{2+}$  ionlarini sorbsiyasini o'rganish uchun esa  $(CH_3COO)_2Zn$  ning 0,034565, 0,035507, 0,036667, 0,038116 mol/l eritmalaridan foydalanildi. Eritmalaridagi sorbsiya jarayoni 298 K haroratda olib borilib, eritma konsentratsiyalari spektrofotometriya usulida aniqlash amalga oshirildi. Quyida  $Pb^{2+}$  va  $Cd^{2+}$  ionlarini GF ga sorbsiyalanish sig'imlarini eritmalarining konsentratsiyalariga bog'liqlik grafiklari keltirilgan (1-3-rasmlar).

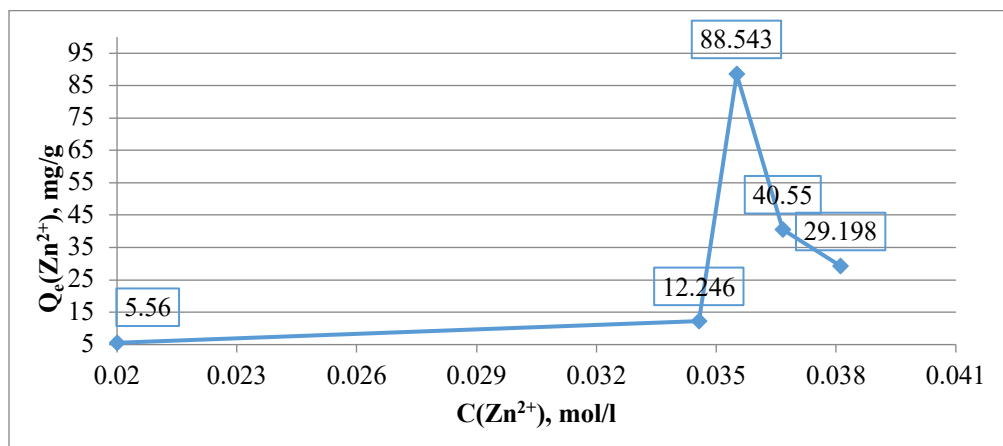




1-rasm. GF sorbentining Pb<sup>2+</sup> ionlarini eritma konsentratsiyalariga muvofiq sorbsiyalash sig‘imi



2-rasm. GF sorbentining Cd<sup>2+</sup> ionlarini eritma konsentratsiyalariga muvofiq sorbsiyalash sig‘imi



3-rasm. GF sorbentining Zn<sup>2+</sup> ionlarini eritma konsentratsiyalariga muvofiq sorbsiyalash sig‘imi

GF ga qo‘rg‘oshin(II) ionlarini sorbsiyadagi sorbsion sig‘im qiymati eng yuqori ko‘rsatgichga 1039 mg/g ega bo‘ldi. Kadmiy(II) ionlarining 0,005—0,0347 mol/l eritmalaridagi sorbsion sig‘im qiymatlari aniqlanganda o‘ziga xos natija qayd qilindi. 0,005 mol/l eritmasidan 0,02 mol/l konsentratsiyali eritmasigacha sorbsion sig‘im qiymatlari ortib bordi va maksimal 512 mg/g qiymatli bo‘lishi aniqlandi. Ammo, 0,02 mol/l dan yuqori konsentratsiyali eritmalarda esa kadmiy(II) ionlarini sorbsiyasi kamayib borishi kuzatildi.

Rux ionlarini sorbsiyasida ham qo‘rg‘oshin(II) ionlaridagi holat kuzatildi. Rux ionlarining 0,02 mol/l dan 0,0355 mol/l konsentratsiyali eritmasigacha sorbsion sig‘im ortib bordi va maksimal qiymat 88,54 mg/g ga yetishi ma‘lum bo‘ldi. 0,0355 mol/l konsentratsiyali eritmasidan yuqori konsentratsiyali eritmalarda sorbsion sig‘im keskin kamayib ketishi kuzatildi.

Qo‘rg‘oshin(II) ionlarining sorbsiyasi eritma konsentratsiyasi ortishi bilan kuchayib borishi va ma‘lum konsentratsiyali eritmada to‘yinishi kuzatildi. Bu GF g‘ovakliklariga ionlarni sorbsiyalanib,



g'ovakliklar to'liq eggallangan deb qarash mumkin. Ammo, yuqori konsentratsiyalarda sorbsiyani bormasligiga asosiy sabab bunga GF tarkibidagi makromolekularining strukturaviy o'zgarishlari bilan bog'liq deb qaraldi.

Adabiyotlardan ma'lumki, oqsil konformatsiyasining tasodifiy yoki spiral konformatsiyadan  $\beta$ -varaqsimon strukturaga o'tishini bir necha xil omillarga bog'liq bo'lishi ma'lum. Bu omillarga misol qilib pH, metall ionlari va tashqi fizikaviy kuch ta'sirlarini ko'rsatish mumkin. O'tkazilgan tadqiqotlar shuni ko'rsatganki, mis(II) va rux ionlari ipak fibroinining  $\beta$ -varaқ konformatsiyasiga o'tishini kuchaytirish xususiyatlariga ega bo'lgan [11, 12].

Yuqoridagi ma'lumotlarga tayanadigan bo'lsak, GF tarkibidagi  $\beta$ -varaқ konformatsiyasini ortishi metall ionlarini sorbsiyasini kamayib ketishiga olib kelgan deb hisoblash mumkin.

Bu holatini ayniqsa rux va kadmiy ionlarini sorbsiyasida yaqqol kuzatish mumkin. Kadmiy ionlarining maksimal sorbsiyasi 0,02 mol/l konsentratsiyali eritmasida kuzatildi va bunda ta'kidlanganidek sorbsion sig'im 512 mg/g ga teng bo'ldi. 0,02 mol/l konsentratsiyadan yuqori konsentratsiyali eritmalarda kadmiy ionlarining sorbsiyasini kamayib ketishiga asosiy sabab GF ning g'ovaklik yuzalaridagi fibroin molekularida  $\beta$ -varaқ konformatsiyasini ortishi kuzatiladi hamda shu yuzadagi molekulariga  $H^+$  ionlarini birikib olishi natijasida molekularning kuchli musbat zaryadlanishi ham kuzatiladi. G'ovaklik yuzalarini hosil qilib turgan makromolekular zich  $\beta$ -varaқ konformatsiyasini hosil qilish va  $H^+$  ionlarini birikishi natijasida musbat zaryadlanishi metall ionlarini GF ga sorbsiyasini keskin kamayib ketishiga sababchi bo'ladi.

GF ning bu xususiyati eritmalardagi sorbsiya jarayonini boshqarish imkoniyatlarini beradi. Eritmaning pH qiymatini o'zgartirish bilan sorbsiya jarayonini kuchaytirish yoki pasaytirish mumkin bo'ladi. Eritmaning pH qiymati oshib borsa sorbsiya jarayoni ham kuchayib boradi.

GF tarkibidagi konformatsion o'zgarishlarni tajribada isbotlash maqsadida kislotali va ishqoriy muhitli eritmalariga GF kukunlari solib bo'ktirib qo'yildi. Keyin eritmadagi GF kukunlaridagi strukturaviy o'zgarishlarni quyidagicha tushuntirish mumkin.

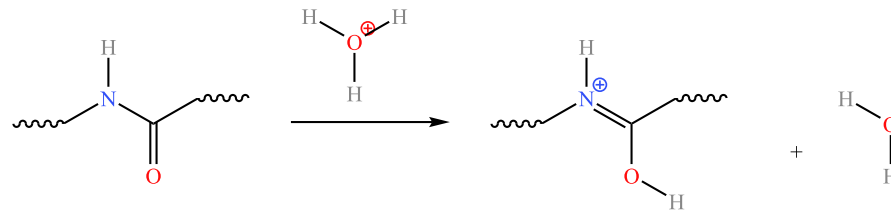
GF dagi makromolekulari orasiga suv molekularidan tashqari  $H_3O^+$  va  $OH^-$  ionlari ham kiradi.  $H_3O^+$  va  $OH^-$  ionlari fibroin makromolekulasi bilan bog'lanib, makromolekular zaryadlanadi [13-15].

Kislotali muhitlarda GF zarrachalariga suv bilan birga  $H_3O^+$  ionlari ham kirib boradi. Bunda GF zarrachasiga ko'p miqdorda suv molekulari kirishi kuzatiladi. Kislotali muhitda  $H^+$  ionlarini bog'lagan fibroin makromolekularining oriyentatsiyalanishi kuzatiladi. GF zarrachasida fibroin makromolekulasi qismlarining zaryadlanishi tufayli oriyentatsiya jarayoni kuchayadi va molekulararo kuchlarning ortishi kuzatiladi. Jarayon davomida fibroin makromolekularining tartibsiz va  $\alpha$ -strukturalari  $\beta$ -strukturalarga aylanadi. Natijada, eritmadagi molekularning GF zarrachalariga kirishi qiyinlashadi va bo'kish keskin sekinlashadi.

Ishqoriy muhitda GF zarrachalarining bo'kishi nisbatan yuqori ekanligi kuzatiladi. Ishqoriy muhitda GF zarrachasidagi fibroin makromolekularining qismlari  $OH^-$  ionlarini bog'lash orqali manfiy zaryadlanadi. Bir-biriga qarama-qarshi joylashgan manfiy zaryadlangan qismlar bir-biridan uzoqlashishi kuzatiladi. Natijada molekulararo masofalar ortib, eritmadagi ko'proq quyi molekular hosil bo'lgan bo'shliqqa kirib, joylashish imkonini beradi. Bundan tashqari ishqoriy muhitda GF namunalarning amorfligi ortadi. Bu xulosalar ishqoriy muhitda bo'kkan namunalarning ATR-IQ Furiye spektrlari tahlili orqali ham tasdiqlandi. GF ni turli muhitlarda bo'kish jarayonidagi strukturaviy o'zgarishlari ATR-IQ Furiye spektroskopiyasi yordamida tahlil qilindi.

GF ning kislotali muhitda bo'kkan namunasining ATR-IQ Furiye spektridagi 1374 va 1402  $cm^{-1}$  sohalarda yutilishlarni paydo bo'lishi C-O-H guruhlarni hosil bo'lganligini bildiradi. 1008  $cm^{-1}$  sohadagi yutilishni namoyon bo'lishi C-O- (spirtlardagi singari) qismlar vujudga kelganligini anglatadi. 832  $cm^{-1}$  sohadagi intensiv yutilishni paydo bo'lishi =C- va =N-H guruhlarni hosil bo'lganligidan dalolat beradi. Bulardan kislotali muhitda bo'kish jarayonida eritmadagi gidroksoniy ( $H_3O^+$ ) kationlari peptid bog'lar bilan ta'sirlashib, azot atomi musbat zaryadlanishi va qo'sh bog' vujudga kelganini, karbonil qismda gidroksil guruhlari hosil bo'lganligini ko'rsatish mumkin (4-rasm).

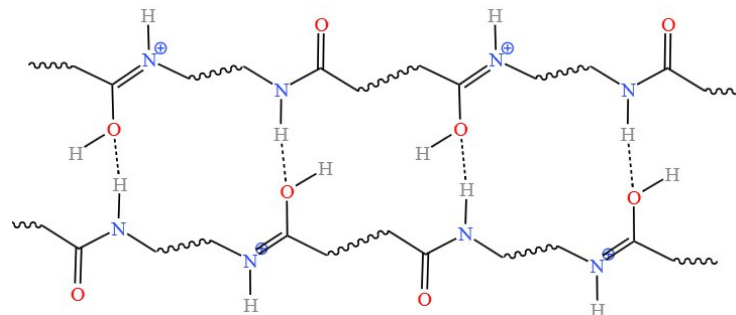




#### 4-rasm. Peptid bog‘larning gidroksoniy kationi bilan ta‘sirlashish mexanizmi.

Kislotali muhitda bo‘kkan GF da erkin gidroksil guruhlarni (amid guruhlardagi -NH- ham) oshishi  $3200\div 3500\text{ cm}^{-1}$  sohada yutilish intensivligini ortishiga olib kelar edi. Ammo, ATR-IQ Furiye spektriga e‘tibor qaratisa  $3200\div 3500\text{ cm}^{-1}$  sohada yutilish intensivliklarini kamayganini ko‘rish mumkin.

Demak, kislotali muhitda hosil bo‘lgan gidroksil guruhlari vodorod bog‘lanishlar hisobiga barqarorlashgan va kristall qismlarni hosil qiluvchi  $\beta$ -struktura zanjirlarini shakllanishiga olib kelgan va  $\text{H}^+$  ionlarini biriktirgan makromolekula qismlari musbat zaryadlangan (5-rasm).



#### 5-rasm. Kislotali muhitda peptid bog‘larning o‘zgarishga uchrashidan hosil bo‘lgan guruhlarni vodorod bog‘lanishlar hosil qilishi.

Zaryadlangan va gidroksil guruhli qismlarni ortishi bilan zanjirlar va molekulararo vodorod bog‘lanishlarning oshishiga sabab bo‘ladi. Natijada makromolekulalarda oriyentatsiyalanishning kuchashi kuzatilib, kristall qismlarning hosil bo‘lishi uchun sharoit vujudga keladi.

GF ning kislotali muhitda bo‘kkan namunalarning ATR-IQ Furiye spektrlaridan tartibsiz va  $\alpha$ -struktura zanjirlariga hos  $1230\text{ cm}^{-1}$  sohadagi yutilish intensivligi,  $\beta$ -struktura zanjirlarini ifodalovchi  $1260\text{ cm}^{-1}$  sohadagi yutilish intensivligiga nisbatan kamaygani ko‘rinadi. Bu holat kislotali muhitda tartibsiz va  $\alpha$ -struktura zanjirlari bilan bog‘liq bo‘lgan amorf qismlarning kamayganini va kristall qismlarning ortganini isbotlaydi. Ishqoriy muhitda bo‘kkan GF namunasining ATR-IQ Furiye spektrida  $1230\text{ cm}^{-1}$  sohadagi yutilish intensivligi  $1260\text{ cm}^{-1}$  sohaga nisbatan ortishi kuzatildi. Bu ishqoriy muhitda bo‘kkan namunada amorf qismlarning ortganini tasdiqlaydi.

#### 4. Xulosa

IF ning tolasimon chiqindilaridan olingan GF sorbentiga qo‘rg‘oshin ionlarining maksimal sorbsiyasi  $1039\text{ mg/g}$  ni tashkil qildi. Eritmada qo‘rg‘oshin ionlarining konsentratsiyasi oshib borishi bilan sorbsion sig‘im ham ortib bordi. Ammo, Kadmiy va rux ionlari eritmalarining mos ravishda  $0,02$  va  $0,0355\text{ mol/l}$  konsentratsiyalarigacha sorbsion sig‘im ortib bordi. Ammo, ushbu konsentratsiyalardan yuqori konsentratsiyali eritmalarda sorbsiya kamayib ketishi kuzatildi. Buning asosiy sababi eritmadagi vodorod ionlarini miqdori ortib, GF ning g‘ovaklik yuzalaridagi kristall hosil qiluvchi zich  $\beta$ -strukturalarni shakllanishiga va shu qismdagi zanjirlarni musbat zaryadini ortishiga olib kelgan. Natijada musbat zaryadli metall ionlarini g‘ovaklikka sorbsiyalanishi keskin kamayib ketadi.



**Adabiyotlar ro‘yxati**

1. Sadullayeva Gulandon Sarvarjon qizi. (2024). O‘zbekistonda ipakchilik sanoatini rivojlantirish. <https://doi.org/10.5281/zenodo.13950971>
2. A.Usmankulov, A.Salimov, I.Abbazov, F.Egamberdiyev Tabiiy tolalarni dastlabki ishlash. Darslik./ Mualliflar jamoasi. T.:«Lesson press» nashriyoti, 2022
3. Lavita J. Martis , N. Parushuram and Y. Sangappa “Preparation, characterization, and methylene blue dye adsorption study of silk fibroin–graphene oxide nanocomposites”. DOI: 10.1039/D1VA00047K (Paper) Environ. Sci.: Adv., 2022, 1, 285-296.
4. Peng Song, Dong-Yang Zhang, Xiao-hui Yao, Fan Feng, Guo-Hua Wu “Preparation of a regenerated silk fibroin film and its adsorbability to azo dyes”. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.05.009>
5. Ling S. et al. “Design and function of biomimetic multilayer water purification membranes”. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601939>
6. Sonali Pilley, Harkirat Kaur, Girivyankatesh Hippargi, Pranjali Gonde, Sadhana Rayalu - “Silk fibroin: a promising bio-material for the treatment of heavy metal-contaminated water, adsorption isotherms, kinetics, and mechanism”. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19833-4>
7. Xiao S. et al. Effective removal of dyes from aqueous solution using ultrafine silk fibroin powder. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.09.007>
8. Ernawati, L., Wahyuono, R. A., Halim, A., Widiastuti, N., Sabrina, A., & Handayani, K. (2022). Silk Fibroin/Soursop Seed Bio-Adsorbent for Crystal Violet and Copper Metal Ion Removal . Journal of Engineering and Technological Sciences, 54(5), 220514. <https://doi.org/10.5614/j.eng.technol.sci.2022.54.5.14>
9. Hlobsile Kgombo, Simiso Dube and Mathew Muzi Nindi// “Evaluating the Performance of Ball-Milled Silk Fibroin Films for Simultaneous Adsorption of Eight Pharmaceuticals from Water” // <https://doi.org/10.3390/ijerph192214922>
10. S.Viju “Chitosan coating on silk fibroin for oil spill treatment”, Indian Journal of Fibre & Textile Research Vol. 45, 2020, pp. 482-487.
11. Zhou, L., Chen, X., Shao, Z., Huang, Y., & Knight, D. P. (2005). Effect of metallic ions on silk formation in the mulberry silkworm, bombyx m ori. The journal of physical chemistry B, 109(35), 16937-16945.
12. Godiya, C. B., Cheng, X., Deng, G., Li, D., & Lu, X. (2019). Silk fibroin/polyethylenimine functional hydrogel for metal ion adsorption and upcycling utilization. Journal of Environmental Chemical Engineering, 7(1), 102806.
13. Jiang T., Zhou P. Environment-induced silk fibroin conformation based on the magnetic resonance spectroscopy //On Biomimetics. –2011. –Vol.16. –P. 357-372.
14. Ghaeli I. et al. Phase behaviour and miscibility studies of collagen/silk fibroin macromolecular system in dilute solutions and solid state //Molecules. – 2017. – Vol. 22. – №. 8. – P. 1368.
15. Wu R., Ma L., Liu X. Y. From mesoscopic functionalization of silk fibroin to smart fiber devices for textile electronics and photonics //Advanced Science. – 2022. – Vol. 9. – №. 4. –2103981.

