

УДК 676.168 544.723.2

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ШЕЛУХИ РИСА

© А.В. Вурако^{1*}, И.Г. Первова¹, И.О. Шаповалова¹, Я.В. Казаков², Е.Ю. Патракова¹

¹ Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100, Россия, vurasko2010@yandex.ru

² Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002, Россия

Сорбенты на основе целлюлозы, получаемые из возобновляемых природных материалов, а точнее из оболочек растительных клеток, находят все большее применение в качестве твердофазных носителей-матриц при создании гибридных реагентных индикаторных тест-систем, поскольку обеспечивают высокую чувствительность определения/обнаружения токсикантов за счет объединения операций концентрирования и регистрации аналитического сигнала непосредственно в фазе сорбента. Целью данной работы является оценка влияния свойств сохраненного природного диоксида кремния при окислительно-органосольвентной делигнификации рисовой шелухи на сорбционные свойства полученных целлюлозных материалов. В работе получены бумажные образцы кремнийсодержащего целлюлозного материала из рисовой шелухи с содержанием зольного остатка от 0.3 до 32.5% от массы абсолютно сухого сырья и установлено, что с увеличением содержания минерального компонента возрастает и удельная поверхность, и объем пор. Выявлено, что при формировании бумажного листа у сеточной стороны происходит «концентрирование» минеральных компонентов, следствием чего является снижение индекса кристалличности и увеличение содержания SiO₂ в два раза. Показано, что в результате импрегнирования кремнийсодержащих целлюлозных матриц реагентом – 1-(4-аминосульфонилфенил)-3-фенил-5-(бензилбензимидазолил-2)формазаном наблюдается довольно устойчивое окрашивание именно минеральной части. Удерживание в фазе кремнезема органических реагентов не препятствует хромогенной реакции комплексообразования при взаимодействии реагента с водными растворами солей Cu(II) и Zn(II). Наблюдаемый при этом контрастный переход окраски может быть использован при разработке твердофазных реагентных индикаторных тест-систем для обнаружения в водных средах ионов меди(II) и цинка(II).

Ключевые слова: кремнийсодержащие целлюлозные материалы, окислительно-органосольвентная делигнификация, твердофазные тест-системы.

Для цитирования: Вурако А.В., Первова И.Г., Шаповалова И.О., Казаков Я.В., Патракова Е.Ю. Сорбционные свойства кремнийсодержащих целлюлозных материалов из шелухи риса // Химия растительного сырья. 2024. №4. С. 369–379. DOI: 10.14258/jcprm.20240413780.

Введение

В настоящее время получению эффективных сорбентов на основе возобновляемых источников сырья уделяют большое внимание [1–5]. В результате биосинтеза за счет β-глюкозидных и внутримолекулярных водородных связей из глюкозных единиц образуются макромолекулярные цепи [6] с агрегацией макромолекул в поперечном направлении [7]. Известно [8–10], что молекулярно-кристаллическая структура целлюлозы представлена в виде трех фаз: кристаллической (упорядоченной), паракристаллической (с дефектами кристаллической решетки) и аморфной (неупорядоченной).

Особый интерес представляют растения, в которых наряду с углеводной и ароматической частями присутствуют неорганические соединения в виде диоксида кремния, например, культура риса. Рис произрастает на песчаных заливных почвах. В силу особенностей анатомического и морфологического строения наземной и подводной частей растения кремний поглощается в виде мономеров кремниевой кислоты [11]. Усвоение и отложение кремния в соломине и плодовых оболочках из почвы происходит в период вегетации растения. Таким образом, формируется кремнийсодержащая лигноуглеводная матрица с уникальным составом пор и капилляров.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Особенностью целлюлозных материалов является как наличие внутрифибрillярных капилляров нерегулярной упаковки с размерами менее 1,5 нм, которые соответствуют микро- (0,5–1,0 нм) и супермикропорам (0,7–1,5 нм), так и межфибрillярных пор (пустот) (1,5–10 нм) [11–13]. Целлюлозные материалы относятся к материалам с губчатой пористой структурой [14].

При окислительно-органосольвентной варке с равновесной перуксусной кислотой (рПУК) и щелочной обработке из шелухи риса (РШ) можно получить техническую целлюлозу с различным содержанием минерального компонента [15]. Причем техническая целлюлоза с сохраненной минеральной частью из РШ характеризуется более высокой удельной поверхностью, лучшей сорбционной способностью по сравнению с деминерализованным образцом.

В последнее время разработан большой ассортимент сорбентов для аналитических целей, полученных путем иммобилизации на их поверхности органических реагентов [16]. Объединение операций концентрирования и регистрации аналитического сигнала непосредственно в фазе модифицированных сорбентов позволяет значительно увеличить как чувствительность определения, так и селективность по отношению к определяемым компонентам. В этой связи материалы, полученные нанесением органических реагентов на поверхность пористых кремнеземов, представляют особый интерес [17], поскольку при модификации не теряют высокие технологические качества, присущие минеральным носителям, а именно химическую устойчивость, высокую скорость массообмена, отсутствие собственной окраски.

Целью данной работы является оценка влияния свойств сохраненного в составе технической целлюлозы при окислительно-органосольвентной делигнификации РШ природного диоксида кремния на сорбционные свойства полученных целлюлозных материалов.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- подобрать условия щелочной обработки и окислительно-органосольвентной варки получения технической целлюлозы из РШ с разным содержанием SiO_2 ;
- определить свойства полученных кремнийсодержащих волокнистых материалов: удельную поверхность, массовую долю и структуру диоксида кремния;
- оценить возможность применения полученных кремнийсодержащих волокнистых материалов в качестве твердофазных матриц для получения гибридных реагентных индикаторных тест-систем.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали РШ (Российская Федерация, Краснодарский край, урожай 2019 г.). Содержание основных компонентов растительного сырья (%) от абсолютно сухого сырья (а.с.с.): целлюлоза Кюршнера-Хофера [3] – 39.0 ± 1.0 ; лигнин [18] – 26.7 ± 0.2 ; вещества, растворимые: в органических растворителях [19] – 2.0 ± 0.5 , в воде [16] – 9.1 ± 0.5 ; зольный остаток или минеральные вещества [20] – 21.4 ± 0.05 .

1-(4-Аминосульфонилфенил)-3-фенил-5-(бензилбензимидазолил-2)формазан синтезирован по методу Рида [21].

Целлюлозные материалы с различным содержанием зольного остатка получали в результате двухстадийной обработки РШ в лабораторной реакторной системе LR-2-ST. Изменяемыми условиями щелочной обработки (1 стадия) являлись продолжительность взаимодействия при температуре 90°C (продолжительность подъема температуры до 90°C – 35 мин), концентрация NaOH . Окислительно-органосольвентная варка (2 стадия) проводилась при варировании продолжительности обработки и постоянном расходе рПУК. Полученный целлюлозный материал промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и анализировали. Для дальнейших исследований целлюлозный материал размалывали 20°ШР и изготавливали образцы бумаги в виде лабораторных отливок массой $110 \text{ г}/\text{м}^2$.

Для качественной характеристики изменения удельной поверхности в процессах размоля и делигнификации проводили исследования подготовленных проб по методике [22] с применением сканирующего электронного микроскопа ZEISS «SIGMA VP» (детектор SE2, ускоряющее напряжение 20 кВ). Для улучшения качества снимков образцы покрывали золотопалладиевым слоем толщиной до 5 нм с помощью напылительной установки Q150T ES (Quorum).

Обработку дифрактограмм кремнийсодержащего материала, полученных с сеточной и лицевой стороны бумажных образцов, проводили по методике [23].

Исследовательский моторизованный микроскоп высокого разрешения применен для исследования целлюлозы и бумаги Imager.M2m Carl Zeiss в проходящем и отраженном свете.

Для получения количественных данных по удельной поверхности образцов использовался (согласно методике [22]) автоматический анализатор величины удельной поверхности и пористости ASAP 2020 тр.

Обсуждение результатов

Результаты варок РШ с различным содержанием зольного остатка в целлюлозных материалах представлены в таблице 1.

Из представленных результатов (табл. 1) видно, что процесс обработки РШ 0.2 н. раствором щелочи при варировании продолжительности обработки позволяет получить волокнистый материал с разным содержанием зольного остатка. Образец 2 получен при использовании в качестве щелочной обработки только подъема температуры до 90 °C в течение 35 мин, что привело к снижению зольности целлюлозы на 10% от массы а.с.ц. Полное исключение стадии щелочной обработки из процесса позволяет получить волокнистый продукт с максимально возможным содержанием зольного остатка 32.5% от а.с.ц. (образец 1). Из таблицы 1 следует, что после размола количество диоксида кремния в образцах увеличивается, что можно объяснить снижением количества мелких волокон в целлюлозном материале при получении образцов в виде бумаги. В дальнейших исследованиях изучали образцы целлюлозного материала в виде образцов бумаги 1, 2 и 3.

Морфологический анализ поверхности бумаги сеточной стороны кремнийсодержащего целлюлозного материала представлен микрофотографиями (рис. 1).

Из рисунка 1 видно, что целлюлозные волокна эпидермиса и лубяных волокон сепарированы и частично находятся внутри жесткого кремнийорганического скелета, по форме напоминающего первоначальную морфологическую структуру неделигнифицированной РШ. Материал (рис. 1а, в, г) представляет собой структуру плотно переплетенных волокон, между которыми расположен диоксид кремния, сформированный в процессе вегетации плодовой оболочки в виде плотного ребристого «панциря». Отложения кремния имеют плотную хрупкую структуру с гофрированной поверхностью и перфорацией (рис. 1б). «Панцирь» армирован мелкими волокнами (фибрillами), что предотвращает его разрушение.

Элементный анализ, выполненный в процессе обработки снимков SEM с применением энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (EDX), показывает, что состав в области съемки «панцирь» для всех трех образцов отличаются незначительно (табл. 2, рис. 1). Однако в области съемки волокна установлена зависимость: чем больше в образце диоксида кремния, тем больше Si в волокне.

Ранними исследованиями установлено [11], что структура природного диоксида кремния в волокнистых материалах, полученныхенным способом, имеет аморфное состояние. Вследствие чего степень кристалличности полуфабриката при увеличении в нем доли аморфного компонента снижается. При обработке по методике [23] дифрактограмм кремнийсодержащего материала, полученных с сеточной и лицевой стороны бумажного образца, установлено (табл. 3), что минимальной степенью кристалличности обладает образец 1 (с максимальным содержанием зольного остатка). При равном содержании зольного остатка образец 2 имеет более высокую степень кристалличности, чем образец 3. Оказалось, что величина измеряемой степени кристалличности и содержание SiO₂ зависит от того, на какой стороне отливки ее измеряют, на лицевой или на сеточной. На сеточной стороне степень кристалличности ниже, а содержание SiO₂ примерно в 2 раза выше, чем на лицевой (табл. 3).

Таблица 1. Условия и результаты постадийной обработки РШ

№ образца	Стадии обработки				Целлюлозный материал				
	первая стадия		вторая стадия		волокно		бумага		
	Концентрация NaOH, н.	Продолжительность, мин	Выход, %	Расход рПУК, г/г от а.с.с.	Продолжительность, мин	Зольность, % от а.с.ц.	Лигнин, % от а.с.ц.	Выход %, от а.с.с.	Зольность, после размола, % от а.с.ц.
5	1	60	67.6±1.0			0.3±0.05	0.0	55.1±0.5	0.0
4	0.2	30	80.1±1.0			20.4±0.05	2.5±0.2	65.9±0.5	0.0
3	0.2	60	80.4±1.0	0.8	90	19.5±0.05	2.3±0.2	65.4±0.5	21.8±0.05
2	0.2	0	82.1±1.0			22.4±0.05	2.8±0.2	63.9±0.5	21.8±0.05
1	–	–	–		105	32.5±0.05	5.3±0.2	60.1±0.5	35.3±0.05

Примечание: а.с.ц. – от массы абсолютно сухой целлюлозы, а.с.с. – от массы абсолютно сухого сырья.

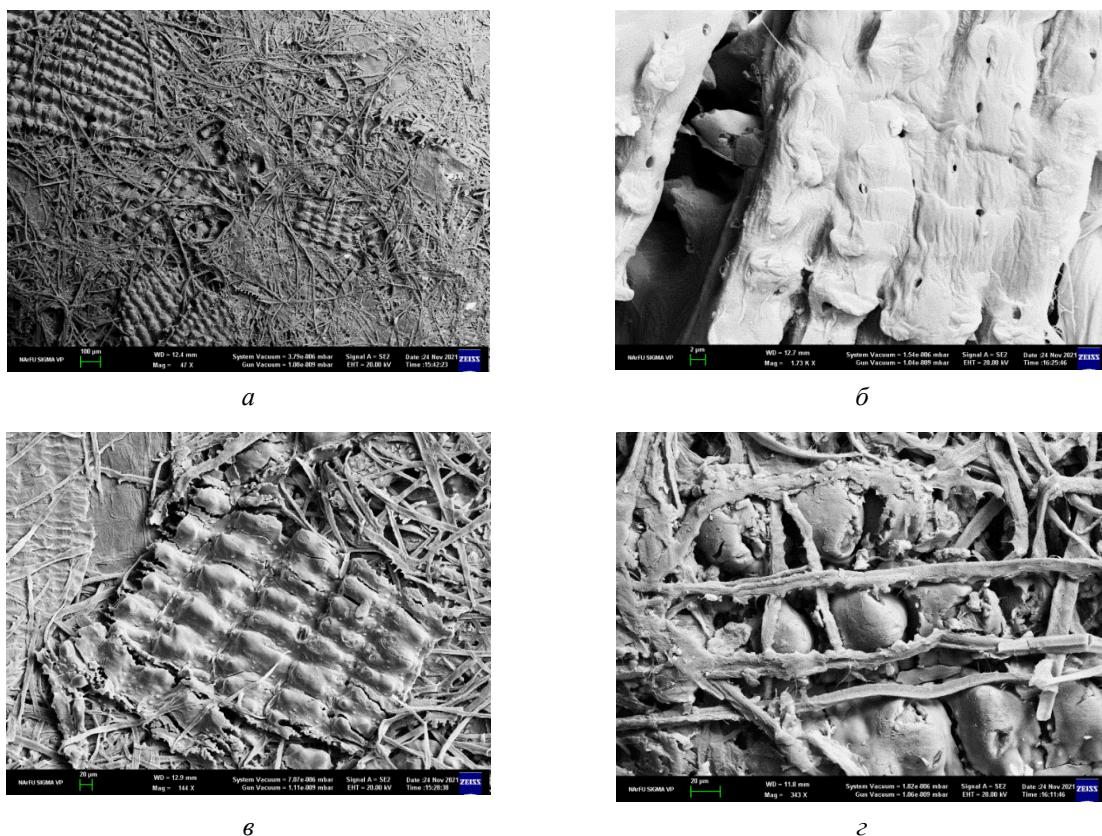


Рис. 1. Микрофотографии поверхности бумаги сеточной стороны кремнийсодержащего целлюлозного материала: *a, б* – образец 2; *в* – образец 1; *г* – образец 3

Таблица 2. Элементный состав образцов

Номер образца	Область съемки	
	«панцирь»	волокна
1	C – 22.4±0.23	C – 41.2±0.22
	O – 62.4±0.21	O – 51.9±0.22
	Si – 15.0±0.07	Si – 6.9±0.05
	N – 0.1±0.02	...
2	C – 22.5±0.27	C – 40.0±0.17
	O – 59.7±0.24	O – 55.2±0.17
	Si – 17.8±0.10	Si – 4.1±0.03
3	C – 27.1±0.25	C – 45.7±0.18
	O – 55.5±0.22	O – 51.0±0.18
	Si – 17.4±0.09	Si – 3.4±0.03

Таблица 3. Значения массовой доли оксида кремния (рентгенофлуоресцентный метод) и индекс кристалличности

Номер образца	Индекс кристалличности		Массовая доля оксида кремния, %	
	сеточная сторона	лицевая сторона	сеточная сторона	лицевая сторона
1	2.34	2.62	21.96	12.12
2	2.65	3.07	13.89	6.26
3	2.48	2.91	17.72	8.15

Очевидно, что при формировании бумажного листа имеет значение скорость осаждения волокон, волокон с частицами диоксида кремния и частиц диоксида кремния. Поскольку морфология кремнийсодержащих волокнистых элементов типа «панцирь» отличается по площади, степени вытянутости, то при отливе они в большей степени концентрируются на сеточной стороне, а волокна – на лицевой. В работе определены средняя ширина пор, объем микропор, удельная поверхность образцов (по БЭТ и Лэнгмюру), удельная поверхность мезо- и макропор, объем и средняя ширина мезопор полученных материалов. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Пористоструктурные характеристики образцов кремнийсодержащих целлюлозных материалов

Показатели	Кремнийсодержащий целлюлозный материал		
	1	2	3
Удельная поверхность (БЭТ), $\text{м}^2/\text{г}$	11.4	8.4	10.7
Объем пор (БЭТ), $V_{\Sigma \text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.022	0.017	0.002
Мезопоры (1.7–50 нм), (BJH _{адс} , Broekhoff-de Boer)			
– удельная поверхность мезопор, $\text{м}^2/\text{г}$	12.6	9.4	12.5
– общий объем мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.020	0.017	0.022
– средняя ширина мезопор, BET (4V/A), нм	7.52	8.26	8.45
Микропоры (Horvath-Kawazoe):			
– общий объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.003	0.002	0.003
– средняя ширина микропор, нм	1.214	1.203	1.194

Из данных таблицы 4 видно, что максимальными удельной поверхностью ($11.4 \text{ м}^2/\text{г}$) и объемом пор ($0.022 \text{ см}^3/\text{г}$) обладает образец 1 с содержанием диоксида кремния 35.3%, полученный продолжительной обработкой в кислой среде. Образец 3 получен последовательно при щелочной и кислой обработке, что также позволяет формировать высокую удельную поверхность. Как показано в работе [22], щелочная обработка SiO_2 может приводить к снижению объема пор, а кислая – к увеличению. В нашем случае щелочная обработка с концентрацией 0.2 н. в течение 60 мин и последующей кислой делигнификацией приводит к снижению объема макропор, а объем мезо- и микропор остается аналогичным образцу 1. Краткосрочная щелочная обработка (35 мин при подъеме температуры до 90°C) и последующая делигнификация в кислой среде приводят к снижению удельной поверхности макро-, мезо- и микропор образца 2 по сравнению с образцом 1. Удельная поверхность всех трех образцов превышает значения, представленные в работе [24].

Изотермы, полученные для образцов кремнийсодержащих целлюлозных материалов (рис. 2), принадлежат к IV типу изотерм в соответствии с классификацией IUPAC, что свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции в макропорах на первом участке и о наличии капиллярной конденсации в мезопорах на втором участке. Изотермы характеризуются петлями гистерезиса, типичными для мезопористых материалов, при этом кривая десорбции возвращается к началу координат в соответствии с кривой адсорбции. Согласно IUPAC гистерезис петли можно охарактеризовать типом Н3, соответствующим для материалов с щелевидной формой мезопор. Распределение мезопор по размерам представлено на рисунке 3. Из рисунка 3 видно, что распределение мезопор по размерам находится в диапазонах: образец 1 – от 0.7 до 40.7 нм; образец 2 – от 0.7 до 40.5 нм; образец 3 – от 0.7 до 42.9 нм.

Для проверки способности синтезированных образцов кремнийсодержащих целлюлозных материалов с различным процентным содержанием минеральной составляющей (SiO_2) служить твердофазной основой для разработки твердофазных реактивных индикаторных систем (или тест-систем) было осуществлено импрегнирование (пропитка) концентрированным раствором органического реагента класса формазанов – 1-(4-аминосульфонилфенил)-3-фенил-5-(бензилбензимидазолил-2)формазана (Ф1). Характерной особенностью таких реагентов-лигандов является контрастная с точки зрения изменения окраски реакция комплексообразования с ионами металлов [21]. Снижение подвижности реагента и перераспределение электронной плотности в молекуле лиганда при иммобилизации на матрице может привести к изменению его комплексообразующей способности и/или повышению селективности при визуальном полуколичественном обнаружении ионов металлов.

В данном исследовании установлено, что обработку матрицы из шелухи риса раствором реагента ($7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) достаточно проводить в течение 1 ч, поскольку дальнейшее увеличение длительности иммобилизации формазана не влияет на интенсивность и окраску получаемой тест-системы. После нахождения матрицы-носителя (изначально белого цвета) в растворе формазана Ф1 фиксируется окрашивание в бордовый цвет (рис. 4).

Из рисунка 4 следует, что более четкое окрашивание наблюдается на сеточной стороне кремнийсодержащего целлюлозного материала. Окрашивание происходит в углублениях «панциря», где наблюдается наибольшая концентрация диоксида кремния. На лицевой стороне окрашивание практически отсутствует в связи с тем, что целлюлозные волокна не окрашиваются данным типом формазана. Окрашивание минеральной части довольно устойчивое, поскольку после промывки в дистиллированной воде цвет и интенсивность не изменились. Удерживание в фазе кремнезема органических реагентов и комплексов на их основе обусловлено, вероятно, образованием водородных связей между донорными атомами формазана и силанольными группами кремнеземной матрицы [17].

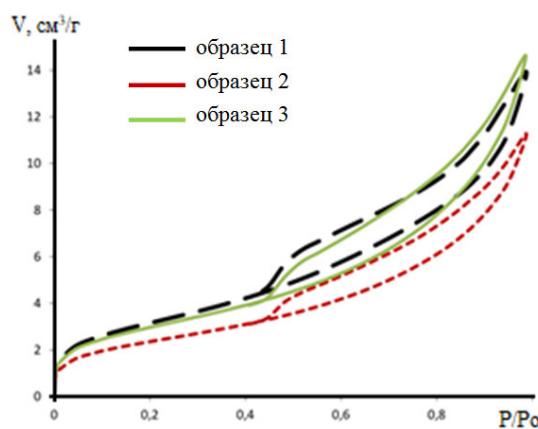


Рис. 2. Изотермы сорбции и десорбции N_2 образцов кремнийсодержащих целлюлозных материалов

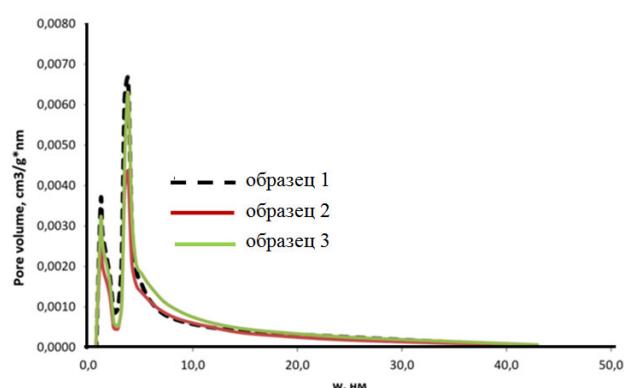


Рис. 3. Распределение пор по размерам образцов кремнийсодержащих целлюлозных материалов

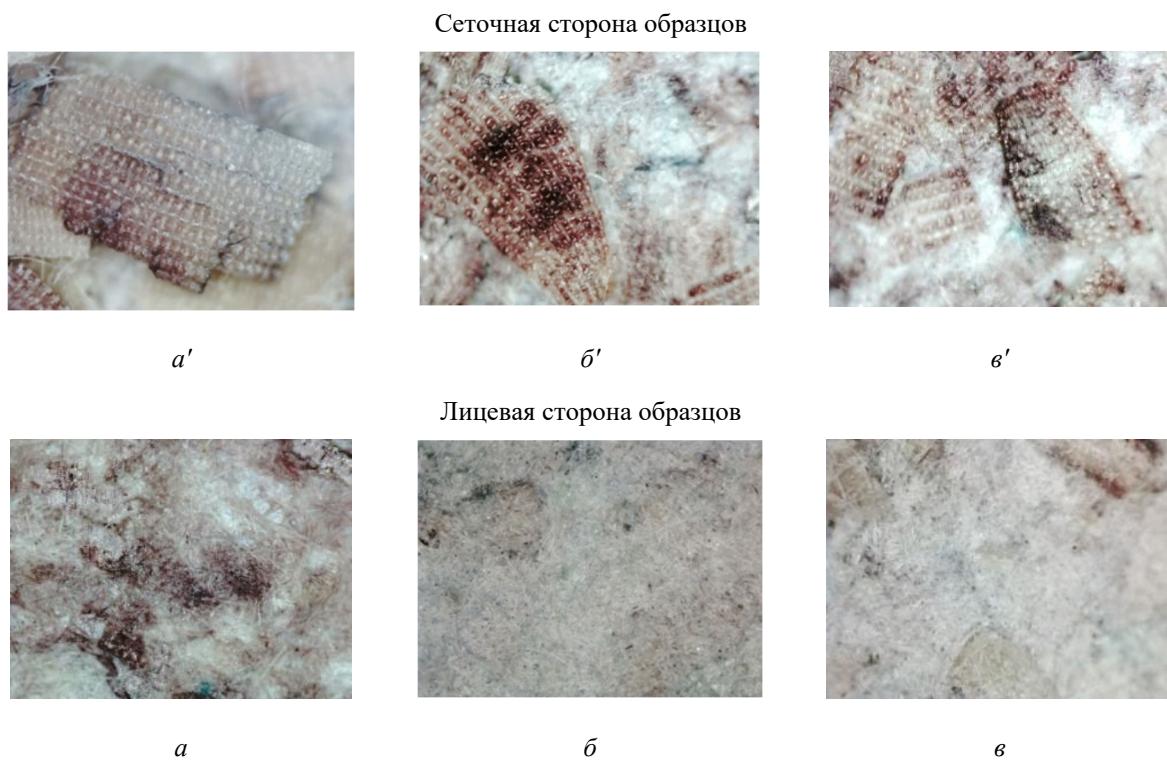


Рис. 4. Образцы кремнийсодержащих целлюлозных материалов после иммобилизации формазана Ф1 (стократное увеличение): a, a' – образец №1 (содержание SiO_2 – 35.3%); b, b' – образец №2 (содержание SiO_2 – 21.8%); c, c' – образец №3 (содержание SiO_2 – 21.8%)

Далее целлюлозный материал, импрегнированный реагентом Ф1, помещали в растворы ацетата меди(II) и цинка(II) и наблюдали визуальный эффект смены окраски за счет реакции комплексообразования: с ионами $\text{Cu}(\text{II})$ целлюлозный материал изменял цвет на зеленый (рис. 5), а при контакте с ионами $\text{Zn}(\text{II})$ окраска целлюлозного материала с формазаном Ф1 стала темно-сине-зеленой (рис. 6). Стоит отметить, что наличие минеральной составляющей в целлюлозном материале, полученном из РШ, определило неравномерность окраски, что визуально достаточно заметно. Лучше всего себя показал образец 2 с 21.8%-ным содержанием минеральной составляющей (рис. 5б и 6б). Очевидно, в данном образце создаются меньшие стericкие затруднения для реализации определенной формы иммобилизованного формазана, способствующей химическому взаимодействию с катионами металлов [25]. В любом случае сеточная сторона окрашивается более интенсивно, с визуально различаемым цветом.

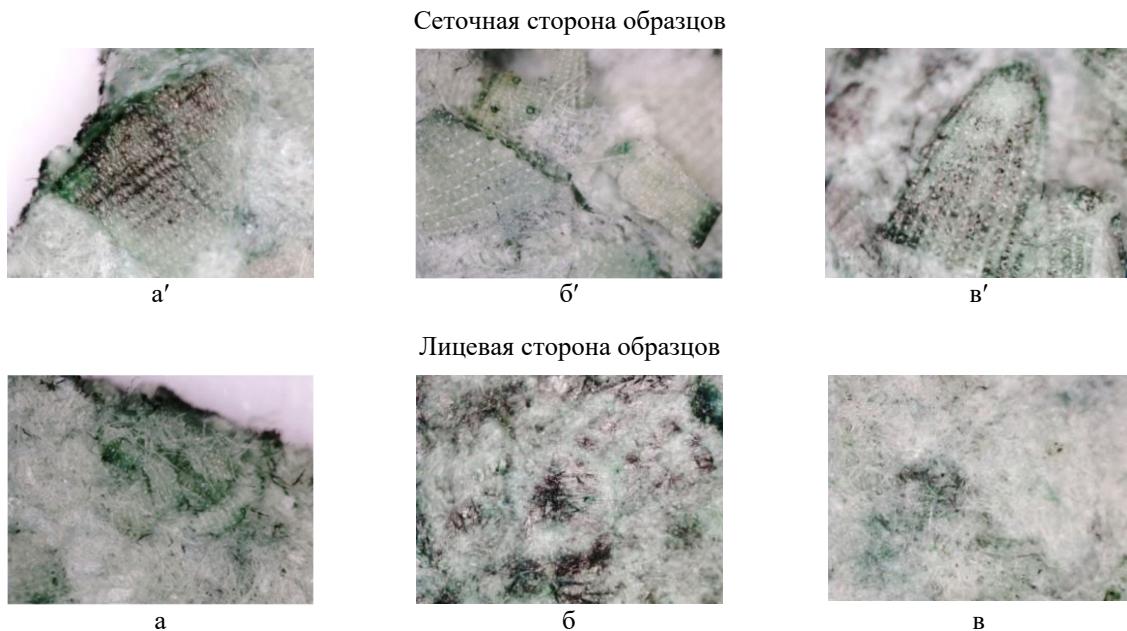


Рис. 5. Образцы кремнийсодержащих целлюлозных материалов, импрегнированных реагентом Ф1, после контакта с раствором ацетата меди (II) (стократное увеличение): а, а' – образец №1 (содержание SiO_2 – 35.3%); б, б' – образец №2 (содержание SiO_2 – 21.8%); в, в' – образец №3 (содержание SiO_2 – 21.8%)

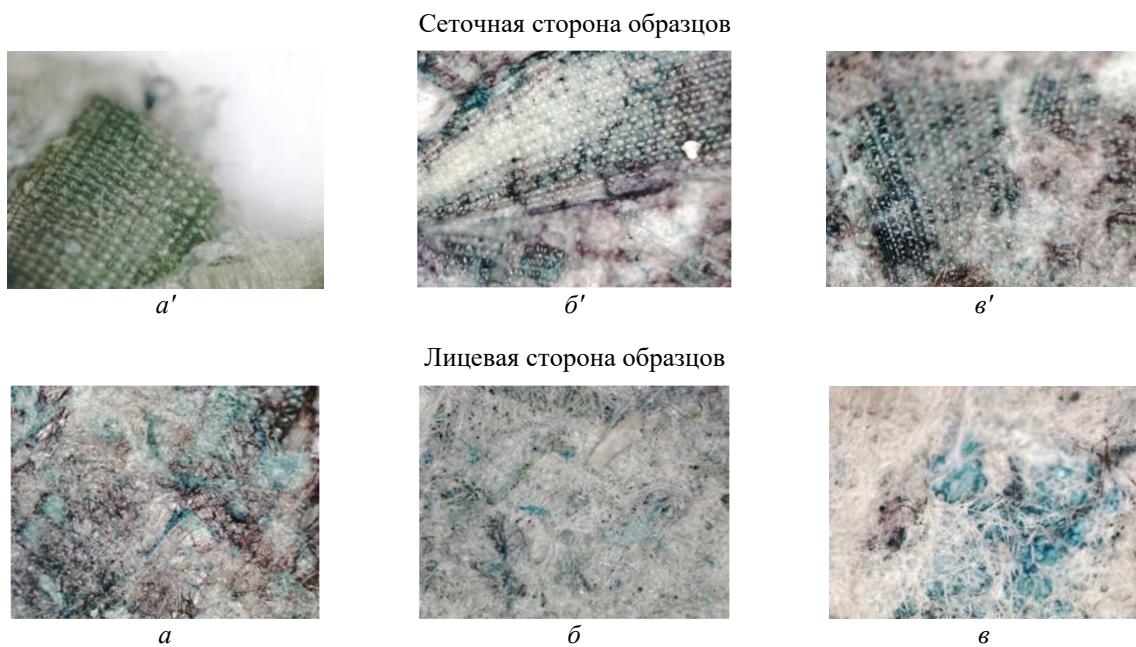


Рис. 6. Образцы кремнийсодержащих целлюлозных материалов, импрегнированных реагентом Ф1, после контакта с раствором ацетата цинка (II) (стократное увеличение): а, а' – образец №1 (содержание SiO_2 – 35.3%); б, б' – образец №2 (содержание SiO_2 – 21.8%); в, в' – образец №3 (содержание SiO_2 – 21.8%)

Все образцы кремнийсодержащих целлюлозных матриц, импрегнированные Ф1, по окончании контакта с растворами солей металлов сохраняют свою окраску и после промывки дистиллированной водой, что может быть использовано при разработке твердофазных тест-систем для обнаружения в водных средах ионов меди (II) и цинка (II). При этом стоит учесть тот факт, что матрицы в мокром состоянии имеют более насыщенный и интенсивный окрас и равномерное распределение цвета в отличие от высушенного состояния.

Выходы

В результате применения щелочной обработки и окислительно-органсольвентной варки получены образцы целлюлозного материала из шелухи риса с содержанием зольного остатка от 0.3 до 32.5% от массы а.с. сырья. Показано, что при размоле количество минеральной части в целлюлозном материале увеличивается за счет удаления в процессе размола мелкого волокна. Установлено, что кремнийсодержащий целлюлозный материал с наибольшим содержанием минерального компонента имеет более высокую удельную поверхность и объем пор. На размер удельной поверхности и суммарный объем пор влияют условия щелочной и кислой обработки (продолжительность, концентрация раствора щелочи и кислоты). Кислая обработка увеличивает объем пор, щелочная – снижает. При формировании бумажного листа на сетке происходит «концентрирование» минеральных компонентов, следствием чего является снижение индекса кристалличности и увеличение содержания SiO_2 в два раза. Показано, что кремнийсодержащие целлюлозные материалы, полученные в результате окислительно-органсольвентной варки шелухи риса, могут быть успешно применены для разработки гибридных твердофазных тест-систем для обнаружения ионов металлов в водных средах. Исследования будут продолжены в направлении совершенствования методики получения более однородной структуры лицевой и сеточной сторон бумаги из кремнийсодержащего целлюлозного материала.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Уральского государственного лесотехнического университета и Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Adelagun R.O.A. Low-cost Rice Husk Ash and Silica for Chromium Ion Sorption from Aqueous System: Characterisation and Kinetics // American Journal of BioScience. 2021. Vol. 9, no. 3. Pp. 72–78. <https://doi.org/10.11648/j.ajbio.20210903.11>.
2. Голубев В.А., Пузырёв Е.М., Мухоедов И. Разработка технологии производства аморфного диоксида кремния из рисовой лузги // Горение топлива: теория, эксперимент и приложения: матер. IX Всеросийской конференции с международным участием. Новосибирск, 2015.
3. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М., 1991. 320 с.
4. Sartova Zh.E., Azat S., Mansurov Z.A., Whitby R.L.D. Production of silicon dioxide from rice husks and its application // Chemical Journal of Kazakhstan. 2017. Vol. 3, no. 59. Pp. 49–65.
5. Шенцова Е.С., Лыткина Л.И., Саранов И.А., Полянский К.К. Оценка сорбционных свойств сорбента на основе диоксида кремния // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81, №1. С. 269–275.
6. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.
7. Delmer D.P., Amor Y. Cellulose biosynthesis // The Plant Cell. 1995. Vol. 7. Pp. 987–1000.
8. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976. 367 с.
9. Колесовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск, 1989. 212 с.
10. Масас Д.С. Разработка представлений о надмолекулярных перестройках целлюлозы в процессе ее взаимодействия с водой: дисс. ...канд. тех. наук. Казань, 2016. 136 с.
11. Вуракко А.В., Шаповалова И.О., Петров Л.А., Стоянов О.В. Применение плодовых оболочек риса в качестве углерод-кремнеземных пористых материалов для каталитических систем (обзор) // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, №11. С. 49–56.
12. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. 232 с.
13. Смирнова Е.Г., Лоцманова Е.М., Журавлева Н.М. и др. Материалы из нетрадиционных видов волокон: технологии получения, свойства, перспективы применения: монография / под ред. А.В. Вуракко. Екатеринбург, 2020. 252 с.
14. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие. М., 2015. 132 с.

15. Murzubraimo B.M., Bekbolot G.B. The study of porous structure of amorphous silicon dioxide derived from rice husk // Modern Science. 2017. Vol. 10. Pp. 8–11.
16. Маслакова Т.И., Первова И.Г., Желновач А.В., Маслаков П.А., Симонова Е.И., Вурако А.В. Сорбционные и физико-химические характеристики целлюлозосодержащих сорбентов, модифицированных гетарилформазанами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, №3. С. 398–406.
17. Островская В.М., Запорожец О.А., Будильников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. М., 2002. 265 с.
18. ГОСТ 11960-79. Полуфабрикаты волокнистые и сырье из однолетних растений для целлюлозно-бумажного производства. Метод определения лигнина. М., 1980. 8 с.
19. ГОСТ 6841-77. Целлюлоза. Метод определения смол и жиров. М., 1998. 6 с.
20. ГОСТ 18461-93. Целлюлоза. Метод определения содержания золы. М., 1995. 8 с.
21. Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сысоева Л.П., Русинова Л.И. Химия формазанов. М., 1992. 376 с.
22. Лебедев И.В. Моделирование структуры и деформационных характеристик бумажного листа: дис. ... канд. техн. наук. Архангельск, 2017. 150 с.
23. Чухчин Д.Г., Малков А.В., Тышкунова И.В., Майер Л.В., Новожилов Е.В. Способ дифрактометрического определения степени кристалличности веществ // Кристаллография. 2016. Т. 61, №3. С. 371–375. <https://doi.org/10.1134/S1063774516030081>.
24. Vieira M.G., Neto A.F., Silva M.G., Nóbrega C.C., Filho A.A.M. Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents // Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2012. Vol. 29, no. 3. Pp. 619–633.
25. Маслакова Т.И., Первова И.Г., Скорых Т.В., Мелкозеров С.А., Главатских С.П., Липунов И.Н. Новые сорбенты с иммобилизованными гетарилформазановыми группировками // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, №3. С. 354–363.

Поступила в редакцию 12 октября 2023 г.

После переработки 8 февраля 2024 г.

Принята к публикации 23 сентября 2024 г.

Vurasko A.V.^{1}, Pervova I.G.¹, Shapovalova I.O.¹, Kazakov Ya.V.², Patrakova Ye.Yu.¹ SORPTION PROPERTIES OF SILICA-CONTAINING CELLULOSE FROM RICE HUSK*

¹ Ural State Forest Engineering University, Sibirskiy tract, 37, Yekaterinburg, 620100, Russia,
vurasko2010@yandex.ru

² Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russia

Cellulose-based sorbents from renewable sources, more specifically, plant cell membranes, are getting increasingly used as solid-phase matrix carriers in hybrid reagent indicator test systems, since the sorbents can provide high sensitivity to the toxicants to be detected/determined due to combining two operations - concentration and registration of the analytical signal, directly in the sorbent phase. The study was aimed to reveal relationships between the properties of preserved natural silicon dioxide during oxidative-organosolv delignification of rice husk and on the sorption properties. In this work, it was produced paper samples of silicon-based materials from silica-containing rice husk ash residue from 0.3 to 32.5% by weight of the absolutely dry raw materials, as well as it was found that the higher the content of mineral component, the higher specific surface area and pore volume. It was revealed that while forming a paper sheet, «concentrating» of mineral components occurs on the mesh side, which results in decreasing the crystallinity index and doubling the SiO₂ content. It has been shown that it is the mineral part that appears to be quite stably colored after the silicon-containing cellulose matrices have been impregnated with the reagent 1-(4-aminosulfonylphenyl)-3-phenyl-5-(benzylbenzimidazolyl-2) formazan. Retention of organic reagents in the silica phase does not interfere with the chromogenic complexation reaction when the reagents interact with aqueous solutions of Cu (II) and Zn(II) salts. The contrasting color transition observed can be used for design of solid-phase reagent indicator test systems to detect copper (II) and zinc (II) ions in aqueous media.

Keywords: silica-containing cellulose, oxidative organosolv delignification, solid-phase test systems.

For citing: Vurasko A.V., Pervova I.G., Shapovalova I.O., Kazakov Ya.V., Patrakova Ye.Yu. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 4, pp. 369–379. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240413780.

* Corresponding author.

References

1. Adelagun R.O.A. *American Journal of BioScience*, 2021, vol. 9, no. 3, pp. 72–78. <https://doi.org/10.11648/j.ajbio.20210903.11>.
2. Golubev V.A., Puzyrov Ye.M., Mukhoyedov I. *Goreniye topliva: teoriya, eksperiment i prilozheniya: materialy IX Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem*. [Fuel combustion: theory, experiment and applications: Proceedings of the IX All-Russian conference with international participation]. Novosibirsk, 2015. (in Russ.).
3. Obolenskaya A.V., Yel'nikskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy: uchebnoye posobie dlya vuzov*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose: a textbook for universities]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
4. Sartova Zh.E., Azat S., Mansurov Z.A., Whitby R.L.D. *Chemical Journal of Kazakhstan*, 2017, vol. 3, no. 59, pp. 49–65.
5. Shentsova Ye.S., Lytkina L.I., Saranov I.A., Polyanskiy K.K. *Vestnik VGU*, 2019, vol. 81, no. 1, pp. 269–275. (in Russ.).
6. Rogovin Z.A. *Khimiya tsellyulozy*. [Chemistry of cellulose]. Moscow, 1972, 520 p. (in Russ.).
7. Delmer D.P., Amor Y. *The Plant Cell*, 1995, vol. 7, pp. 987–1000.
8. Klenkova N.I. *Struktura i reaktsionnaya sposobnost' tsellyulozy*. [Structure and reactivity of cellulose]. Leningrad, 1976, 367 p. (in Russ.).
9. Kolosovskaya Ye.A., Loskutov S.R., Chudinov B.S. *Fizicheskiye osnovy vzaimodeystviya drevesiny s vodoy*. [Physical principles of interaction of wood with water]. Novosibirsk, 1989, 212 p. (in Russ.).
10. Masas D.S. *Razrabotka predstavleniy o nadmolekulyarnykh perestroykakh tsellyulozy v protsesse yeye vzaimodeystviya s vodoy: diss. ...kand. tekhn. nauk*. [Development of concepts of supramolecular rearrangements of cellulose in the process of its interaction with water: diss. ... Cand. of Technical Sciences]. Kazan', 2016, 136 p. (in Russ.).
11. Vurasko A.V., Shapovalova I.O., Petrov L.A., Stoyanov O.V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 11, pp. 49–56. (in Russ.).
12. Papkov S.P., Faynberg E.Z. *Vzaimodeystviye tsellyulozy i tsellyuloznykh materialov s vodoy*. [Interaction of cellulose and cellulose materials with water]. Moscow, 1976, 232 p. (in Russ.).
13. Smirnova Ye.G., Lotsmanova Ye.M., Zhuravleva N.M. i dr. *Materialy iz netraditsionnykh vidov volokon: tekhnologii polucheniya, svoystva, perspektivy primeneniya: monografiya* [Materials from non-traditional types of fibers: production technologies, properties, application prospects: monograph], ed. A.V. Vurasko. Yekaterinburg, 2020, 252 p. (in Russ.).
14. Gavrilova N.N., Nazarov V.V. *Analiz poristoy struktury na osnove adsorbsionnykh dannykh: ucheb. posobiye*. [Analysis of porous structure based on adsorption data: textbook]. Moscow, 2015, 132 p. (in Russ.).
15. Murzubraimo B.M., Bekbolot G.B. *Modern Science*, 2017, vol. 10, pp. 8–11.
16. Maslakova T.I., Pervova I.G., Zhelnovach A.V., Maslakov P.A., Simonova Ye.I., Vurasko A.V. *Sorbtionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 398–406. (in Russ.).
17. Ostrovskaya V.M., Zaporozhets O.A., Budil'nikov G.K., Chernavskaya N.M. *Voda. Indikatornyye sistemy*. [Water. Indicator systems]. Moscow, 2002, 265 p. (in Russ.).
18. *GOST 11960-79. Polufabrikaty voloknistyye i syr'ye iz odnoletnikh rasteniy dlya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Metod opredeleniya lignina*. [GOST 11960-79. Semi-finished fibrous products and raw materials from annual plants for pulp and paper production. Method for determination of lignin]. Moscow, 1980, 8 p. (in Russ.).
19. *GOST 6841-77. Tsellyuloza. Metod opredeleniya smol i zhirov*. [GOST 6841-77. Cellulose. Method for determination of resins and fats]. Moscow, 1998, 6 p. (in Russ.).
20. *GOST 18461-93. Tsellyuloza. Metod opredeleniya soderzhaniya zoly*. [GOST 18461-93. Cellulose. Method for determination of ash content]. Moscow, 1995, 8 p. (in Russ.).
21. Buzykin B.I., Lipunova G.N., Sysoyeva L.P., Rusinova L.I. *Khimiya formazanov*. [Chemistry of formazans]. Moscow, 1992, 376 p. (in Russ.).
22. Lebedev I.V. *Modelirovaniye struktury i deformatsionnykh kharakteristik bumazhnogo lista: dis. ... kand. tekhn. nauk*. [Modeling the structure and deformation characteristics of a paper sheet: diss. ... Cand. of Technical Sciences]. Arkhangelsk, 2017, 150 p. (in Russ.).
23. Chukhchin D.G., Malkov A.V., Tyshkunova I.V., Mayyer L.V., Novozhilov Ye.V. *Kristallografiya*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 371–375. <https://doi.org/10.1134/S1063774516030081>. (in Russ.).
24. Vieira M.G., Neto A.F., Silva M.G., Nóbrega C.C., Filho A.A.M. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2012, vol. 29, no. 3, pp. 619–633.
25. Maslakova T.I., Pervova I.G., Skorykh T.V., Melkozerov S.A., Glavatskikh S.P., Lipunov I.N. *Sorbtionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2009, vol. 9, no. 3, pp. 354–363. (in Russ.).

*Received October 12, 2023**Revised February 8, 2024**Accepted September 23, 2024*

Сведения об авторах

Вуракско Алекса Валерьевна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологий целлюлозно-бумажного производства и переработки полимеров, vurasko2010@yandex.ru

Первова Инна Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, директор химико-технологического института, pervovaig@m.usfeu.ru

Шаповалова Ирина Олеговна – соискатель, artistsky@yandex.ru

Казаков Яков Владимирович – доктор технических наук, профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств, j.kazakov@narfu.ru

Патракова Екатерина Юрьевна – магистрант, patrakovaeyu@m.usfeu.ru

Information about authors

Vurasko Alesja Valer'evna – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Pulp and Paper Production and Polymer Processing Technologies, vurasko2010@yandex.ru

Pervova Inna Gennadyevna – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director of the Chemical-Technological Institute, pervovaig@m.usfeu.ru

Shapovalova Irina Olegovna – applicant, artistsky@yandex.ru

Kazakov Yakov Vladimirovich – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Pulp and Paper and Forest Chemical Production, j.kazakov@narfu.ru

Patrakova Ekaterina Yuryevna – Master's student, patrakovaeyu@m.usfeu.ru