

И.О. Шаповалова, А.В. Вураско, М.А. Агеев

**КАТАЛАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ
ПРИРОДНОГО И СИНТЕЗИРОВАННОГО
НА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

Введение. В настоящее время интерес представляет поиск каталитических систем для селективного окисления ароматических соединений в мягких условиях с применением в качестве окислителя пероксида водорода. Окисление алканов пероксидом водорода включает две параллельные конкурирующие реакции: каталитическое окисление углеводорода активированным кислородом с образованием целевых продуктов и стехиометрическое разложение H_2O_2 на воду и неактивный молекулярный кислород, который удаляется из системы в виде газа. Очевидно, что катализатор для данной реакции должен проявлять как «каталазную» (в природе фермент каталаза промотирует разложение пероксида водорода на воду и кислород), так и «оксидазную» (группа ферментов оксидаз позволяет проводить оксигенирование алканов) активность [Ефремова и др., 2011]. Получение катализатора с указанными требованиями возможно при формировании моно – и бинарных систем на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), тетрабутоксититана (ТБТ) и тетраизопропоксида титана, нанесенных на техническую целлюлозу содержащей природный или синтетически закрепленный диоксид кремния.

Одним из перспективных путей получения индивидуальных диоксидов и бинарных систем является золь-гель метод, при котором путем гидролиза растворов алкоксидов металлов получают осажденные оксидные системы [Фенелонов, 2002]. Золь-гель метод основан на реакциях полимеризации неорганических соединений и включает следующие стадии [Помогайло, 2000; Холдеева, Трухан, 2006]: приготовление раствора; образование геля; сушка; термообработка. Исходными веществами служат алкоксиды кремния и металлов (Si, Ti, Zr, Zn, Al и др.): ТЭОС, ТБТ, тетраизопропоксид титана и др. [Помогайло, 2000]. Используя алкоксиды, можно получить как индивидуальные оксиды (SiO_2 , TiO_2), так и бинарные системы (TiO_2 - SiO_2).

Получение материалов из алкоксидов металлов посредством золь-гель метода имеет ряд преимуществ: высокая чистота получаемого продукта;

возможность регулирования параметров процесса, которые определяют конечную структуру и свойства получаемого продукта; однородность химических, физических и морфологических свойств; возможность получения многокомпонентных систем в одну стадию [Аглиуллин, 2015]. Особый интерес представляет техническая целлюлоза, содержащая в своем составе природный диоксид кремния. Источником такой целлюлозы может служить продукт делигнификации соломы или шелухи культуры риса (РШ). Для злаковых культур, которые содержат мало диоксида кремния, например, солома и шелуха овса (ОШ), возможно синтетическое введение диоксида на поверхность волокон, применяя золь-гель метод.

Шелуха риса, являясь крупнотоннажным отходом, локализуется на крупяных перерабатывающих заводах [Вураско и др., 2015; Вураско и др., 2007; Вураско и др., 2010] и представляет собой доступный и однородный по составу ресурс. Отличительной особенностью РШ является высокое содержание минерального компонента.

При окислительно-органо-растворительной варке с равновесной перуксусной кислотой (рПУК) можно, получив техническую целлюлозу с различным содержанием минерального компонента. Применение золь-гель метода дает возможность получить подобный материал с синтетически введенным в техническую целлюлозу диоксидом кремния.

Целью данной работы является оценка влияния свойств природного и синтезированного на технической целлюлозе из РШ и ОШ диоксида кремния на каталазную активность полученных целлюлозных материалов.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- подобрать условия получения технической целлюлозы из РШ и ОШ с разным содержанием SiO_2 ;
- синтезировать золь-гель методом содержащие диоксид кремния материалы на основе технической целлюлозы из РШ и ОШ, используя в качестве прекурсора ТЭОС;
- определить свойства полученных материалов: удельную поверхность, массовую долю и структуру диоксида кремния;
- оценить каталазную активность природного и синтетического диоксида кремния, находящегося в составе технической целлюлозы РШ и ОШ на модельной реакции разложения H_2O_2 .

Методика исследования. В качестве объектов исследования использовали ОШ (Челябинская область, урожай 2015 г.) и РШ (Краснодарский край, урожай 2015 г.). Содержание основных компонентов растительного сырья представлено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание основных компонентов в растительном сырье

The content of the main components in plant raw materials

Компоненты, % от абсолютно сухого сырья (а.с.с.)	Вид сырья	
	РШ	ОШ
Целлюлоза Кюршнера-Хоффера [Оболенская и др., 1991]	39,0±1	44,3±1
Лигнин, ГОСТ 11960	26,7±0,2	27,1±0,2
Вещества, растворимые:		
– в органических растворителях ГОСТ 6841	2,0±0,5	0,5±0,5
– в воде [Оболенская и др., 1991]	9,1±0,5	14,7±0,5
Зольный остаток или минеральные вещества, ГОСТ 18461	21,4±0,05	6,2±0,05

Из табл. 1 видно, что РШ характеризуется повышенным содержанием зольного остатка, а ОШ содержит значительное количество водорастворимых веществ. Оба вида сырья содержат значительное количество лигнина.

Получение технической целлюлозы. Для получения технической целлюлозы с различным содержанием зольного остатка обработку РШ и ОШ проводили в две стадии [Вураско и др., 2012]. Первая стадия щелочная обработка, вторая – окислительно-органо-сольвентная варка. Обе стадии проводили в лабораторной реакторной системе LR-2.ST.

Первая стадия: обработка сырья водным раствором NaOH при следующих условиях: жидкостный модуль – 10:1; концентрация NaOH для РШ – 0,2...1 н.; для ОШ – 1 н.; температура обработки – 90 °С; продолжительность подъема температуры – 35 мин; продолжительность щелочной обработки для РШ – 0...90 мин; для ОШ 60 мин. Полученный волокнистый продукт промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и анализировали.

Вторая стадия (окислительно-органо-сольвентная варка): обработка волокнистого продукта рПУК при условиях: жидкостный модуль – 10:1; температура обработки – 90 °С; продолжительность подъема температуры – 35 мин; продолжительность обработки для РШ – 90 и 480 мин; для ОШ – 90 мин; расход варочной композиции в пересчете на рПУК для РШ 0,8 г на 1 г от массы а.с.с, для ОШ 0,5 г на 1 г от массы а.с.с. Состав варочной композиции изложен в работе [Вураско и др., 2015].

Синтез диоксидсодержащих материалов. Для синтеза диоксидсодержащих материалов золь-гель методом использовали техническую целлюлозу под № 1 и 8 (согласно табл. 2), которую пропитывали раствором ТЭОС в ацетоне с различной концентрацией. Затем высушивали на воздухе до полного испарения растворителя. Пропитанную ТЭОС и высушенную целлюлозу подвергали гидролизу в водно-аммиачной атмосфере в течение 72 ч, затем высушивали при 80 °С до постоянного веса [Шишмаков и др., 2012; Шаповалова и др., 2016; Sharovalova et al., 2018]. Количество закрепившегося на поверхности целлюлозных волокон диоксида кремния рассчитывали весовым методом.

Анализ полученных материалов. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC с медным катодом – CuK α , монохроматизированным графитовым кристаллом. Скорость съемки 4° мин. Диапазон съемки 10,000...60,000 2 θ (deg).

Полную удельную поверхность образцов определяли методом теплового десорбции азота на приборе SoftSorb-II ver.1.0. Погрешность определения $\pm 0,04...0,1$ м²/г.

Микрофотографии поверхности образцов композиционных материалов получали на автоэмиссионном электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU с увеличением от 100 до 2000 раз.

Содержание диоксида кремния в зольном остатке определяли эмиссионным спектральным анализом с индуктивно-связанной плазмой на приборе «Optima 4300DV» фирмы «PerkinElmer».

Определение каталазной активности. В качестве теста для определения каталазной активности использовали модельную реакцию разложения пероксида водорода. Каталазную активность полученных материалов определяли в термостатируемом реакторе с рабочим объемом 5 мл (общий объем 10 мл), снабженным обратным холодильником. В реактор помещали 0,05 г абсолютно сухого композиционного материала или технической целлюлозы, добавляли 1 мл H₂O₂ и 4 мл H₂O (начальная концентрация H₂O₂ 0,83 моль/л) в течение 20 мин при температуре 40 °С. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось посредством барботажа воздуха со скоростью 3,1 л/ч. По окончании эксперимента определяли концентрацию H₂O₂ в реакционной смеси косвенным йодометрическим титрованием раствором тиосульфата натрия. В эксперименте учтено термическое разложение пероксида водорода. При расчете конверсии за 100% принимали начальную концентрацию H₂O₂ в реакторе.

Результаты исследования. Результаты варок РШ с различным содержанием зольного остатка представлены в табл. 2.

Таблица 2

Условия и результаты поэтапной обработки РШ и ОШ
Conditions and results of stepwise processing of RH and OH

Вид сырья	№	Стадии обработки				Техническая целлюлоза		
		первая стадия		вторая стадия		Зольный остаток, % от абсолютно сухой целлюлозы, (а.с.п.).	Содержание SiO ₂ , в зольном остат- ке, %	Лигнин, % от а.с.п.
		Концентрация NaOH, н	Продолжитель- ность, мин	Расход рПУК, г/г от а.с.п.	Продолжитель- ность, мин			
РШ	1	1	90	0,8	90	0	0	1,5
	2	1	60			0,3	-	1,6
	3	0,4	40			0,7	0,6	1,8
	4	0,2	40			18,8	16,6	3,3
	5	0,2	20			19,9	17,5	4,6
	6	0,2	0			23,1	20,2	5,3
	7	-				480	33,5	30,3
ОШ	8	1	60	0,5	90	0	0	5,6

Из представленных результатов видно, что процесс обработки РШ 0,2 н. раствором щелочи при варьировании продолжительности обработки позволяет получить волокнистый продукт с разным содержанием зольного остатка. Исключение стадии щелочной обработки из процесса позволяет получить волокнистый продукт с максимально возможным содержанием зольного остатка 33,5% от а.с.п. (образец № 7).

Из ОШ в заданных условиях получена техническая целлюлоза (образец № 8), неимеющая зольного остатка и с содержанием лигнина 5,6% от а.с.п.

Для синтеза материалов золь-гель методом использовали техническую целлюлозу из РШ № 1 и ОШ № 8 без зольного остатка. Результаты представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что при увеличении концентрации ТЭОС в растворе при пропитке технической целлюлозы содержание диоксида кремния, закрепленного на субстрате, увеличивается. Кривые адекватно описываются линейными уравнениями:

$$\text{для РШ } y = 2,6 + 0,47 \times x \quad R^2 = 0,99;$$

$$\text{для ОШ } y = 1,8 + 0,46 \times x \quad R^2 = 0,98.$$

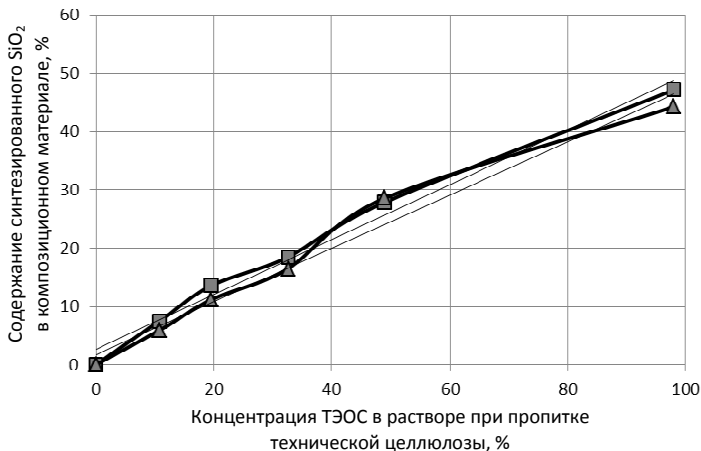


Рис. 1. Зависимость содержания синтезированного SiO₂ в материале от концентрации ТЭОС в растворе при пропитке технической целлюлозы:

- – синтезированный SiO₂ на целлюлозе из РШ;
- ▲ – синтезированный SiO₂ на целлюлозе из ОШ

Fig. 1. Dependence of the content of synthesized SiO₂ in the material on the concentration of TEOS in the solution during impregnation of technical cellulose:

- – synthesized SiO₂ on cellulose from RH;
- ▲ – synthesized SiO₂ on cellulose from OH

Количество закрепленного диоксида кремния, при прочих равных условиях, не зависит от природы субстрата, так как прямые, описывающие процесс для целлюлозы из ШР и ШО, практически параллельны друг другу.

Следующим важным моментом, требующим исследования, является структура синтезированного и природного диоксида кремния в диоксидсодержащих материалах. Идентификацию состояния (формы) SiO₂ проводили с помощью рентгеноструктурного анализа.

Для идентификации структуры диоксида кремния в материале использовали образец на основе технической целлюлозы из РШ с содержанием синтетического кремния – 47,2%. Результаты рентгеноструктурного анализа представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что рентгенограмма имеет пик, соответствующий – диоксиду кремния (23°) – который находится в кристаллическом состоянии [Пишун и др., 2017]. Таким образом, при золь-гель методе в заданных условиях образуется кристаллическая структура диоксида кремния.

Наличие кристаллической структуры подтверждается микрофотографиями образцов (рис. 3).

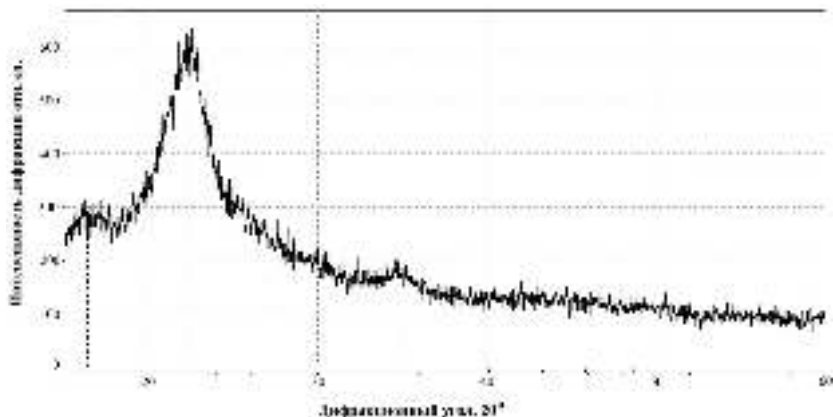


Рис. 2. Рентгенограмма композиционного материала с содержанием синтетического SiO_2 – 47,2%

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of a composite material with a synthetic SiO_2 content of 47.2%

Из рис. 3 видно, что целлюлозные волокна эпидермиса и лубяных волокон РШ частично сепарированы. Поверхность волокон покрыта толстым слоем кристаллов и почти не просматривается. Плотный слой диоксида кремния (увеличение в 100 раз) имеет разломы и трещины, что свидетельствует о непрочности соединения диоксида с поверхностью волокон. При увеличении в 1000 и 5000 раз на поверхности SiO_2 просматриваются кристаллические агрегаты.

Для идентификации структуры диоксида кремния в технической целлюлозе из РШ с максимальным количеством зольного остатка 33,5% (образец № 7) навеску помещали в муфельную печь и выжигали органическую часть при 600 °С, учитывая, что переход диоксида кремния из аморфного состояния в кристаллическое возможен при нагревании выше 1000 °С [Холмейдик, 2016; Сартова и др., 2017; Голубев и др., 2015]. Результаты представлены на рис. 4.

Рентгенограмма минерального компонента (образец № 7) характеризует содержащийся в нем диоксид кремния как аморфный, о чем свидетельствует размытый пик в области $2\theta = 18^\circ - 30^\circ$ (рис. 4). Это подтверждает ранее проведенные исследования, где установлено, что SiO_2 , остающийся в технической целлюлозе, полученной окислительно-органо-со- лью- соль- вен- тным способом из РШ, по данным рентгеноструктурного анализа находится в аморфном состоянии [Shapovalova et al., 2018].

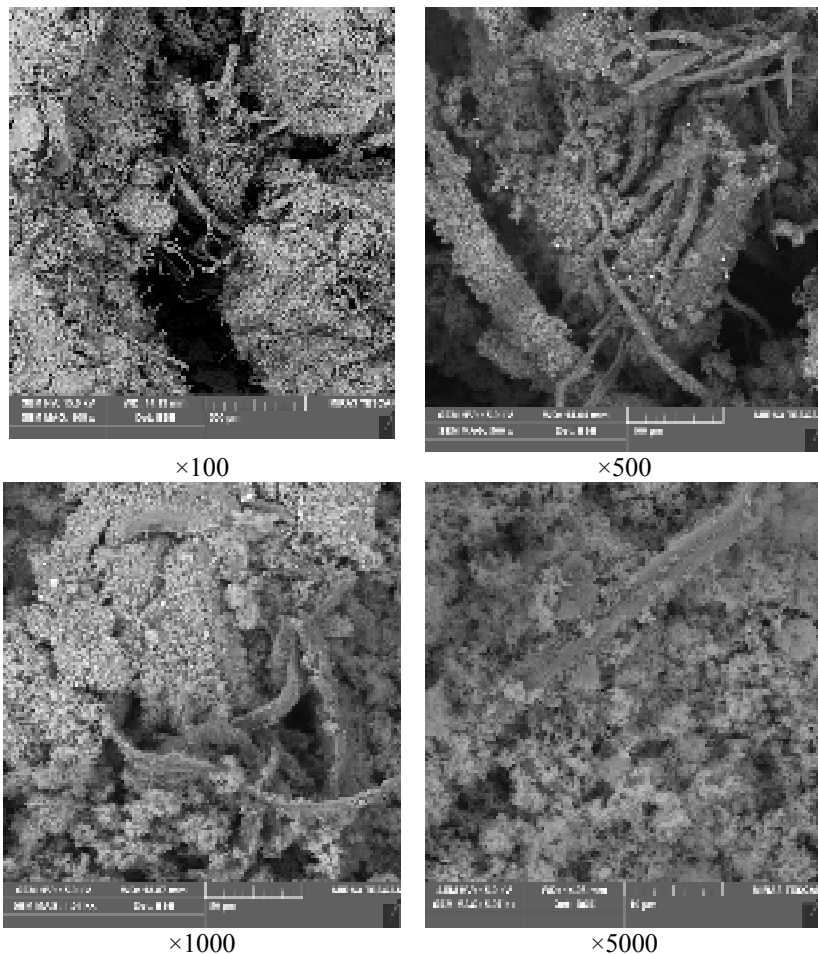


Рис. 3. Диоксидсодержащий материал на основе технической целлюлозы из РШ с синтезированным SiO_2 – 47,2%

Fig. 3. Dioxide-containing material based on technical cellulose from RH with a synthetic SiO_2 content of 47.2%

Наличие аморфного характера диоксида кремния, входящего в состав минерального компонента технической целлюлозы (образец № 7) подтверждается микрофотографиями (рис. 5).

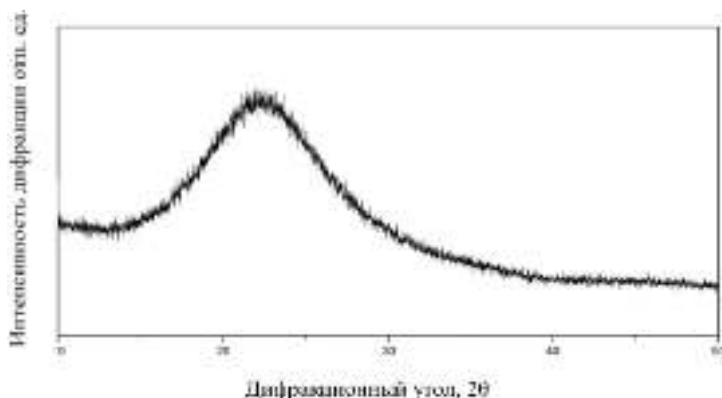


Рис. 4. Рентгенограмма минерального компонента кремнийсодержащего образца технической целлюлозы

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the mineral component of a silicon-containing sample of technical cellulose

Из рис. 5, видно эпидермальные клетки технической целлюлозы из РШ частично сепарированы и по большей части находятся внутри жесткого кремнийорганического скелета, по форме напоминающего первоначальную морфологическую структуру недегидрированной РШ. При увеличении в 2000 раз поверхность кремнийорганического скелета выглядит ровной, гладкой без характерных признаков наличия кристаллов.

В работе определена удельная поверхность полученных материалов. Зависимости полной удельной поверхности от содержания природного и синтетического SiO_2 , содержащегося в технической целлюлозе РШ и ОШ, представлены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что максимальной удельной поверхностью обладает образец целлюлозы из РШ с природным диоксидом кремния ($20,4 \text{ м}^2/\text{г}$), при этом максимум удельной поверхности лимитируется предельным содержанием диоксида кремния в технической целлюлозе (30,3%). Образец с синтезированным диоксидом кремния на целлюлозе из РШ имеет экстремум по удельной поверхности ($15,7 \text{ м}^2/\text{г}$), соответствующий содержанию SiO_2 27,9%. Дальнейшее увеличение содержания синтетического SiO_2 приводит к снижению удельной поверхности до $11,3 \text{ м}^2/\text{г}$, что, вероятно, связано с местами локализации и условиями формирования синтетического кремнезема.

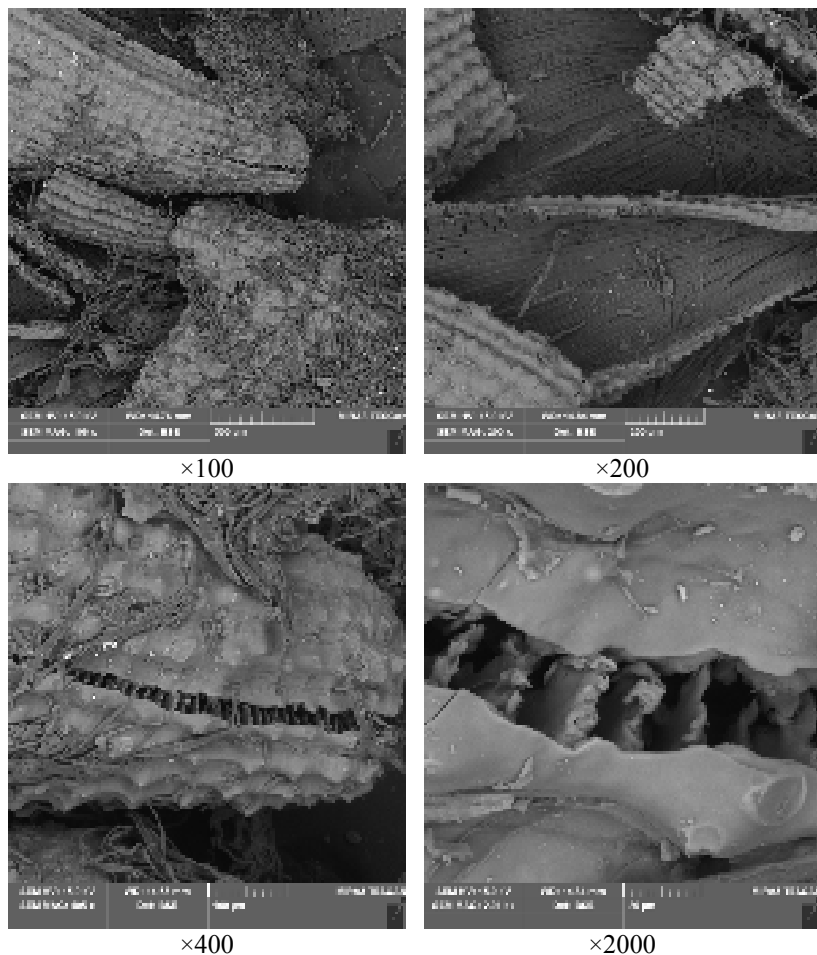


Рис. 5. Техническая целлюлоза из РШ с золовым остатком 33,5% (образец № 7)

Fig. 5. Technical cellulose from RH with an ash residue of 33.5% (sample No. 7)

Композиционный материал на основе ОШ, изначально не содержащей SiO_2 , позволяет при синтезе получать относительно высокие содержание SiO_2 и удельную поверхность – 44,3% и 18,5 $\text{m}^2/\text{г}$, соответственно.

Зависимость конверсии разложения H_2O_2 от содержания природного и синтетического SiO_2 , содержащегося в технической целлюлозе РШ и ОШ, представлена на рис. 7.

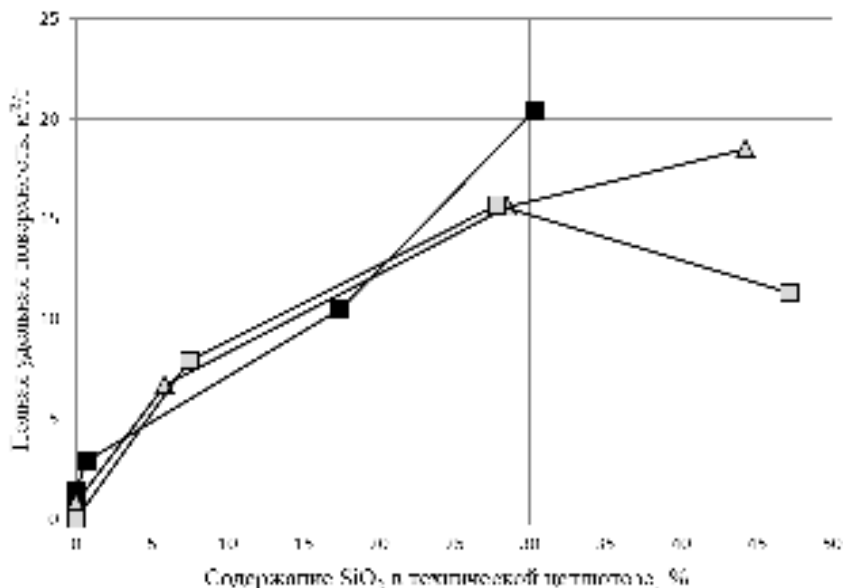


Рис. 6. Зависимость полной удельной поверхности композиционных материалов от содержания природного и синтетического SiO₂ в целлюлозе:

■ – природный SiO₂ в целлюлозе из РШ; □ – синтетический SiO₂ в целлюлозе из РШ;
 ▲ – синтетический SiO₂ в целлюлозе из ОШ

Fig. 6. Dependence of the total specific surface area of composite materials on the content of natural and synthetic SiO₂ in cellulose:

■ – natural SiO₂ in cellulose from RH; □ – synthetic SiO₂ in cellulose from RH;
 ▲ – synthetic SiO₂ in cellulose from OH

Из представленных данных видно, что при увеличении содержания природного SiO₂ с 0,3 до 0,7% в технической целлюлозе из РШ каталазная активность возрастает (с 3,1 до 6,1%). При увеличении содержания SiO₂ с 0,7 до 30,3% рост конверсии замедляется, достигая максимума 16,8%. Каталазная активность контрольного образца (без SiO₂) сопоставима с температурным разложением пероксида водорода 2,5 и 2,7% соответственно. Образцы технической целлюлозы с синтезированным диоксидом кремния каталазной активностью практически не обладают. Для диоксидсодержащей целлюлозы из РШ происходит незначительное увеличение конверсии с 2,5 до 4,8%, а для диоксидсодержащей целлюлозы из ОШ увеличения конверсии не происходит даже при содержании синтетического диоксида кремния 44,3% от а.с.ч. Чистый кристаллический SiO₂ почти (1,3%) не проявляет каталазную активность.

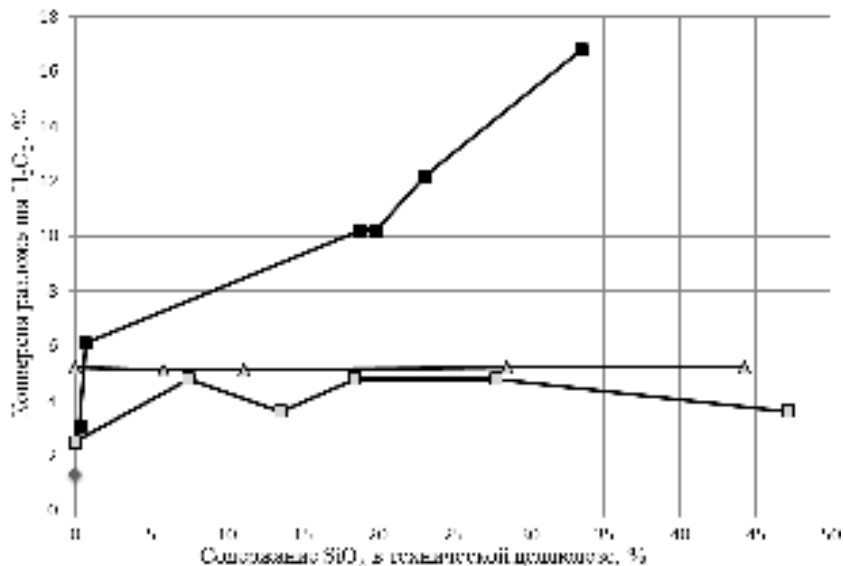


Рис. 7. Зависимость конверсии разложения H₂O₂ от содержания природного и синтетического SiO₂ в целлюлозе:

■ – природный SiO₂ в целлюлозе из РШ; □ – синтетический SiO₂ в целлюлозе из РШ; ▲ – синтетический SiO₂ в целлюлозе из ОШ; ◆ – чистый кристаллический SiO₂

Fig. 7. Dependence of the conversion of H₂O₂ decomposition on the content of natural and synthetic SiO₂ in cellulose:

■ – natural SiO₂ in cellulose from RH; □ – synthetic SiO₂ in cellulose from RH; ▲ – synthetic SiO₂ in cellulose from OH; ◆ – pure crystalline SiO₂

Выводы. В ходе работы получены образцы технической целлюлозы: из РШ с содержанием зольного остатка от 0,3 до 33,5%; из ОШ и РШ – не содержащие минеральных компонентов.

Золь-гель методом получены материалы на основе технической целлюлозы из РШ и ОШ с содержанием синтетического диоксида кремния от 0 до 47,2% для РШ и от 0 до 44,3% для ОШ.

Установлено, что количество закрепленного диоксида кремния золь-гель методом, при прочих равных условиях, не зависит от природы технической целлюлозы, в данном случае из РШ и ОШ.

Подтверждено, что SiO₂, остающийся в технической целлюлозе, полученной окислительно-органосольвентным способом из РШ, по данным рентгеноструктурного анализа находится в аморфном состоянии, при этом

достигается максимум удельной поверхности ($20,4 \text{ м}^2/\text{г}$), который лимитируется предельным содержанием диоксида кремния ($30,3\%$).

Установлено, что синтезированный на технической целлюлозе золь-гель-методом диоксид кремния находится в кристаллическом состоянии, при этом максимальная удельная поверхность составляет для диоксидсодержащего материала на основе ОШ $18,5 \text{ м}^2/\text{г}$, а для диоксидсодержащего материала на основе РШ $15,7 \text{ м}^2/\text{г}$.

Выявлено, что каталазной активностью обладает диоксидсодержащий материал с природным диоксидом кремния. Наблюдается закономерность – чем выше содержание диоксида кремния, тем больше удельная поверхность и каталазная активность. Такую каталазную активность можно объяснить наличием примесей в виде металлов, которые накапливаются в минеральном компоненте растительного сырья за вегетационный период. Образцы предварительно деминерализованной технической целлюлозы с синтезированным диоксидом кремния каталазной активностью практически не обладают, независимо от их удельной поверхности и содержания SiO_2 .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках научного проекта «FEUG-2020-0013».

Библиографический список

Аглуллин М. Р. Золь-гель синтез мезопористых алюмосиликатов, их применение в олигомеризации олефинов и нитровании фенилиндана: дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2015. 120 с.

Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Галимова А.Р. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при переработке отходов сельскохозяйственных культур // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. № 1. С. 16–19.

Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Мертин Э.В., Сиваков В.П., Никифоров А.Ф., Маслакова Т.И., Близнякова Е.И. Получение и применение полимеров из недровесного растительного сырья // Вестник Каз. технол. ун-та. 2012. Т 15. № 6. С. 128–132.

Вураско А.В., Минакова А.Р., Дриккер Б.Н. Кинетика окислительно-органосольвентной делигнификации недровесного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2010. № 1. С. 35–40.

Вураско 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 технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 11. С. 49–56.

Голубев В.А., Пузырёв Е.М., Мухомедов И. Разработка технологии производства аморфного диоксида кремния из рисовой лузги // Горение топлива: теория, эксперимент и приложения: матер. IX Всерос. конф. с междунар. участием. Новосибирск:

Институт теплофизики СО РАН, 2015. URL: http://www.itp.nsc.ru/conferences/gt-2015/Files/D2_S2-9.pdf.

Ефремова С.В., Жармагамбетова А.К., Терликбаева А.Ж. Катализная и оксидная активность полимермедных катализаторов на основе углеродного носителя из рисовой шелухи в реакции оксигенирования циклогексана пероксидом водорода // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2011. Т. 2. № 4. С. 432-435.

Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.

Пицун С.В., Шестакова О.Е. Кварц и его полиморфные модификации // Сборник материалов IX Всерос. научно-практической конференции с международным участием «Россия молодая», 18-21 апр. 2017 г., Кемерово / ФГБОУ ВО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева»; редкол.: С.Г. Костюк (отв. ред.) [и др.]. Кемерово, 2017.

Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические наноконкомпозиты // *Успехи химии*. 2000. № 69. С.60–89.

Сартова Ж. Е., Азам С., Мансуров З. А., Whitby R.L.D. Производство диоксида кремния из рисовой шелухи и его применение. Обзор // *Химический журнал Казахстана*. 2017. № 3 (59). С. 49–65.

Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002. 414 с.

Холдеева О.А., Трухан Н.Н. Мезопористые титан-силикаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 5. С. 460–483.

Холомейдик А. Н. Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2016. 136 с.

Шаповалова И.О., Вураско А.В., Петров Л.А., Стоянов О.В. Органо-неорганические гибридные композиты TiO_2/SiO_2 на основе технической целлюлозы из рисовой шелухи // *Вестник технол. ун-та*. 2016. Т. 19. № 7. С. 17–20.

Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Валова М.С., Петров Л.А. Синтез дисперсных диоксидов кремния, титана и циркония пиролизом целлюлозно-неорганических композитов // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85. № 10. С. 1577–1581.

Shapovalova I., Vurasko A., Petrov L., Kraus E., Leicht H., Heilig M., Stoyanov O. Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, vol. 135, no. 5, pp. 45796.

References

Agliullin M.R. Zol'-gel' sintez mezoporistyh aljumosilikatov, ih primeneniye v oligomerizacii olefinov i nitrovanii fenilindana: dis. ... kand. him. nauk.. Ufa, 2015. 120 p. (In Russ.)

Vurasko A.V., Driker B.N., Galimova A.R. Resursosberegajushhaja tehnologija poluchenija celljulozy pri pererabotke othodov sel'skohozjajstvennyh kul'tur. *Celljuloza. Bumaga. Karton*, 2007, no. 1, pp. 16–19. (In Russ.)

Vurasko A.V., Driker B.N., Mertin Je.V., Sivakov V.P., Nikiforov A.F., Maslakova T.I., Bliznjakova E.I. Poluchenie i primenenie polimerov iz nedrevesnogo rastitel'nogo syr'ja. *Vestnik Kaz. tehnol. un-ta*, 2012, vol 15, no. 6, pp. 128–132. (In Russ.)

Vurasko A.V., Minakova A.R., Driker B.N. Kinetika oksislitel'no-organosol'ventnoj delignifikacii nedrevesnogo rastitel'nogo syr'ja. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, 2010, no. 1, pp. 35–40. (In Russ.)

Vurasko A.V., Shapovalova I.O., Petrov L.A., Stojanov O.V. Primenenie plodovyh obolochek risa v kachestve uglerod-kremnezemnyh poristyh materialov dlja kataliticheskikh sistem (obzor). *Vestnik tehnol. un-ta*, 2015, vol. 18, no. 11, pp. 49–56. (In Russ.)

Golubev V.A., Puzyrjov E.M., Muhoedov I. Razrabotka tehnologii proizvodstva amorfnoho dioksida kremnija iz risovoj luzgi. *Gorenie topliva: teorija, jeksperiment i prilozhenija*: mater. IX Vserossijskoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem. Novosibirsk: Institut teplofiziki SO RAS, 2015. URL: http://www.itp.nsc.ru/conferences/gt-2015/Files/D2_S2-9.pdf (In Russ.)

Efremova S.V., Zharmagambetova A.K., Terlikbaeva A.Zh. Katalaznaja i oksidaznaja aktivnost' polimermednyh katalizatorov na osnove uglerodnogo nositelja iz risovoj sheluhi v reakcii oksigenirovanija ciklogeksana peroksidom vodoroda. *Himija, fizika ta tehnologija poverhni*, 2011, vol. 2, no. 4, pp. 432–435. (In Russ.)

Obolenskaja A.V., El'nickaja Z.P., Leonovich A.A. Laboratornye raboty po himii drevesiny i celljulozy. M., 1991. 320 p. (In Russ.)

Pishhun S.V., Shestakova O.E. Kvarc i ego polimorfnye modifikacii. *Sbornik materialov IX Vseros. nauchno-prakticheskoi konferencii s mezhdunarodnym uchastiem «Rossija molodaja»*, 18-21 apr. 2017 g., Kemerovo [Jelektronnyj resurs] / FGBOU VO «Kuzbas. gos. tehn. un-t im. T.F. Gorbacheva»; redkol.: C.G. Kostjuk (eds.) [et al.]. Kemerovo, 2017. (In Russ.)

Pomogajlo A.D. Gibridnye polimer-neorganicheskie nanokompozity. *Uspehi himii*, 2000, no. 69, pp.60–89. (In Russ.)

Sartova Zh.E., Azat S., Mansurov Z.A., Whitby R.L.D. Proizvodstvo dioksida kremnija iz risovoj sheluhi i ego primenenie. Obzor. *Himicheskij zhurnal Kazahstana*, 2017, no. 3 (59), pp. 49–65. (In Russ.)

Fenelonov V.B. Vvedenie v fizicheskiju himiju formirovanija supramolekuljarnoj struktury adsorbentov i katalizatorov. Novosibirsk: Publishing SO RAS, 2002. 414 p. (In Russ.)

Holdeeva O.A., Truhan N.N. Mezoporistye titan-silikaty kak katalizatory processov zhidkofaznogo selektivnogo okislenija organicheskikh soedinenij. *Uspehi himii*, 2006, vol. 75, no. 5, pp. 460–483.

Holomejdik A.N. Poluchenie, sostav i svojstva kremnij- i uglerodsoderzhashhikh produktov pererabotki plodovyh obolochek risa: diss. ... kand. him. nauk. Vladivostok, 2016. 136 p. (In Russ.)

Shapovalova I.O., Vurasko A.V., Petrov L.A., Stojanov O.V. Organoneorganicheskie gibridnye kompozity TiO₂/SiO₂ na osnove tehniceskoy celljulozy iz risovoj sheluhi. *Vestnik tehnol. un-ta*, 2016, vol. 19, no. 7, pp. 17–20. (In Russ.)

Shishmakov A.B., Mikushina Ju.V., Korjakova O.V., Valova M.S., Petrov L.A. Sintez dispersnyh dioksidov kremnija, titana i cirkonija pirolizom celljulozno-neorganicheskih kompozitov. *Zhurnal prikladnoj himii*, 2012, vol. 85, no. 10, pp. 1577–1581.

Shapovalova I., Vurasko A., Petrov L., Kraus E., Leicht H., Heilig M., Stoyanov O. Hybrid composites based on technical cellulose from rice husk. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, vol. 135, no. 5, pp. 45796.

Материал поступил в редакцию 02.03.2021

Шаповалова И.О., Вураско А.В., Агеев М.А. Каталазная активность природного и синтезированного на технической целлюлозе диоксида кремния // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. Вып. 235. С. 238–255. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.235.238-255

Дана оценка влияния свойств природного и синтезированного на технической целлюлозе из рисовой и овсяной шелухи диоксида кремния на каталазную активность диоксидсодержащих материалов. Техническую целлюлозу из шелухи получали окислительно-органосольвентным способом. Закрепление диоксида кремния на целлюлозе проводили золь-гель методом с применением тетраэтоксисилана. Свойства полученных диоксидсодержащих материалов оценивали: рентгеноструктурным анализом, методом тепловой десорбции азота, эмиссионным спектральным анализом с индукционно-связанной плазмой. Каталазную активность диоксидсодержащих материалов оценивали по модельной реакции разложения H₂O₂. В ходе работы получены образцы целлюлозы: из рисовой шелухи с содержанием зольного остатка от 0,3 до 33,5%; из овсяной и рисовой шелухи без содержания минеральных компонентов. Золь-гель методом получены материалы с содержанием синтетического диоксида кремния от 0 до 47,2% на основе рисовой шелухи и от 0 до 44,3% на основе овсяной шелухи. Установлено, что количество закрепленного диоксида кремния золь-гель методом не зависит от природы технической целлюлозы. Диоксид кремния остающийся в технической целлюлозе находится в аморфном состоянии. Максимум удельной поверхности (20,4 м²/г) достигается при предельном содержании диоксида кремния (30,3%). Синтезированный на технической целлюлозе золь-гель методом диоксид кремния находится в кристаллическом состоянии, при этом максимальная удельная поверхность составляет для диоксидсодержащего материала на основе ОШ 18,5 м²/г, а для диоксидсодержащего материала на основе РШ 15,7 м²/г); Выявлено, что

каталазной активностью обладает диоксидсодержащий материал с природным диоксидом кремния. Такой каталазный эффект можно объяснить наличием примесей в виде металлов, которые накапливаются в минеральном компоненте растительного сырья при вегетации. Образцы целлюлозы с синтезированным диоксидом кремния каталазной активностью не обладают, независимо от удельной поверхности и содержания SiO_2 .

Ключевые слова: органосольventная делигнификация, диоксид кремния, каталазная активность, шелуха злаков, золь-гель метод, удельная поверхность.

Shapovalova I.O., Vurasko A.V., Ageev M.A. Catalase activity of natural and synthesized on technical cellulosesilicon dioxide. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoi Akademii*, 2021, is. 235, pp. 238–255 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2021.235.238-255

The influence of the properties of natural and synthesized silicon dioxide on technical cellulose from rice and oat husks on the catalase activity of dioxide-containing materials is estimated. Technical cellulose from the husk was obtained by the oxidative-organosolvent method. The fixation of silicon dioxide on cellulose was carried out by the sol-gel method using tetraethoxysilane. The properties of the obtained dioxide-containing materials were investigated by X-ray diffraction analysis, nitrogen thermal desorption method, inductively coupled plasmaemission spectroscopy. The catalase activity of the dioxide-containing materials was evaluated by the model reaction of H_2O_2 decomposition. In the course of the work, the following samples of cellulose were obtained: one from rice husks with an ash content of 0.3 to 33.5%; one from oat and rice husks without mineral components. The sol-gel method was used to obtain materials with a content of synthetic silicon dioxide from 0 to 47.2% based on rice husk and from 0 to 44.3% based on oat husk. It was established that the amount of fixed silicon dioxide by the sol-gel method does not depend on the origin of the technical cellulose. The silicon dioxide remaining in the technical cellulose is in an amorphous state. The maximum specific surface area ($20.4 \text{ m}^2/\text{g}$) is achieved at the limiting silicon dioxide content (30.3%). The silicon dioxide synthesized on technical cellulose by the sol-gel method is in a crystalline state, with the maximum specific surface area being $18.5 \text{ m}^2/\text{g}$ for a dioxide-containing material based on OH, and $15.7 \text{ m}^2/\text{g}$ for a dioxide-containing material based on RH; It was found that dioxide-containing material with natural silicon dioxide possesses the catalase activity. This catalase effect can be explained by the presence of impurities in the form of metals, which are accumulated in the mineral component of plant raw materials during the vegetation. Cellulose samples with synthesized silicon dioxide do not have catalase activity, independently from specific surface area and SiO_2 content.

Keywords: organosolvent delignification, silicon dioxide, catalase activity, grain husks, sol-gel method, specific surface area.

ШАПОВАЛОВА Ирина Олеговна – технолог ОАО «Уралбиофарм», соискатель ученой степени.

620026 ул. Куйбышева, д. 60, г. Екатеринбург, Россия. E-mail: artistsky@yandex.ru

SHAPOVALOVA Irina O. – technologist Open Joint-Stock Company «Uralbiopharm», degree applicant.

620026. Kuibysheva str. 60. Yekaterinburg. Russia. E-mail: artistsky@yandex.ru

ВУРАСКО Алеся Валерьевна – заведующая кафедрой технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров Уральского государственного лесотехнического университета, доктор технических наук, профессор.

620100, ул. Сибирский тракт, д. 37, г. Екатеринбург, Россия. E-mail: vurasko2010@yandex.ru

VURASKO Alesya V. – DSc (Technical), Professor of the department technology of pulp and paper industries and polymer processing of the Ural State Forest Engineering University.

620100. Siberian tract 37. Yekaterinburg. Russia. E-mail: vurasko2010@yandex.ru

АГЕЕВ Максим Аркадьевич – доцент кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров Уральского государственного лесотехнического университета, кандидат технических наук.

620100, ул. Сибирский тракт, д. 37, г. Екатеринбург, Россия. E-mail: ageevma@m.usfeu.ru

AGEEV Maksim A. – PhD (Technical), Associate Professor of the department technology of pulp and paper industries and polymer processing of the Ural State Forest Engineering University.

620100. Siberian tract 37. Yekaterinburg. Russia. E-mail: ageevma@m.usfeu.ru