

ISSN 1998-2836 (Print)
ISSN 2313-6049 (Online)

**Журнал Сибирского
федерального университета
Химия**

**Journal of Siberian
Federal University
Chemistry**

2022 15 (1)

ISSN 1998-2836 (Print)
ISSN 2313-6049 (Online)

2022 15(1)

Издание индексируется Scopus (Elsevier), Emerging Sources Citation Index (WoS, Clarivate Analytics), Российским индексом научного цитирования (НЭБ), представлено в международных и российских информационных базах: Chemical Abstracts, Ulrich's periodicals directory, ProQuest, EBSCO (США), Google Scholar, КиберЛенинка.

Включено в список Высшей аттестационной комиссии «Рецензируемые научные издания, входящие в международные реферативные базы данных и системы цитирования».

Журнал Сибирского федерального университета Химия

Journal of Siberian Federal University Chemistry

**Журнал Сибирского федерального университета. Химия.
Journal of Siberian Federal University. Chemistry.**

Учредитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ)

Главный редактор: *Б.Н. Кузнецов*. Редактор *И.А. Вейсиг*. Корректор *Т.Е. Бастрыгина*.
Компьютерная верстка *Е.В. Гревцовой*

№ 1. 28.03.2022. Индекс: 42329. Тираж: 1000 экз.

Свободная цена

Адрес редакции и издательства: 660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79, оф. 32-03.

Отпечатано в типографии Издательства БИК СФУ
660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 82а.

*Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 77-28726 от 29.06.2007 г.,
выданное Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций,
связи и охраны культурного наследия.*

<http://journal.sfu-kras.ru>

Подписано в печать 09.03.2022. Формат 84х108/16. Усл. печ. л. 12,6.

Уч.-изд. л. 12,1. Бумага тип. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 15616.

Возрастная маркировка в соответствии с Федеральным законом № 436-ФЗ: 16+

CHIEF EDITOR

Boris N. Kuznetsov, Doctor of Chemistry, Professor. Deputy Director of Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS. Professor of Siberian Federal University

EDITORIAL BOARD

- N.V. Chesnokov, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- L.K. Altunina, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia;
- N.G. Bazarnova, Altai State University, Barnaul, Russia;
- V.A. Babkin, A.E. Favorsky, Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Scientific Research Institute – Federal Research Centre for Projects Evaluation and Consulting Services, Irkutsk, Russia;
- V.M. Denisov, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- Z.R. Ismagilov, Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science SB RAS, Kemerovo, Russia;
- S.V. Kachin, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- S.D. Kirik, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- V.A. Likholobov, Institute of Hydrocarbon Processing SB RAS, Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, Russia;
- Yu.L. Mikhlin, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- A.I. Rubaylo, Institute Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- T.V. Ryazanova, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia;
- V.A. Sobyenin, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia;
- V.E. Tarabanko, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- T.G. Shendrik, Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine;
- V.E. Agabekov, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus;
- O.P. Taran, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- Vicente L. Cebolla, Instituto de Carboquímica, Spain;
- K.M. Neyman, Universitat de Barcelona, Spain;
- Celzard Alain, University of Lorraine, Institut Jean Lamour Nancy, Lorraine, France.

CONTENTS

Konstantin L. Kaigorodov, Valery E. Tarabanko, Sergei R. Loskutov, Elena V. Mazurova, Alexander A. Kondrasenko, Vasily D. Voronchikhin, Marina A. Smirnova, Yuri N. Malyar and Dmitry O. Vigul Synthesis and Properties of Polymers Based on Styrene and α -angelicalactone.....	5
Tatiana A. Korelskaya, Natalia S. Prilutskaya and Lyudmila F. Popova Structural and Functional Composition of Humic Acids Isolated from Soils of Natural and Urbanized Territories of the European Far North and the Arctic.....	14
Yulia N. Zaitseva, Sergei D. Kirik, Aleksandr S. Samoilo, Petr S. Dubinin, Oksana E. Bezrukova, Aleksandr N. Zaloga, Sergei G. Ruzhnikov and Igor S. Yakimov Solid Solutions in Aluminum Electrolytes with the Participation of LiF.....	22
Jafar M. Batayneh and Ali Mohammad Alqudah Electrical Stimulated Polyvinyl Alcohol-Borax-Graphene Hydrogel for Drug Releasing and Delivery.....	32
Sergey A. Aleynikov, Ilya V. Ponomarenko and G. A. Sorkinova Sorption of Copper Ions from the Nitric Acid Solution of Electrolytic Refining of Silver with Using Chelating Resin Axionit BPA.....	45
Boris N. Kuznetsov, Natalia Yu. Vasilyeva, Nadezhda M. Mikova and Anatolii M. Zhizhaev Synthesis and Sulfation with Sulfamic Acid of Aerogels Based on Birch-Wood and Cotton Celluloses	57
Agnia A. Batoeva, Marina R. Szykh and Denis G. Aseev Effect of Anions and Related Organic Compounds on the Kinetics of Thiocyanate Oxidation in a Solar-induced Oxidative System	69
Alexander K. Starkov, Sergey D. Kirik, Tatyana N. Zamay, Galina A. Kozuchovskaya and Anatolii I. Rubaylo Preparation of a New Drug Based on Cis-Dichlorodiamminplatin(II), Arabinogalactan and Aptamer AS-42 and Study of its Biological Activity.....	81
Vladimir S. Fedorov, Tatyana V. Ryzanova, Yulia A. Litovka, Igor N. Pavlov, Ekaterina A. Litvinova, Elena A. Petrunina, Sergey R. Loskutov, Vladimir N. Ermolin and Mikhail A. Bayandin Hydrodynamically Activated Sawdust of Common Pine <i>Pinus sylvestris</i> L.-substrate for Cultivation of the Strain G4-16A <i>Ganoderma lucidum</i>	90
O. O. Mamaeva and E. V. Isaeva Utilization of Poplar Leaves (<i>Populus balsamifera</i> L.) by Bioconversion.....	102
Evgeniy N. Egorov, Nikolay F. Ushmarin, Sergei I. Sandalov, Vladimir S. Grigor'ev, Nikolay I. Kol'tsov and Vasily D. Voronchikhin Study of the Effect of Silica Filler Silica 1165 on the Properties of Rubber Rail Fastening Gaskets	110
Sergey V. Kukhtetskiy, Elena V. Fomenko and Elena S. Rogovenko High-pressure Helium as a Template for the Formation of a Microporous Silica Structure.....	118
Lyubov T. Denisova, Maksim S. Molokeev, Evgenia O. Golubeva and Nadezhda A. Galiakhmetova Synthesis, Crystal Structure and Thermodynamic Properties of Apatite-like Lead Gadolinium Vanadato-germanates.....	128
Valentin V. Sychev, Yulia N. Zaitseva, Anna O. Eremina, Olga V. Shabanova, Sergei D. Kirik, Valentina N. Panchenko and Oxana P. Taran Levulinic Acid Conversion to γ -Valerolactone Via Transfer Hydrogenation Over ZrO_2 -Containing Catalysts in Isopropanol.....	137

СОДЕРЖАНИЕ

К. Л. Кайгородов, В. Е. Тарабанько, С. Р. Лоскутов, Е. В. Мазурова, А. А. Кондрасенко, В. Д. Ворончихин, М. А. Смирнова, Ю. Н. Маляр, Д. О. Вигуль Синтез и свойства полимеров на основе стирола и α -ангеликалактона.....	5
Т. А. Корельская, Н. С. Прилуцкая, Л. Ф. Попова Структурно-функциональный состав гумусовых кислот, выделенных из почв природных и урбанизированных территорий европейской части Крайнего Севера и Арктики.....	14
Ю. Н. Зайцева, С. Д. Кирик, А. С. Самойло, П. С. Дубинин, О. Е. Безрукова, А. Н. Залого, С. Г. Ружников, И. С. Якимов Твердые растворы в алюминиевых электролитах с участием LiF.....	22
Дж. М. Батайнеха, А. Мохаммад Алькудах Электростимулированный гидрогель (поливиниловый спирт-бура-графен) для высвобождения и доставки лекарств	32
С. А. Алейников, И. В. Пономаренко, Г. А. Соркина Сорбция ионов меди из азотнокислого раствора электролитического рафинирования серебра на хелатирующую смолу Axionit ВРА.....	45
Б. Н. Кузнецов, Н. Ю. Васильева, Н. М. Микова, А. М. Жижаев Синтез и сульфатирование сульфаминовой кислотой аэрогелей из целлюлоз древесины березы и хлопка	57
А. А. Батоева, М. Р. Сизых, Д. Г. Асеев Влияние анионов и сопутствующих органических соединений на кинетику окисления тиоцианатов в Solar-индуцированной окислительной системе.....	69
А. К. Старков, С. Д. Кирик, Т. Н. Замай, Г. А. Кожуховская, А. И. Рубайло Получение нового препарата на основе цис-дихлородиамминплатины(II), арабиногалактана и аптамера AS-42 и изучение его биологической активности.....	81
В. С. Федоров, Т. В. Рязанова, Ю. А. Литовка, И. Н. Павлов, Е. А. Литвинова, Е. А. Петрунина, С. Р. Лоскутов, В. Н. Ермолин, М. А. Баяндин Гидродинамически активированные опилки сосны обыкновенной <i>Pinus sylvestris</i> L. – субстрат для культивирования штамма Gl4–16A <i>Ganoderma lucidum</i>	90
О. О. Мамаева, Е. В. Исаева Утилизация листьев тополя (<i>Populus balsamifera</i> L.) методом биоконверсии	102
Е. Н. Егоров, Н. Ф. Ушмарин, С. И. Сандалов, В. С. Григорьев, Н. И. Кольцов, В. Д. Ворончихин Исследование влияния кремнекислотного наполнителя Silica 1165 на свойства резины для прокладок рельсовых скреплений.....	110
С. В. Кухтецкий, Е. В. Фоменко, Е. С. Роговенко Гелий высокого давления как темплат для формирования микропористой структуры кремнезема.....	118
Л. Т. Денисова, М. С. Молокеев, Е. О. Голубева, Н. А. Галиахметова Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства апатитоподобных ванадато-германатов свинца гадолиния.....	128
В. В. Сычев, Ю. Н. Зайцева, А. О. Еремина, О. В. Шабанова, С. Д. Кирик, В. Н. Панченко, О. П. Таран Конверсия левулиновой кислоты в γ -валеролактон в изопропанол по реакции переноса водорода на ZrO_2 -содержащих катализаторах	137

DOI: 10.17516/1998-2836-0266

УДК 542.952+547.314

Synthesis and Properties of Polymers Based on Styrene and α -angelicalactone

Konstantin L. Kaigorodov^a,
Valery E. Tarabanko^{*a}, Sergei R. Loskutov^b,
Elena V. Mazurova^a, Alexander A. Kondrasenko^a,
Vasiliy D. Voronchikhin^c, Marina A. Smirnova^a,
Yuri N. Malyar^{a, d} and Dmitry O. Vigul^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS»
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^b*Sukachev Institute of Forest SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^c*Reshetnev Siberian State University
of Science and Technology
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^d*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 20.10.2021, received in revised form 11.01.2022, accepted 13.01.2022

Abstract. Polyangelicalactone-*graft*-polystyrene copolymers were obtained through cationic polymerization. Increasing the portion of styrene units in the copolymers improves the strength properties and increases fragility. Increasing the polyangelicalactone(PAL) content in the copolymers increases the elasticity of the materials obtained. The obtained copolymers are greatly a composition of PAL and polystyrene (PS) with a small content of bonds of styrene-units of 4-alkoxypent-3-enoic acid. Low α -angelicalactone(AL) content in styrene copolymers improves the oxidative stability of the copolymers. The resulting PAL-*graft*-PS copolymers have physical and mechanical properties corresponding to the requirements for general-purpose PS.

Keywords: copolymerization, polystyrene, α -angelicalactone, polyangelicalactone, poly[oxidiyl(4-methyl-1-oxobut-3-en-1,4-diyl)], poly[oxidiyl(4-methyl-1-oxobut-3-en-1,4-diyl)]-*graft*-poly(1-phenylethylene).

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: veta@icct.ru

Acknowledgements. This work was carried out within the framework of the budget project № 0287–2021–0017 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS and was funded by Russian Foundation for Basic Research, Government of the Krasnoyarsk Territory, and the Krasnoyarsk Regional Fund of Science, grant number 18–43–240003, using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

Citation: Kaigorodov, K. L., V. E. Tarabanko, V. E., Loskutov, S. R., Mazurova, E. V., Kondrasenko, A. A., Voronchikhin, V. D., Smirnova, M. A., Malyar, Yu. N. and Vigul, D. O. Synthesis and properties of polymers based on styrene and α -angelicalactone. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 5–13. DOI: 10.17516/1998-2836-0266

Синтез и свойства полимеров на основе стирола и α -ангеликалактона

К. Л. Кайгородов^а, В. Е. Тарабанько^а, С. Р. Лоскутов^б,
Е. В. Мазурова^а, А. А. Кондрасенко^а, В. Д. Ворончихин^в,
М. А. Смирнова^а, Ю. Н. Маляр^{а, г}, Д. О. Вигуль^а

^а*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»,
Российская Федерация, Красноярск*

^б*Институт леса им. В. Н. Сукачева СО РАН
Российская Федерация, Красноярск*

^в*Сибирский государственный университет
науки и технологии им. М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, Красноярск*

^г*Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Методом катионной полимеризации получены сополимеры полиангеликалактона(PAL) с привитым полистиролом (PS). Увеличение доли стирольных звеньев улучшило прочностные свойства и повысило хрупкость сополимеров, а увеличение содержания PAL повысило их эластичность. Полученные материалы представляют собой композицию PAL и PS с небольшим содержанием связей стирол-звено 4-алкоксипент-3-еновой кислоты и обладают физико-механическими свойствами, соответствующими требованиям, предъявляемым к полистиролу общего назначения. Небольшое содержание α -ангеликалактона в сополимерах стирола улучшает их окислительную стабильность.

Ключевые слова: сополимеризация; полистирол; ангеликалактон; полиангеликалактон; поли[оксидил (4-метил-1-оксобут-3-ен-1,4-диил)]; поли[оксидил (4-метил-1-оксобут-3-ен-1,4-диил)]-прив-поли(1-фенилэтилен).

Благодарности. Эта работа была выполнена в рамках бюджетного проекта № 0287–2021–0017 для Института химии и химической технологии СО РАН и финансировалась Российским фондом фундаментальных исследований, Правительством Красноярского края и Красноярским региональным фондом науки, грант № 18–43–240003, с использованием оборудования Красноярского регионального центра исследовательского оборудования СО РАН.

Цитирование: Кайгородов, К.Л. Синтез и свойства полимеров на основе стирола и α -ангеликалактона / К.Л. Кайгородов, В.Е. Тарабанько, С.Р. Лоскутов и др. // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(1). С. 5–13. DOI: 10.17516/1998-2836-0266

Introduction

An urgent problem of modern civilization is determining how to give polymer materials the ability to biodegrade into safe, nontoxic compounds in the environment [1–4]. One method is to obtain copolymers with monomers or polymers that have this ability.

One new biodegradable polymer is polyangelicalactone (poly[oxidiyl(4-methyl-1-oxobut-3-en-1,4-diyl)], PAL), a product of the anionic polymerization of α -angelicalactone(5-methylfuran-2(3H)-one, AL). AL (lactone of levulinic acid) is obtained from renewable raw materials, fructose, cellulose, and other carbohydrates. The most interesting reactions are the polymerization of AL with opening of the lactone ring, which occurs in the presence of sodium hydroxide, sodium butylate [5, 6], and stannous octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) [7]. The products of such reactions have the ability to biodegrade [5–9].

Saturated five-membered lactones are not usually subjected to ring-opening polymerization (ROP) [13], but a double bond in the cycle can activate this polymerization. Therefore, opening the lactone cycle to form polyester is allowed by thermodynamics [10,11].

Low-molecular PAL samples (M_w 800–1100) undergo almost complete biodegradation via the microorganisms *Candida parapsilosis* and *Saccharomyces cerevisiae* within 5–15 days and through *Streptomyces lividans* and *Streptomyces anulatus* within 20–30 days [5,6].

Polystyrene (PS) is a large-scale industrial polymer. It is widely used, for example, to manufacture disposable tableware. This increases the amount of polymeric waste dispersed throughout the environment [1]. The problem of environmental pollution caused by these wastes can be solved by producing biodegradable modifications of polystyrene[12–15].

Copolymers with molecular weights of 200,000–500,000 were obtained through the reaction of melted PAL with styrene (1–5 mol%) in the presence of boron trifluoride diethyl etherate as a catalyst. Such copolymers underwent complete biodegradation in gray forest soil in 140 days [9]. The emulsion polymerization of PAL with styrene was also carried out. High-impact biodegradable block copolymers (M_w 40,000–1,000,000) containing 5–40 wt.% of styrene were prepared [16].

The goal of this work is to study the synthesis and properties of polyangelicalactone-*graft*-polystyrene (PAL-*graft*-PS) with a wide range of compositions.

Experimental part

AL (Alfa Aesar, 98 %) was purified before use via fractional melt crystallization. The styrene («Khimreaktivsnab», «Pure», 1 % of hydroquinone) was washed sequentially once with an aqueous solution of NaOH (5 wt%) and four times with water, dried over anhydrous sodium sulfate, and then

distilled in a vacuum. The aluminiumisopropoxide was obtained according to the method in [17]. Tetrahydrofuran (THF) («Khimreaktivsnab», «Pure») was washed with a saturated aqueous solution of NaOH, distilled in a vacuum, purified by prolonged reflux in the presence of sodium metal with the addition of benzophenone (0,2–0,3 wt%) under the flow of purified argon, and then distilled in a vacuum. Methylene chloride was refluxed in presence of sodium metal, and then distilled in a vacuum. Boron trifluoride etherate (BF_3OEt_2) was distilled under reduced pressure. Other chemicals were used as received.

PAL was obtained via ring opening polymerization in a solution in tetrahydrofuran in the presence of aluminiumisopropoxide and benzophenoneketyl-Na. In total, 100 mL of carefully dried tetrahydrofuran, 0,06 g of benzophenone, and 0,01 g of metallic sodium (small scales) were placed in a 0,25 L flask with a reflux condenser. After the formation of benzophenoneketyl-Na, 0,6 g of aluminiumisopropoxide was loaded into a flask under an argon flow. Then, 10 g of AL was loaded into the system. The duration of polymerization was 60 minutes at reflux. After cooling obtained polymer was precipitated by ethanol and washed decantation with several portions of cold diethyl ether, and freed of volatile matter by heating at 80 °C and 2 Torr during one and half hours. There remained 7,6 g of a slightly yellow solid. THF/ethanol system was used to fractionation of products. For this study, PAL with $M_w \sim 6000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ was used.

Cationic styrene (St) polymerization, and polyangelicalactone grafting with styrene was performed in the presence of boron trifluorideetherate as the catalyst. The boron trifluoride etherate as well the solution of the calculated amounts of the styrene and polyangelicalactone in methylene chloride were thermostated at $-16 - -18$ °C for 30 minutes before mixing. The monomers solution was placed into the glass tube, and then $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ was added. After a predetermined time, ice-cold ethanol was added, and then volatile products were evaporated. The removal of unreacted monomers from the precipitated crude product was carried out via extraction in ethanol for 8 hours, followed by dissolution and reprecipitation in the THF/ethanol system.

The molecular weights were defined using the gel permeation chromatography (GPC) method. For chromatographic measurements, the samples were dissolved in the mobile phase ($\sim 5 \text{ mg/ml}$) and filtered through a $0,22 \mu\text{m}$ PTFE membrane filter. The GPC measurements were made using an Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System chromatograph with triple detection: by a refractometer, by a viscometer and by a light scattering. Separation were made on PLGel Mixed-E and PLGel Mixed-B columns using THF stabilized by 250 ppm BHT as the mobile phase, the flow rate of the eluent was 1 ml/min. All columns were calibrated using polydisperse polystyrene standards (Agilent, USA).

The breaking stress, yield strength, and elongation at break were determined using the tensile machine ZMGi-250 by the standard plastics tensile test methods at a test temperature of 20 ± 2 °C. The brittleness temperatures were determined using the device for measuring the brittleness of plastics PHP-3. Water absorption was determined by increasing the weight of the polymer specimens immersed in distilled water for 24 hours at 21 ± 2 °C.

The ^1H NMR spectra were measured using a BrukerAvance III 600 spectrometer at 300 K.

Thermogravimetric analysis was carried in a corundum crucible using an STA 449 F1 Jupiter instrument (NETZSCH) in a temperature range from 30 to 800 °C in an argon/air flow (the flow rates of shielding and purge gases were 20 and 50 mL/min, respectively).

Results and discussion

The copolymers were synthesized according to scheme (Fig. 1).

Samples were prepared by changing the molar ratio of PAL to St, maintaining the molar ratio $\text{BF}_3\text{OEt}_2/\text{St} = 0,02$, as shown in Table 1.

The yield of the resulting copolymers was reduced from 87 % to 74 % by increasing the concentration of PAL in the reaction mass from 2 to 98 mol%. The molecular weight of polystyrene obtained under the studied conditions was 125,000. The molecular weights of copolymers decreased to 14300 by increasing the PAL content in the polymers.

The systematic decrease in the molecular weights of copolymers by increasing the content of PAL indicates a break in the polymerization chains of relatively inactive olefin fragments of PAL.

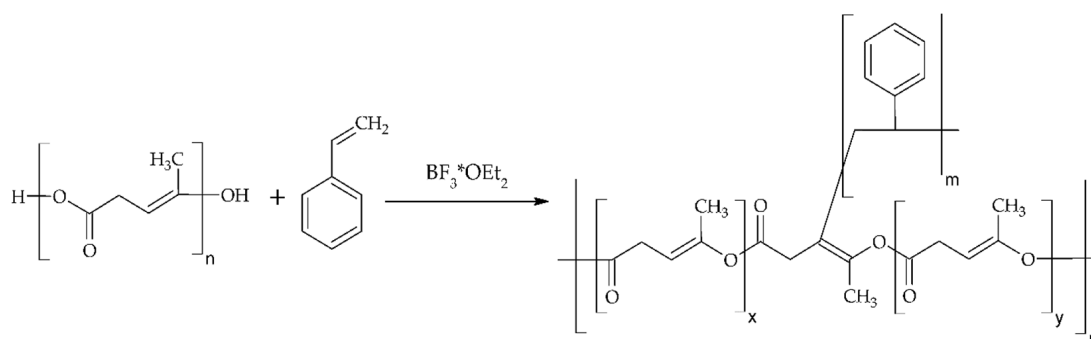


Fig. 1. Scheme of polystyrene grafting of polyangelicalactone

Table 1. The influence of the composition of PAL and St mixtures on the yield, molar masses and polydispersities of the resulting PAL-g-PS copolymers

Sample	PAL, mmol	St, mmol	Polymer yield, wt%	$M_w (\pm 6 \%), \text{ g mol}^{-1}$	PDI (M_w/M_n)
PAL-g-PS [2:98]	2	98	87	132800	2,19
PAL-g-PS [3:97]	3	97	84	115700	2,45
PAL-g-PS [5:95]	5	95	84	90000	1,98
PAL-g-PS [10:90]	10	90	84	80800	1,96
PAL-g-PS [20:80]	20	80	84	76300	2,00
PAL-g-PS [30:70]	30	70	84	64300	2,04
PAL-g-PS [40:60]	40	60	86	60800	2,02
PAL-g-PS [50:50]	50	50	86	52100	2,19
PAL-g-PS [60:40]	60	40	83	48200	2,32
PAL-g-PS [70:30]	70	30	84	33000	2,34
PAL-g-PS [80:20]	80	20	80	22600	2,27
PAL-g-PS [90:10]	90	10	80	17400	2,15
PAL-g-PS [95:5]	95	5	76	16900	2,16
PAL-g-PS [97:3]	97	3	78	14800	2,00
PAL-g-PS [98:2]	98	2	74	14300	2,12

However, the interaction of high-molecular PAL (M_w 15,000–19,000) with St of low concentrations (1 %-5 %) led to an increase in the molecular weight of the copolymer by an order of magnitude, up to M_w 200,000–500,000 [6]. This means that small styrene additives can initiate the grafting of PAL with the formation of net structures.

NMR study of polymers

The formation of the synthesized PAL, PS and PAL-g-PS was confirmed by ^1H NMR spectroscopy. Figure 2 shows the ^1H NMR spectra of the PAL, PS and the PAL-g-PS [40:60] copolymer.

Comparing three spectra shows, that the copolymer spectrum is mainly superposition of homopolymers spectra (a) and (b). This means that the copolymer obtained is greatly a composition of PAL and PS.

Nevertheless, the spectra of products of water–alkaline hydrolysis of the copolymers contained mostly signals of levulinic acid as well as small peaks of protons of the phenyl group (about 1 %). We assume that the styrene fragments passed into the aqueous phase in the form of water-soluble hydrophilic compounds as a result of copolymerization with double bonds of the ester units of 4-alkoxypent-3-enoic acid.

Physical and chemical properties of polymers

The physical and mechanical characteristics of the studied copolymers are presented in Table 2. When passing from polystyrene to polyangelicalactone, the tensile strength was reduced by half, the yield strength was reduced by one and a half times, and the elongation at break increased by two

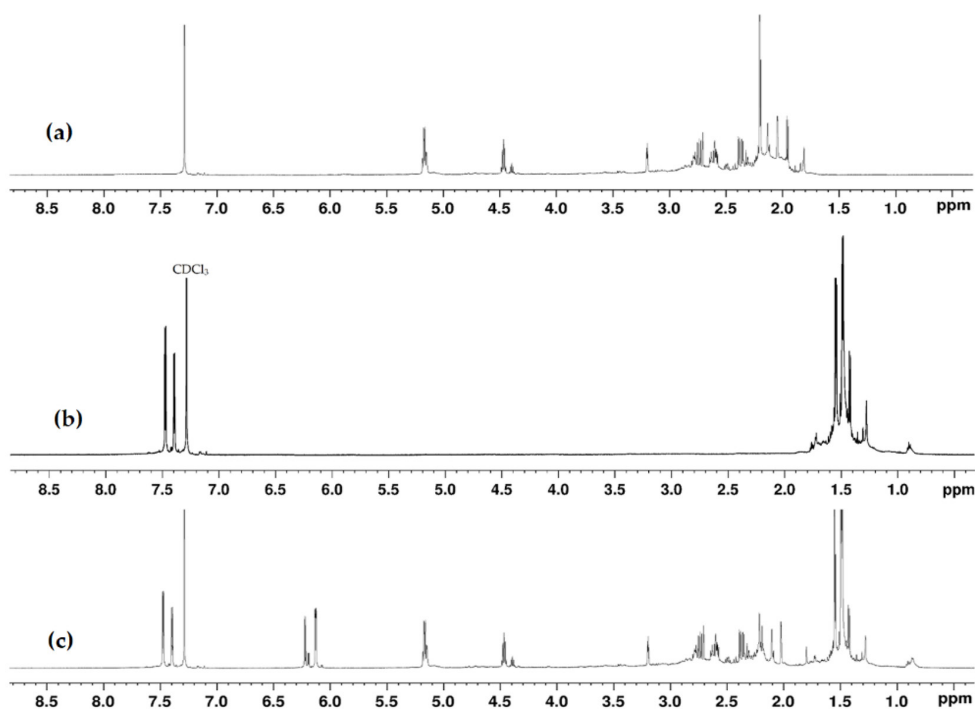


Fig. 2. ^1H NMR spectra of the PAL (a), PS (b) and the PAL-g-PS [40:60] (c) copolymer

Table 2. Physical and mechanical characteristics of obtained PS, PAL-g-PS, and PAL polymers

Sample	Ultimate tensile strength, MPa (± 4)	Elongation at break, % (± 7 %)	Yield strength, MPa (± 4)	Water absorption, % (± 4 %)
PS	38	1,23	29	0,4
PAL-g-PS [20:80]	37	12,5	26	0,48
PAL-g-PS [40:60]	33	120	20	0,58
PAL-g-PS [60:40]	28	490	21	0,72
PAL-g-PS [80:20]	23	608	20	1,23
PAL	21	625	18	1,82

orders of magnitude. Water absorption of the obtained copolymers increased from 0.4 % to 1.82 % for copolymers of PAL with a decrease in the styrene content. The brittleness temperature of the resulting polymers was in the range of -38 to -48 °C and increased by increasing the content of PAL in the copolymers.

Thus, an increase in the content of PAL in the initial mixture led to an increase in the flexibility of the macromolecules of the copolymers, which affected the softening temperature and physical and mechanical properties of the synthesized polymers. In addition, the presence of a polyester fragment in the structure of the copolymer causes the formation of adhesive properties. Polystyrene had the greatest strength, and PAL provided the best elastic properties. These characteristics for copolymers smoothly changed according to the composition. Notably, under low PAL contents (0 %–20 %), the decrease in the strength indicators and increase in the water absorption of the copolymers were less than 10 %.

Thermochemical study of polymers

The results for the differential thermogravimetical analysis of the obtained polymers are presented in Fig. 3.

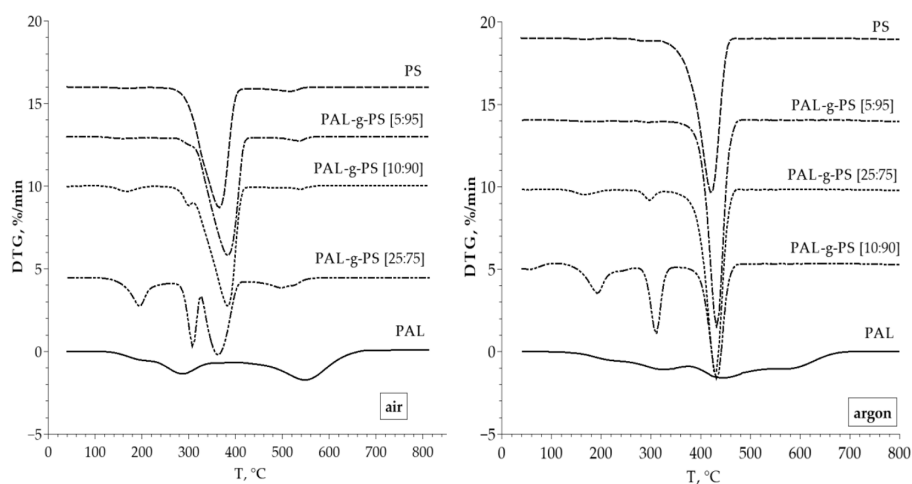


Fig. 3. Differential thermogravimetical curves of the PAL-g-PS copolymers

In an argon atmosphere, pure polystyrene began to decompose, with weight loss observed at 300 °C and the maximum decomposition rate occurring at 409 °C. Styrene and AL copolymers exhibited two additional maximum mass loss rates at 220 and 295 °C.

In the air atmosphere, the maximum weight loss rate of the pure polystyrene sample was shifted by 55 degrees to the low temperature range down to 354 °C, and the temperature of this maximum was practically independent of the PAL content in the copolymer. The position of the maximum at 295 °C was practically independent of both the PAL content and the composition of the gas phase. The latter indicates oxidative processes with a loss of polymer mass beginning at higher temperatures. These results show that small additions of polyangelicalactone to polystyrene can improve the oxidative stability of the copolymer without changing its heat resistance.

Conclusions

Series of polyangelicalactone-*graft*-polystyrene copolymers were obtained through cationic polymerization. Increasing the portion of St units in the copolymers improved the strength properties and increased fragility. Increasing the PAL content in the copolymers increased the elasticity of the materials obtained.

The ¹H NMR study shows that the copolymer spectrum is mainly superposition of the homopolymer corresponding spectra. This means that the copolymer obtained is greatly a composition of PAL and PS. Nevertheless, the spectra of products of water–alkaline hydrolysis of the copolymers contained mostly signals of levulinic acid as well as small peaks of protons of the phenyl group (about 1 %). We assume that the styrene fragments passed into the aqueous phase in the form of water-soluble hydrophilic compounds as a result of copolymerization with double bonds of the ester units of 4-alkoxypent-3-enoic acid.

According to the thermogravimetric data, styrene copolymers with low AL content up to 5 % did not practically lose their thermal resistance in the inert atmosphere compared to the homopolymer. Moreover, small additions of angelicalactone to polystyrene improved the oxidative stability of the copolymers.

Thus, the resulting polyangelicalactone-*graft*-polystyrene copolymers have physical and mechanical properties corresponding to the requirements for general-purpose polystyrene. Probably, the copolymers are biodegradable, and a corresponding study is in progress.

References

1. Suwanmanee, U., Mungcharoen, Th., Leejarkpai, Th. Comparative assessment of global warming impact and eco-efficiency of PS, PET and PLA boxes. *J. of Cleaner Production*. 2016. Vol. 125. P. 95–107. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.03.029.
2. Scott, G. *Degradable Polymers. Principles and Application*. 2nd ed. Springer, Netherlands: Dordrecht, Netherlands, 2002. P. 1–15.
3. Hu, H., Liu, J.-F., Li, C.-Y., Yang, S.-Z., Gu, J.-D., Mu, B.-Z. Anaerobic biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide in long-term methanogenic enrichment cultures from production water of oil reservoirs. *Biodegradation*. 2018. Vol. 29. P. 233–243. DOI:10.1007/s10532–018–9825–1.
4. Ding, M., Zhang, M., Yang, J., Qiu, J. Study on the enzymatic degradation of PBS and its alcohol acid modified copolymer. *Biodegradation*. 2011. Vol. 23. P. 127–132. DOI: 10.1007/s10532–011–9492-y.

5. Tarabanko, V.E., Kaygorodov, K.L., Sokolenko, V.A., Chernyak, M. Yu. Issledovaniye polimerizatsii α -angelikalaktona [The Study of α -Angelicalactone Polymerization]. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*. 2006. № 2. P. 37–41 (In Russ.).
6. Tarabanko, V.E., Kaygorodov, K. L. New biodegradable polymers based on α -angelicalactone. *Chem. for Sustainable Development*. 2010. Vol. 3. P. 395–403.
7. Chen, T., Qin, Z., Qi, Y., Deng, T., Ge, X., Wang, J., Hou, X. Degradable polymers from ring-opening polymerization of α -angelicalactone, a five-membered unsaturated lactone. *Polymer Chem*. 2011. Vol. 2. P. 1190–1194. DOI: 10.1039/C1PY00067E.
8. Tarabanko, V.E., Kaygorodov, K.L. New Environmentally Benign Polymers Produced by Copolymerization with α -Angelicalactone. *Macromolecular Symposia*. 2015. Vol. 354. P. 367–373. DOI: 10.1002/masy.201400108.
9. Tarabanko, V.E., Kaygorodov, K.L., Chernyak, M. Yu. Polyesterification of α -Angelicalactone. *J. Sib. Fed. Univ. Chem*. 2008. Vol. 1(1). P. 118–123.
10. Lebedev, B.V. Thermodynamics of Polylactones. *Russian Chem. Reviews*. 1996. Vol. 65. P. 1063–1082. (In Russ.). DOI: 10.1070/RC1996v065n12ABEH000246.
11. Kaygorodov, K.L., Tarabanko, V.E., Tarabanko, N. Thermodynamics of α -angelicalactone polymerization. *Cogent Chem*. 2018. Vol. 4(1). P. 1443689. DOI: 10.1080/23312009.2018.1443689.
12. Ho, B.T., Roberts, T.K., Lucas, S. An overview on biodegradation of polystyrene and modified polystyrene: the microbial approach. *Critical Reviews in Biotechnology*. 2018. Vol. 38(2). P. 308–320. DOI: 10.1080/07388551.2017.1355293.
13. Leluk, K., Hanus-Lorenz, B., Rybak, J., Bozek, M. The effectiveness of the biodegradation of raw and processed polystyrene by mealworms. *E3S Web of Conferences*. 2017. Vol. 22. P. 0–7. DOI: 10.1051/e3sconf/20172200103.
14. Yang, S.S., Wu, W.M., Brandon, A.M., Fan, H.Q., Receveur, J.P., Li, Y., Wang, Z.Y., Fan, R., McClellan, R.L., Gao, S.H., Ning, D., Phillips, D.H., Peng, B.Y., Wang, H., Cai, S.Y., Li, P., Cai, W.W., Ding, L.Y., Yang, J., Criddle, C. S. Ubiquity of polystyrene digestion and biodegradation within yellow mealworms, larvae of *Tenebrio molitor* Linnaeus (Coleoptera: Tenebrionidae). *Chemosphere*. 2018. Vol. 212. P. 262–271. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.078.
15. Tsochatzis, E., Lopes, J. A., Gika, H., & Theodoridis, G. Polystyrene biodegradation by *tenebrio molitor* larvae: Identification of generated substances using a gc-ms untargeted screening method. *Polymers*. 2012. Vol. 23(1). P. 1–12. <https://doi.org/10.3390/polym13010017>.
16. Kaygorodov, K.L., Tarabanko, V.E., Smirnova, M.A., Tarabanko, N., Malyar, Yu.N., Voronchikhin, V.D. Emulsion copolymerization of polyangelicalactone with styrene. *J. Sib. Fed. Univ. Chem*. 2019. Vol. 12(2). P. 261–268. DOI: 10.17516/1998–2836–0124.
17. Khosravi, M., Andrus, M.B., Burt, S.R., Woodfield, B.F. Generalized preparation method and characterization of aluminum isopropoxide, aluminum phenoxide, and aluminum n-hexyloxide. *Polyhedron*. 2013. Vol. 62. P. 18. DOI: 10.1016/j.poly.2013.06.019.

DOI: 10.17516/1998-2836-0267

УДК 550.47+543.5

Structural and Functional Composition of Humic Acids Isolated from Soils of Natural and Urbanized Territories of the European Far North and the Arctic

Tatiana A. Korelskaya*,
Natalia S. Prilutskaya and Lyudmila F. Popova
*Northern state medical University,
Arkhangelsk, Russian Federation
Northern (Arctic) Federal University
named after M. V. Lomonosov,
Arkhangelsk, Russian Federation*

Received 27.05.2021, received in revised form 16.11.2021, accepted 13.01.2022

Abstract. The structural and functional composition of humic acids in natural and urbanized areas of the European Far North and the Arctic has been studied using modern physical and chemical research methods. It is shown that the content of fulvic acids for most of the studied soils is higher than humic acids; in soils, the process of humus formation is humate (replantozem, pelozem and humus-peat soil), humate-fulvate (turf soil, culturozem and urbanozem) and fulvate type (gleezem and lithozem); macromolecules of humic acids and himatomelanic acids of the studied soils are predominantly aliphatic in nature, with a high proportion of aromatic fragments, and FA have an aromatic structure. In addition, humus acids of natural soils located in more Northern regions are characterized by a high content of oxygen-containing functional groups compared to humus acids preparations of natural soils located to the South (turf and peat).

Keywords: structural and functional composition of humic acids, humic acids, fulvic acids, himatomelanic acids, IR-spectroscopy, UV/visible spectroscopy.

Citation: Korelskaya, T. A., Prilutskaya, N. S., Popova, L. F. Structural and functional composition of humic acids isolated from soils of natural and urbanized territories of the European Far North and the Arctic. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 14–21. DOI: 10.17516/1998-2836-0267

Структурно-функциональный состав гумусовых кислот, выделенных из почв природных и урбанизированных территорий европейской части Крайнего Севера и Арктики

Т. А. Корельская, Н. С. Прилуцкая, Л. Ф. Попова
*Северный государственный медицинский университет
Российская Федерация, Архангельск
Северный (Арктический) федеральный университет
имени М. В. Ломоносова
Российская Федерация, Архангельск*

Аннотация. Исследован структурно-функциональный состав гумусовых кислот природных и урбанизированных территорий европейской части Крайнего Севера и Арктики с помощью современных физико-химических методов. Показано, что содержание фульвокислот для большинства изучаемых почв выше, чем гуминовых; в почвах процесс гумусообразования идет по гуматному (реплантозем, пелозем и перегнойно-торфяная почва), гуматно-фульватному (дерновая почва, культурозем и урбанозем) и фульватному типу (глеезем и литозем); макромолекулы гуминовых и гиматомелановых кислот рассмотренных почв имеют преимущественно алифатическую природу с высокой долей ароматических фрагментов, а фульфовых – ароматическую структуру. Кроме того, гумусовые кислоты природных почв, расположенных в более северных регионах, отличаются большим содержанием кислородосодержащих функциональных групп по сравнению с аналогичными препаратами природных почв, расположенных южнее (дерновая почва и торф).

Ключевые слова: структурно-функциональный состав гумусовых кислот, гуминовые кислоты, фульвокислоты, гиматомелановые кислоты, элементный анализ, ИК-спектроскопия, УФ/Видимая спектроскопия.

Цитирование: Корельская, Т. А. Структурно-функциональный состав гумусовых кислот, выделенных из почв природных и урбанизированных территорий европейской части Крайнего Севера и Арктики / Т. А. Корельская, Н. С. Прилуцкая, Л. Ф. Попова // Журн. Сиб. федер. унта. Химия, 2022, 15(1). С. 14–21. DOI: 10.17516/1998-2836-0267

Introduction

Currently, many studies are being conducted to study the structural and functional composition of humus acids (HMFA) in soils of different regions using modern physical and chemical methods [1, 2, 3].

Research on the soils of the Euro-Arctic region, in particular their organic component, is just beginning. For these soils is known only to basic characteristics such as: soil genesis, soil structure, soil profile, humus content [4] and heavy metals (HM) in them [5], data on their ecological state [5].

The aim of this work is to study the structural and functional composition of HMFA in natural and urbanized areas of the European Far North and the Arctic using modern physical and chemical methods.

Object of research

The object of the study was selected HMFA preparations isolated from the soils of natural and urbanized territories of the European Far North and the European Arctic. Urban soils are soil samples from the residential landscape of the city of Arkhangelsk of the following types: urbanozem, replantozem and culturozem [5]. To study the humus state of natural soils, we selected a natural turf low-power light-loam soil formed on a dry meadow near the village of Babonegovo in the Primorsky district of the Arkhangelsk region, natural and anthropogenic soils – organogenic soils (riding peat, selected in the Primorsky district of the Arkhangelsk region) [5] and soils selected during the complex scientific and educational expedition «Arctic floating University-2013»: pelozem gleevaty light loam on a medium-clay moraine (Kanin Peninsula on Cape Kanin nos), humus-peat oligotrophic soil (Kolguev island and Bugrino village), typical carbonate-free medium-clay loam (svaygach), gray-humus illuvial-ferruginous sand lithosem (Franz Josef land archipelago on Hayes island) [6, 7, 8].

Research methods and techniques

The isolation of HMFA preparations from soil samples was carried out by the method of M. M. Kononova and N. P. Belchikova [10]. The method is based on the extraction of a mixture of acids from the soil with an alkaline solution of sodium pyrophosphate (pH 13), followed by the precipitation of humic (HA) and himatomelanic acids (HMA) 1 N H₂SO₄ and their separation from fulvic acids (FA) with additional extraction of FA by adsorption chromatography using activated carbon as a sorbent.

Features of the structure of HMFA were studied by modern physical and chemical methods, such as:

- elemental analysis (performed using the EA-3000 elemental CHNS analyzer);
- UV / visible spectroscopy (UV recording/Visible spectra were performed on a UV mini-1240 spectrophotometer manufactured by Shimadzu)
- IR spectroscopy (recording of IR spectra was performed under the same conditions by the method of external total internal reflection on the Vertex 70v IR Fourier spectrometer with pre-pressing of samples into tablets with potassium bromide in the ratio 1/200) in the frequency range from 500 to 4000 cm⁻¹

Results and discussion

Based on experimental data for determining the group composition (Fig. 1), it was found that the content of HMFA, including HA, in the soils of urbanized territories is higher than in natural soils (except for turf and peat), which is associated with the geographical location of soils in the Arctic and subarctic climate zones.

Most of the studied soil types are characterized by a higher content of FA compared to the content of HA. However, the content HA: FA points to the process of humification mainly on humate-fulvate type most soils in urbanized areas (with the exception of replantozem (humate type)), and in natural soils found fulvate type of humification (e. g. gleezem and lithozem).

Analysis of IR spectra of [11, 12] humic acids of natural and urbanized soils (examples of IR spectra are shown in Fig. 2) was carried out according to a set of specific absorption bands, on the basis of which the qualitative composition of the samples, the structure of macromolecules, the

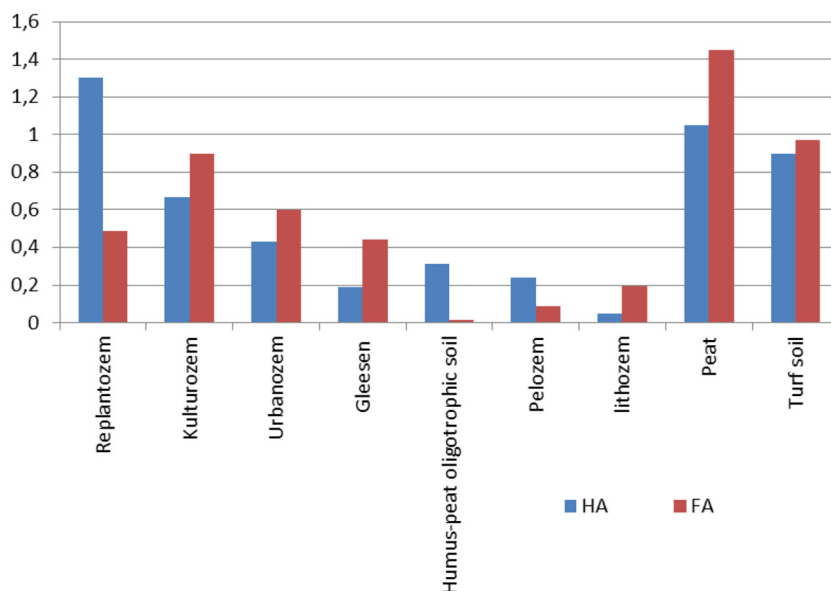
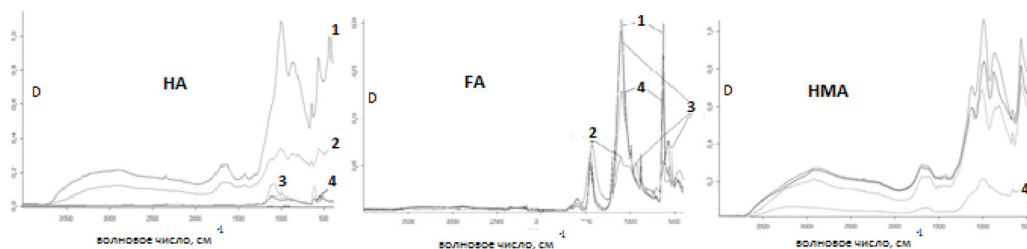


Fig. 1 content of HA and FA in the studied soils, %



1 – gleezem; 2 – humus-peat soil; 3 – pelozem; 4 – lithozem

Fig. 2 IR spectra of HMFA of the studied soils (on the example of natural soils)

types of bonds and atomic groupings were judged. All the studied HMFA spectra are characterized by intense absorption in the region of 3400 and 3200 cm^{-1} , which, according to many researchers [13, 14, 21], is due to the presence of -OH and -C=N-H groups and intermolecular hydrogen bonds. Methylene (-CH_2), carboxyl (-COOH), alcohol (-OH), thiocarbonyl (-C=S), amine (-NH_2) and amide (-CONH_2) groups were identified in the molecules of all acids, due to which the studied HMFA are able to bind HM in the form of complex compounds. Similar data were obtained by other researchers [15, 16, 18].

The comparison of the HMFA spectra was carried out on the basis of an assessment of the degree of absorption by the baseline method, which was carried out at the base of the absorption band [17]. As standard bands, the following were taken: 2920 , 2930 and 2934 cm^{-1} , characterizing the valence vibrations of C-H bonds in aliphatic fragments of HMFA. The relative content of functional groups was estimated by calculating the optical density according to the Booger-Behr formula. Based on the IR spectra, the ratio of the optical densities of the absorption bands of aliphatic substituents at 2920 cm^{-1} to the optical densities of the absorption bands of aromatic poly-conjugated systems at

1610 cm^{-1} (D_{2920}/D_{1610}) was calculated (Table 1). The lower this ratio, the more aromatic fragments in the structure of HA molecules [15].

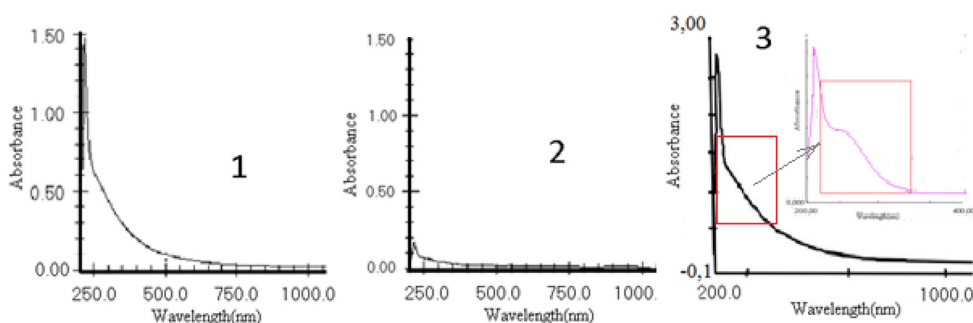
Analysis of the IR spectra of HMFA showed that the aliphatic component mainly prevails in the HMFA molecules of urbanized soils, while the aromatic component prevails in the HMFA molecules of natural soils [7, 8].

A qualitative analysis of the UV / visible spectra of the studied humic acids, some examples of which are shown in Fig. 3, showed their similar shape. The electronic spectra have the form of gentle curves with an absorption maximum in the range of 213–215 nm (due to the whole set of organic substances) and a characteristic shoulder in the region of 280 nm (due to the presence of phenolic and carboxyl groups in the molecules), which corresponds to the known data, according to which the main chain of HA molecules is constructed from fragments of phenyl carboxylic acids [18]. In the rest of the range of the UV and visible regions of the spectrum, there are no clearly defined absorption maxima, which indicates their overlap due to the complex structure of HFMA molecules. Most authors associate the nature of the electronic absorption spectra and the color of humic substances with a system of conjugated double bonds [19].

Therefore, another spectroscopic characteristic of HFMA is the color coefficient (E_{450}/E_{650}), which characterizes the steepness of the spectrum drop and the nature of their color, this ratio does not depend

Table 1. Indicators $C_{\text{alk}2920}/C=C1610$ of the HMFA of the studied soils

Soil type	HA	FA	HMA
Replantozem	0,25	1,70	0,50
Kulturozem	0,81	3,52	1,70
Urbanozem	1,10	0,14	1,51
Gleesen typical carbonate-free medium loamy	0,36	2,73	0,37
Humus-peat oligotrophic soil	0,36	1,42	0,30
Pelozem gleyevaty light loamy on a medium-loamy moraine	1,64	0,71	0,28
Gray-humus illuvial-ferruginous sandy lithozem	1,00	2,26	0,53
Peat	1,3	1,29	0,39
Turf soil	0,19	0,04	0,57



1 – humus-peat soil; 2 – gleezem; 3 – turf soil

Fig. 3 UV / visible HFA spectra of the studied soils on the example of HA

Table 2. Indicators E450/E650 of the HFMA of the studied soils

Soil type	HA	FA	HMA
Kulturozem	3,17	3,60	3,00
Replantozem	4,42	2,00	3,40
Urbanozem	3,31	1,60	2,52
Gleesen typical carbonate-free medium loamy	3,01	2,12	3,00
Humus-peat oligotrophic soil	2,6	1,54	2,40
Pelozem gleyevaty light loamy on a medium-loamy moraine	4,5	1,12	2,38
Gray-humus illuvial-ferruginous sandy lithozem	2,57	1,75	2,38
Turf soil	3,36	3,02	1,80
Peat	3,85	3,50	4,00

on the concentration, but it depends on the particle size and molecular weight. According to the literature data, it is known [20] that the color coefficient can characterize the ratio of the aliphatic component of the molecule to the aromatic one. The lower the E450/E650 ratio, the higher the degree of aromaticity.

For HFMA of all natural soils, as well as urbanozems and replantozems, a decrease in the value of the color coefficient in the series: HA > HMA > FA is characteristic (Table 2). This indicates a weak degree of condensation of the aromatic core of HA and HMA.

The higher chromaticity coefficients of HA and HMA compared to FA in most of the studied samples may be related to:

- with the presence of a large number of separate conjugation chains in large molecules of HMA and HA, which leads to the imposition of color and, consequently, the appearance of a dark color of acids;
- with the participation in the conjugation chain of such chromophore groups as $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $=\text{C}=\text{O}$, etc., and auxochromes $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$. Accordingly, in the molecules of HA and HMA, the conjugation chains are less long, and the aromatic fragments, chromophore and auxochromic groups are separated by aliphatic fragments.

All HFMA of peat and kulturozem have a fairly low level of aromaticity and condensation. Among the studied HMA preparations, the greatest condensation of the aromatic core is noted for the HMA of turf soil.

In general, samples of soils HFMA of urbanized territories, natural turf soil and peat have a more expressed steepness of the spectral curves, which indicates the presence of a well-developed peripheral aliphatic component in their molecules. This is confirmed by both elemental analysis and IR spectroscopy data. HFMA preparations of other natural soils have a more gentle spectral curve, which indicates the development of aromatic structures in the nuclear part of the molecules.

Conclusions

The study of humic acids in natural and urbanized areas of the European Far North and the Arctic showed that:

- 1) the total content of HMFA, including HA, in the soils of urbanized territories is higher than in natural soils (except for turf and peat) and is associated with the location of the latter in the Arctic and subarctic climate zones;

2) in the soils of urbanized areas, the process of humification is on humate (replantozem) and humate-fulvate (culturozem and urbanozem) type, in natural soils in addition to humate (pelozem and humus-peat soil) and humate-fulvate (turf soil) types can be found fulvate type of humification (gleezem and lithozem).

3) macromolecules of HMFA of soils of urbanized territories and HA and HMA of natural soils have an aliphatic nature with a high proportion of aromatic fragments, and FA of natural soils-mainly aromatic;

4) thiocarbonyl ($-C=S$), amine ($-NH_2$) and amide ($-CONH_2$) groups were identified in the molecules of all the studied acids;

5) oxygen-containing functional groups make a great contribution to the structure of the HMFA molecules of natural soils and soils of urbanized territories, and their total content in the HMFA of urbanized territories is higher than in the HMFA of natural soils.

References

1. Lobanov, V.G., Aleksandrova, A.V., Shuray, K.N., Avdeev, A.S., Rashid, I.D. Structural and Functional Characteristics of the Humic Acid Soils of the Krasnodar Region. *Polythematic Online Scientific J. of Kuban State Agrarian Univ.* 2015. Vol. 109. P. 1016–1025. Available at: <http://www.ej.kubagro.ru/2015/05/pdf/71.pdf> (In Russ.)
2. Lodygin, E.D., Beznosikov, V.A., Chukov, S.N. *Structural and Functional Parameters of Humic Substances of Podzolic and Swamp-Podzolic Soils*. Saint Petersburg, 2007. 145 p. (In Russ.)
3. Nesterova, O.V., Semal', V.A. Characterization of Humic Acids of Brown Soils of the South of Sikhote-Alin According to the Elemental Analysis and Infrared Spectroscopy (the Case of the Ussuri Reserve). *The Bulletin of KrasGAU*. 2009. Vol. 10. P. 29–35 (In Russ.)
4. Lyubova, S.V., Lyubova, N. V. *The Soils of the Arctic and Some of Their Properties. Ecological Problems of the Arctic and Northern Territories*. Arkhangelsk, 2016. P. 254–257 (In Russ.)
5. Vishnevaya, Yu.S., Popova, L. F. Assessment of the Environmental Status and Degree of Pollution of Arctic Soils by Heavy Metals. *Bulletin of the Moscow State Regional Univ. Ser.: Natural Science*. 2016. Vol. 2. P. 96–104 (In Russ.)
6. *Resolution of the Council of Ministers of the USSR* of 03.01.1983 N12 (ed. of 27.02.2018) «On amendments and additions to the List of districts of the Far North and localities equated to the far North regions, approved by The resolution of the Council of Ministers of the USSR of November 10, 1967. # 1029 (In Russ.)
7. Korelskaya, T.A, Rummyantseva, T.I. The Structure of Humic Acids as a Function of the Performance of Ecoprotective Role for Heavy Metals. *J. of Sib. Fed. Univ. Chem.* 2014. Vol. 7(1). P. 139–150 (In Russ.)
8. Prilutskaya, N. S., Korel'skaya, T. A., Popova, L. F., Leont'eva, V. A. The study of the structural and functional composition of soil humus acids of the Euro-Arctic region by infrared spectroscopy. *Bulletin of NArFU. Ser.: Natural Sciences*. 2016. Vol. 4. P. 26–35 (In Russ.)
9. Prilutskaya, N. S., Korel'skaya, T. A., Popova, L. F. The study of the structural and functional composition of soil humus acids of the Euro-Arctic region by UV/visible spectroscopy. *Russian J. Of Chem. And Chemical Technology*. 2018. Vol. 61(2). P. 97–103 (In Russ.)
10. Kononova, M.M., Belchikova, N. P. Rapid Determining Methods of the Humus Composition. *Eurasian Soil Science*. 1961. Vol. 10. P. 75–87 (In Russ.)

11. Pretsch, E., Buhlmann, P., Affolter, C. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*. Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hong Kong; London; Milan; Paris; Singapore; Tokyo, 2000. 473 p.
12. Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. US, 2005. 512 p.
13. Krivopalova, M. A. Avvakumova, N.P., Zhdanova, A. V. Humic acids of peloids as promising adsorption agents. *National Association of Scientists*. 2015. № 9–4(14). P. 56–57.
14. Chimitdorzhieva, G. D. *Organic substance of cold soils*. Ulan-Ude. Buryat Scientific Center of the SB RAS, 2016. 388 p.
15. Orlov, D. S., Rozanova, O. N., Matyukhina, S. G. Infrared absorption spectra of humic acids. *Soil science*. 1962. Vol. 1. P. 17–25.
16. Motuzova, G.V., Derham, H.M., Stepanov, A. A. Comparative characteristics of humic acids of arable soils of taiga, steppe and semi-desert zones. *Soil science*. 2012. Vol. 11. P. 1171.
17. Sartakov, M.P., Chumak, V. A. Infrared absorption spectra of humic acids of alluvial soils of the Ob-Irtysh floodplain. *Bulletin of KrasGAU*. 2013. Vol. 8(83). P. 53–56.
18. Gostischeva, M. V., Inisheva, L. I., Fedko, I. V. Research of chemical and biological properties of humic acids of peat of various origin. *Peat in solving problems of energy, agriculture and ecology. Materials of the international conference*. May 29. June 2. Minsk, 2006. P. 181–184.
19. Aristilde, L., Sposito, G. Complexes of the antimicrobial ciprofloxacin with soil, peat, and aquatic humic substances. *Environmental toxicology and chem.* 2013. Vol. 32(7). P. 1467–1478.
20. Lodygin, E. D., Beznosikov, V. A., Vasilevich, R. S. Structural composition of humus substances of tundra soils. *Humic substances in the biosphere. Materials of the VI Russian Scientific Conference with international participation*. Syktyvkar, 2014. P. 60–63.
21. Aeschbacher, M., Graf, C., Schwarzenbach, R.P., Sander, M. Antioxidant properties of humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46. P. 4916–4925.
22. Shang, E.X.; Li, Y.; Niu, J.F.; Zhou, Y.J.; Wang, T.Y.; Crittenden, J. C. Relative importance of humic and fulvic acid on ROS generation, dissolution, and toxicity of sulfide nanoparticles. *Water Res.* 2017. Vol. 124. P. 595–604.

DOI: 10.17516/1998-2836-0268

УДК 544.014

Solid Solutions in Aluminum Electrolytes with the Participation of LiF

Yulia N. Zaitseva^{*a}, Sergei D. Kirik^{a, b},
Aleksandr S. Samoilo^b, Petr S. Dubinin^b,
Oksana E. Bezrukova^b, Aleksandr N. Zaloga^b,
Sergei G. Ruzhnikov^b and Igor S. Yakimov^b

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology
FRC «Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS»*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 21.09.2021, received in revised form 15.11.2021, accepted 13.01.2022

Abstract. The paper presents the investigation of the solid solutions formation in the fluoride system $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ - Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 with the addition of LiF. Two local regions were under consideration. The first case concerns the possibility of potassium and sodium cations replacing with lithium in the elpasolite (K_2NaAlF_6) when LiF is added to the electrolyte. In the second, the effect of lithium fluoride on the chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) was studied. The investigation was motivated by the need to control the composition of the electrolyte during the electrolytic production of aluminum. The electrolyte samples were obtained from the initial fluorides under laboratory conditions. Determination of crystal-chemical details of the structure of solid solutions was carried out by the method of full-profile analysis (Rietveld method) on multiphase polycrystalline samples. It was found that the addition of LiF in the structure of elpasolite is accompanied by a gradual substitution of lithium for sodium with the formation, ultimately, of the K_2LiAlF_6 phase with the lattice parameter $a = 8.0779 \text{ \AA}$. Potassium is not subject to substitution. No dissolution of LiF in the structure of cryolite (Na_3AlF_6) was found. It was shown that chiolite does not form solid solutions with LiF upon crystallization.

Keywords: system Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 -LiF, electrolyte for aluminium production, solid solutions, X-ray powder diffraction.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: j-n-zaitseva@yandex.ru

Citation: Zaitseva, Yu. N., Kirik, S. D., Samoilo, A. S., Dubinin, P. S., Bezrukova, O. E., Zaloga, A. N., Ruzhnikov, S. G., Yakimov, I. S. Solid solutions in aluminum electrolytes with the participation of LiF. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 22–31. DOI: 10.17516/1998-2836-0268

Твердые растворы в алюминиевых электролитах с участием LiF

Ю. Н. Зайцева^а, С. Д. Кирик^{а, б},
А. С. Самойло^б, П. С. Дубинин^б, О. Е. Безрукова^б,
А. Н. Залого^б, С. Г. Ружников^б, И. С. Якимов^б

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Представлены исследования образования твердых растворов в двух локальных областях системы $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ - Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 с добавлением LiF. В первом случае рассмотрена возможность замещения катионов калия и натрия в эльпасолите (K_2NaAlF_6) на литий при добавлении в электролит LiF. Во втором изучено влияние фторида лития на хиолит ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$). Изучение фторидной системы обосновано необходимостью контроля состава электролита при электролизе алюминия. Исследования были выполнены на образцах, полученных из исходных фторидов в лабораторных условиях. Определение кристаллохимических деталей строения твердых растворов проведено методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) на многофазных поликристаллических образцах.

Установлено, что при добавлении LiF в структуре эльпасолита происходит постепенное замещение натрия на литий с образованием в конечном счете фазы K_2LiAlF_6 с параметром решетки $a=8,0779 \text{ \AA}$. Калий не подвергается замещению. Растворения LiF в структуре криолита (Na_3AlF_6) не обнаружено. Показано, что хиолит при кристаллизации не образует твердых растворов с LiF.

Ключевые слова: система Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 -LiF, электролиты для производства алюминия, твердые растворы, порошковая рентгеновская дифракция.

Цитирование: Зайцева, Ю. Н. Твердые растворы в алюминиевых электролитах с участием LiF / Ю. Н. Зайцева, С. Д. Кирик, А. С. Самойло и др. // Журн. Сиб. федер. унта. Химия, 2022, 15(1). С. 22–31. DOI: 10.17516/1998-2836-0268

Introduction

The Heroult-Hall electrolytic process [1, 2], used for the industrial production of primary aluminum, is possible due to the dissolution of alumina in a fluoride-salt melt at a temperature of about 960 °C. For more than 100 years, the compositions of the electrolytes used have been invariably based on the (NaF-

AlF₃) system in the crystallization area of cryolite (Na₃AlF₆) and chiolite (Na₅Al₃F₁₄). Improvement and optimization of electrolyte properties is carried out through the addition of various fluoride salts: CaF₂, MgF₂, BaF₂, KF, LiF [3, 4]. Some fluorides, such as lithium and potassium, can enter the bath with alumina [5, 6]. In the last decade, there has been an increase in the number of publications devoted to a detailed study of potassium-containing electrolyte [7–11]. For the efficiency of the electrolytic process, the composition of the multicomponent melt requires rather fine control. Practice shows that the most objective and accurate analysis of the electrolyte can be obtained on cooled samples [12]. It is possible that this is one of the most motivating factors for a thorough study of the subsolidus region of multicomponent diagrams of the type (AlF₃-NaF-Me₁F_i-Me₂F_j ...).

Solid solutions are common in fluoride salt systems. Craig, D. F. and Brown, J. J. [13], describing the equilibria in the CaF₂-AlF₃-Na₃AlF₆ system, have indicated the presence of β -cryolite-based solid solutions along the Na₃AlF₆-NaCaAlF₆ quasi-binary section. The homogeneity region of the solid solution increased with temperature. Later, these data were confirmed by considering the quasi-binary section CaF₂-Na₃AlF₆ [14].

According to [15], there were formed two regions of solid solutions in the Na₃AlF₆-Li₃AlF₆ system in the temperature range 540–720 °C. They were both on the basis of Na₃AlF₆ and Li₃AlF₆. Below a temperature of 540 °C, they decomposed into two compounds of constant composition Na₃AlF₆ and LiNa₂AlF₆. The formation of a solid solution region based on Na₃AlF₆ was described in [16].

There was reported in the paper [17], that the binary section Na₃AlF₆-K₃AlF₆ was divided into two subsystems by elpasolite (K₂NaAlF₆) with a melting point of 954 °C. Above the line of polymorphic transformation of cryolite (542 °C), there were regions of solid solutions based on K₂NaAlF₆ and the high-temperature form of Na₃AlF₆. The polymorphic transition temperature decreased to 340 °C at the composition shifted towards K₂NaAlF₆. The mixture of two individual phases Na₃AlF₆ and K₂NaAlF₆ was observed at room temperature.

The study of the NaF-KF-AlF₃ system in [18, 19] have shown small region of solid solutions based on Na₅Al₃F₁₄. Potassium ions replaced sodium only in one of two crystallographic positions.

There were many studies, where only references or suspicions about the existence of solid solutions were formulated. Comprehensive studies have not been undertaken. The presence of solid solutions was often hidden by the temperature dependence and the width of the region of existence. As the result there were no detailed descriptions of the solid solutions compositions. At the same time, detailed information on the subsolidus area is important for solving applied problems. Data on the composition of phases, including phases with a variable composition, are used to provide X-ray diffraction analysis of the electrolyte composition during technological control [12]. Sampling for analysis is carried out directly from the operating electrolysis bath at a high temperature. The sample cooling mode is practically not controlled. It is obvious that the composition of the solid solution can vary.

This work presents the results of investigation of the solid solution formation in two local regions of Na₅Al₃F₁₄-Na₃AlF₆-K₃AlF₆ system when LiF was added to the electrolyte. Research topics arose directly from the industrial practice of the electrolyte control by quantitative X-ray diffraction analysis. The first topic is related to the possibility of potassium and sodium cations in the elpasolite to be replaced with lithium when LiF have been added to the electrolyte. In the second topic, the effect of lithium fluoride on chiolite is discussed. Earlier it was found [18, 19] that chiolite forms solid solutions with the substitution of sodium for potassium. There was no information on the change in chiolite in

the presence of LiF. The studies were carried out on samples obtained from the initial fluorides under laboratory conditions. Determination of crystal-chemical details of the structure of solid solutions was carried out by the method of full-profile analysis (Rietveld method) on multiphase polycrystalline samples.

Experimental

Sample preparation. Initial substances NaF, AlF_3 , KF, LiF of reagent grade were used for the synthesis of samples. Before synthesis, all the starting materials were calcined in a furnace at a temperature of 400–450 °C for at least 1 hour. Stoichiometric weighed portions of NaF, AlF_3 , KF, LiF were ground in an agate mortar, placed in the closed platinum crucible in the furnace at appropriate temperatures and kept in the furnace for 30–50 min. before melting. Crystallization of the melts was carried out by pouring the melt from the crucible into a massive metal cooled mold. The weight of the samples was about 3 g. After complete cooling, the sample was removed and ground in an agate mortar. Then, to achieve an equilibrium state, each sample was thermally treated at different temperatures. The obtained materials were analyzed by X-Ray diffraction control at all stages of preparation. Weight loss during heat treatment was in the range of 1.3–1.8 wt.%.

X-ray diffraction (XRD). X-ray powder diffraction data were obtained using $\text{CuK}\alpha$ radiation on an X'Pert PRO diffractometer with a PIXcel detector equipped with a graphite monochromator (PANalytical). The samples were ground in an agate mortar and prepared by direct filling of the cuvette. Scans were carried out at room temperature in the range from 5 to 80 ° on the 2θ scale, with a step of 0.026 °, $\Delta t = 50$ s/step.

X-ray diffraction data processing. The crystal structures were refined from powder diffraction data by full-profile analysis (Rietveld method) using the FulProf program [20] in the multiphase sample mode. The coordinates and the occupancies of atomic positions were refined. The thermal parameters of the atoms were refined in the isotropic approximation.

Results and discussion

1. Formation of solid solutions in the $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_2\text{NaAlF}_6$ system upon doping with LiF.

The presence of cryolite is the feature of electrolytes containing elpasolite after crystallization. This is consistent with the data obtained by of thermal analysis [17], where a continuous region of solid solutions were established above 500 °C. The solid solution decomposed into cryolite and elpasolite below the indicated temperature.

The observed transformations can be considered from a crystal-chemistry point of view. There two layers can be distinguished in the crystal structure of cryolite (Fig. 1a). The first is a mixed cation-anionic layer and the second is a cationic one. Sodium cations in the first anionic layer (position 2b) have a distorted octahedral environment with Na-F distances in the range of 2.227–2.282 Å. Sodium atoms (position 4e) in the second cationic layer, have a tetrahedral environment with Na-F distances in the range of 2.29–2.35 Å. From the point of view of the interatomic distances it seems unlikely to expect the substitution of potassium for sodium in the indicated positions.

There is a characteristic detail of the low-temperature cryolite structure. The axis of AlF_6 octahedron is inclined to the vertical unit cell axis (c) at the angle is 19.7°. As the temperature rises, the

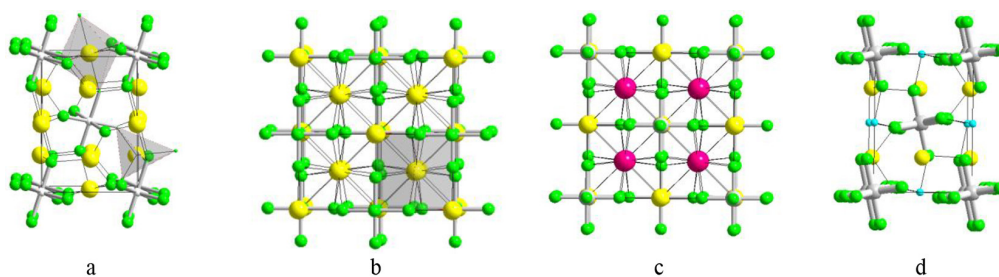


Fig. 1. Crystal structures: (a) – low-temperature form of cryolite (α - Na_3AlF_6), (b) – high-temperature form of cryolite (β - Na_3AlF_6), (c) elpasolite K_2NaAlF_6 , (d) $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$

axes of the octahedron are oriented along the axes of the cell. Above 500 °C, the octahedron axis has a vertical direction. The transition to the high-temperature β -form is carried out in a continuous manner. The symmetry group of the $\text{P2}_1/\text{n}$ changes to $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Fig. 1b). The nearest environment of sodium in position 4a forms an octahedron with Na-F distances of 2.283 Å. The environment of the sodium 8c position from a tetrahedron is transformed into a cuboctahedron with Na-F distances of 2.85 Å. The resulting structure repeats the structure of elpasolite (Fig. 1c). The dimensions of the cationic cavities are prone to isomorphic substitution of sodium for potassium. It explains the formation of a continuous region of solid solutions.

The crystal structure of $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ (Fig. 2d) repeats the structure of the low-temperature cryolite with a slight displacement of the second cationic layer, in which sodium is located. The similarity of the structures encourages the expectation of a possible mixing of $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ with the structure of elpasolite at high temperatures.

In this work, attention was paid to the changes in the crystal structure of cryolite and elpasolite at high temperatures which could happen in a result of the subsequent addition of 5, 10, 15, 20, 25 wt.% LiF to the electrolyte sample. The study was carried out on a series of samples lying on the $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_2\text{NaAlF}_6$, annealed at 750 °C and at 450 °C.

The Figure 2 shows X-ray diffraction patterns of samples with the composition $\text{Na}_3\text{AlF}_6 / \text{K}_2\text{NaAlF}_6 = 60/40$. After annealing at 750 °C, a cubic elpasolite phase with the unit cell parameter of 8.015 Å was dominated. The right-sided shoulders in diffraction lines (Fig.2) can be associated with the formation of a small amount of cryolite, as a result of the partial decomposition of the solid solution during the quenching of the sample. The X-ray diffraction pattern shows well-crystallized phases of elpasolite and cryolite after annealing the sample at 450 °C. The lattice parameter of elpasolite essentially increases to 8.086 Å. However it is slightly lower than that of the stoichiometric phase (8.118 Å). Refinement of the occupancy of the eight-fold cationic position leads to the composition $7.46\text{K} + 0.54\text{Na}$.

After annealing at 750 °C elpasolite shown a tendency to increase the lattice parameter in the range of 7.990–8.098 Å upon transition in composition from Na_3AlF_6 to K_2NaAlF_6 . Annealing at 450 °C gave the change in the lattice parameter in a narrow range of 8.0840–8.098 Å, which indicated the absence of a continuous region of solid solutions at this temperature. Potassium in the eight-fold cationic position was substituted for sodium by only 6 %, which was ~ 2 % in the structure as a whole. Repetition of this value for other samples indicated the limiting composition of the solid solution. The cryolite unit cell parameters were close to the parameters of a standard cryolite sample [21]. Refinement

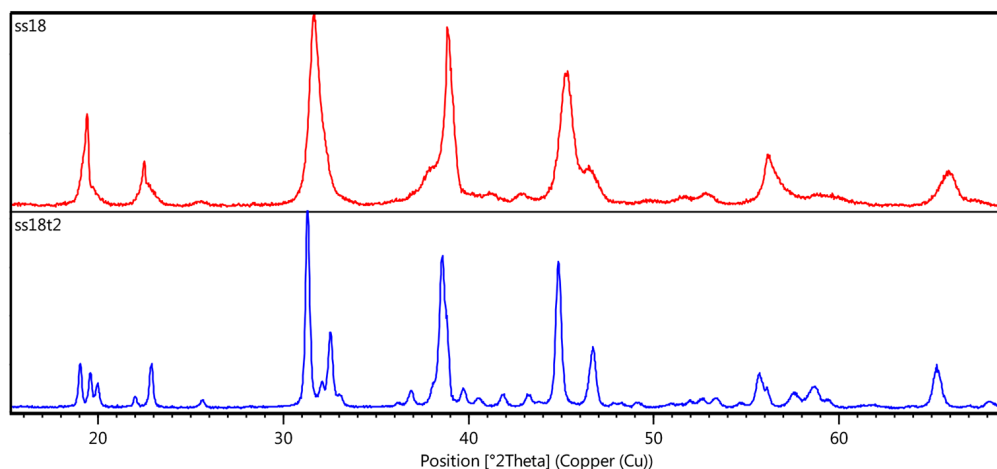


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the sample with composition $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{K}_2\text{NaAlF}_6 = 60/40$ at 450 °C (lower) and 750 °C (upper)

of the cryolite structure did not reveal changes in the occupancy of cation positions for all samples. The observed insignificant changes in the unit cell parameters, within $\pm 0.02 \text{ \AA}$, should be attributed to a change in the rotation of the AlF_6 octahedron. Above 500 °C, the cryolite structure turned out to be adapted to replace potassium ions in sodium positions. As a result the wide area of a solid solution was formed. At cooling, the solid solution area shrunk. Cryolite did not support the structure of elpasolite without significant substitution of sodium for potassium. Because cryolite structure was rearranged into a low-temperature form.

When LiF was added to elpasolite, there was observed a small regular shift of all lines on the X-ray powder diffraction pattern to the far region with some change in intensity. With an increase in the addition of LiF, small lines related to NaF appeared on the X-ray diffraction patterns. It was difficult to judge about the presence of LiF, since the positions of the LiF lines were overlapped by the elpasolite lines. In the considered limit of concentration changes, the appearance of new multicomponent phases does not occur. Refinement of the lattice parameters was carried out by the method of full-profile fitting of X-ray diffraction patterns (LeBail method). Table 1 and the graph in Fig. 3 show the refined lattice parameters.

Table 1. Lattice parameters of the main phase in the samples of the series $\text{K}_2\text{NaAlF}_6 + 0,5,10,15,20,25 \text{ wt.\% LiF}$

LiF, wt.%,	Unit cell parameter $a, \text{ \AA}$
0	8.1179
5	8.1057
10	8.0934
15	8.0841
20	8.0794
25	8.0779

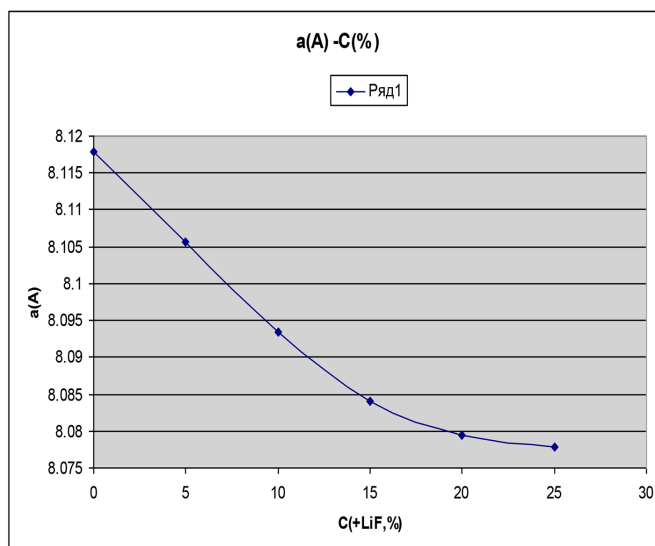


Fig. 3. Graph of changes in the lattice parameter of elpasolite versus the concentration of LiF additive

The lattice parameter decreases with an increased with the amount of lithium fluoride. Two zones could be distinguished on the graph. The first zone with a LiF contented of up to 12–15 wt.% represented a linear decrease in the lattice parameter. The boundaries of the zone corresponded to the complete substitution of lithium for sodium: $\text{K}_2\text{NaAlF}_6 \rightarrow \text{K}_2\text{LiAlF}_6$. The second zone was flat and indicated the completion of the replacement process. It can be concluded that elpasolite interacts with LiF with the substitution of lithium for sodium. The depth of substitution corresponds to one sodium atom, that is, no further substitution is observed.

Thus, the composition of a multiphase mixture with the participation of cryolite and elpasolite upon heating obeys the following regularities. At temperatures below 500 °C, cryolite does not change its composition. Above 500 °C, a second-order phase transition occurs in its crystal structure, which consists in a change in the orientation of the AlF_6 octahedra along the c axis. The restructuring is completed by the high-temperature β -form of cryolite. At temperatures above 700 °C in the presence of KF or an elpasolite phase in the system, the process of dissolution or equalization of KF concentration occurs according to the diffusion mechanism. Ultimately, a continuous region of solid solution appears in the system based on the elpasolite structure. Upon rapid cooling, β -cryolite transforms into α -cryolite, the solid solution decomposes into α -cryolite and a solid solution based on elpasolite with an excess of sodium content of about 2 %. With the addition of LiF, sodium in the elpasolite structure is gradually replaced by lithium with the formation, ultimately, of the K_2LiAlF_6 phase with the lattice parameter $a = 8.0779 \text{ \AA}$. Dissolution of LiF in the structure of cryolite Na_3AlF_6 was not detected.

2. Interaction of chiolite with LiF

Chiolite $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ is the main component in cold sample of acidic electrolyte. It is likely that chiolite should be active with respect to the «basic» additives of the LiF type introduced into the electrolyte. Two variants of interaction of chiolite with LiF can be assumed. The first is the formation of a chiolite-based solid solution. The second is the interaction with LiF and the formation of new

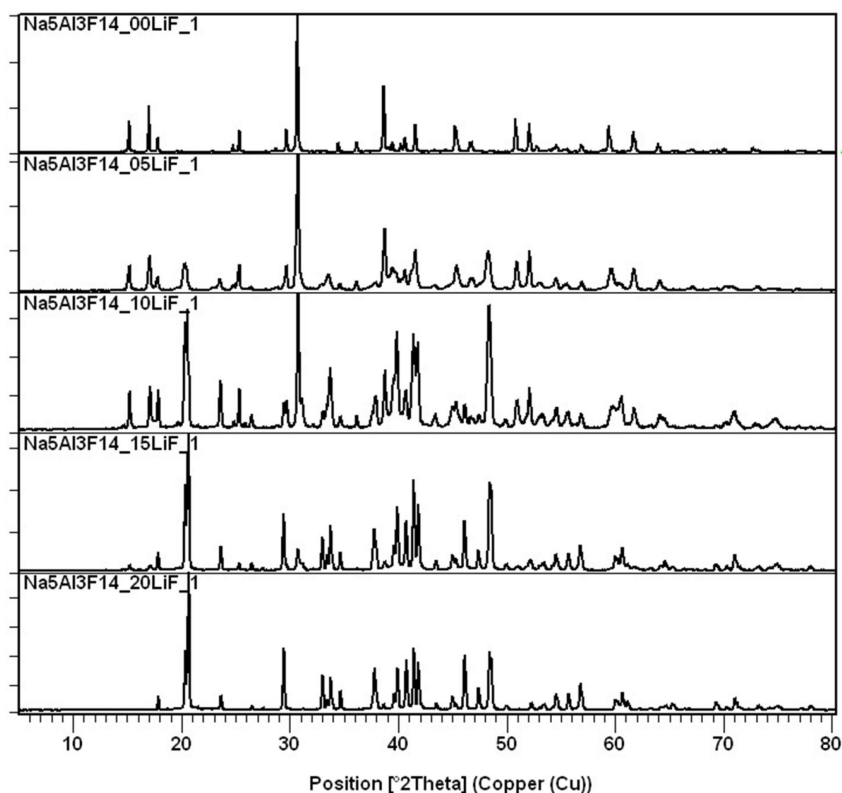


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of the products of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ + 5, 10, 15, 20 wt.% LiF interaction. Chiolite reacted with LiF to form new phases

phases. The formation of a solid solution based on chiolite was previously observed when part of sodium was replaced by potassium [18, 19]. Refinement of the crystal structure using X-ray powder diffraction data showed that the substitution of sodium for potassium occurs only in the 2-fold position of sodium by $\sim 40\%$. The limiting dissolution does not exceed 5 % (wt.) KF. The solid solution is stable in the range from melting temperature to room temperature.

To clarify the nature of the interaction, a series of samples of chiolite with LiF was synthesized. Figure 4 shows X-ray diffraction patterns of the synthesis products.

Samples of the series with an increasing amount of LiF have shown that chiolite did not form solid solutions. The interaction even with a small amount of LiF led to the appearance of the $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ phase. It could be observed on the X-ray diffraction patterns that chiolite disappeared (maximum peak at 30.70°), a group of peaks ($20\text{--}21^\circ$), corresponding to $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ appeared. «Unreacted» chiolite retained its unit cell parameters. Further increasing LiF amount, resulted with $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$, $\text{Li}_3\text{Na}(\text{AlF}_6)_2$ crystallization. When the amount of LiF is more than 20 % (wt.), $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$, $\text{Li}_3\text{Na}_3(\text{AlF}_6)_2$ and traces of Li_3AlF_6 were observed in the reaction products.

Conclusion

Thus, crystallization of K_2NaAlF_6 from melted electrolyte in the presence of LiF in the melt finishes with the formation of a solid solution of the composition $\text{K}_2\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{AlF}_6$. The boundaries of the

region of solid solutions allow complete replacement of sodium by lithium. Potassium is not subjected to substitution. $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ during crystallization does not form solid solutions with LiF . $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ initially crystallizes from acidic melts ($\text{KO} < 2.3$) in the presence of LiF . At a high concentration of LiF , along with $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$, $\text{Li}_3\text{Na}_3(\text{AlF}_6)_2$ and Li_3AlF_6 crystallize.

References

1. Grjotheim, K., Krohn, C., Malinovsky, M., Matiasovsky, K. *Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process*. 2nd ed. Dusseldorf: Aluminum-Verlag, 1982.
2. Thonstad, J., Fellner, P., Haarberg, G.M. *Aluminium Electrolysis Fundamentals of the Hall-Héroult Process*. 3rd ed. Dusseldorf: Aluminum-Verlag, 2001.
3. Padamata, S.K., Yasinskiy, A.S., Polyakov, P. V. Electrolytes and its additives used in aluminum reduction cell. *A review Metallurgical Research and Technology*. 2019. Vol. 116(4). P. 410.
4. Alarie, J., Kiss, L.I., Poncsák, S., Santerre, R., Guérard, S., Bilodeau, J.-F. Influence of Additives on Alumina Dissolution in Superheated Cryolite Melts. *Minerals, Metals and Materials*. 2021. Vol. 6. P. 533–540.
5. Yang, Yo., Hu, X., Wang, Zh., Yasinskiy, A., Polyakov P., Shi, Zh. Potassium Balance and Its Distribution in Commercial Aluminum Reduction Cells – When Potassium-containing Alumina Is Used as the Raw Material for Aluminum Electrolysis. *The Electrochemical Society of Japan*. 2020. Vol. 88(6), P. 574–579.
6. Tao, Sh., Peng, J., Di. Yu., Liu, K., Zhao, K., Feng, N. Electrochemical Study of Potassium Fluoride in a Cryolite-Aluminum Oxide Molten Salt. *Analytical Letters*. 2015. Vol. 48(2). P. 371–381.
7. Hui, G., Jie, L., Hongliang, Zh., Jiawei, L., Jingkun, W., Chunling, M., Shangyuan, W., Chuanxin, Z. Study on micro-structure and transport properties of $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system by first-principles molecular dynamics simulation. *J. of Fluorine Chem*. 2020. Vol. 235, 109546.
8. Nekrasov, V.N., Limanovskaya, O.V., Suzdal'tsev, A.V., Khramov, A.P., Zaikov Y.P. Stationary anodic process at platinum in $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts. *Russ. Metall (Metally)*. 2014. P. 664–670.
9. Dedyukhin, A., Apisarov, A., Tin'ghaev, P., Redkin, A., Zaikov, Y. Electrical Conductivity of the KF-NaF-AlF_3 Molten System at Low Cryolite Ratio with CaF_2 Additions. *Light Metals*. 2011. P. 563–565.
10. Suzdaltsev A. V., Nikolaev A. Yu., Zaikov Yu. P. Towards the Stability of Low-Temperature Aluminum Electrolysis. *J. of The Electrochemical Society*. 2021. Vol. 168. 046521.
11. Wang, J.-Q., Li, C.-L., Chai, D.-P., Zhou, Y.-F., Fang, B., Li, Q. Relationship between aluminium electrolysis current efficiency and operating condition in electrolyte containing high concentration of Li and K. *Minerals, Metals and Materials Series*. 2018. Vol. F4. P. 621–626.
12. Kirik, S.D., Kulikova, N.N., Yakimov, I.S., Klueva, T.I., Baranov, I.A., Buzunov, V.Y., Goloschapov, V.G. Industrial Application of XRD Approach for Electrolyte Control in Domestic Aluminum Production. *Nonferrous metals*. 1996. Vol. 9. P. 75–77 (in Russ.)
13. Craig, D.F., Brown, J.J. Phase equilibria in the System $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ and Part of the System $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$. *J. J. Am. Ceram. Soc*. 1980. Vol. 63. P. 254–261.
14. Chrenkova, M., Danek, V., Silny, A. In Solid solutions in the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2$, *Ninth International Symposium on Light Metals Production*, NTNU Trondheim Norway, Thonstad, J., Ed. NTNU Trondheim, Norway, 1997.

15. Holm, J.L., Holm, B.J. Phase Investigations in the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6$. *Acta Chem. Scand.* 1970. Vol. 24. P. 2535–2546.
16. Stinton, D.P., Brown, J. Phase equilibria in the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6$. *J. Am. Ceram. Soc.* 1975. Vol. 58, P. 257.
17. Grjotheim, K., Holm, J.L., Mikhael, S.A. Equilibrium Studies in the Systems. $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ and $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-Rb}_3\text{AlF}_6$. *Acta Chem. Scand.* 1973. Vol. 27. P. 1299–1306.
18. Samoilo, A.S., Zaitseva, Y.N., Dubinin, P.S., Piksina, O.E., Ruzhnikov, S.G., Yakimov, I.S., Kirik, S.D. Structural aspects of the formation of solid solutions in the NaF-KF-AlF_3 system. *J. of Solid State Chem.* 2017. Vol. 252. P. 1–7.
19. Samoilo, A.S., Zaitseva, Y.N., Dubinin, P.S., Piksina, O.E., Ruzhnikov, S.G., Yakimov, I.S., Kirik, S.D. System NaF-KF-AlF_3 : Solid Solutions Based on the Chiolite Structure. *J. Sib. Fed. Uni./Chem.* 2017. Vol. 10(2). P. 165–174.
20. Rodrigues-Carvajal J. FullProf version 4.06. ILL (unpublished), March 2009.
21. Hawthorne, F.C., Ferguson, R. B. Refinement of the crystal structure of cryolite. *The Canadian Mineralogist.* 1975. Vol. 13(4). P. 277–282.

DOI: 10.17516/1998-2836-0269

УДК 544.773.432

Electrical Stimulated Polyvinyl Alcohol-Borax-Graphene Hydrogel for Drug Releasing and Delivery

Jafar M. Batayneh^a and Ali Mohammad Alqudah^{b*}

^a*Department of Biomedical Engineering
University of Bridgeport
Bridgeport City, CT, USA*

^b*Department of Biomedical Systems and Informatics Engineering
Yarmouk University, Irbid, Jordan*

Received 12.08.2021, received in revised form 11.01.2022, accepted 13.01.2022

Abstract. Polyvinyl Alcohol hydrogel has promising applications in numerous biomedical, biomaterial, and tissue engineering. However, it has poor conductive properties, restraining its development within huge fields such as bio-signals acquisition systems, thermal stability, and drug delivery. Adding Graphene as a nanofiller will produce PVA/Borax/Graphene nanocomposite hydrogel, which is an excellent procedure to significantly improve the conductive properties of PVA. The toxicity will not affect the nanocomposite while very well-dispersed graphene will significantly improve the thermal and conductivity stability of the nanocomposite. In this study, we investigated the performance of a newly prepared conductive hydrogel gel using the freezing/thawing method.

Keywords: Polyvinyl Alcohol, Polyvinyl Acetate, PolyvinylAlcohol /Borax / Graphene, Graphite Oxide, Micro Electrical Mechanical Systems.

Acknowledgements. Special thanks to Michelle Richards, the University of Bridgeport community; Doctors, engineers, and especially the Department of Biomedical Engineering. Thanks to the Department of Biology's staff, especially Frederick Ferraro, Dr. RubaDeebBou-Chahine, Dr. Natalie Romano, and Dr. StergiosBibis for their assistance and advice given at the Collaborative Biomedical Research Center.

Citation: Batayneh, J. M., Alqudah, A. M. Electrical stimulated polyvinyl alcohol-borax-graphene hydrogel for drug releasing and delivery. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 32–44. DOI: 10.17516/1998-2836-0269

Электростимулированный гидрогель (поливиниловый спирт-бура-графен) для высвобождения и доставки лекарств

Дж. М. Батайнех^а, А. Мохаммад Алькудах^б

^аУниверситет Бриджпорта

Бриджпорт, США

^бУниверситет Ярмук

Ирбид, Иордания

Аннотация. Гидрогель из поливинилового спирта (ПВС) применяется во многих областях биомедицины, биоматериалов и тканевой инженерии. Однако он обладает слабыми проводящими свойствами, что сдерживает его развитие в таких областях, как системы сбора биосигналов или доставка лекарств. Добавление графена в качестве нанонаполнителя позволит получить нанокompозитный гидрогель (ПВС / бура / графен), что значительно улучшит проводящие свойства ПВС. Нанокompозит не токсичен, а хорошо диспергированный графен обеспечит термическую стабильность и проводимость. В данном исследовании мы показали эффективность проводящего гидрогеля с использованием метода замораживания / оттаивания.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, поливинилацетат, нанокompозит «поливиниловый спирт – бура – графен», оксид графита, микроэлектромеханические системы.

Благодарности. Особая благодарность Мишель Ричардс, сообществу Бриджпортского университета; Врачам, инженерам и особенно департаменту биомедицинской инженерии. Спасибо сотрудникам биологического факультета, особенно Фредерику Ферраро, доктору Рубадиббу-Шахине, доктору Натали Романо и доктору Стерджиосбибису за их помощь и советы, предоставленные в Центре совместных биомедицинских исследований.

Цитирование: Батайнех, Дж. М. Электростимулированный гидрогель (поливиниловый спирт-бура-графен) для высвобождения и доставки лекарств / Дж. М. Батайнех, А. М. Алькудах // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(1). С. 32–44. DOI: 10.17516/1998-2836-0269

Introduction

In several biomedical and pharmaceutical application, hydrogels are massively applied for biomedical engineering, biomaterial, and tissue engineering studies, because of their biodegradability, biocompatibility, non-toxicity, high water content, and other desired attributes [1]. The increasing usage of hydrogels in electrical applications, leads to studies that focus on the poor conductive properties of hydrogels. The uses and applications of hydrogels are limited because they are typically non-conductive and cannot be controlled using electrical stimulation. Enhancing the conductive properties of hydrogels are applicable by providing additives with high conductive characteristics such as metallic nanoparticles, different formations of carbon, and conductive hydrogels [2]. These additives contribute by embedding physically

into aqueous gel solutions in order to form new propagation for these components as electrical paths within the hydrogel network.

Graphene has been vastly utilized to improve the electrical conductivity of hydrogels, while additionally improving thermal, stiffness, and mechanical properties [2, 3]. Specific mechanisms to fabricate a graphene-based polymer are still unclear, however, conductive hydrogel composite requires the construction of a three-dimensional network of interconnected graphene that can improve the electrical conductivity of hydrogel [3]. Two main obstacles for graphene-based hydrogel are, the difficulty of well-dispersion of graphene within hydrogel network because of the strong intermolecular interactions between the two-dimensional sheets of graphene, and large specific surface area of polymeric hydrogel networks. And a percolation limitation occurs at low filler content and polymer chains surround graphene sheets stopping them from reaching to mixture percolation limits [2, 3].

This study introduces an experiment to fabricate Polyvinyl Alcohol/Borax/Graphene (PVA/B/G) hydrogel using freezing/thawing method and testing its conductivity. PVA hydrogels are viscoelastic, semi-solid, soft, cross-linked three-dimensional networks containing hydrophilic chains capable of holding large quantities of water [1]. PVA can form chemical and physical cross-linked networks because its repeating molecular unit possesses hydroxyl groups [1], [4]. The freezing/thawing method avoids the use of chemical additives and any modification of bioactivity or toxicity agents [5]. This method is responsible for physical crosslinking in PVA hydrogel networks and allows for more control of the degree of crystallization by increasing cycling numbers. Using Borax as a crosslinker improves the intermolecular hydrogen bonding between hydroxyl groups in PVA chains [1, 4, 6].

The best way to describe the crystalline structure of PVA (Bunn investigated in detail the crystalline structure of PVA) on the molecular scale is to visualize PVA's crystallin as a double layered structure. These layers are held together by Van der Waals interactions. The double layers within the PVA's crystalline itself are held together by the formation of acetal bridges between the hydroxyl groups [1], [7]. Additionally, PVA chains have amorphous matrixes that give it overall shape, but the PVA crystallites are ordered randomly in small regions. Freezing/thawing method is a Physical crosslinking method because it avoids chemical additives and any modification of bioactive agent and the toxicity [6]. A study was done by Lawrence et al, shows borate ions formed after dissolving Borax in water have high potential to bond chemically with PVA chains and form crosslinked PVA-Borax hydrogel [6, 8]. Borax as a crosslinker, assists the submitting of negative charge that supports the intermolecular hydrogen bonding between the hydroxyl groups on the PVA matrices [8, 9]. At appropriate concentrations, Borax dissociates into boric acid and borate ions according to the equation:



The bond between PVA and Borax is formed between two diols units, one from PVA and one borate ion from Borax, and this cross-linking between PVA and the cross-linker is called di-diol complexation [2], [10]. The PVA/Borax reaction can be simplified into two main reactions; mono-dial complexation and cross-link di-diol complexation. Mono-dial complexation causes the cross-link di-diol complexation to behave as a polyelectrolyte (Fig. 1). The intramolecular structure of PVA/Borax hydrogel relies on balance of interactions between polymer-polymer and polymer-solvent units and the concentration of PVA and Borate ions [11]. Specifically, the existence of cross-link di-diol complexation

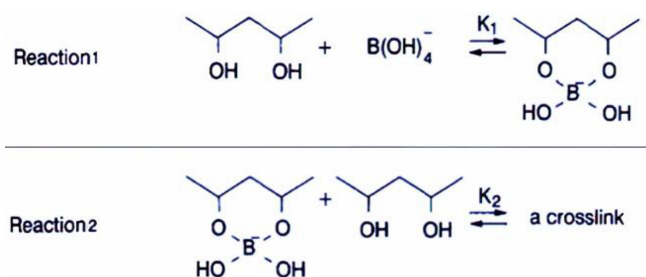


Fig. 1. Gelation mechanism in PVA/Borax hydrogels

reduces the chain dimensions, and the existence of electrostatic charge forms repulsive force between mono-diol units increasing the chain deformation [8, 12]. According to Leibler et al, the structure of PVA-Borax hydrogels depend on these five factors [11]; (1) the excluded volume effect of polymer chain, (2) the charge repulsion among crosslink sites, (3) the intermolecular crosslinking reactions of PVA with borate ions, (4) the intramolecular crosslinking interactions of PVA with borate ions, and (5) the electrostatic screening effect exerted by free Na^+ ions on the negative charged crosslink regions. The 1st and 2nd factors increase the polymer chain size while 4th and 5th factors decrease the polymer chain size [14].

Graphene is a crystalline allotrope with a two-dimensional single layer sheet, one carbon atom thick, sp^2 orbital hybridization, possessing hexagonal lattice, and the specific surface area of $2360 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Graphene consists of two different bonds, σ and π -bond, σ -bond with three neighbors and one π -bond which is oriented out the plane. The distance between the atoms is about $1.42 \text{ \AA}$. Graphene has extremely high conductivity due to its zero-overlap semimetal, which means both atoms and holes work as charge carriers [15]. In order to reach the optimal degree of enhancement for polymers using Graphene, there are two main factors; (1) well-dispersion of Graphene and strong intermolecular interactions of Graphene with polymeric matrix and (2) high filler content is required [2]. When comparing to the dispersion of Graphite Oxide (GO), GO is easier to be dispersed and exfoliated because GO is functionalized with oxygen, which chemically interacts stronger to the PVA matrix. In other cases, Graphene is more difficult to be dispersed and exfoliated because of Van der Waals interactions, which allow Graphene to re-agglomeration effortlessly [2]. Boa et al investigated PVA nanocomposites focused on GO and Graphene and their enhancement properties. One of the strategies to improve the Graphene dispersion in the PVA matrix is using molecular functionalization. These functional groups easily bond with the hydroxyl groups of the PVA matrix and improve the dispersion of Graphene [15]. However, this strategy disrupts the formation of electrical connections between Graphene sheets. Thus, undesirably impacting the conductivity of PVA hydrogels. Another alternative and more suitable strategy would be to disperse Graphene in a favorable solvent before mixing Graphene with PVA. Hydrogen bond is mainly responsible for the enhancement of specific surface area and load transfers between the PVA matrix and Graphene or GO. Figure 2 shows rich oxygenated functional groups in GO, which are responsible for good formation of well-dispersion and strong hydrogen bonding within the PVA matrix. According to the previous facts, GO is supposed to improve PVA hydrogel properties, but the same study has shown opposite results. The better enhancement accrued to nanocomposites based on dispersed Graphene, especially for mechanical properties [15].

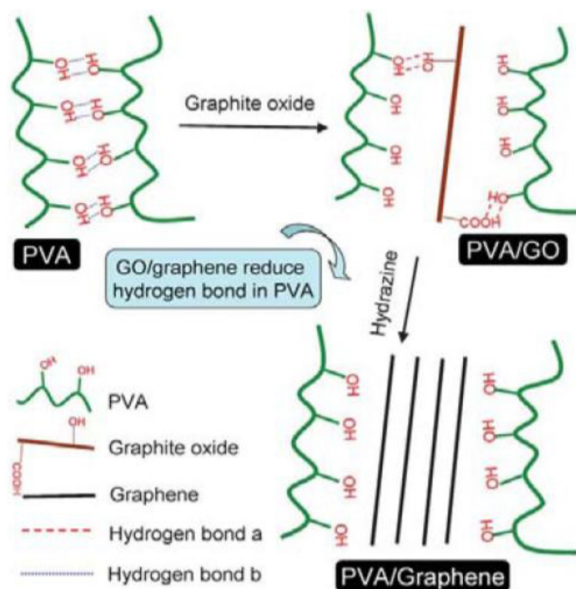


Fig. 2. Schematic illustration for GO/Graphene dispersion with PVA hydrogel [15]

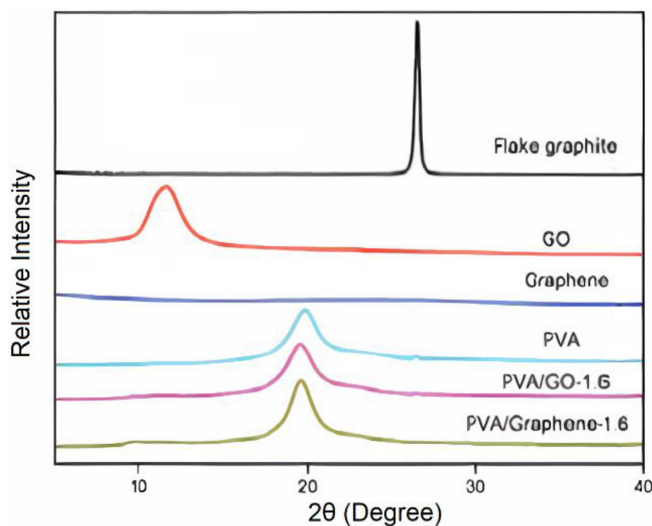


Fig. 3. XRD traces of GO, Graphene, and PVA nanocomposites

Figure 3 shows the XRD examination for Flake graphite, GO, Graphene, PVA, PVA/GO-1.6, and PVA/Graphene-1.6. There is an obvious sharp peak of the Graphite trace, showing diffraction of (001). Below that, on the GO trace, the sharp peak location disappeared, and another peak appears at a different position, which indicates the increasing of interlayer spacing of GO. The Graphene trace shows no peaks, which indicate the long-range disorder of Graphene. The PVA, PVA/GO-1.6, and PVA/Graphene-1.6 traces show the same peak positions with pure PVA after the incorporation of GO and Graphene, which indicates that PVA polymers maintain their local network structures. The disappearance of the GO peak after incorporation with PVA indicates the exfoliation of GO into the

PVA matrix. The PVA/Graphene-1.6 trace shows a sharper and higher peak than PVA and PVA/GO-1.6. The higher and sharper peak represents the stronger enhancement of PVA crystallinity compared to the enhancements of PVA and PVA/GO-1.6, overall, a greater improvement of PVA properties.

Figure 4 shows the TEM examination of (a) PVA/GO-1.6, and (b) PVA/Graphene-1.6 to assess the dispersion and exfoliation of GO and Graphene nanosheets within the PVA matrix. The lines in the figure represent the side views of GO and Graphene nanosheets. The well-dispersion of GO and Graphene in PVA structures are evident to observe, but partially homogenous dispersion is best observed in magnified images. In figure 4, the thickness of the observed lines, indicates the number of layers of GO and Graphene. The thickness of GO lines is between 2–4 nm, which indicates that the line contains 1 to 3 nanosheets. The thickness of Graphene lines is between 17–40 nm, which indicates that the re-agglomeration of Graphene occurred. In the small nanosheet scale, the re-agglomeration occurs because of the strong Van der Waals interaction between Graphene nanosheets. Because of the absence of functionalized groups in Graphene such as epoxy, hydroxyl and carboxyl, the formation of hydrogen bonding between Graphene nanosheets and PVA matrix is insufficient to balance Van der Waals interaction between Graphene nanosheets. However, in case of GO dispersion, oxygenated functionality is rich, thus there are more formations of hydrogen bonding. Van der Waals interactions are balanced and form better exfoliation and dispersion [15].

Essentially, there are five factors that impact the improvement of mechanical properties for PVA nanocomposites [15,16]. First, (1) the hydrogen bonding between the GO/Graphene nanosheets and the PVA matrix, and (2) the hydrogen bonding between the PVA chains. These first two factors are particularly important for PVA nanocomposites and the enhancement of mechanical properties. Due to the hydrogen barrier effect, the hydrogen bonding between the PVA chains will reduce in PVA nanocomposites. Additionally, the hydrogen bond reduction effect will occur in PVA nanocomposites, because of increasing hydrogen bonding between the PVA matrix and GO/Graphene. The remaining factors are (3) the crystallinity of PVA, (4) the mechanical strength of GO/Graphene nanosheets, and (5) the dispersion of GO/Graphene nanosheets in PVA hydrogels. Indeed, these five factors are used to tradeoff between mechanical enhancements in PVA hydrogels, depending on how the GO/Graphene nanosheets are utilized. The electrical conductivity of PVA nanocomposites were investigated using a high resistance meter. The conductive behavior of PVA/GO/Graphene nanocomposites are shown in Figure 5. According to the study, enhancement of conductivity has been achieved by increasing 7 orders in PVA/Graphene-1.6. The improvements

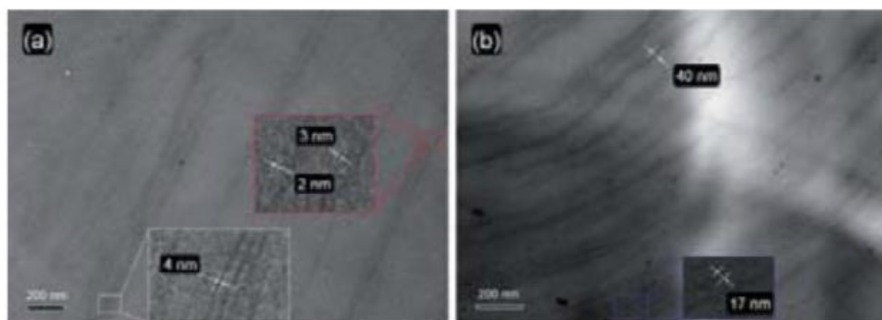


Fig. 4. TEM examination of (a) PVA/GO hydrogel, and (b) PVA/Graphene hydrogel [15]

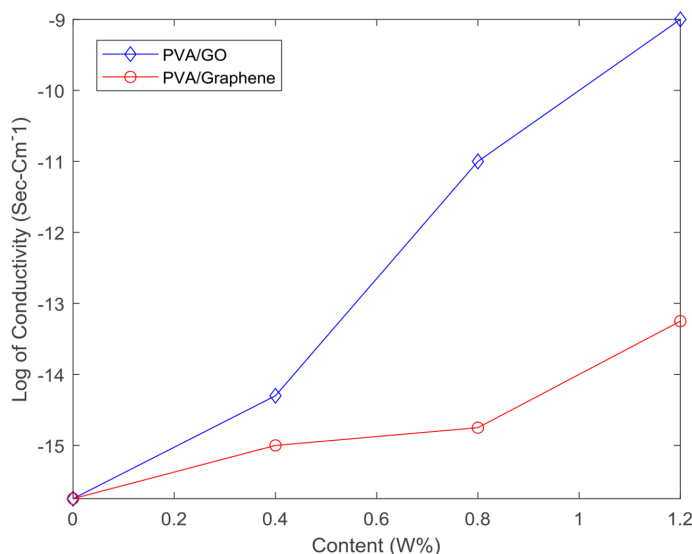


Fig. 5. The conductive behavior of PVA/GO/Graphene nanocomposites

are related to the conducting co-network formed by Graphene dispersion. Figure 5 shows less improved conductivity for dispersed GO, this is related to the damage caused by the functional oxygenation of GO for the disrupted conjunction and lattice.

Materials

Polyvinyl Alcohol was purchased from SIGMA-ALDRICH company. White powder form, ranges between 85,000–124,000 $g\ mol^{-1}$, 99+% hydrolyzed [17]. Borax was purchased from CAROLAINA company. White powder form is 381.42 $g\ mol^{-1}$, and the Formula is $[Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O]$ [18]. Graphene Nanoplatelets were purchased from SIGMA-ALDRICH company. Dark black powder form is 12.01 $g\ mol^{-1}$, 10 (+/-5) Ωsq^{-1} (for a 25 μm film) [19, 20]. All the chemicals were analytical grade and used as received.

Preparation of Graphene Borax suspensions

Ultimately, for this experiment, a total of nine 50mL PVA/B/G sample were prepared. All 9 sample were made with constant concentrations of Borax. Then divided into 3 sets, where there were 3 different concentrations of PVA (2 wt%, 3 wt%, and 4 wt%). And within each set of PVA concentration, there were 3 different concentrations of Graphene (none, 0.005 wt%, and 0.025 wt%). See table 1.

Due to the difficulty of handling small amounts of Graphene, the samples with Graphene concentrations were prepared first, as aqueous Borax/Graphene solutions. Two separate solutions were prepared, one Borax/Graphene solution for each Graphene concentration (0.005 wt%, and 0.025 wt%). For example, in the case of the 50 mL-sample with 0.005 wt% of Graphene, the required Graphene weight would be 2.5 mg. In addition to being extremely difficult to weigh, most of the 2.5 mg of weighted Graphene would adhere to the plastic sample container. To resolve the adhesion issue and for easier handling, a 10x larger-volume aqueous Borax/Graphene solution was prepared with a proportional concentration of Graphene. In the same example, preparing a 250 mL aqueous Borax/

Graphene solution would require 25 mg of Graphene. And 25 mg of Graphene can be more precisely measured and more easily handled, than 2.5 mg. Then taking 25 mL from the 250 mL solution would yield the desired Borax and Graphene concentrations, ultimately need for the 50 mL PVA/B/G sample. This methodology was used for both Graphene concentrations. Two 250 mL aqueous Borax/Graphene solutions were prepared as follows: (1) Borax-0.6 wt%/Graphene-0.01 wt% sample, 250 mL water + 1.5 g Borax + 25 mg Graphene. (2) Borax-0.6 wt%/Graphene-0.05 wt% sample, 250 mL water + 1.5 g Borax + 125 mg Graphene.

Each 250mL Borax/Graphene sample was placed on a magnetic stirrer hotplate for 20 minutes and kept at a temperature of 50 °C (see Fig. 6).

As an added benefit, this method ensures a homogeneous Borax/Graphene solution without the possibility of Graphene sedimentation.

Fabrication of PVA-B-G hydrogels

Each 250mL-PVA/B/G sample was placed on a magnetic stirrer hotplate for 4 h and continuously stirred at a rate of 600 rpm and a temperature between 75 and 80 °C. Each sample was sonicated for 30 minutes at 50 °C. Then the samples were poured into cylinder-shaped molds (65 mm diameter, 17 mm high). Each sample was subjected to five freezing/thawing cycles, freezing for 24 h at a

Table 1. Parameters of PVA/B/G samples in order based on variable concentrations of PVA, Borax, and graphene

Sample	PVA	Borax	Graphene
PVA-2.0/B-0.3	2wt%(1.0 g)	3wt% (0.15 g)	0
PVA-3.0/B-0.3	3wt% (1.5 g)	3wt%(0.15 g)	0
PVA-4.0/B-0.3	4wt%(2.0 g)	3wt% (0.15 g)	0
PVA-2.0/B-0.3/G-0.005	2wt%(1.0 g)	3wt% (0.15 g)	0.005wt%(2.5 mg)
PVA-3.0/B-0.3/G-0.005	3wt%(1.5 g)	3wt% (0.15 g)	0.005wt%(2.5 mg)
PVA-4.0/B-0.3/G-0.005	4wt%(2.0 g)	3wt% (0.15 g)	0.005wt%(2.5 mg)
PVA-2.0/B-0.3/G-0.025	2wt%(1.0 g)	3wt%(0.15 g)	0.025wt%(25 mg)
PVA-3.0/B-0.3/G-0.025	3wt%(1.5 g)	3wt%(0.15 g)	0.025wt% (25 mg)
PVA-4.0/B-0.3/G-0.025	4wt%(2.0 g)	3wt%(0.15 g)	0.025wt% (25 mg)

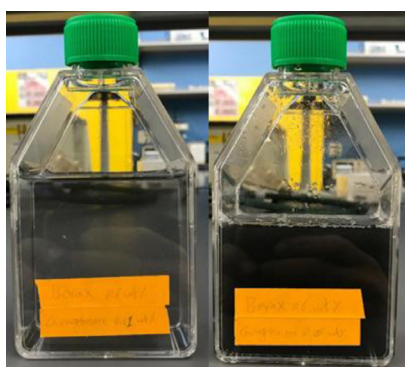


Fig. 6. Borax-0.6wt%/Graphene-0.01wt% sample (Left), and Borax-0.6wt%/Graphene-0.05wt% sample (Right)

temperature of $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and then thawing for 3 h at room temperature. All samples eventually reached the desired sample volume of 50mL to begin the test portion of the experiment.

Electrical Examination

A digital multimeter was used to measure the resistances of all the PVA/B/G hydrogel composites. The PVA/B/G hydrogels were connected within built electrical circuits, through which electrical currents were passed to observe the breakdown of the PVA/B/G hydrogels. As the voltage increased up to 64 V, a digital multimeter was used to monitor the values of the electrical currents.

Results and discussion

Results were documented with photographs during various stages of the experiment. Freezing and thawing states of the hydrogels, the application of electrical voltage, and the meter readings of the resistances of the hydrogels. Figure 7 shows the final freezing cycle of the PVA/B/G hydrogels. The morphology of the PVA/B/G hydrogel was observed with the increasing PVA concentration, as shown by the increased density of the lines passing through the samples. Samples #1, #2, and #3 show the results of increasing PVA concentrations. These samples contained no Graphene and thus the changes in morphology can be attributed to the increasing of PVA concentrations. Additionally, freezing cycles were beneficial in that they reduced air bubbles in all samples.

Figures 8 show the PVA/B/G hydrogel samples in thawed states after five freezing/thawing cycles. Each frame contains an aerial view with a side view pictured below. The side is used to best view and evaluate the existence of air bubbles. Compared to the other samples, samples #3, #6, and #9 contained more air bubbles due to their having the highest PVA concentrations. The high PVA concentrations of these samples made them more difficult to stir as volume decreased and more difficult to rid of air bubbles.

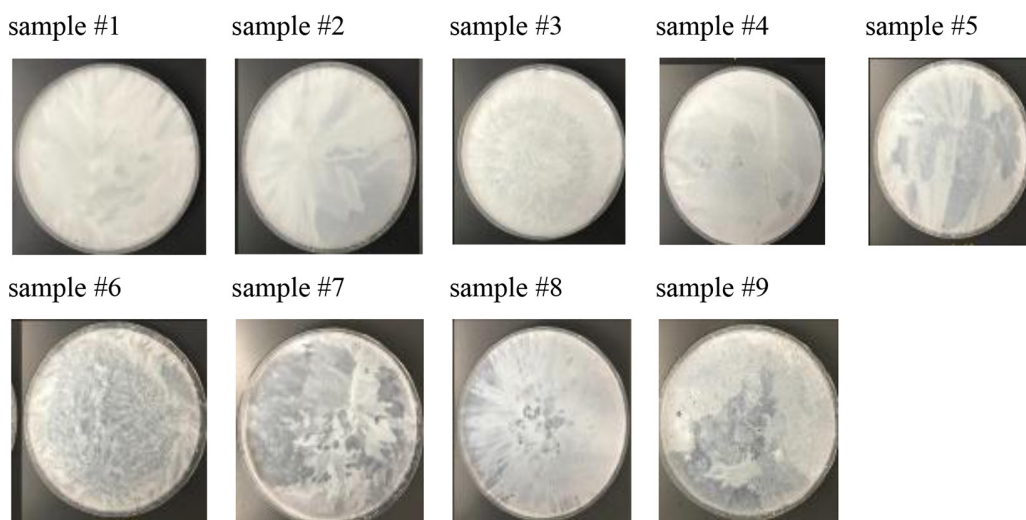


Fig. 7. Last freezing cycle of PVA/B/G hydrogels; sample #1: PVA-2/Borax-0.3, sample #2: PVA-3/Borax-0.3, sample #3: PVA-4/Borax-0.3. Sample #4: PVA-2/Borax-0.3/Graphene-0.005, sample #5: PVA-3/Borax-0.3/Graphene-0.005, sample #6: PVA-4/Borax-0.3/Graphene-0.005, sample #7: PVA-2/Borax-0.3/Graphene-0.025, sample #8: PVA-3/Borax-0.3/Graphene-0.025, and sample #9: PVA-4/Borax-0.3/Graphene-0.025

Figure 9 shows the resistance readings of two different hydrogel samples, one without dispersed Graphene (Figure 9, left) and one with dispersed Graphene (Figure 9, right)., When comparing the resistances of the two hydrogels, the PVA/B/G hydrogel resistance reduced by approximately 1:23 compared to the PVA/B hydrogel resistance. This indicates that the dispersion of Graphene into PVA/B hydrogel enhanced the electrical conductivity of the hydrogel. The incorporation of Graphene into the

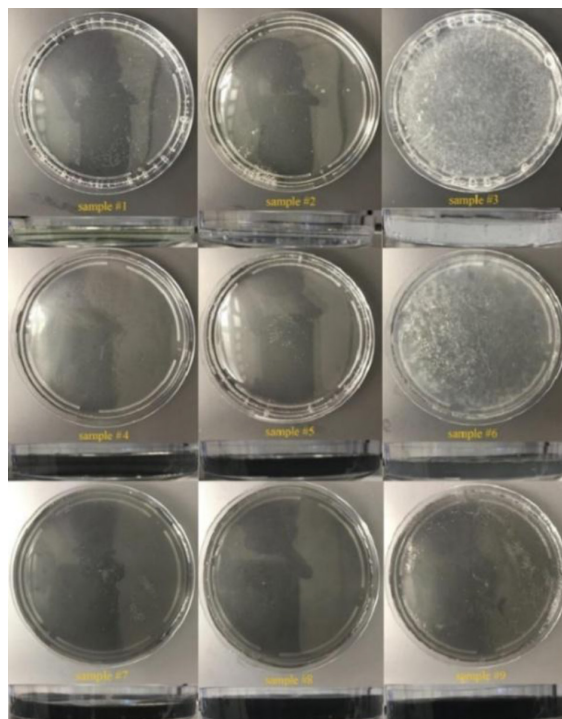


Fig. 8. PVA/B/G hydrogels in the thawed state after five freezing/thawing cycles; sample #1: PVA-2/Borax-0.3, sample #2: PVA-3/Borax-0.3, sample #3: PVA-4/Borax-0.3. Sample #4: PVA-2/Borax-0.3/Graphene-0.005, sample #5: PVA-3/Borax-0.3/Graphene-0.005, sample #6: PVA-4/Borax-0.3/Graphene-0.005, sample #7: PVA-2/Borax-0.3/Graphene-0.025, sample #8: PVA-3/Borax-0.3/Graphene-0.025, and sample #9: PVA-4/Borax-0.3/Graphene-0.025

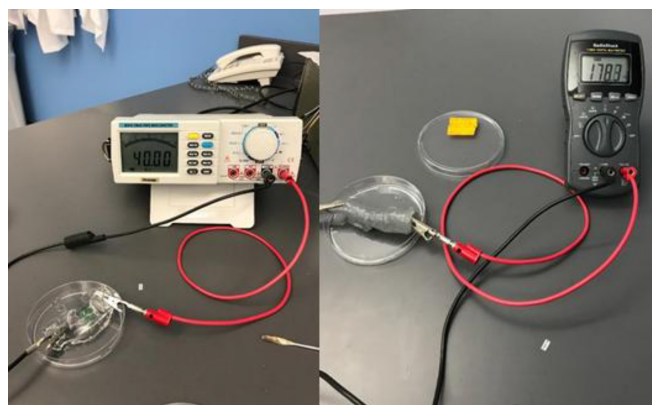


Fig. 9: measuring PVA/Borax hydrogel resistance (Left) and PVA/B/G hydrogel resistance (Right)

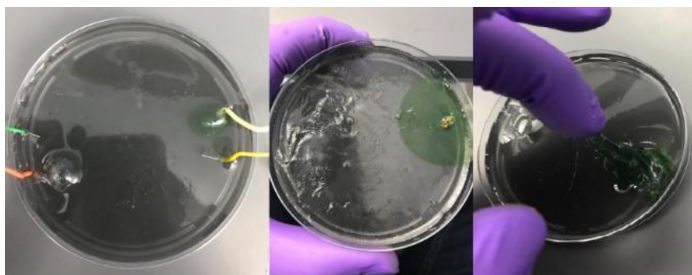


Fig. 10. Photographic picture shows the breaking of hydrogel after the applied electrical stimulation

PVA/B hydrogel formed new electrical paths throughout the hydrogel. When connecting the PVA/B/G hydrogels to the test electrical circuit, the hydrogels generated a measurable electrical current starting at approximately 5V of applied electrical voltage. There was no detectable current for applied voltages less than 5V. When applying the maximum electrical voltage of 64V, the generated electrical current was approximate 15 mA

When applying the electrical voltage, there was noticeable physical breaking in the PVA/B/G hydrogels. The formation of air bubbles on one side (negative side), which indicate the increasing of the thermal energy in the PVA/B/G hydrogels. And the propagation of green color throughout the PVA/B/G hydrogels, starting from the positive side to the negative side (Fig. 10 center). The occurrence of the green color was an anticipated result of the Copper wire being dissolved in the PVA/B/G hydrogel. Therefore, in figure 12 right, we can see the occurred breaking by electrical voltage on the hydrogel.

Conclusions

By incorporating polymeric hydrogels with certain types of electrical nanoparticles, some nanocomposites can be enhanced electrically and mechanically. Researchers have reported in many studies the improvements of these hydrogels and the novel fields they can be applied to, especially drug-releasing and delivery. This experiment introduced an improved novel conductive hydrogel for drug delivery, using Polyvinyl Alcohol (PVA), Borax, and Graphene nanoplatelets. All these additive materials are biodegradable, biocompatible, and hydrophilic, which makes them ideal candidates for nanocomposites providing a perfect enhancement of conductivity. On a test electrical circuit, the combination of these ideal nanocomposites plus utilizing the freezing/thawing cycle method showed that PVA/B/G hydrogels support well-dispersed Graphene. And well-dispersed Graphene creates good electrical electron paths with the hydrogel. The dispersion of Graphene significantly reduces the resistance of PVA/B hydrogels.

References

1. Jiang, S., Liu, S., Feng, W. PVA hydrogel properties for biomedical application. *J. of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2011. Vol. 4(7), P. 1228–1233. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2011.04.005.
2. Pezron, E., Ricard, A., Lafuma, F., Audebert, R. Reversible gel formation induced by ion complexation. 1. Borax-galactomannan interactions. *Macromolecules*. 1988. Vol. 21(4). P. 1121–1125. DOI: 10.1021/ma00182a045.

3. Lin, H.L., Liu, W.H., Shen, K.S., Yu, T.L., Cheng, C.H. Weak gel behaviour of poly (vinyl alcohol)-borax aqueous solutions. *J. of Polymer Research*. 2003. Vol. 10(3). P. 171–179. DOI: 10.1023/A:1026060630998.
4. Shibayama, M., Hiroyuki, Y., Hidenobu, K., Hiroshi, F., Shunji, N. Sol-gel transition of poly (vinyl alcohol)-borate complex. *Polymer*. 1988. Vol. 29(11). P. 2066–2071. DOI: 10.1016/0032–3861(88)90182–6.
5. Ricciardi, R., Mangiapia, G., Lo Celso, F., Paduano, L., Triolo, R., Auriemma, F., De Rosa, C., Laupretre, F. Structural organization of poly (vinyl alcohol) hydrogels obtained by freezing and thawing techniques: A SANS study. *Chem. of Materials*. 2005. Vol. 17(5). P. 1183–1189. DOI: 10.1021/cm048632y.
6. Saito, S., Nakajima, T. Glass transition in polymers. *J. of Applied Polymer Science*. 1959. Vol. 2(4). P. 93–99. DOI: 10.1002/app.1959.070020414.
7. Chen, C.Y., Yu, T.L. Dynamic light scattering of poly (vinyl alcohol)-borax aqueous solution near overlap concentration. *Polymer*. 1997. Vol. 38(9). P. 2019–2025. DOI: 10.1016/S0032–3861(96)00765–3.
8. Leibler L., Pezron E., Pincus P. A. Viscosity behaviour of polymer solutions in the presence of complexing ions. *Polymer*. 1988. Vol. 29(6). P. 1105–1109. DOI: 10.1016/0032–3861(88)90023–7.
9. Lawrence, M.B., Desa, J.A., Aswal, V.K. Reentrant behavior in polyvinyl alcohol–borax hydrogels. *Materials Research Express*. 2018. Vol. 5(1). 015315. DOI: 10.1088/2053–1591/aaa6e6.
10. Lu, Y., He, W., Cao, T., Guo, H., Zhang, Y., Li, Q., Shao, Z., Cui, Y., Zhang, X. Elastic, conductive, polymeric hydrogels and sponges. *Scientific Reports*. 2014. Vol. 4(1). P. 1–8. DOI: 10.1038/srep05792.
11. Hassan, C.M., Peppas, N.A. Structure and applications of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. *Biopolymers: PVA hydrogels, anionic polymerisation nanocomposites*. 2000. P. 37–65. DOI: 10.1007/3–540–46414-X_2.
12. Danno, A. Gel formation of aqueous solution of polyvinyl alcohol irradiated by gamma rays from cobalt-60. *J. of the Physical Society of Japan*. 1958. Vol. 13(7). P. 722–727. DOI: 10.1143/JPSJ.13.722.
13. Li, Y., Samad, Y.A., Polychronopoulou, K., Alhassan, S.M., Liao, K. Highly electrically conductive nanocomposites based on polymerinfused graphene sponges. *Scientific Reports*. 2014. Vol. 4(1). P. 1–6. DOI: 10.1038/srep04652.
14. Lin, H.L., Liu, Y.F., Yu, T.L., Liu, W.H., Rwei, S. P. Light scattering and viscoelasticity study of poly (vinyl alcohol)–borax aqueous solutions and gels. *Polymer*. 2005. Vol. 46(15). P. 5541–5549. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.04.074.
15. Bao, C., Guo, Y., Song, L., Hu, Y. Poly (vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene and graphite oxide: a comparative investigation of property and mechanism. *J. of Materials Chem*. 2011. Vol. 21(36). P. 13942–13950. DOI: 10.1039/C1JM11662B.
16. Bunn, C. W. Crystal structure of polyvinyl alcohol. *Nature*, 1948. Vol. 161(4102). P. 929–930. DOI: 10.1038/161929a0.
17. Xiao, X., Wu, G., Zhou, H., Qian, K., Hu, J. Preparation and property evaluation of conductive hydrogel using poly (vinyl alcohol)/polyethylene glycol/graphene oxide for human electrocardiogram acquisition. *Polymers*. 2017. Vol. 9(7). 259. DOI: 10.3390/polym9070259.

18. Poly (vinyl alcohol) 341584. (n. d.). Retrieved from <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/341584?lang=en&ion=US>
19. Sodium Borate, Decahydrate, Laboratory Grade, 500 g. (n. d.). Retrieved from [https://www.carolina.com/specialty-chemicals-s/sodium-borate-decahydrate-laboratory-grade-500-g/888560.pr?question=sodium borate](https://www.carolina.com/specialty-chemicals-s/sodium-borate-decahydrate-laboratory-grade-500-g/888560.pr?question=sodium%20borate)
20. Graphene nanoplatelets 799084. (n. d.). Retrieved from <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/799084?lang=en&ion=US>

DOI: 10.17516/1998-2836-0270

УДК 544.726

Sorption of Copper Ions from the Nitric Acid Solution of Electrolytic Refining of Silver with Using Chelating Resin Axionit BPA

Sergey A. Aleynikov^{*a},
Ilya V. Ponomarenko^a and G. A. Sorkinova^b

^a*JSC «Axion – Rare and Noble Metals»*

Perm, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 09.03.2021, received in revised form 15.11.2021, accepted 13.01.2022

Abstract. The article considers a sorption method for extracting copper ions from a model nitric acid solution based on a solution of electrolytic refining of silver with using sorbents with bis-picolylamine functional groups: Dowex M-4195 and AXIONIT BPA. The possibility of extracting copper to residual concentrations in the solution of less than 10 mg/l is shown. The working capacity of both samples under batch conditions, as well as the dynamic exchange capacity and the full dynamic exchange capacity under dynamic conditions (column test), are determined. The effect of the flow rate of the solution into the column on the kinetics of the sorption of copper ions on AXIONIT BPA is shown. The possibility of desorption of copper with a solution of 3 %, 5 % NH_4OH was investigated, and a two-stage scheme of desorption of copper was tested: 5 % and 10 % with a solution of ammonium hydroxide.

Keywords: sorption, copper, electrolyte, desorption.

Citation: Aleynikov, S. A., Ponomarenko, I. V., Sorkinova G. A. Sorption of copper ions from the nitric acid solution of electrolytic refining of silver with using chelating resin Axionit BPA. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 45–56. DOI: 10.17516/1998-2836-0270

Сорбция ионов меди из азотнокислого раствора электролитического рафинирования серебра на хелатирующую смолу Axionit BPA

С. А. Алейников^а,

И. В. Пономаренко^а, Г. А. Соркина^б

^аАО«Аксион – Редкие и Драгоценные Металлы»

Российская Федерация, Пермь

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В статье рассмотрен сорбционный способ извлечения ионов меди из модельного азотнокислого раствора на основе электролитического рафинирования серебра на сорбенты с бис-пиколиламиновыми функциональными группами: Dowex M-4195 и AXIONIT BPA. Показана возможность извлечения меди до остаточных концентраций в растворе менее 10 мг/л. Определена рабочая емкость обоих образцов в статических условиях, а также динамическая обменная емкость и полная динамическая обменная емкость в динамических условиях. Показано влияние скорости подачи раствора в колонку на кинетику сорбции ионов меди на AXIONIT BPA. Исследована возможность десорбции меди раствором 3 %, 5 % NH_4OH , а также опробована двухстадийная схема десорбции меди: 5 % и 10 % раствором гидроксида аммония.

Ключевые слова: сорбция, медь, электролит, десорбция.

Цитирование: Алейников, С. А. Сорбция ионов меди из азотнокислого раствора электролитического рафинирования серебра на хелатирующую смолу Axionit BPA / С. А. Алейников, И. В. Пономаренко, Г. А. Соркина // Журн. Сиб. федер. унта. Химия, 2022, 15(1). С. 45–56. DOI: 10.17516/1998-2836-0270

Introduction

According to [1] for 2015, almost 30 % of the world's silver is mined incidentally from polymetallic ores. This type of raw material creates difficulties in obtaining refined silver, in particular, at the stage of electrolytic refining. The largest proportion of impurities in the silver electrolyte is copper. In small quantities, copper is not able to affect the technological parameters of silver electrolysis, however, with repeated using of the electrolyte, copper inevitably accumulates in the electrolyte and can significantly degrade the quality of the obtained silver, when copper concentration reaches critical level. One of the possible ways to remove copper from silver electrolyte is sorption.

It is well known that sorbents with bis-picolylamine (BPA) functional groups are able to efficiently extract copper from neutral and acidic solutions [2], [3], [4]. The structure of the bis-picolylamine functional group is shown in Figure 1.

The sorption of copper ions on sorbents of this type occurs due to the formation of stable chelate complexes with bis-picolylamine functional groups. The reaction of sorption of copper from nitric acid solutions on BPA can be represented as follows:

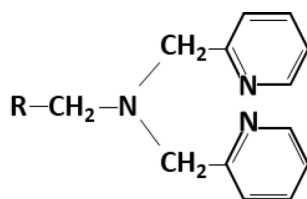


Fig. 1. Structure of the bis-picolyamine functional group

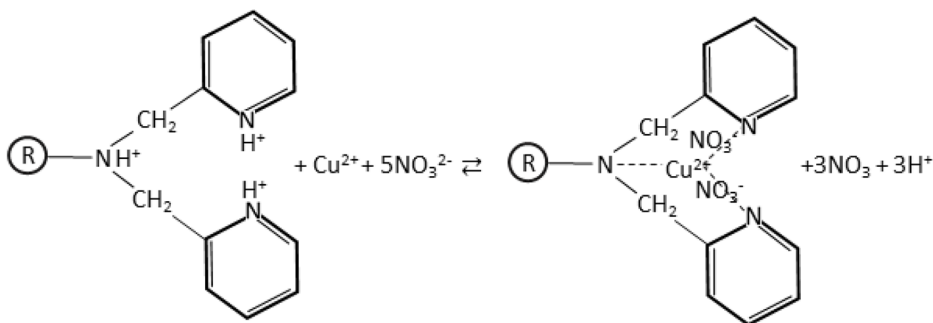


Fig. 2. Interactions of DowexM-4195 with Cu (II) (pH = 2) [2]

The feature of sorbents based on BPA is that even at low pH values, nitrogen atoms of pyridyl groups are not protonated, due to the low $pK_a = 3.5$ [5], which makes it possible to extract copper from acidic solutions. Robert Grinstead [5] established the dependence of the absorption constant on the pH of the solution for some ions of transition metals, including copper (Fig. 3). As can be judged from the curve for copper (Fig. 3), the efficiency of sorption from solutions with $pH < 2$ decreases. In this regard, for the most complete removal of copper from acidic solutions, it is necessary to adjust the pH of the solution being purified.

Since ion exchangers with BPA functional groups are able to adsorb Cu (II) ions even from acidic solutions, copper desorption is possible only under conditions when a more stable complex is formed than Cu-BPA, or in a highly acidic medium, in which protonation of pyridine nitrogen is possible. In the first case, desorption is carried out with an ammonia solution due to the high stability of copper ammonia, and in the case of acidic desorption, sulfuric acid is usually used.

Sulfuric acid desorption involves the need to pass large volumes of H_2SO_4 solution for the most complete desorption. In [6], to achieve 99 % of the degree of copper desorption, the consumption of 4M sulfuric acid was 30 ml per 1 g of resin. The possibility of ammonia desorption of copper was shown in [7] and [8]. In [7], the desorption of copper from Dowex XFS 4195 was carried out with 2 % ammonium hydroxide, while more than 90 % of copper was desorbed while passing 15 column volumes of ammonia solution. The authors of [8] carried out a two-stage copper desorption with Dowex M-4195: first, 10 BV of 1M H_2SO_4 was passed, then 10 BV of 4M (7 %) NH_4OH at a flow rate about 2 BV/h, while 99 % of copper was desorbed. Desorption of copper by ammonium hydroxide solution is carried out according to the reaction (Fig. 4):

Under these conditions, stable copper tetraamine nitrate are formed, and nitrogen atoms are in the form of a free base and are not able to exchange ions.

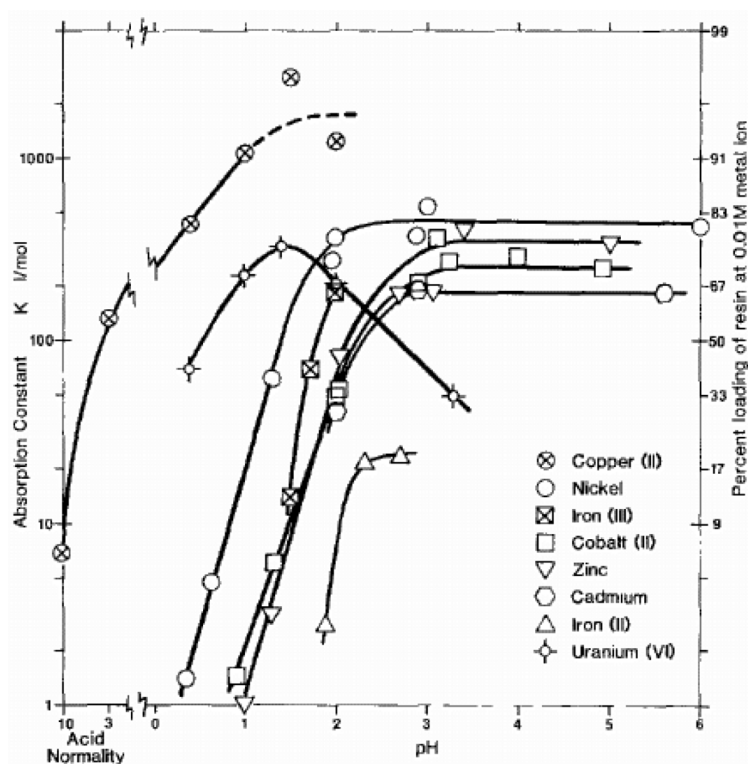


Fig. 3. pH-distribution profiles for XFS 4195 (M-4195)[5]

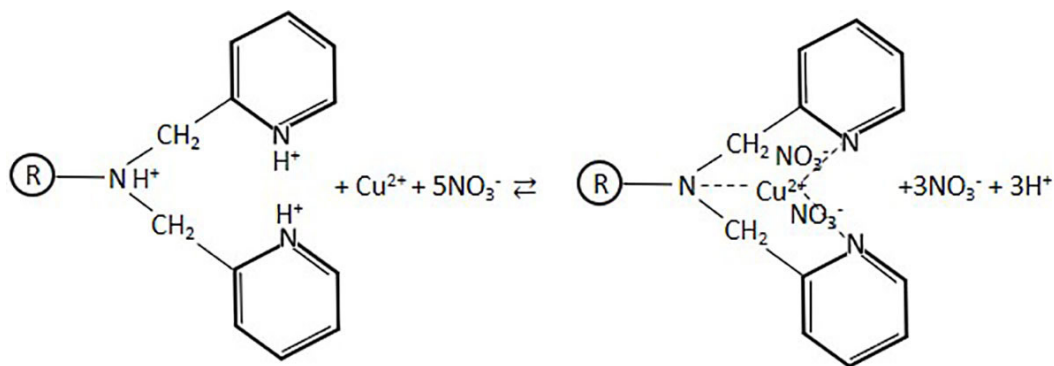


Fig. 4. Scheme of desorption of copper by ammonium hydroxide from BPA functional groups

The objectives of this work: to investigate the possibility of cleaning the silver electrolyte from copper ions by sorption on ionite with bis-picolylamine functional groups, to determine the capacity of the sorbent under static and dynamic conditions, to determine the coefficient of separation of copper and silver by sorption under dynamic conditions, to select the optimal parameters of sorption and desorption for a more complete separation of copper and silver.

Materials and methods

To study the sorption of copper, we used sorbent samples with bis-picolylamine functional groups: DOWEX[™] M-4195 (Dow Chemical Company, USA) and AXIONIT BPA (JSC «Axion – Rare and Noble Metals, Russia).

For experiments on saturation under batch and dynamic conditions, a model solution was prepared, simulating a silver electrolyte and containing copper and silver. The model solution was prepared by dissolving AgNO₃ and Cu(NO₃)₂ in 4 % HNO₃, and the pH of the solution was adjusted by the adding of dry NaOH to pH = 2.

The concentration of copper in solutions was measured by plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) on an iCAP RQ inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (Thermo Fisher Scientific). In dynamic experiments for sorption and desorption of copper, Masterflex L/S7519–06 pump was used to supply the solution to the column, and a C660 fraction collector (Buchi) was used to collect the solution fractions. In experiments on the saturation of the sorbent under batch conditions, a Heidolph Vibramax 100 vibration shaker was used for constant stirring. And for weighing the sorbent weighed amount, a CAUW-220D analytical balance was used.

Static batch exchange capacity (SBEC) was calculated using the formula (1):

$$SBEC = \frac{(C_0 - C_1) \times V}{V_{resin}}, \text{ mg/ml} \quad (1)$$

where C_0 – the initial concentration of the element in solution, mg/l; C_1 – equilibrium concentration of an element in solution, mg/l; $V_{breakthrough}$ – the volume of the solution, l; V_{resin} – the volume of the sorbent, ml.

Dynamic exchange capacity (DEC) and full dynamic exchange capacity (FDEC) were calculated using formulas (2) and (3), respectively:

$$DEC = \frac{C_0 \times V_{breakthrough}}{V_{resin}}, \text{ mg/ml} \quad (2)$$

where C_0 – the initial concentration of the element in solution, mg/l; V – the volume of the solution passed before the breakthrough, l; V_{resin} – the volume of the sorbent, ml.

$$FDEC = \frac{(C_0 - C_{exit}) \times V}{V_{resin}} \quad (3)$$

where C_0 – the initial concentration of the element in solution, mg/l; S_{exit} – the concentration of an element in the solution at the exit from the column, mg/l; V – the volume of the solution, l; V_{resin} – the volume of the sorbent, ml.

To determine the exact volume of the sorbent in experiments on copper sorption under batch conditions, the bulk density for AXIONIT BPA and Dowex M-4195 was preliminarily calculated using the formula (4):

$$\rho_H = \frac{m}{V}, \text{ mg/ml} \quad (4)$$

where, m – the mass of the sorbent, mg; V – the volume of the sorbent, ml

To assess the selectivity of the absorption of copper ions by the sorbent in the presence of silver ions, the separation coefficient calculated by the formula (5) was used:

$$D_{Cu,Ag} = \frac{Kd_{Cu} \cdot \bar{C}_{Cu} C_{Ag}}{Kd_{Ag} \cdot \bar{C}_{Ag} C_{Cu}} \quad (5)$$

where, Kd_{Cu} и Kd_{Ag} – distribution coefficients of copper and silver ions, respectively, between the sorbent-solution phases; $\bar{C}_{Cu}$ и $\bar{C}_{Ag}$ – the concentration of copper and silver ions, respectively, in the sorbent (desorbate); C_{Cu} и C_{Ag} – the concentration of copper and silver ions, respectively, in the initial solution.

Experimental

Sorption under static batch conditions

Sorption of copper under static conditions was carried out from a model solution (Table 1). A sample of each of the AXIONIT BPA and Dowex M-4195 sorbent samples was added to 4 flasks of 50 ml filled with 25 ml of the model solution. Saturation took place within 24 hours with constant stirring on a shaker. Based on the bulk density calculated by formula (4), the volume of each sample was determined. The solutions before and after saturation were analyzed for copper content, and the capacity was calculated using formula (1) based on the data obtained. The results of the experiment on the sorption of copper under static conditions are presented in Table 2.

Sorption under dynamic conditions

To measure the sorption characteristics of the sorbent under dynamic conditions, a column with a volume of 120 ml, IOK VZOR 30/24/300, was used, which was filled with 100 ml of the sorbent for each sample. Since these sorbents are supplied in the form of a free base, a solution of 1M HNO_3 was passed through the column with a sample of the sorbent at a specific load of 3 column volumes per hour (3 BV/h) to bring the sorbent into the H^+ form and for removing organic impurities.

The saturation of AXIONIT BPA and Dowex M-4195 in a comparative experiment was carried out from a model solution (Table 1) at a specific load of 1 BV/h. To determine the effect of the solution feed rate into the column for copper sorption, an experiment for saturation of Axionit BPA was carried out at a specific load of 1 and 3 BV/h. In all experiments the solution to be purified was fed into the column from the bottom.

Table 1. Model solution for copper sorption (pH = 2)

Concentration, g/l		
Ag^+	Cu^{2+}	HNO_3
180.0	13.0	20.0

Table 2. Static batch copper exchange capacity for AXIONIT BPA and Dowex M-4195

Sorbent name	Volume of the sorbent (V_{resin}), ml	SEC (Cu), mg/ml
AXIONIT BPA	1.774	36.87
AXIONIT BPA	6.052	35.11
Dowex M-4195	1.923	34.94
Dowex M-4195	6.503	35.40

The solution from the outlet of the column every hour using collector fraction were sampled by 50 ml of a solution corresponding to 0.5 BV. Each fraction was analyzed for copper content by mass spectrometry. From the data obtained, the output curves of copper sorption were plotted (Figs. 5 and 6), and the values of the dynamic exchange capacity and the full exchange capacity were calculated using formulas (2) and (3), respectively. The results are shown in Tables 3 and 4.

Water wash of the load resin

Since the concentration of silver in the electrolyte is quite high, with insufficient quality washing, silver inevitably enters the desorbate in the form of an ammonia complex, which creates the need for further separation of copper and silver.

To determine the optimal volume of water required for washing the sorbent from electrolyte residues, the saturated sorbent (Axionit BPA) was washed from the model electrolyte solution. Water was fed into the column from top to bottom at a rate of 5 BV/h for 2 hours. At the outlet of the column using fraction collector the samples of the washing solution with a volume of 2 BV were taken and precipitate of silver chloride was deposited by the addition of HCl to the samples. The copper concentration in the samples of the solution from water wash step was determined by the ICP method, and the silver concentration was determined by the gravimetric method. The experimental results are presented in Table 5.

Desorption

For desorption, we used an AXIONIT BPA sample saturated with copper under dynamic conditions from a model solution (section 3.2) and washed with 10 column volumes of water.

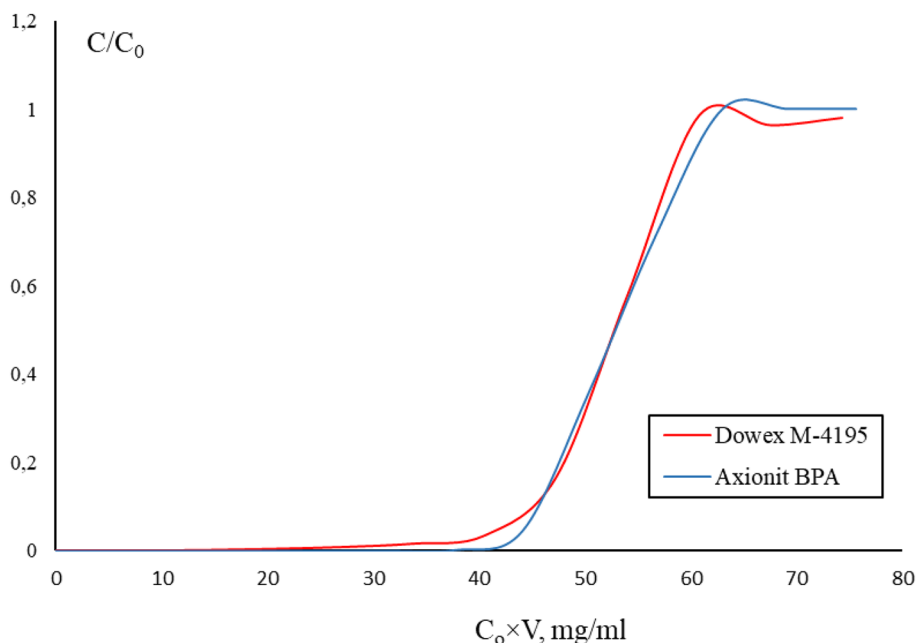


Fig. 5. Output curves of copper sorption on AXIONIT BPA and Dowex M-4195 resins. Feed: Ag – 180 g/l, Cu – 13 g/l. T=25 °C., Flow rate 1 BV/h, pH=2

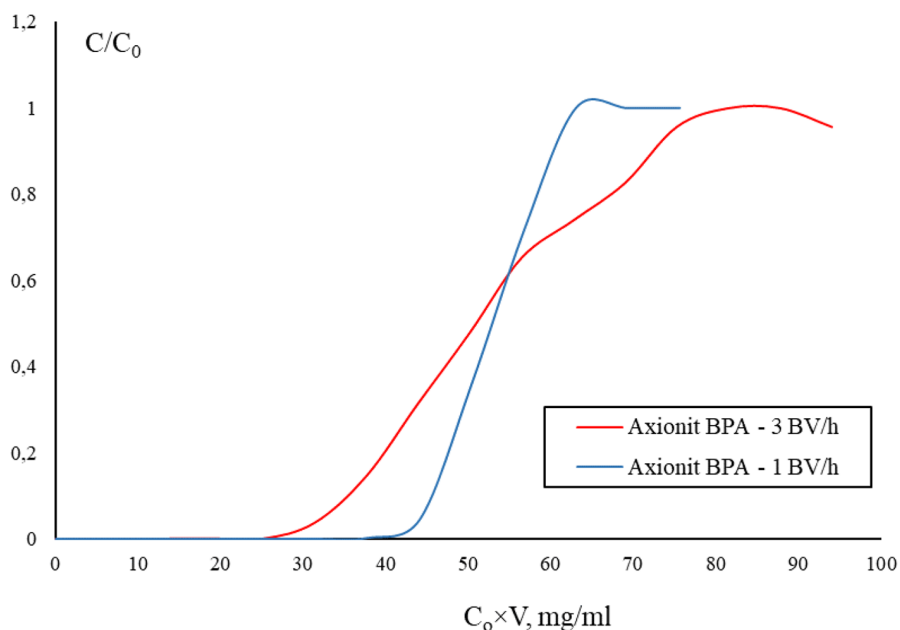


Fig. 6. Output curves of copper sorption on the Axionit BPA. Feed: Ag – 180 g/l, Cu – 13 g/l. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\text{pH}=2$. Flow rate 1 BV/h and 3 BV/h.

Desorption of copper with AXIONIT BPA was carried out in four ways: 3 %, 5 %, 10 % NH_4OH , as well as two-stage desorption with 5 % and 10 % NH_4OH solution was carried out at a solution feed rate into the column of 2 BV/h. In all experiments, the ammonia solution was fed into the column with the sorbent from above. The experiments were carried out with the selection of fractions of 0.5 BV. The resulting desorbate solutions were analyzed for copper and silver content measuring. The data obtained were used to plot the output curves of copper desorption (Figs. 7 and 8).

Results and discussion

Sorption under static conditions

An experiment on the sorption of copper under static conditions showed that both samples are capable of recovering copper from a model solution of a silver electrolyte with $\text{pH} = 2$. Table 2 shows the obtained values of the static exchange capacity for both samples. Capacities for both samples have similar values (35–36 mg/ml), and also correspond to the capacity declared by the manufacturer (Dow Chemical Company) for copper at $\text{pH} = 2$: 35–42 mg/ml.

Sorption under dynamic conditions

Despite the close values of FDEC for both samples: 49.0 mg/ml for Dowex M-4195 and 49.6 mg/ml for Axionit BPA (Table 3), in the second case, the solution at the column outlet before breakthrough (2.5 BV) contains less than 10 mg/l of copper, while the average concentration of copper in the first 2.5 column volumes of the solution in the case of Dowex M-4195 was 75 mg/l.

Just as can be seen from the graph of the sorption output curves (Fig. 5), in the case of sorption on Dowex M-4195, after reaching the capacity of 30 mg/ml, small slip-throughs in copper are observed.

In the case of AXIONIT BPA, early breakthroughs were not observed, therefore, it was possible to purify a larger volume of the initial solution.

Effect of the flow rate on purification performance

An experiment on the saturation of AXIONIT BPA with copper at a feed rate of the solution to be purified into the column of 1 and 3 BV/h shows that the rate of absorption of copper ions by the sorbent in this rate range is strongly limited. With an increase in the feed rate of the solution from 1 to 3 BV/h, the volume of the solution purified from copper decreased by half (from 3 BV to 1.5 BV). The dynamic exchange capacity at the supply of 3 BV/h was 18.8 mg/ml (Table 4).

Thus, for the purification of silver electrolyte from copper, the most optimal flow rate of the solution to the column is no more than 1 BV/h (Table 4).

Water wash of the load resin

The experiment on washing the sorbent saturated with copper from the electrolyte shows that for effective washing from silver, at least 6.5 column volumes of water must be passed through the sorbent, after which the washing efficiency decreases (Table 5).

Table 3. Copper dynamic exchange capacity and full dynamic exchange capacity of Dowex M-4195 and AXIONIT BPA studied for removal Cu from the AgNO_3 electrolyte

Sorbent	DEC, mg/ml	FDEC, mg/ml
Dowex M-4195	33.6	49.0
Axionit BPA	37.9	49.6

Table 4. The effect of the flow rate on the dynamic sorption capacities of Cu using AXIONIT BPA for removal of Cu from the AgNO_3 electrolyte

Sorbent	DEC, mg/ml	FDEC, mg/ml
AXIONIT BPA 1 BV/h	37.9	49.6
AXIONIT BPA 3 BV/h	18.8	49.5

Table 5. The concentration of silver in the fractions of washing water. Flow rate 5 BV/h

Volume of water passed through the column, BV	Volume of fraction, BV	C_{Ag} in fraction, mg/l
0,5	0,5	179940,0
2,5	2,0	8046,0
4,5	2,0	447,0
6,5	2,0	306,5
8,5	2,0	16,8
10,5	2,0	18,2

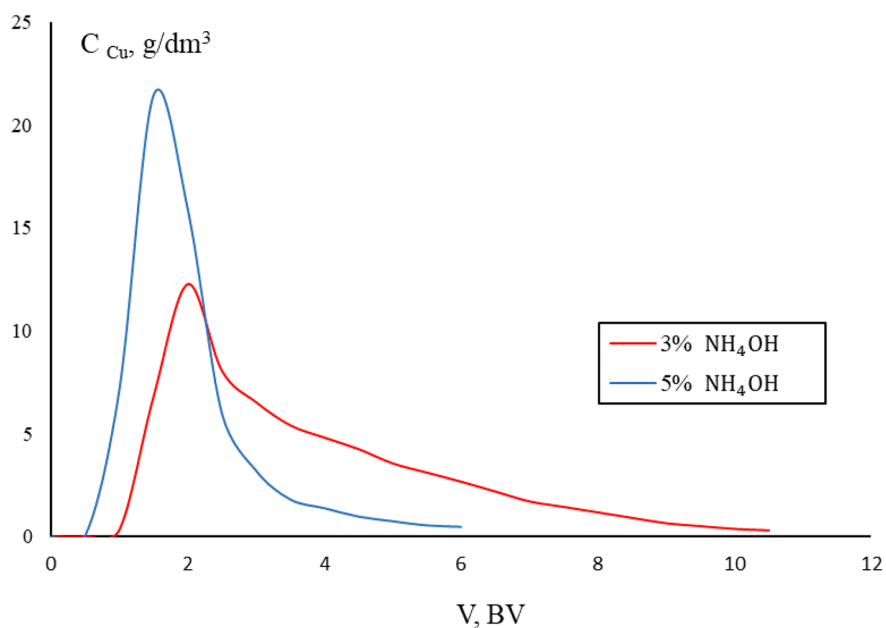


Fig.7. Output desorption curves of copper from AXIONIT BPA 3 % and 5 % NH_4OH at volume rate 2BV/h

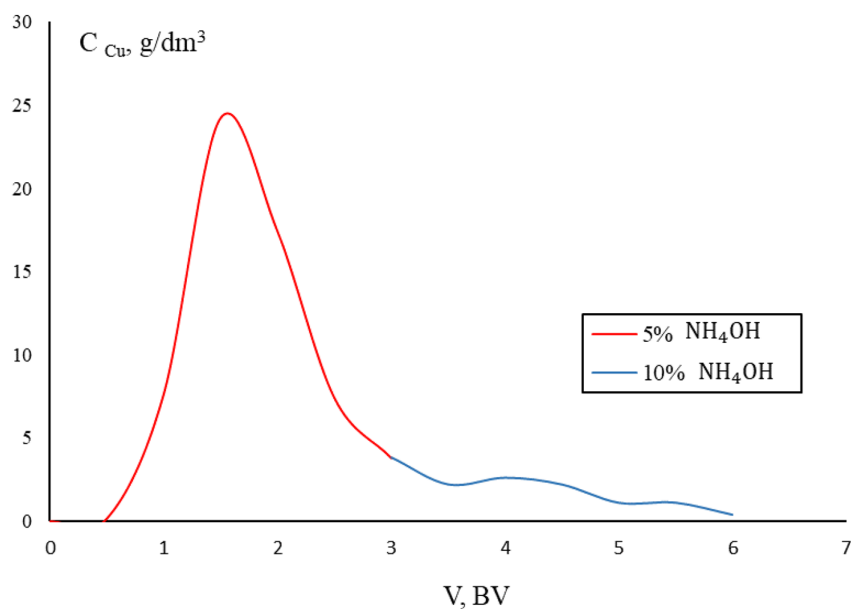


Fig.8. Output curves of two-stage copper desorption of 5 % and 10 % NH_4OH at volume rate 2BV/h

Desorption

The results of desorption with 3 % and 5 % ammonium hydroxide solutions showed that copper desorption occurs most completely in the presence of a 5 % NH_4OH solution (Fig. 6).

During desorption of 5 % NH_4OH , a crystalline precipitate of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ was found in the desorbate fractions containing more than 10 g/l of copper. Desorption of 10 % NH_4OH was also

carried out, but due to the precipitation of a precipitate directly in the column, the experiment could not be completed. Apparently, this is due to the limited solubility of tetraamine copper (II) nitrate. It was not possible to find exact data on the solubility of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ in the reference data. The degree of desorption of copper 3 and 5 % NH_4OH wasn't more than 90 %.

A two-stage copper desorption was also carried out, first with three column volumes of 5 % NH_4OH , then with three column volumes of 10 % NH_4OH (Fig. 7), which turned out to be the most effective. The degree of copper desorption in this experiment was 95.8 %.

Fractionation of the obtained desorbate by 3 column volumes into two fractions made it possible to obtain copper-rich, with Cu content – 10.1 g/l, Ag – 53 mg/l, and poor: Cu – 1.61 g/l, Ag – 11.2 mg/l. The lean fraction can be reused in a subsequent cycle at the first stage of desorption, and copper hydroxide is supposed to be precipitated from the rich fraction with preliminary purification of the desorbate from silver, precipitation of AgCl . According to the formula (5), the separation coefficient of copper and silver in dynamic conditions $D_{\text{Cu, Ag}} = 2598$ is calculated from the concentrations of copper and silver ions in the initial solution and in the rich desorbate fraction.

Conclusion

The ability of two commercial sorbents AXIONIT BPA and Dowex M-4195 to extract copper from a model solution of a silver electrolyte to residual copper concentrations of less than 10 mg/l was studied. The capacity of the sorbent for copper under static batch conditions was determined, which was 35 g/l and the total dynamic exchange capacity was 49.6 g/l. A study of the effect of the feed rate of the solution being purified on the sorption of copper showed that an increase in the feed rate of the solution from 1 BV/h to 3 BV/h leads to a 2-fold decrease in the yield of the solution purified from copper. The washing experiment showed that for effective separation, it is necessary to wash the sorbent after saturation with 6.5–10 column volumes of water. Studies on the desorption of copper with 3 % and 5 % ammonium hydroxide solution under dynamic conditions have shown that no more than 90 % of copper is desorbed in this way. A two-stage scheme of copper desorption is proposed, first 5 %, then 10 % NH_4OH , which allows desorbing more than 95 % of copper. The separation coefficient of copper and silver in dynamic conditions $D_{\text{Cu, Ag}} = 2598$ is calculated.

References

1. *Mining of precious metals*. Information and technical guide to the best available technologies. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology. Moscow, 2017.– 143 p.
2. Gao, J., Liu F., Ling P., Lei, J., Li L., Li, C., Li, A., High efficient removal of Cu(II) by a chelating resin from strong acidic solutions: Complex formation and DFT certification. *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 222. P. 240–247 [in Rus.].
3. Zakhar'ian S. V. Karimova L. M. Naboichenko S. S. Rogozhnikov D. A. Sorption extraction of copper on Lewatit Monoplus TP-200 ionite from solutions of nitric acid leaching of copper concentrate. *Vestnik IrGTU*. 2018. Vol. 22(6). P. 204–212.] [in Rus.].
4. Kołodyńska, D., Sofińska-Chmiel W., Mendyk E., Hubicki Z. DOWEX M 4195 and LEWATIT® MonoPlus TP 220 in Heavy Metal Ions Removal from Acidic Streams. *Separation Science and Technology*. 2014. Vol. 49. P. 2003–2015.

5. Grinstead, R. R. Selective absorption of copper, nickel, cobalt and other transition metal ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin XFS 4195. *Hydrometallurgy*. 1984. Vol. 12. P. 387–400.
6. Neto, I. F. F., Sousa C. A., Brito M. S. C. A. Futuro A. M., Soares H. M. V. M. A simple and nearly-closed cycle process for recycling copper with high purity from end life printed circuit boards. *Separation and Purification Technology*. 2016. Vol. 164. P. 19–27.
7. Zhu, Y. Millan. E., Sengupta A. K. Toward separation of toxic metal(II) cations by chelating polymers: some noteworthy observations. *Reactive Polymers*. 1990. Vol. 13. P. 241–253.
8. Diniz, C. V., Ciminelli V. S. T. Doyle F. M. The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solutions. *Hydrometallurgy*. 2005. Vol 78. P. 147–155.

DOI: 10.17516/1998-2836-0271

УДК 544.774.2

Synthesis and Sulfation with Sulfamic Acid of Aerogels Based on Birch-Wood and Cotton Celluloses

**Boris N. Kuznetsov^{a, b}, Natalia Yu. Vasilyeva^{*a, b},
Nadezhda M. Mikova^a and Anatolii M. Zhizhaev^a**

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC Krasnoyarsk Science Center SB
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^bSiberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 14.12.2021, received in revised form 11.01.2022, accepted 13.01.2022

Abstract. Firstly, the structure and properties of cellulose aerogels produced from birch-wood and cottoncellulose and of, and products of their sulfation with a non-toxic sulfamic acid-urea complex in an environmentally safe solvent – a mixture of polyethylene glycol and sodium hydroxide are compared. Aerogels based on birch and cotton celluloses have similar values of apparent density (0,071–0,078 g/cm³) and porosity (near 95 %). The products of sulfating of cellulose aerogels, in contrast to the originalbirch and cotton celluloses, are completely soluble in water. Their yield and degree of substitution are higher when using birch cellulose aerogel. By drying the dissolved products of sulfating of cellulose aerogels, smooth and transparent films were produced. The structure and morphology of the obtained aerogels and films were established by methods of scanning electron microscopy and atomic force microscopy. Birch cellulose aerogel (BCA) has a reticular microfibrillated porous structure, and cotton cellulose aerogel (CCA) has a spongy structure in which more cavities and cracks are observed than in the case of CCA. The surface of the film of sulfated BCA is formed by particles with a length 100–200 nm and width of 50–70 nm, and the films of sulfated CCA is formed by spherical particles with a diameter of 70–100 nm. The developed methods for obtaining sulfated cellulose films can be used in medicine to oreate anticoagulant coatings.

Keywords: aerogels, cellulose, birch-wood, cotton, sulfation, sulfamic acid, urea, polyethylene glycol, films, structure.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: bnk@icct.ru, vasilyeva.nata@mail.ru

Acknowledgements. The study was funded by the Russian Science Foundation grant No. 21–13–00250, <https://rscf.ru/project/21–13–00250> using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC KSC SB RAS.

The authors are grateful to Senior Researcher, Ph.D. A. A. Karacharov for AFM measurements of films from products of sulfated aerogels.

Citation: Kuznetsov, B.N., Vasilyeva, N. Yu., Mikova, N.M., Zhizhaev, A. M. Synthesis and sulfation with sulfamic acid of aerogels based on birch-wood and cotton celluloses. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 57–68. DOI: 10.17516/1998-2836-0271

Синтез и сульфатирование сульфаминовой кислотой аэрогелей из целлюлоз древесины березы и хлопка

Б. Н. Кузнецов^{а, б}, Н. Ю. Васильева^{а, б},
Н. М. Микова^а, А. М. Жижаев^а

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ Красноярский научный центр
Российская Федерация, Красноярск
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Впервые проведено сопоставление строения и свойств целлюлозных аэрогелей, полученных из целлюлоз древесины березы и хлопка в среде экологически безопасного растворителя – водного раствора полиэтиленгликоля и гидроксида натрия, а также продуктов их сульфатирования аэрогелей нетоксичным комплексом сульфаминовая кислота – мочевины. Аэрогели на основе целлюлоз березы и хлопка имеют близкие значения кажущейся плотности (0,071–0,078 г/см³) и пористости (около 95 %). Продукты сульфатирования целлюлозных аэрогелей в отличие от исходных целлюлоз березы и хлопка полностью растворимы в воде, причем их выход и степень замещения выше при использовании аэрогеля из целлюлозы березы. Путем сушки растворенных продуктов сульфатирования целлюлозных аэрогелей получены гладкие и прозрачные пленки. Строение и морфология полученных аэрогелей и пленок установлены с использованием методов сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Аэрогель из целлюлозы березы (АЦБ) имеет сетчатую микрофибриллированную пористую структуру, а аэрогель из целлюлозы хлопка (АЦХ) – губчатую структуру, в которой наблюдается больше полостей и трещин, чем в образце АЦХ. Поверхность пленки, полученной на основе сульфатированного АЦБ, сформирована частицами длиной 100–200 нм и шириной 50–70 нм, а пленки на основе сульфатированного АЦХ – частицами сферической формы с диаметром 70–100 нм. Разработанный способ получения сульфатированных целлюлозных пленок может использоваться в медицине при создании антикоагулянтных покрытий.

Ключевые слова: аэрогели, целлюлоза, древесина березы, хлопок, полиэтиленгликоль,

сульфатирование, сульфаминовая кислота, мочеви́на, пленки, строение.

Благодарности. Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 21–13–00250, <https://rscf.ru/project/21–13–00250> с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Авторы выражают благодарность ст.н.с., к.х.н. А. А. Карачарову за АСМ- измерения пленок из продуктов сульфатированных аэрогелей.

Цитирование: Кузнецов, Б. Н. Синтез и сульфатирование сульфаминовой кислотой аэрогелей из целлюлоз древесины березы и хлопка / Б. Н. Кузнецов, Н. Ю. Васильева, Н. М. Микова, А. М. Жижаяев // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(1). С. 57–68. DOI: 10.17516/1998-2836-0271

Введение

Целлюлоза, являясь возобновляемым биополимером, все шире используется для получения новых материалов с уникальными свойствами. В частности, в последние годы возрастает интерес к синтезу целлюлозных аэрогелей [1, 2]. Эти аэрогели имеют хорошие перспективы использования в медицине, пищевой промышленности, в качестве изоляционных материалов и в других областях [3, 4].

Целлюлозные аэрогели (ЦА) представляют собой пористые материалы с сетчатой структурой [5, 6], которая сформирована целлюлозными нановолокнами с высоким соотношением длина/диаметр. В качестве исходного материала при синтезе аэрогелей обычно используют микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) или альфа-целлюлозу [7].

Синтез органического аэрогеля включает стадии приготовления раствора целлюлозы, гелеобразования, коагуляции, замены растворителя и сушки, как правило, в сверхкритических условиях [8]. Однако кристаллическую целлюлозу трудно растворить в простых растворителях. Растворитель должен быть способным разрушать межмолекулярные водородные связи в целлюлозе, одновременно сохраняя ее полимерную структуру. В качестве растворителей полисахаридов могут применяться ионные жидкости органической, неорганической или смешанной природы [9].

Для получения гомогенных растворов целлюлозы часто используют водные растворы щелочей, в частности NaOH [10]. Полиэтиленгликоль (ПЭГ) представляет собой экологически безопасное соединение и его водные растворы и двухфазные смеси с NaOH, рассматривается в качестве зеленой системы растворителей [11, 12].

Растворимость целлюлозы можно повысить путем ее сульфатирования. Сульфатированные целлюлозы могут использоваться в качестве загустителей, сорбентов, ионообменных материалов в биотехнологических, медицинских и других областях [13]. Традиционные методы сульфатирования целлюлозы основаны на использовании токсичных и коррозионно агрессивных реагентов: серной кислоты, триоксида серы или его комплексов с различными основными реагентами, хлорсульфоновой кислоты [14].

Мягким сульфатирующим агентом с низкой токсичностью является сульфаминовая кислота [15]. В работе [16] для сульфатирования микрокристаллической целлюлозы использовали смесь сульфаминовой кислоты с мочевиной, а в качестве растворителей – ДМФА и диглим.

Сообщается об использовании сульфаминовой кислоты в составе эвтектического растворителя при сульфатировании целлюлозы [17].

Несмотря на значительное количество публикаций по синтезу целлюлозных аэрогелей, в литературе практически отсутствует информация о поведении целлюлозных аэрогелей в реакции сульфатирования.

В настоящей работе для синтеза целлюлозных аэрогелей использовали целлюлозу высокой чистоты, выделенную из древесины березы, которая принадлежит к числу наиболее распространенных пород деревьев в России. Целлюлозу получали с применением экологически безопасных методов каталитической пероксидной делигнификации и последующего щелочного облагораживания. Для сравнения использовали хлопковую микрокристаллическую целлюлозу.

Целью работы являлось сопоставление строения и свойств целлюлозных аэрогелей, полученных из целлюлоз древесины березы и хлопка, а также продуктов сульфатирования этих аэрогелей смесью сульфаминовой кислоты – мочевины.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для получения целлюлозных аэрогелей использовали облагороженную целлюлозу из древесины березы и хлопковую целлюлозу фракции (0.1–0.25 мм). Облагороженную целлюлозу получали пероксидной делигнификацией древесины березы в среде «уксусная кислота-вода» в присутствии суспензированного катализатора TiO_2 и последующей обработкой водным раствором NaOH по методике, аналогичной [7].

Химический состав целлюлозы березы: целлюлоза 95,3, лигнин 1,2, гемицеллюлоза 3,5; состав хлопковой целлюлозы: целлюлоза 97,0, лигнин 0,9, гемицеллюлоза 2,1 (мас.%).

Приготовление целлюлозных аэрогелей осуществляли в соответствии с методом, описанным в работе [11], который включает следующие стадии: растворение целлюлозы, замораживание-оттаивание, регенерация, отмывка и сушка. В типичном эксперименте целлюлозу (1 г) смешивали с водным раствором NaOH/PEG-4000 (9: 1 по массе) и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 6 ч. Суспензию подвергали двукратной процедуре замораживания при минус 15–18 °С и оттаивания при комнатной температуре с получением гомогенного раствора. Выделение гидрогеля из полученного раствора целлюлозы проводили путем последовательного добавления 1 нормального раствора HCl . После завершения осаждения гидрогель отмывали дистиллированной водой до отсутствия остаточных Cl^- -ионов. Осадок отделяли центрифугированием (5000 об / мин), промывали его дважды трет-бутиловым спиртом и сушили при минус 43 °С в течение 24 ч в вакууме с использованием аппарата сублимационной сушки.

Выход целлюлозного аэрогеля рассчитывали по формуле $Y = (M / M_{\text{исх}}) \times 100$, где Y – выход продукта, % мас; M – вес аэрогеля на абсолютно сухую массу (а.с.м), г; $M_{\text{исх}}$ – вес исходной целлюлозы, г.

Сульфатирование целлюлозы и целлюлозных аэрогелей проводили следующим образом. Смесь сульфаминовой кислоты ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) и мочевины (NH_2CONH_2) в мольном соотношении 1:3 помещали в термостойкий стеклянный стакан объемом 100 мл и перемешивали с помощью магнитной мешалки при температуре 80° С в течение 30 мин. Затем к смеси добавляли

целлюлозу или целлюлозный аэрогель до мольного соотношения целлюлозы: сульфаминовая кислота, равному 1:10. Реакционную смесь нагревали до 90° С и выдерживали при этой температуре 2 ч. Смесь охлаждали при перемешивании до комнатной температуры, добавляли к ней дистиллированную воду в объеме, равном объему реакционной массы, и нейтрализовывали раствором аммиака до pH 7–8. Очистку полученной аммониевой соли сульфатированной целлюлозы проводили путем диализа на целлофане против дистиллированной воды в течение 10–15 ч, меняя воду с интервалом 1–2 ч. При необходимости раствор упаривали под вакуумом на ротационном испарителе до 1/5 объема и высушивали на воздухе. Если содержимое диализного мешка представляло взвесь, то ее центрифугировали в течение 15 мин при скорости 10000 об/мин, отделяли гелеобразный нижний слой от раствора и высушивали на воздухе. Водный раствор упаривали под вакуумом на ротационном испарителе до 1/5 объема и высушивали на воздухе.

Выход сульфатированных целлюлоз и целлюлозных аэрогелей рассчитывали по формуле, исходя из содержания серы:

$$\text{Выход(\%)} = \frac{m_{\text{сц}}(32 - 0,97 \times S)}{32 \times m_{\text{ц}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где $m_{\text{сц}}$ – масса сульфатированного целлюлозного продукта, г; $m_{\text{ц}}$ – масса исходного целлюлозного образца; S – содержание серы (мас.%); 32 – атомная масса серы, г/моль; 97 – молекулярная масса аммоний сульфатной группы, г/моль.

Степень сульфатирования CC (число сульфатных групп, приходящихся на одну ангидридоглюкозную единицу) рассчитывали по формуле

$$CC = \frac{162 \times S}{3200 - 97 \times S}, \quad (2)$$

где S – содержание серы (мас.%); 162 – молекулярная масса ангидридоглюкозной единицы, г/моль, 3200 – 100 атомных масс серы, г/моль; 97 – молекулярная масса аммоний сульфатной группы, г/моль.

Элементный состав исследуемых образцов определяли с помощью CHN-анализатора Vario EL Cube (Германия).

Кажущуюся плотность целлюлозных аэрогелей (ρ , г/см³) рассчитывали по трем параллельным измерениям, исходя из отношения веса образца к занимаемому им объему.

Общую пористость аэрогелей рассчитывали по формуле

$$П(\%) = 1 - (P_{\text{каж}} / P_{\text{ист}}) \times 100\%, \quad (3)$$

где $П(\%)$ – общая пористость, $P_{\text{каж}}$ – насыпная плотность аэрогелей, $P_{\text{ист}}$ – плотность нановолокон кристаллической целлюлозы, принятая равной 1.6 г/см³ [6].

Микроструктуру исходных целлюлоз, аэрогелей и сульфатированных аэрогелей изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в обратно отраженных электронах на приборе ТМ-4000 (Hitachi, Япония) и во вторичных электронах на приборе S5500 (Hitachi, Япония). Для снятия заряда на непроводящей поверхности подготовленные образцы предварительно подвергались напылению платиной (толщина напыления 10 нм) с использованием магнетрона K575X (Emitech, Англия).

АСМ измерения пленок из продуктов сульфатированных аэрогелей проводили с использованием мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P 47 (НТ-МДТ, Москва) при средней резонансной частоте 170 кГц и силовой константе 6 Н/м. Прозрачные пленки образцов получали испарением их водных растворов, нанесенных на предварительно обновленную плоскую подложку из высокоориентированного пиролитического графита. Скорость сканирования 40–55 мкм/с, разрешение получаемого изображения 256×256 точек в области сканирования.

Результаты и обсуждение

Для синтеза целлюлозных аэрогелей (ЦА) использовали экологически безопасные растворы NaOH/полиэтиленгликоль. Из литературы известно [11,12], что полиэтиленгликоль (ПЭГ) способствует растворению целлюлозы и предотвращает повторную ассоциацию ее растворенных молекул. Синтез аэрогелей из растворов целлюлозы включает этапы растворения, гелеобразования, замену растворителя и лиофильную сушку.

После двукратного цикла замораживания образцов целлюлозы в морозильной камере при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч и последующего медленного оттаивания при комнатной температуре получали прозрачные растворы образцов. После стадий регенерации, отмывки и сушки полученные органические целлюлозные аэрогели были ослепительно белыми, полностью непрозрачными и имеют сейчас порошкообразный вид. Образец из древесной целлюлозы представляет собой однородный пушистый материал, а образец из целлюлозы состоит из мелких крупинок, которые деформируются при надавливании с образованием расплюснутых частиц. Некоторые сведения об элементном составе и кажущейся плотности исходных целлюлоз и полученных из них аэрогелей приведены в табл. 1. Содержание кислорода (*Odif) рассчитано по разнице.

Образцы целлюлозных аэрогелей получены с примерно одинаковым выходом (89–90.5 % мас) и имеют близкие значения насыпной (кажущейся) плотности: 0.071 г/см^3 для аэрогеля из ЦБ и 0.078 г/см^3 для аэрогеля из ЦХ. По данным элементного анализа, содержание основных элементов в образцах целлюлозных аэрогелей практически не изменилось после стадий растворения и регенерации. Рассчитанная пористость аэрогелей из целлюлоз березы и хлопка близка к 95 %.

Известно, что малотоксичная смесь сульфаминовой кислоты и мочевины может использоваться в качестве эффективного сульфатирующего агента для получения сульфати-

Таблица 1. Элементный состав и кажущаяся плотность целлюлоз и аэрогелей

Table 1. Elemental composition and apparent density of celluloses and aerogels

Образец	Содержание элементов, мас.%			Плотность П, г/см ³
	С	Н	*Odif	
Целлюлоза березы (ЦБ)	42.70	6.28	51.02	0.095
Целлюлоза хлопка (ЦХ)	43.06	6.31	50.63	0.230
Аэрогель из ЦБ	42.67	6.26	51.07	0.071
Аэрогель из ЦХ	42.73	6.29	50.98	0.078

рованной целлюлозы [16], однако полученные сульфатированные продукты плохо растворимы в воде.

В настоящей работе показана возможность получения водорастворимых сульфатов целлюлозы путем сульфатирования целлюлозных аэрогелей смесью сульфаминовой кислоты и мочевины (мольное соотношение 1:3) при температуре 90 °С в течение двух часов. Для сравнения в этих же условиях осуществляли сульфатирование исходных целлюлоз березы и хлопка.

При сульфатировании исходных целлюлоз получены две фракции продуктов, состоящие из водорастворимых и нерастворимых в воде сульфатов целлюлозы с различным содержанием сульфатных групп. Фракции сульфатированных целлюлоз были разделены центрифугированием. Обнаружено, что нерастворимый и водорастворимый сульфаты из целлюлозы хлопка имеют меньшую степень замещения по сравнению с сульфатами из целлюлозы березы (табл. 2).

При сульфатировании целлюлозных аэрогелей образуются только водорастворимые продукты в форме аммонийных солей (табл. 2). Аэрогель из целлюлозы березы отличается более высокой реакционной способностью в процессе сульфатирования по сравнению с аэрогелем из целлюлозы хлопка. Продукт его сульфатирования образуется с выходом 83,2 мас.% и имеет степень замещения 1,01.

Поскольку содержание азота в аммонийных солях сульфатированных целлюлозных продуктов выше, чем содержание серы, то, очевидно, в процессе сульфатирования наряду с сульфатами образуются карбаматы целлюлозы.

В процессе сульфатирования целлюлозных аэрогелей в среде сульфаминовая кислота – мочевина аэрогели переходят в растворенное состояние. Последующая сушка растворенных продуктов приводит к образованию гладких и прозрачных пленок.

Сопоставляя полученные нами результаты с данными работы [17], можно сделать вывод о большей реакционной способности в процессе сульфатирования полученных целлюлозных аэрогелей по сравнению с целлюлозными волокнами. Иллюстрацией этому является наблюдаемое различие в степени сульфатирования целлюлозных материалов

Таблица 2. Результаты сульфатирования целлюлоз и целлюлозных аэрогелей смесью сульфаминовой кислоты – мочевины

Table 2. Results of sulfation of celluloses and cellulose aerogels with a mixture of sulfamic acid and urea

Образец	Содержание серы, ммоль/г		Содержание азота, ммоль/г		Выход продукта сульфатирования, мас.%		Степень сульфатирования, СС	
	раств. H ₂ O	не раств. H ₂ O	раств. H ₂ O	не раств. H ₂ O	раств. H ₂ O	не раств. H ₂ O	раств. H ₂ O	не раств. H ₂ O
Целлюлоза хлопка	2,97	0,75	4,19	1,04	41,1	50,1	0,67	0,13
Целлюлоза березы	3,93	1,5	4,83	1,78	41,2	42,7	1,01	0,28
Аэрогель из целлюлозы хлопка	3,46		4,98		73,0		0,85	
Аэрогель из целлюлозы березы	3,93		4,64		83,2		1,01	

и в температуре процесса сульфатирования. Если при сульфатировании целлюлозных волокон при температуре 150° С степень сульфатирования не превышает 0,68, то в случае сульфатирования целлюлозных аэрогелей достигается степень сульфатирования 1,01 уже при температуре 90° С.

Наблюдаемая повышенная реакционная способность целлюлозных аэрогелей в процессе сульфатирования по сравнению с исходными целлюлозами (табл. 2), очевидно, обусловлена увеличением количества доступных для атаки сульфатирующим реагентом гидроксильных групп за счет развитой поверхности аэрогелей.

Морфология поверхности исходных целлюлоз и микроструктура полученных из них аэрогелей изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Образец исходной целлюлозы березы (рис. 1а) состоит из гладких и достаточно прямых пучков фибрилл длиной до 200 мкм и более, собранных в продольные параллельно идущие цепи шириной 20–40 мкм. Целлюлозные волокна хорошо различимы и слабо переплетены между собой.

Морфология поверхности образца хлопковой целлюлозы (рис. 1б) представлена набором отдельных агрегатов фибрилл – клубков из волокон различного размера и искаженной формы. Индивидуальные волокна плохо различимы, их длина в среднем не превышает 50–70 мкм, а ширина – 20–30 микрон.

СЭМ-изображения образцов аэрогелей, полученных из березовой и хлопковой целлюлоз, приведены на рис. 2. Отсутствие на снимках каких-либо отдельных нерастворенных агломератов частиц указывает на то, что практически вся целлюлоза включена в структуру полученных аэрогелей.

Аэрогель из целлюлозы березы (рис. 2а) имеет трехмерную сетчатую микрофибриллированную структуру. Его морфология подобна паутине, образованной из случайно ориентированных нанофибрилл целлюлозы (рис. 2а, низ). Толщина волокон, образующих стенки клеточной ячейки (диаметр пучка нанофибрилл), составляет в среднем 50–100 нм, а длина – до 100–200 нм. Увеличение СЭМ-изображения позволяет обнаружить, что преобладающий размер пор в этом образце аэрогеля находится в диапазоне 10–50 нм (рис. 2а, верх). Подобные размеры на-

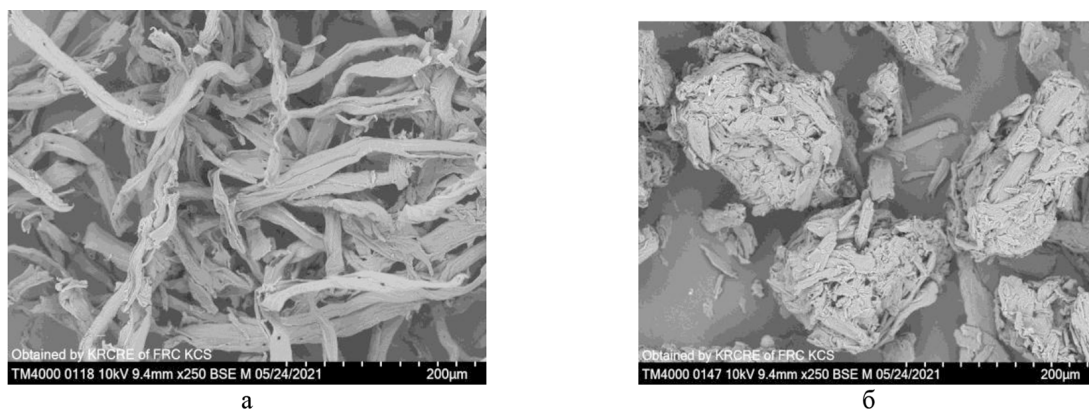


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов целлюлозы из древесины березы (а) и хлопка (б) (увеличение $\times 250$ раз/)

Fig. 1. SEM images of cellulose samples from birch wood (a) and cotton (b) (magnification $\times 250$ times/)

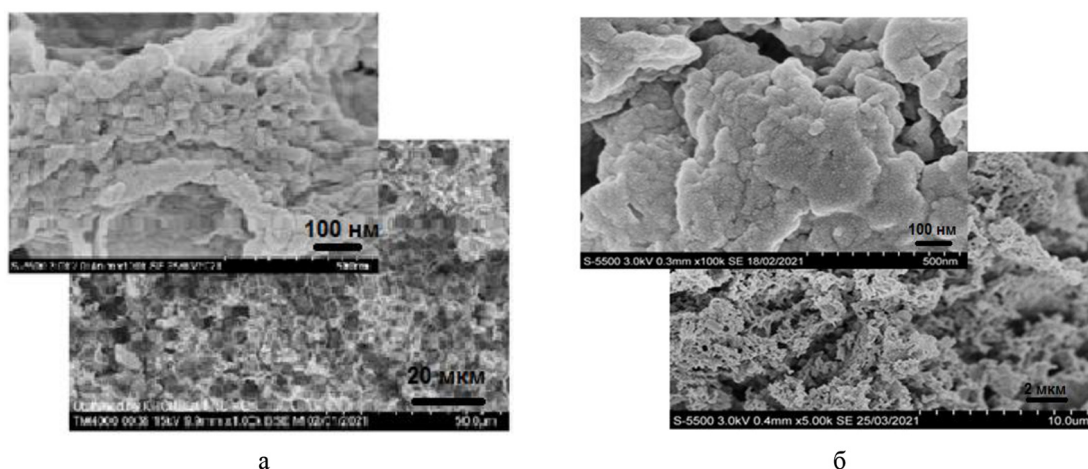


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов аэрогелей из целлюлозы древесины березы (а) и хлопка (б) (сняты при различном увеличении)

Fig. 2. SEM images of aerogel samples from birch wood cellulose (a) and cotton (b) (taken at different magnifications)

новолокно, образующих нерегулярную сетчатую структуру, отмечены для гидрогелей, полученных окислительным гидролизом крафт-целлюлозы [18–30].

Образец аэрогеля из целлюлозы хлопка имеет губчатую трехмерную структуру (рис. 2б, низ), в которой имеется больше полостей и трещин, чем в аэрогеле из целлюлозы березы. Однако снимки поперечных срезов этого образца указывают на присутствие в его внутренней части более однородно ориентированных структур. Они состоят из уложенных в пласты (слои) компактных нановолокон, образующих поры и полости размером от 50 до 100 нм и более (рис. 2б, верх).

О наблюдаемых различиях в морфологии поверхности и внутренней части целлюлозных аэрогелей сообщалось в работах [19–31]. По мнению авторов, причина частичной деградации поверхности может быть вызвана либо условиями сушки (например, при резкой заморозке), либо резким изменением pH среды при регенерации.

Исходя из анализа СЭМ-снимков можно сделать предположение, что сетчатая трехмерная структура образца аэрогеля из древесной целлюлозы, сформированная из гибких и переплетенных цепочек наночастиц, является более ветвистой по сравнению с аэрогелем из целлюлозы хлопка. Формирование сложной хаотичной структуры аэрогельных материалов из целлюлозы или наблюдалось в работах [9–12].

Пленки сульфатированных целлюлозных аэрогелей представляют собой малопористый материал с однородной и ровной поверхностью. При большом увеличении СЭМ-изображений (до 100000 и 200000 раз) на внешне гладкой поверхности пленок наблюдаются неровности и трещины шириной 2–5 нм (рис. 3).

Методом АСМ изучена морфология поверхности пленок, полученных из продуктов сульфатирования целлюлозных аэрогелей. Поверхность пленки из продуктов сульфатирования аэрогеля из целлюлозы березы (рис. 4–2а, 2б) сформирована агрегатами частиц шириной около 50–70 нм и длиной около 100–200 нм. Поверхность пленки сульфатированного аэрогеля

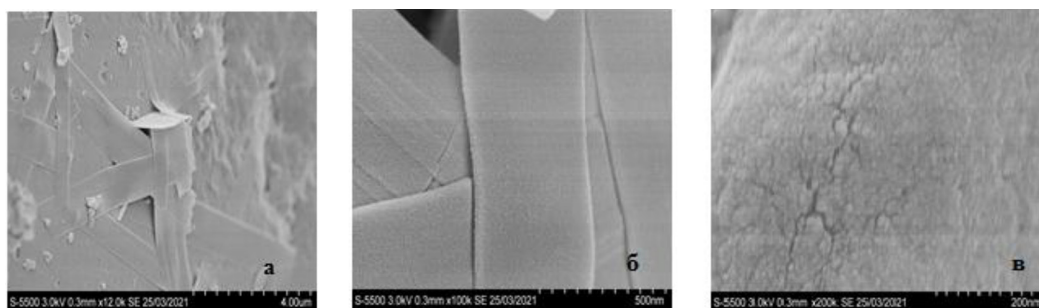


Рис. 3. СЭМ-изображения пленок сульфатированных аэрогелей из целлюлоз березы (а, б) и хлопка (в) (увеличение 2000 (а), 100000 (б) раз и 200000 (в) раз)

Fig. 3. SEM images of sulfated aerogel films from (a, b) birch and (c) cotton celluloses (magnification 2000 (a), 100000 (b) times and 200000 (c) times)

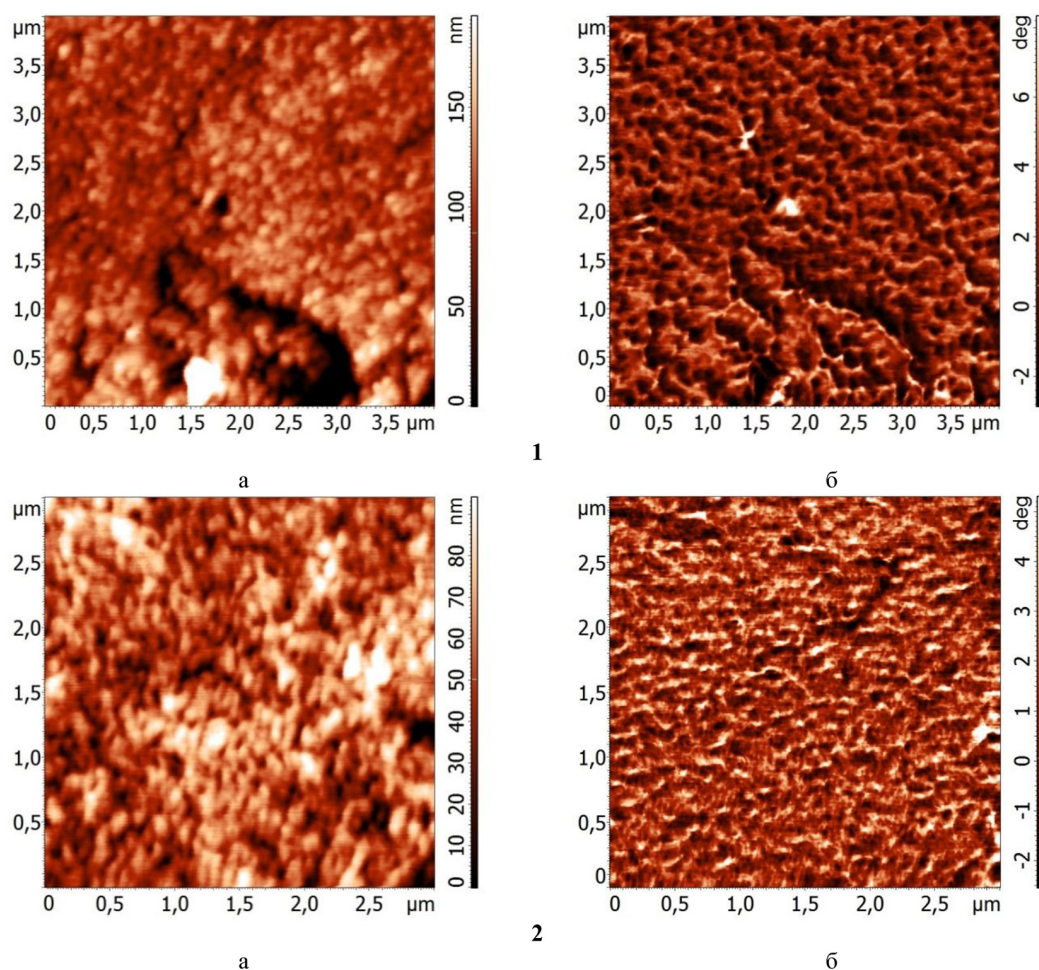


Рис. 4. Типичные АСМ-изображения пленок, полученных из продуктов сульфатирования аэрогелей из целлюлозы хлопка (1) и древесины березы (2); а – рельеф, б – фазовый контраст

Fig. 4. Typical AFM images of films obtained from the products of sulfation of aerogels from cotton cellulose (1) and birch wood (2); a – relief, b – phase contrast

из целлюлозы хлопка сформирована достаточно однородными частицами сферической формы со средним диаметром 70–100 нм, плотно прилегающими друг к другу (рис. 4–1а, 1б). Поверхность изученных пленок достаточно однородна и не содержит посторонних примесей.

Заключение

Впервые сопоставлено строение и свойства целлюлозных аэрогелей, полученных из целлюлоз древесины березы и хлопка, а также продуктов сульфатирования этих гелей нетоксичной смесью сульфаминовая кислота-мочевина.

Несмотря на различие в плотности исходных целлюлоз из древесины березы (0,095 г/см³) и хлопка (0,230 г/см³), аэрогели, полученные на их основе с выходом 89,0 и 90,5 мас.%, имеют близкие значения кажущейся плотности (0,071 и 0,078 г/см³) и пористости (около 95 %).

По данным метода СЭМ, морфология и структура образцов аэрогелей из целлюлоз березы и хлопка различаются. Аэрогель из целлюлозы березы имеет сетчатую трехмерную микрофибриллированную пористую структуру. Образец аэрогеля из целлюлозы хлопка имеет губчатую трехмерную структуру, в которой содержится больше полостей и трещин, чем в аэрогеле из целлюлозы березы.

Предложено использовать для получения водорастворимых сульфатов целлюлозы метод сульфатирования целлюлозных аэрогелей смесью сульфаминовая кислота-мочевина при мольном соотношении 1:3, при температуре 90 °С в течение 2 ч. Аэрогель из целлюлозы березы (АЦБ) отличается более высокой реакционной способностью в процессе сульфатирования по сравнению с аэрогелем из целлюлозы хлопка (АЦХ). Продукт его сульфатирования образуется с выходом 83,2 мас.% (для АЦХ – 73,0 5 мас.%) и имеет степень замещения 1,01 (для АЦХ 0,85). При сульфатировании в аналогичных условиях целлюлоз древесины березы и хлопка выход водорастворимых сульфатированных продуктов не превышал 41 мас.%.

По данным метода АСМ, гладкая поверхность пленки, полученной на основе сульфатированного аэрогеля из целлюлозы березы, сформирована агрегатами частиц шириной 50–70 нм и длиной 100–200 нм, а пленка на основе сульфатированного аэрогеля из целлюлозы хлопка образована достаточно однородными частицами сферической формы диаметром 70–100 нм.

Разработанный способ получения сульфатированных целлюлозных пленок может использоваться в медицине для создания антикоагулянтных покрытий.

Список литературы / References

1. Smirnova I., Gurikov P. Aerogels in Chemical Engineering: Strategies Toward Tailor-Made Aerogels. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2017, 8, 307–334.
2. Lavoine N., Bergström L. Nanocellulose-based foams and aerogels: Processing, properties, and applications. *J. Mater. Chem. A*. 2017. V.5. P. 16105–16117
3. Voon L.K., Pang S.C., Chin S.F. Porous Cellulose Beads Fabricated from Regenerated Cellulose as Potential Drug Delivery Carriers. *J. Chem.* 2017, 2017, 1943432.
4. Quignard F., Renzo F.D., Guibal E. From Natural Polysaccharides to Materials for Catalysis, Adsorption, and Remediation. In *Carbohydrates in Sustainable Development I. Topics in Current Chemistry*; Rauter A.P., Vogel P., Queneau Y., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2010; V. 294, p. 202.

5. Long L.-Y., Weng Y.-X., Wang Y.-Z. Cellulose Aerogels: Synthesis, Applications, and Prospects. *Polymers*. 2018, 10, 623
6. Chen W, Yu H, Li Q, Liu Y, Li J. Ultralight and highly flexible aerogels with long cellulose I nanofibers. *SoftMatter*. 2011. V. 7(21). P. 10360–10368. <https://doi.org/10.1039/c1sm06179h>.
7. Левданский В. А., Левданский А. В., Кузнецов Б. Н. Экологически безопасный способ получения из древесины ели целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы. *Химия растит. сырья*. 2014. № 3. С. 35–40. <https://doi.org/10.1425/jcprm.1402035>. [Levdansky V.A., Levda A.V., Kuznetsov B.N. Irradiated spruce wood pulp product with a high content of alpha cellulose. *Chemistry grows. raw materials*. 2014. (3), P. 35–40. <https://doi.org/10.1425/jcprm.1402035>].
8. Ganesan K., Budtova T., Ratke L., Gurikov P., Baudron V., Preibisch I., Niemeyer Ph., Smirnova I., Barbara Milow. Review on the Production of Polysaccharide Aerogel Particles. *Materials*. 2018. Vol. 11. P. 2144. <https://doi.org/10.3390/ma1111214>.
9. Aaltonen O., Jauhiainen O. The preparation of lignocellulosic aerogels from ionic liquid solutions. *Carbohydrate Polymers*. 2009. V. 75. P. 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.07.008>.
10. Budtova, T.; Navard, P. Cellulose in NaOH-water based solvents: A review. *Cellulose*. 2016. V. 23. P. 5–55.
11. Yan L., Gao Z. Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution. *Cellulose*. 2008. V. 15(6). P. 789–796. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9233-5>.
12. Han D, Yan L. Preparation of all-cellulose composite by selective dissolving of cellulose surface in PEG/NaOH aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(3): 614–619
13. Yonggui Wang, Xiaojie Wang, Yanjun Xie, Kai Zhang. Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. *Cellulose* (2018) 25:3703–3731. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1830-3>.
14. Левданский В. А., Левданский А. В., Кузнецов Б. Н. Сульфатирование микрокристаллической целлюлозы хлорсульфоновой кислотой в диоксане. *Химия растительного сырья*. 2012. (1), С. 39–44. [Levdansky V.A., Levda A.V., Kuznetsov B.N. Sulfation of microcrystalline cellulose with chlorosulfonic acid in dioxane. *Chemistry of plant raw materials*. 2012. (1), P. 39–44 (in Russ.)].
15. Spillane W., Malaubier J.-B. Sulfamic Acid and Its N- and O-Substituted Derivatives. *Chem. Rev.* 2014, 114, 4, 2507–2586. <https://doi.org/10.1021/cr400230c>.
16. Levda V.A., Kazachenko A.S., Levda A.V., Kuznetsov B.N. Study of microcrystalline cellulose sulfates obtained with the use of chlorosulfonic and sulfamic acids. *J. SFU. Chemistry* 1 (2016 9) 119–133. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-2016-9-1-119-133>.
17. Juho Antti Sirviö, Jonne Ukkola, Henriikki Liimatainen. Direct sulfation of cellulose fibers using a reactive deep eutectic solvent to produce highly charged cellulose nanofibers. *Cellulose*. 2019. V. 26. P. 2303–2316. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02257-8>.
18. Zlenko D. V., Nikolsky S. N., Vedenkin A. S., Politenkova G. G., Skoblin A. A., Melnikov V. P., Mikhaleva M. G., Stovbun S. V. Twisting of Fibers Balancing the Gel–Sol Transition in Cellulose Aqueous Suspensions. *Polymers* 2019. V. 11. P. 873. doi:10.3390/polym11050873
19. Duong H. M., Ngyuen S. T. Nano and Biotech Based Materials for Energy Building Efficiency, Chapter 15. Nanocellulose Aerogels as Thermal Insulation Materials. F. Pacheco Torgal et al. (eds.), 2016. Pp. 1–17. Springer International Publishing Switzerland. Book ISBN: 978-3-319-27503-1. https://doi.org/10.1007/978-3-319-27503-1_15.

DOI: 10.17516/1998-2836-0272

УДК 544.526.2

Effect of Anions and Related Organic Compounds on the Kinetics of Thiocyanate Oxidation in a Solar-induced Oxidative System

Agnia A. Batoeva*,
Marina R. Sizykh and Denis G. Aseev
*Baikal Institute of Nature Management SB RAS
Ulan-Ude, Russian Federation*

Received 08.10.2021, received in revised form 16.11.2021, accepted 13.01.2022

Abstract. The effect of anions (hydrocarbonates, chlorides, sulfates) and organic compounds (xanthates) on the kinetics of thiocyanate oxidation in a photoinduced iron-persulfate system was studied using natural sunlight as a radiation source. It was found that the introduction of anions into the solution inhibits the degradation of thiocyanates. Hydrocarbonates have the maximum effect, so at a HCO_3^- concentration of 1 mM, the processing time required for the complete destruction of thiocyanates increased from 6 to 15.7 minutes. At high concentrations of bicarbonates (≥ 5 mM), the oxidation efficiency of thiocyanates does not exceed 52 %. The adding of butyl xanthate into the solution has no significant effect on the photochemical oxidation of thiocyanates. In real water matrices (tap water and circulating water of the tailing dump of a gold mining plant), oxidative processes are significantly slowed down. In tap water, this effect is mainly due to the influence of hydrocarbonates, and in waste water, it is due to the multicomponent nature of the water matrix. The efficiency of wastewater treatment from thiocyanates was 100 %, for COD – 82 %, for dissolved organic carbon – 65 %. No cyanides were found after the treatment.

Keywords: thiocyanates, persulfate, destruction, photooxidation, anions, butyl xanthate, natural solar radiation, sulfate radical based – advanced oxidation process.

Acknowledgements. This work was supported by the Basic Research Program of Baikal Institute of Nature Management SB RAS (no. 0273–2021–0006) using the equipment of the CCU BINM SB RAS (Ulan-Ude, Russia).

Citation: Batoeva, A.A., Sizykh, M.R., Aseev, D.G. Effect of anions and related organic compounds on the kinetics of thiocyanate oxidation in a Solar-induced oxidative system. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 69–80. DOI: 10.17516/1998-2836-0272

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: abat@binm.ru, marisyz@binm.ru

Влияние анионов и сопутствующих органических соединений на кинетику окисления тиоцианатов в Solar-индуцированной окислительной системе

А. А. Батоева, М. Р. Сизых, Д. Г. Асеев

*Байкальский институт природопользования СО РАН
Российская Федерация, Улан-Удэ*

Аннотация. Изучено влияние анионов (гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов) и органических соединений (ксантогенатов) на кинетику окисления тиоцианатов в фотоиндуцированной железо-персульфатной системе с использованием в качестве источника излучения естественного солнечного света. Установлено, что введение в раствор анионов ингибирует процесс деструкции тиоцианатов. Максимальное влияние оказывают гидрокарбонаты; так, при концентрации HCO_3^- 1 мМ время обработки, необходимое для полной деструкции тиоцианатов, увеличилось с 6 до 15.7 мин. При высоких концентрациях гидрокарбонатов (≥ 5 мМ) эффективность окисления тиоцианатов не превышает 52 %. Введение в раствор бутилового ксантогената не оказывает существенного влияния на процесс фотохимического окисления тиоцианатов. В реальных водных матрицах (водопроводной воде и оборотной воде хвостохранилища золотоизвлекательной фабрики) окислительные процессы существенно замедляются. В водопроводной воде этот эффект обусловлен преимущественно влиянием гидрокарбонатов, а в сточной воде – многокомпонентным характером водной матрицы. Эффективность очистки сточных вод от тиоцианатов при этом составила 100 %, по ХПК – 82 %, по растворенному органическому углероду – 65 %. Цианиды в очищенной воде не обнаружены.

Ключевые слова: тиоцианаты, персульфат, деструкция, окисление, анионы, естественное солнечное излучение, комбинированные окислительные системы.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 0273–2021–0006) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Цитирование: Батоева, А. А. Влияние анионов и сопутствующих органических соединений на кинетику окисления тиоцианатов в Solar-индуцированной окислительной системе / А. А. Батоева, М. Р. Сизых, Д. Г. Асеев // Журн. Сиб. федер. унта. Химия, 2022, 15(1). С. 69–80. DOI: 10.17516/1998-2836-0272

Введение

Проблема охраны водных объектов от техногенного загрязнения остается одной из самых актуальных уже несколько десятилетий. Для ее решения ведется активный поиск и разработка новых методов и технологий очистки производственных вод, позволяющих снизить поступление недостаточно очищенных стоков в экосистемы. Особое внимание при этом уделяется методам глубокой доочистки, среди которых лидируют передовые комбинированные окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes (AOPs)), суть которых заключается в окислительной деструкции загрязнителей активными формами кислорода (АФК), формирующимися в растворе «*in situ*» [1–7]. Прекурсором АФК, как правило, является пероксид водорода – экологически чистый окислитель, при разложении которого образуется вода и кислород. Одной из причин, сдерживающих включение комбинированных окислительных методов с использованием пероксида водорода в технологические схемы очистки стоков, выступает неселективность основных АФК – гидроксильных радикалов, что приводит к значительному перерасходу окислителя вследствие нецелевых реакций с компонентами водных матриц (анионами, природным органическим веществом и т. д.). В связи с этим в последние годы возрос интерес исследователей к изучению возможности использования в комбинированных окислительных технологиях персульфатов как источников сульфатных анион-радикалов, сочетающих высокую окислительную способность ($E_0=2.5-3.1\text{В}$) с большей селективностью [8–11]. Кроме того, продолжительность существования сульфатных анион-радикалов в растворе на три порядка больше, чем у гидроксильных радикалов [12], что позволяет добиться глубокого разложения больших органических молекул до простых неорганических веществ. Вследствие этого комбинированные окислительные процессы, основанные на использовании в качестве прекурсора АФК пероксидисульфатов или пероксомоносульфатов (Sulfate radical based – Advanced oxidation processes (SR-AOPs)), являются конкурентоспособными.

Для образования сульфатных анион-радикалов пероксидисульфаты активируют физическим воздействием (ультрафиолетовое излучение, ультразвук, повышение температуры и т. д.) или химически (переходные металлы, углеродсодержащие вещества и др.) [13]. При этом максимальная эффективность и глубокое окисление (минерализация) органических соединений достигаются при сочетании нескольких методов активации одновременно. Сведения о влиянии компонентов водных матриц (анионов и растворенного органического вещества) на кинетику процесса окисления органических соединений SR-AOPs носят противоречивый характер [14]. Отмечается, что анионы могут участвовать в процессах образования и трансформации АФК, влиять на стабильность окислителя и активность катализатора, а также образовывать новые соединения с продуктами реакции, иногда высокотоксичные [14]. Характер влияния анионов определяется как их концентрацией в растворе, так и природой окисляемых соединений. Так, например, при окислении смеси органических соединений, состоящей из бензола, толуола, этилбензола и ксиленов, термически активированным персульфатом установлено, что в присутствии хлоридов ингибируется деструкция бензола, а ксиленов – промотируется ($[\text{Cl}^-] = 100-500\text{ мМ}$) [15].

В настоящее время в мировой литературе накоплен достаточно обширный материал, доказывающий перспективность использования фотоактивированных SR-AOPs методов для окислительной деструкции биорезистентных органических загрязнителей. В большинстве

работ в качестве источников УФ-излучения используют ртутные лампы низкого и среднего давления [16]. Растет интерес исследователей к использованию полихроматического естественного солнечного излучения (Solar) для интенсификации окислительной деструкции стойких органических загрязнителей, инактивации патогенной микрофлоры [17]. Однако встречаются лишь единичные публикации по обезвреживанию токсичных неорганических поллютантов, в частности цианидов и тиоцианатов [18–20]. По нашему мнению, с точки зрения энергоэффективности и экологичности процессов данное направление исследований представляется весьма актуальным и для обезвреживания токсичных неорганических загрязнителей.

Ранее были изучены основные закономерности фотохимического окисления стойких неорганических соединений тиоцианатов, основных трудноокисляемых компонентов стоков производств по переработке упорных золотосодержащих руд, пероксодисульфатом, активированным излучением естественного солнечного света [20]. Установлено, что добавление в раствор ионов Fe^{3+} приводит к увеличению константы скорости реакции окисления тиоцианатов в 20 раз и полной их деструкции. Настоящая работа является продолжением исследования и посвящена изучению влияния анионов (гидрокарбонатов, хлоридов, нитратов, сульфатов), наиболее характерных для природных и сточных вод, и сопутствующих органических соединений (ксантогенатов) на кинетику фотохимической деструкции тиоцианатов в комбинированной окислительной системе $\text{Solar}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}$.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на растворах тиоцианатов с концентрацией 100 мг/л (1.72 мМ), приготовленных на различных водных матрицах:

– дистиллированной воде ($\text{pH}=5.7\pm 0.2$, удельная электрическая проводимость (УЭП) = 2 мкСм/см);

– водопроводной воде г. Улан-Удэ ($\text{pH} = 7.11\pm 0.2$, УЭП = 237 ± 7 мкСм/см, жесткость = 2.61 ± 0.39 мг-экв/л, $\text{HCO}_3^- = 128\pm 14$ мг/л, $\text{K}^+ = 1.25\pm 0.21$ мг/л, $\text{Mg}^{2+} = 9.73\pm 0.20$ мг/л, $\text{Cl}^- = 0.30\pm 0.04$ мг/л, $\text{SO}_4^{2-} = 16.58\pm 2.16$ мг/л, $\text{Fe}_{(\text{общ})} = \text{н/о}$, общий органический углерод (ТОС) = 3.4 ± 0.9 мг/л, $\text{Ca}^{2+} = 36.08\pm 0.76$ мг/л, $\text{Na} = 9.33\pm 1.59$ мг/л, $\text{NO}_3^{2-} = 4.82\pm 0.63$ мг/л, $\text{NO}_2^{2-} < 0.1$ мг/л, $\text{Al} < 0.05$ мг/л);

– реальной оборотной воде хвостохранилища цеха гидрометаллургии золотоизвлекательной фабрики ($\text{pH}=10.35$, $\text{SCN}^- = 98$ мг/л, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 6.50\pm 1.82$ мг/л, $\text{NO}_3^- = 8.73\pm 2.01$ мг/л, $\text{NH}_4^+ = 4.99\pm 1.50$ мг/л, ХПК = 250 ± 37.5 мг/л, ТОС = 62.78 ± 9.42 мг/л, $\text{Fe}_{\text{общ.}} = 0.07\pm 0.018$ мг/л, $\text{Cu}^{2+} = 20.06\pm 4.01$ мг/л).

В экспериментах использовали: KSCN , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (99 %), сульфат натрия, хлорид натрия, гидрокарбонат натрия (ООО «Химреактивснаб», Россия), технический бутиловый ксантогенат.

Натурные исследования («open-air») проводили без термостатирования в солнечные дни с мая по сентябрь 2020 г. в г. Улан-Удэ ($51^\circ 48' 47.747''$ с. ш. $107^\circ 7' 19.536''$ в. д.) на экспериментальной установке, подробно описанной ранее [21]. Скорость потока обрабатываемого раствора составляла 1 л/мин, объем – 1 л. Значения интенсивности солнечного излучения в диапазоне УФ-А равнялись 8.0–46.6 Вт/м², УФ-В – 0.51–3.08 Вт/м², УФ-С – 0.49–3.42 Вт/м². Температура

обрабатываемого раствора при проведении эксперимента постепенно увеличивалась и к окончанию эксперимента составляла 40 ± 2 °C.

Эксперименты проводили при оптимальных условиях, установленных ранее для полного фотоокисления тиоцианатов в железо-пероксодисульфатной системе с использованием в качестве источника излучения квазисолнечной лампы и естественного солнечного света – $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}] = 5:1:0.5$, pH=5.7 (без корректировки) [20, 22].

Содержание тиоцианатов в растворе контролировали фотометрическим экспресс-методом с азотнокислым железом [23].

Эффективность очистки сточных вод оценивали по изменению концентрации контролируемых компонентов по формуле

$$\Xi (\%) = (1 - \frac{C_\tau}{C_0}) \times 100,$$

где C_0 и C_τ – исходная и в момент времени τ (мин) концентрации соответственно.

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре UV-Vis Agilent 8453 с использованием кварцевой кюветы ($l = 1$ см).

Для оценки эффективности очистки сточных вод использовали интегральные показатели – степень минерализации органических соединений и химическое потребление кислорода. Степень минерализации органических соединений оценивали по изменению содержания общего органического углерода, определяемого на приборе Shimadzu TOC–L CSN (Япония, предел обнаружения 50 мкг/л). Калибровку прибора проводили по стандартным образцам бифталата калия и двууглекислого натрия. ХПК определяли в реакторе ХПК DRB200 (Hach, Германия) с прямым считыванием результатов с помощью портативного колориметра DR / 890 (Hach, Германия).

Для сравнительной оценки результатов, полученных при естественном солнечном облучении в разные дни, принимали величину интенсивности солнечного излучения в диапазоне спектра A+B (280–400 нм) равной 30 Вт/м², к которой нормализовывали все экспериментальные значения интенсивности в данном спектральном диапазоне [24]. Продолжительность экспозиции для каждой экспериментальной точки $t_{30\text{Вт}, n}$ рассчитывали относительно интенсивности, «нормализованной» к 30 Вт/м²:

$$t_{30\text{Вт}} = t_{n-1} + \Delta t_n \times I/30 \times (V_i/V_t),$$

где n – номер экспериментальной точки отбора пробы; t_{n-1} – продолжительность экспозиции в предыдущей точке отбора пробы; Δt_n – изменение экспозиции между двумя точками отбора проб; I – интенсивность излучения в диапазоне (A + B) в момент отбора пробы в точке n ; V_i – общий объем обрабатываемого раствора; V_t – объем освещаемого раствора.

Результаты и обсуждение

Влияние анионов на процесс окислительной деструкции органических соединений в фото-SR-AOPs, протекающих по радикально-цепному механизму, обусловлен, прежде всего, их взаимодействием с АФК, в результате чего в растворе происходит формирование дополнительных радикальных частиц, что приводит либо к интенсификации процесса за счет повышения общего окислительного потенциала системы, либо к его замедлению вследствие межрадикальных взаимодействий, ведущих к обрыву цепи.

Ранее было экспериментально доказано, что процесс фотохимического окисления тиоцианатов в Solar-индуцированной окислительной системе Solar/S₂O₈²⁻/Fe³⁺ протекает по сопряженному ион-радикальному механизму с участием генерируемых *in situ* активных форм кислорода, преимущественно сульфатных анион-радикалов [20]. Введение в раствор гидрокарбонатов ингибирует процесс окисления тиоцианатов (рис. 1). При концентрации HCO₃⁻ mM время обработки, необходимое для полной деструкции тиоцианатов, возросло с 6 до 15.7 мин. Вероятно, это связано с нецелевым расходом АФК вследствие их взаимодействия с гидрокарбонатами с высокой скоростью [25]:



При высоких концентрациях гидрокарбонатов (≥ 5 mM) эффективность окисления тиоцианатов не превышает 52 %. Причиной этому, вероятно, является «буферизация» раствора (рис. 1), которая приводит к разрушению железосодержащих комплексов. Ионы Fe³⁺ гидролизуются и дезактивируются. Полученные результаты хорошо согласуются с данными исследований по изучению влияния гидрокарбонатов на кинетику окисления органических соединений в железо-персульфатных системах [21, 26–28].

Добавление хлорид-ионов в диапазоне концентраций от 1 до 10 mM существенного влияния на кинетику окисления тиоцианатов в комбинированной системе Solar/S₂O₈²⁻/Fe³⁺ не оказывает (рис. 2). Во многих исследованиях по изучению влияния анионов на кинетику окисления органических соединений сульфатными анион-радикалами сообщается об ингибирующем эффекте хлоридов, особенно при их высоких концентрациях [29, 30]. Одной из причин этого явления в железо-персульфатных системах называют способность хлоридов образовывать устойчивые комплексы с Fe³⁺, тем самым обрывая цикл восстановления железа в каталитической системе. Однако тиоцианатные комплексы

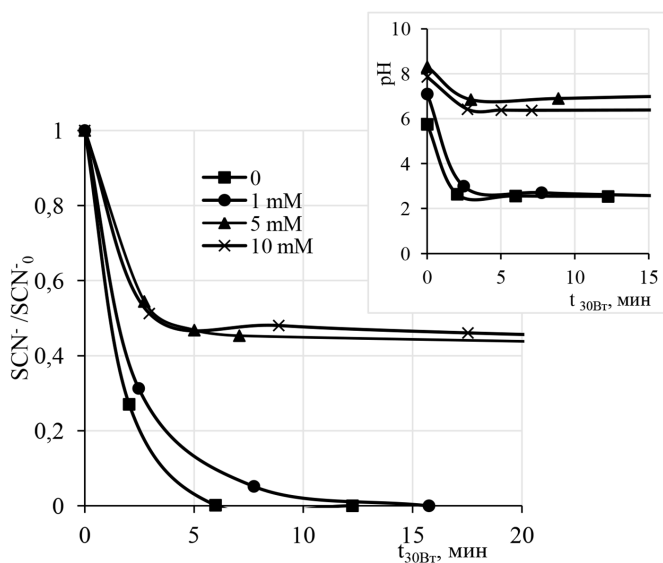


Рис. 1. Влияние гидрокарбонатов на кинетику окисления тиоцианатов

Fig. 1. Effect of hydrocarbonates on the kinetics of thiocyanate oxidation

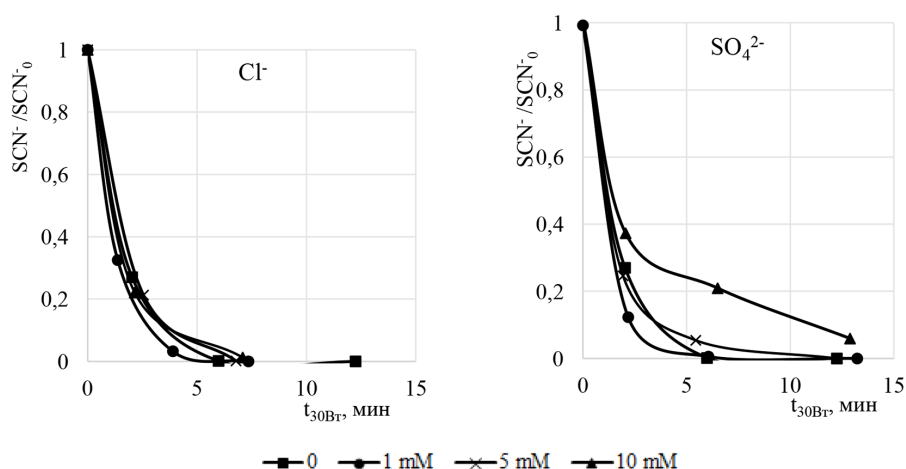


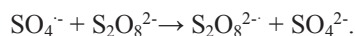
Рис. 2. Влияние хлоридов и сульфатов на кинетику окисления тиоцианатов

Fig. 2. Influence of chlorides and sulfates on the kinetics of thiocyanate oxidation

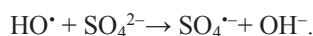
с Fe^{3+} более устойчивы, чем хлоридные, логарифм констант устойчивости составляет 3.23 и 1.01 соответственно [31], поэтому вероятность формирования новых комплексов в растворе низкая.

При окислении тиоцианатов в комбинированной системе $\text{Solar}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ при добавлении в раствор сульфатов с концентрацией 1 мМ начальная скорость реакции окисления возросла с 0.57 до 0.64 мМ/мин, однако время, необходимое для полного разложения целевого соединения, не изменилось (рис. 2).

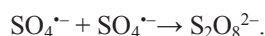
Интенсифицирующий эффект сульфатов ранее был обнаружен при окислительной деструкции хлорамфеникола фотоактивированным персульфатом [32]. Авторы предположили, что в присутствии сульфатов в растворе снижается вероятность протекания нецелевых реакций расходования АФК, в том числе взаимодействия сульфатных анион-радикалов с персульфатом:



Кроме того, несмотря на то, что сульфаты не реагируют с сульфатными анион-радикалами [15], они могут косвенным образом способствовать генерированию дополнительного количества $\text{SO}_4^{\cdot-}$ вследствие протекания реакции [33]:



Увеличение концентрации сульфатов до 10 мМ ингибирует процесс окисления тиоцианатов, начальная скорость реакции окисления снизилась до 0.49 мМ/мин, полной деструкции не наблюдалось (рис. 2). Это может быть обусловлено нецелевым расходом сульфатных анион-радикалов вследствие реакции рекомбинации, протекающей с высокой скоростью ($k=3.1 \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1}$) [34]:



В процессе обогащения руд на предприятиях горноперерабатывающей промышленности в качестве флотореагентов широко используется бутиловый ксантогенат калия (калий О-бутил-дитиокарбонат) [35]. В процессе флотации большая часть ксантогенатов остается на поверхности флотируемого минерала и лишь незначительная их часть переходит в водную фазу, поэтому их концентрация в стоках составляет десятки миллиграммов в литре [36]. Экспериментально установлено, что введение в раствор бутилового ксантогената до 20 мг/л не оказывает существенного влияния на процесс фотохимического окисления тиоцианатов в комбинированной системе $\text{Solar}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ (рис. 3). При этом необходимо отметить, что ксантогенаты эффективно окисляются при прямом фотолизе (рис. 4).

Процессы окислительной деструкции загрязнителей в комбинированных окислительных системах в реальных водных матрицах – многокомпонентных природных и сточных водах, протекают значительно медленнее и зависят не только от концентраций анионов, но и от их взаимного влияния [37]. Установлено, что компоненты водопроводной воды ингибируют процесс фотохимического окисления тиоцианатов, начальная скорость реакции окисления снизилась в 2.3 раза (до 0.25 мМ/мин), время полной деструкции тиоцианатов составило 7.4 мин (рис. 5). Этот эффект обусловлен преимущественно присутствием в водной матрице гидрокарбонатов ($\text{HCO}_3^- = 128$ мг/л), так как характер кинетической кривой хорошо коррелирует с результатами, представленными выше, полученными при окислении тиоцианатов в модельных растворах (в дистиллированной воде) в присутствии гидрокарбонатов. Для нивелирования ингибирующего влияния HCO_3^- были выполнены эксперименты с корректировкой исходной реакции среды водопроводной воды до 4.5 (рис. 5). При этом начальная скорость реакции окисления тиоцианатов увеличилась (до 0.38 мМ/мин), время полной деструкции тиоцианатов составило 8.3 мин.

Оборотные воды хвостохранилища золотоизвлекательной фабрики (ЗИФ) имеют сложный многокомпонентный состав, характеризующийся значительным содержанием трудноокисляе-

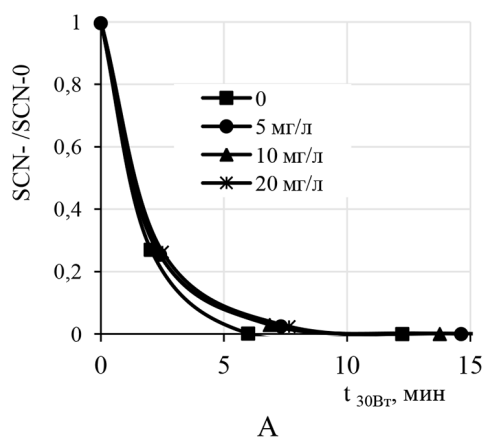


Рис. 3. Влияние ксантогенатов на кинетику окисления тиоцианатов

Fig. 3. Influence of xanthates on the kinetics of thiocyanate oxidation

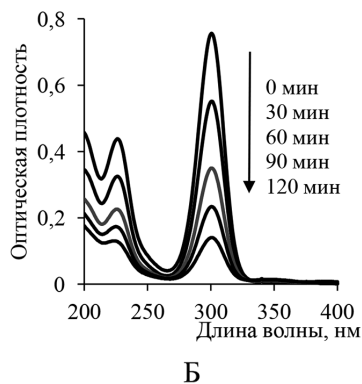


Рис. 4. Изменение спектров поглощения ксантогенатов при прямом фотолизе

Fig. 4. Changes in absorption spectra of xanthates during direct photolysis

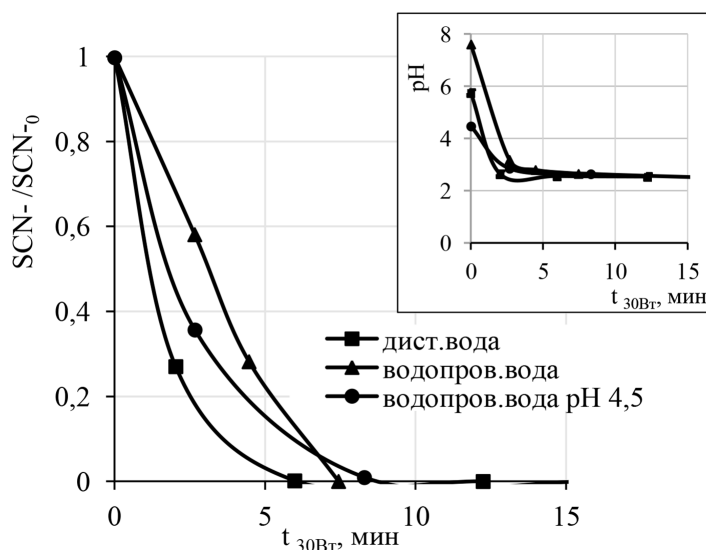


Рис. 5. Окисление тиоцианатов в водопроводной воде

Fig. 5. Oxidation of thiocyanate in tap water

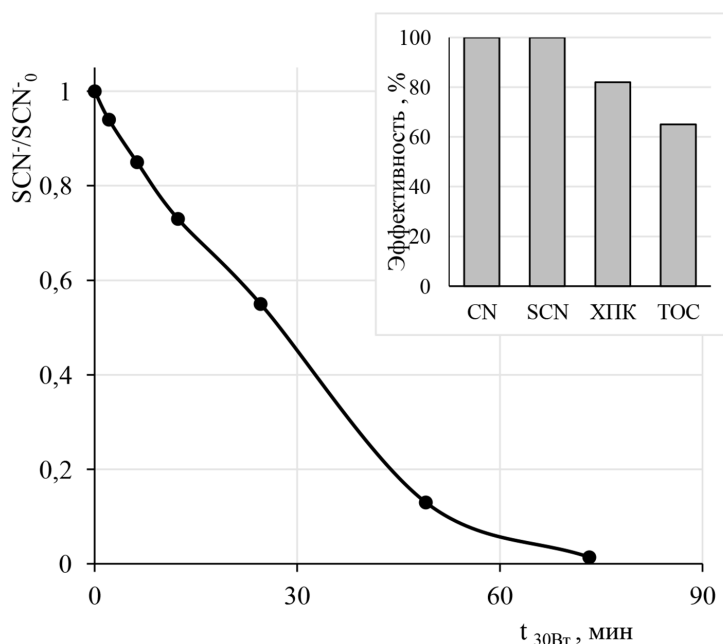


Рис. 6. Окисление тиоцианатов в оборотной воде хвостохранилища ЗИФ и эффективность ее очистки

Fig. 6. Oxidation of thiocyanate in the recycled water of the tailings dump and the treatment efficiency

мых веществ ($\text{ХПК}=250\pm 37,5$ мг/л). Установлено, что процесс окисления тиоцианатов, содержащихся в сточных водах ЗИФ, протекает медленнее, полной деструкции удается достичь лишь через 72 мин обработки (рис. 6). Однако при этом не происходит накопления токсичных продуктов реакции – цианидов, ХПК снижается на 82 %, ТОС – на 65 %.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования комбинированного метода, основанного на фотохимическом окислении загрязнителей в комбинированной системе Solar/S₂O₈²⁻/Fe³⁺, где в качестве источника излучения используется естественный солнечный свет, для очистки сточных вод предприятий горнодобывающей промышленности, содержащих тиоцианаты.

Заключение

Изучено влияние сопутствующих анионов, наиболее характерных для реальных водных матриц (хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов), и органических загрязнителей (ксантогенатов) на эффективность протекания процессов фотохимической деструкции тиоцианатов в Solar-индуцированной окислительной системе Solar/S₂O₈²⁻/Fe³⁺.

Установлено, что рассмотренные анионы ингибируют процесс деструкции тиоцианатов. Максимальное влияние оказывают гидрокарбонаты; так, при концентрации HCO₃⁻¹ мМ время обработки, необходимое для полной деструкции тиоцианатов, увеличилось с 6 до 15.7 мин. При высоких концентрациях гидрокарбонатов (≥5 мМ) эффективность окисления тиоцианатов не превышает 52 %. Введение в раствор бутилового ксантогената (до 20 мг/л) не оказывает существенного влияния на процесс фотохимического окисления тиоцианатов в комбинированной Solar-индуцированной системе.

В реальной водной матрице – водопроводной воде – процесс окисления тиоцианатов существенно ингибируется, что обусловлено преимущественно влиянием гидрокарбонатов. В оборотной воде хвостохранилища ЗИФ окисление тиоцианатов происходит медленнее ввиду многокомпонентного характера водной матрицы, однако накопления токсичных продуктов – цианидов – не наблюдается, а интегральный показатель качества воды ХПК снижается на 62 %.

Список литературы / References

1. Miklos D.B., Remy C., Jekel M., Linden K.G., Drewes J.E. and Hübner U. Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Critical Review. *Water Research* 2018, Vol.139, P. 118–131.
2. Корниенко Г.В., Кенова Т.А., Корниенко В.Л., Кукушкин А.А. Непрямое электрокаталитическое окисление резорцина активными формами кислорода, in situ генерированными в сопряженных реакциях на анодах из Pt и Pb/PbO₂ и катоде из мезоструктурированного углерода СМК-3. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия* 2021. Т. 14(1). С. 72–81. [Kornienko G. V., Kenova T. A., Kornienko V. L., Kukushkin A. A. Electrocatalytic resorcinol oxidation by active oxygen forms in situ generated in conjugate reactions on Pt and Pb/PbO₂ anodes and mesostructured carbon cathode СМК-3. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2021, Vol.14(1). P. 72–81 (in Russ.).]
3. Babu D.S., Srivastava V., Nidheesh P. V., Kumar M. S. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. *Sci. Total. Environ.* 2019. Vol. 696. P. 133961].
4. Ma D., HuanY., Lai C. et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater Treatment. *Chemosphere* 2021. Vol. 275. P. 130104.
5. Urbina-Suarez N.A., Machuca-Martínez F., Barajas-Solano A.F. Advanced Oxidation Processes and Biotechnological Alternatives for the Treatment of Tannery Wastewater. *Molecules* 2021. Vol. 26. P. 3222.

6. Giwa A., Yusuf A., Balogun H. A. et al. Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review. *Process Safety and Environmental Protection* 2021. Vol.146. P. 220–256.
7. Dewil R., Mantzavinos D., Poulios I., Rodrigo M. A. New perspectives for advanced oxidation processes. *J. Environ. Manage.* 2017. Vol. 195. P. 93–99.
8. Giannakis S., Lin K. Y.A., Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs). *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 406, P. 127083.
9. Karim A. V., Jiao Y., Zhou M., Nidheesh P.V. Iron-based persulfate activation process for environmental decontamination in water and soil. *Chemosphere* 2021. Vol. 265. P. 129057.
10. Hou K., Pi Zh., Yao F. et al. A critical review on the mechanisms of persulfate activation by iron-based materials: Clarifying some ambiguity and controversies. *Chem. Eng. J.*, 2021. Vol. 407. P. 127078.
11. Ike I. A. Linden K. G, Orbell J. D., Duke M. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 338. P. 651–669.
12. Karim A.V., Jiao Y., Zhou M., Nidheesh P.V. Iron-based persulfate activation process for environmental decontamination in water and soil. *Chemosphere* 2021. Vol. 265. P. 129057. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129057>
13. Wang J., Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 334. P. 1502–1517.
14. Wang J., Wang S. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants. *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 411. P. 128392.
15. Ma J., Yang Y., Jiang X. et al. Impacts of inorganic anions and natural organic matter on thermally activated persulfate oxidation of BTEX in water. *Chemosphere* 2018. Vol.190. P. 296–306.
16. Yang J., Zhu M., Dionysiou D.D. What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? *Water Research* 2021. Vol.189. P. 116627.
17. Tsydenova O., Batoev V., Batoeva A. Solar-Enhanced Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Simultaneous Removal of Pathogens and Chemical Pollutants. *Inter. J. of Environ. Research and Public Health.* 2015. Vol.12. P. 9542–9561.
18. Duran A., Monteagudo J.M., Martín I.S., Aguirre S.M. Decontamination of industrial cyanide-containing water in a solar CPC pilot plant. *Solar Energy* 2010, Vol. 84, P. 1193–1200.
19. Pineda Arellano C.A., Silva Martinez S. Effects of pH on the degradation of aqueous ferricyanide by photolysis and photocatalysis under solar radiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2010. Vol. 94. P. 327–332.
20. Батоева А.А., Сизых М.Р., Мункоева В.А., Цыбикова Б.А. Перспективы использования солнечного излучения для обезвреживания цианидсодержащих сточных вод. *Горный информационно-аналитический бюллетень* 2021. № 7. С. 53–69. [Solar irradiation prospects in cyanide-bearing wastewater decontamination. *Mining Informational and Analytical Bulletin* 2021. (7). P. 52–69 (in Russ.)].
21. Khandarkhaeva M. et al. Oxidation of atrazine in aqueous media by solar- enhanced Fenton-like process involving persulfate and ferrous ion. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2017. Vol. 137. P. 35–41.

22. Batoeva A.A., Sizykh M.R., Munkoeva V.A. Photocatalytic Oxidation of Thiocyanates in Aqueous Solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2020. Vol. 93(2). P. 281–288.
23. Hovinen J., Lahti M., Vilpo J. Spectrophotometric Determination of Thiocyanate in Human Saliva. *J. Chem. Educ.* 1999. Vol. 76(9). P. 1281.
24. Jimenez M., Oller I., Maldonado M. I., Malato S., Hernandez-Ramirez A., Zapata A., Peralta-Hernandez J.M. Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. *Catalysis Today* 2011. Vol. 161. P. 214–220.
25. Luo C., Ma J., Jiang J. et al. Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H₂O₂, UV/HSO₅[–] and UV/S₂O₈^{2–}. *Water Res.* 2015. Vol. 80. P. 99–108.
26. Khandarkhaeva M., Batoeva A., Sizykh M. et al. Photo-Fenton-like degradation of bisphenol A by persulfate and solar irradiation. *J. Environ. Manage.* 2019. Vol. 249. P. 109348.
27. Lee J., von Gunten U., Kim J.-H., Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks. *Environ. Sci. Technol.* 2020. Vol. 54. P. 3064–3081.
28. Yang Q., Ma Y., Chen F. et al. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 378. P. 122149.
29. Bi W., Wu Y., Wang X. et al. Degradation of oxytetracycline with SO₄[–] under simulated solar light. *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 302. P. 811–818.
30. Sharma J., Mishra I.M., Dionysiou D.D., Kumar V. Oxidative removal of Bisphenol A by UV–C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway. *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 276. P. 193–204.
31. Лурье Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 1989. 448 с. [Lurie Yu. *Handbook of Analytical Chemistry*, Moscow: Chemistry, 1979. 448 p. (in Russ.)]
32. Ghauch A., Baalbaki A., Amasha M. et al. Contribution of persulfate in UV-254 nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water. *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 317. P. 1012–1025.
33. Antoniou M., de la Cruz A., Dionysiou D. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e-transfer mechanisms. *Appl. Catal. B-Environmental* 2010. Vol. 96. P. 290–298.
34. Neta P., Huie R.E. Rate constants for reactions of nitrogen oxide (NO₃) radicals in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. P. 4644–4648.
35. Авдохин В.М. *Основы обогащения полезных ископаемых*. М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2006. 417 с. [Avdokhin V.M. *Basics of mineral processing*. Moscow: Publishing house of the Moscow State Mining University, 2006. 417 p. (in Russ.)]
36. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. *Химический анализ производственных сточных вод*. М.: Химия, 1974. 335 с. [Lurie Yu. Yu., Rybnikova A.I. *Chemical analysis of industrial wastewater*. Moscow: Chemistry, 1974. 335 p. (in Russ.)]
37. Al Hakim S., Jaber S., Zein Eddine N. et al. Degradation of theophylline in a UV254/PS system: Matrix effect and application to a factory effluent. *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 380. P. 122478.

DOI: 10.17516/1998-2836-0273

УДК 541.49: 546.92: 539.26

Preparation of a New Drug Based on Cis-Dichlorodiamminplatin(II), Arabinogalactan and Aptamer AS-42 and Study of its Biological Activity

Alexander K. Starkov^{*a},
Sergey D. Kirik^{a, b}, Tatyana N. Zamay^c,
Galina A. Kozuchovskaya^a and Anatoliy I. Rubaylo^a
*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS»
Krasnoyarsk, Russian Federation
^bSiberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation
^cKrasnoyarsk State Medical University
named after Prof. V. F. Voyno-Yasenetsky
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 25.10.2021, received in revised form 18.01.2022, accepted 31.01.2022

Abstract. A new drug based on a complex of cis-dichlorodiamminplatin(II) with arabinogalactan and aptamer AS-42 was obtained. The drug is characterized by the methods of XRD, thermogravimetry. IR spectroscopy. Its biological activity has been studied.

Keywords: platinum complex compound, synthesis, physico-chemical properties, arabinogalactan, aptamers.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (project 0287–2021–0012).

Citation: Starkov, A. K., Kirik, S. D., Zamay, T. N., Kozuchovskaya, G. A., Rubaylo, A. I. Preparation of a new drug based on cis-dichlorodiamminplatin(II), arabinogalactan and aptamer AS-42 and study of its biological activity. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 81–89. DOI: 10.17516/1998-2836-0273

Получение нового препарата на основе цис-дихлородиамминплатины(II), арабиногалактана и аптамера AS-42 и изучение его биологической активности

А. К. Старков^а, С. Д. Кирик^{а, б},
Т. Н. Замай^в, Г. А. Кожуховская^а, А. И. Рубайло^а

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

^вКрасноярский государственный медицинский университет
им. проф. В. Ф. Войно-Ясенецкого

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Получен новый препарат на основе комплекса цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном и аптамером AS-42. Препарат охарактеризован методами РФА, СТА и ИК-спектроскопии. Изучена его биологическая активность.

Ключевые слова: комплексное соединение платины, синтез, физико-химические свойства, арабиногалактан, аптамеры.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287–2021–0012).

Цитирование: Старков, А. К. Получение нового препарата на основе цис-дихлородиамминплатины(II), арабиногалактана и аптамера AS-42 и изучение его биологической активности / А. К. Старков, С. Д. Кирик, Т. Н. Замай, Г. А. Кожуховская, А. И. Рубайло // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(1). С. 81–89. DOI: 10.17516/1998-2836-0273

Введение

Анализ литературных данных по получению и свойствам препаратов на основе взаимодействия комплексов платины с арабиногалактаном показал, что данные по исследованию в этом направлении отсутствуют. Ранее полученный препарат при взаимодействии цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном по способу [1] был идентифицирован [2] и исследован на биологическую активность [3]. Синтез проводили при нагревании. В качестве лиганда использовали сертифицированный арабиногалактан (Фибролар С), содержащий не более 1,5 % флавоноидов [4]. Проведенные физико-химические исследования полученного препарата не позволили однозначно судить о составе и строении в связи с малым содержанием в нем комплекса платины (1,3 % по платине).

Исследование его на биологическую активность показало, что он проявляет активность к асцитной карциноме Эрлиха и снижает токсичность, по сравнению с цис-дихлородиамминплатины(II). Поэтому данное направление является новым и перспективным при разработке новых способов и методов получения препаратов на основе взаимодействия комплексов платины с арабиногалактаном.

Цель исследования – получение нового препарата на основе реакции цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном, который будет обладать высокой биологической активностью и отсутствием токсичности. Необходимо установить его состав и строение.

В данной статье приводятся результаты синтеза нового препарата на основе взаимодействия цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном, а также результаты его физико-химического исследования. Изучена его биологическая активность.

Материалы и методы

Цис-дихлородиамминплатины(II) получен по способам [5, 6]. Для повышения чистоты микрокристаллической соли цис-дихлородиамминплатины(II) ее подвергали очистке по способу [6].

Арабиногалактан (AG) использовали неочищенный от примеси 2,7 % танина [7].

Синтез препарата (Cis – AG) проводили по следующей методике.

К 1 г арабиногалактана добавляли 0,08 г цис-дихлородиамминплатины(II) и растворяли в 30 мл воды. Доводили раствор до pH 7 раствором щелочи NaOH и перемешивали в течение 1 ч. Затем добавляли 30 мл спирта для высаживания осадка. Полученный осадок отфильтровывали и сушили при комнатной температуре. Количество выделенного препарата составило 0,92 г, то есть 85 % от теоретического. Содержание платины в препарате равнялось 2,6 %. Анализ на платину проводили весовым методом.

Приготовление продуктов взаимодействия препарата с аптамерами AS9 и AS42:

Аптамеры AS-9 (CTCCTCTGACTGTAACCACGACTGAGCTTTGGTGGGTCGAGCTATGTGCTGCCTCTTCACGCATAGGTAGTCCAGAAGCC) и AS-42 (CTCCTCGACTGTAACCACGTC AATGGGTGATATATGCAGGTTACGCTGGCTAGTTGAAAGCATAGGTAGTCCAGAAGCC) [8] предварительно нагревали при 95° С в течение 10 мин и охлаждали на льду в течение 10 мин для восстановления конформации. Продукты Cis-AG-AS9 и Cis-AG-As42 получали смешиванием 200 мкл 200 нм AS9 и 200 мкл 200 нм AS42 с 200 мкл Cis-AG (2 мг/мл) (каждый компонент был разбавлен бесцветным сбалансированным раствором Хэнка, фосфатно-солевым буфером (PBS) или средой DMEM) и инкубировали в течение 25–30 мин при комнатной температуре.

Противоопухолевую активность препарата и продуктов изучали на модели асцитной карциномы Эрлиха и метастатической модели асцитной карциномы Эрлиха. Общее количество клеток у каждого испытуемого животного рассчитывали по общему объему асцитных клеток в асцитической жидкости.

Метастазы получали введением в хвостовую вену мышей 1 млн асцитных клеток в 100 мкл фосфатного буфера. Терапию начинали на 5-е сутки развития опухоли. По окончании лечения мышей вскрывали и определяли количество метастатических очагов и их массу.

Содержание платины в препарате определяли путем сжигания в муфеле до 1200° С в платиновых тиглях. Навеска составляла 160 мг. По разности содержания платины между остатком после сжигания препарата и остатком после сжигания арабиногалактана определяли платину.

Порошковые рентгенограммы регистрировали на дифрактометре X pertPro (PANanalytical, Нидерланды) с геометрией по Бреггу-Брентано, оснащенном полупроводниковым детектором PIXel с графитовым монохроматором. Использовали CuK α -излучение. Интервал съемки от 10 до 900 с шагом 0,0260.

Термограммы образцов получали на приборе NETZSCHSTA 449 C с масс-спектральным анализатором отходящих газов QMS403 C в потоке смеси 20 % O $_2$ – Ar. Нагревание проводили в интервале температур от 20 до 1000° С со скоростью 10° С в минуту.

ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IRTracer – 100 (Shimadzu, Япония) в области 4000–400 см $^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Арабиногалактан содержит в качестве примеси 2,7 % таннина. Ни экстракцией, ни пересаживанием полностью удалить его невозможно. Данный результат указывает на способность арабиногалактана образовывать межмолекулярные комплексы [7]. Можно предположить, что при синтезе препарата (Cis-AG) цис-дихлородиамминплатины(II) (Cis) реагирует с COO $^{-}$ группами, находящимися в таннине, связанном с арабиногалактаном с замещением хлор иона в комплексе с образованием препарата. При обработке препарата 0,5 М HCl мы должны были получить смесь цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном.

Проведенные физико-химические исследования показали правильность наших предположений. На рис. 1 приведены рентгенограммы исходного препарата (1) и продукта взаимодействия его с 0,5 М раствором HCl (2). Рентгенограмма (1) отличается от рентгенограммы (2), представ-

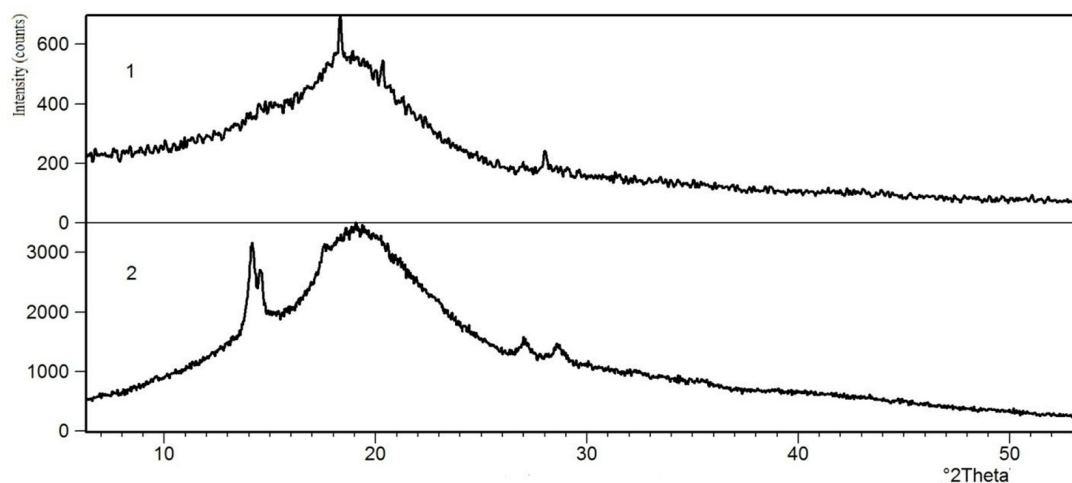


Рис. 1. Рентгенограммы: 1 – препарат, полученный при взаимодействии цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном; 2 – продукт, полученный при взаимодействии препарата с 0,5 М HCl

Fig. 1. Radiographs: 1 – a drug obtained by the interaction of cis-dichlorodiamminplatin(II) with arabinogalactan; 2 – the product obtained by the interaction of the drug with 0.5 M HCl

ляющей собой смесь цис-дихлородиамминплатины(II) и арабиногалактана. Данный результат позволяет утверждать, что полученный препарат содержит цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном.

Проведено термогравиметрическое исследование препарата и продукта. Данные представлены на рис. 2 и 3.

На рис. 2 приведена термограмма разложенного при нагревании препарата. Наблюдается два экзоэффекта при температуре 231 и 287° С. Разложение идет в одну стадию. Эти данные указывают на то, что полученный препарат не является смесью.

На рис. 3 приведена термограмма разложения продукта, полученного при взаимодействии препарата с 0,5 М HCl. Наблюдается три экзоэффекта при температуре 279, 305 и 435° С, характерные при разложении смеси цис-дихлородиамминплатины(II) и арабиногалактана. Разложение идет ступенчато.

Данные ИК-спектроскопического исследования препарата и продукта, полученного при взаимодействии его в 0,5 М растворе HCl, показали, что в ИК-спектре продукта появилась полоса при 1717 см⁻¹, которая характерна для валентных колебаний карбоксильных групп C=O [9]. Эта полоса присутствует и в арабиногалактане, используемом в синтезе препарата. А так как таннин, связанный с арабиногалактаном, содержит дигалловые кислоты, то эту полосу можно отнести к валентным колебаниям карбоксильных групп C=O в таннине. В препарате эта полоса отсутствует, что может указывать на связывание цис-дихлородиамминплатины(II) с дигалловыми кислотами, которые находятся в таннине.

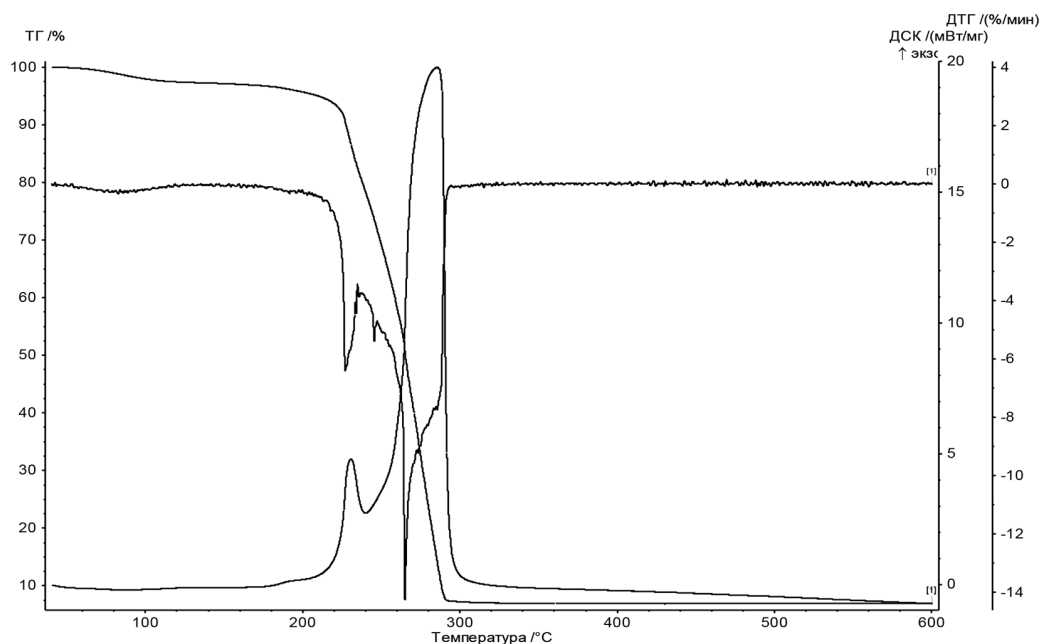


Рис. 2. Термограмма препарата, полученного при взаимодействии цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном

Fig. 2. Thermogram of the drug obtained by the interaction of cis-dichlorodiamminplatinum(II) with arabinogalactan

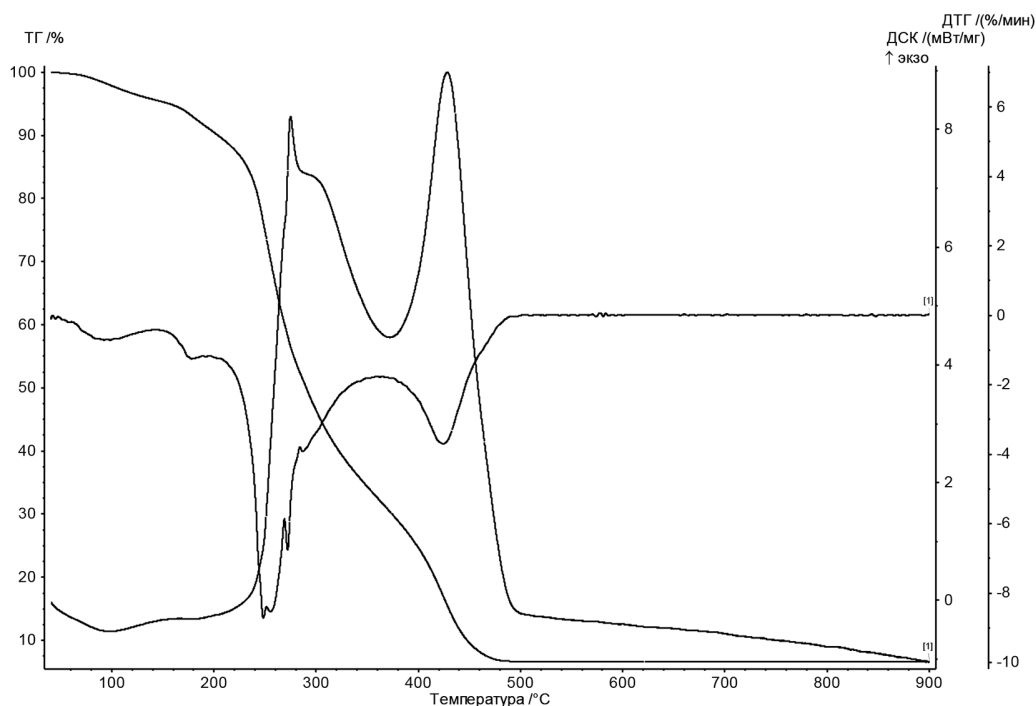


Рис. 3. Термограмма продукта, полученного при взаимодействии препарата в 0,5 М НСl

Fig. 3. Thermogram of the product obtained by the interaction of the drug with 0.5 M HCl

Это указывает на то, что при взаимодействии препарата с 0,5 М НСl происходит отрыв цис-дихлородиамминплатины(II) от таннина, который находится в арабиногалактане.

Полученный препарат был испытан на противоопухолевую активность и влияние его на уровень метастазирования.

Морфологические различия асцитных клеток в опухолях мышей разных экспериментальных групп после двух недель терапии представлены на рис. 4. Асцитные клетки из брюшной полости животных контрольной группы без лечения одинакового размера и имеют округлую форму. В асцитической жидкости мышей, пролеченных комплексами Cis-AG и Cis-AG-AS9, большинство клеток находится в состоянии апоптоза и некроза; кроме того, на мазках наблюдается большое количество апоптотических телец и эритроцитов. Таким образом, препарат в процессе адресной доставки с аптамерами, вызывает апоптоз опухолевых клеток [10], который практически не зависит от типа аптамера.

Было изучено влияние цис-дихлородиамминплатины(II) (Cis), препарата и продукта его доставки с аптамером на уровень метастазирования. В этом эксперименте для адресной доставки препарата использовали аптамер к асцитным клеткам AS42 [8]. Cis, препарат и продукт его доставки с аптамером вводили 8 раз через день. Определяли распределение метастазов и массу опухолевых очагов. Результаты исследований представлены в таблице. Наибольшее количество метастазов (суммарно) выявлено у животных контрольной группы без лечения (всего 24). В основном метастазы были обнаружены в щитовидной железе, тимусе, хвосте, мышцах и легких. Суммарная масса метастазов у 8 животных составила 6,9 г. Минимальное суммарное

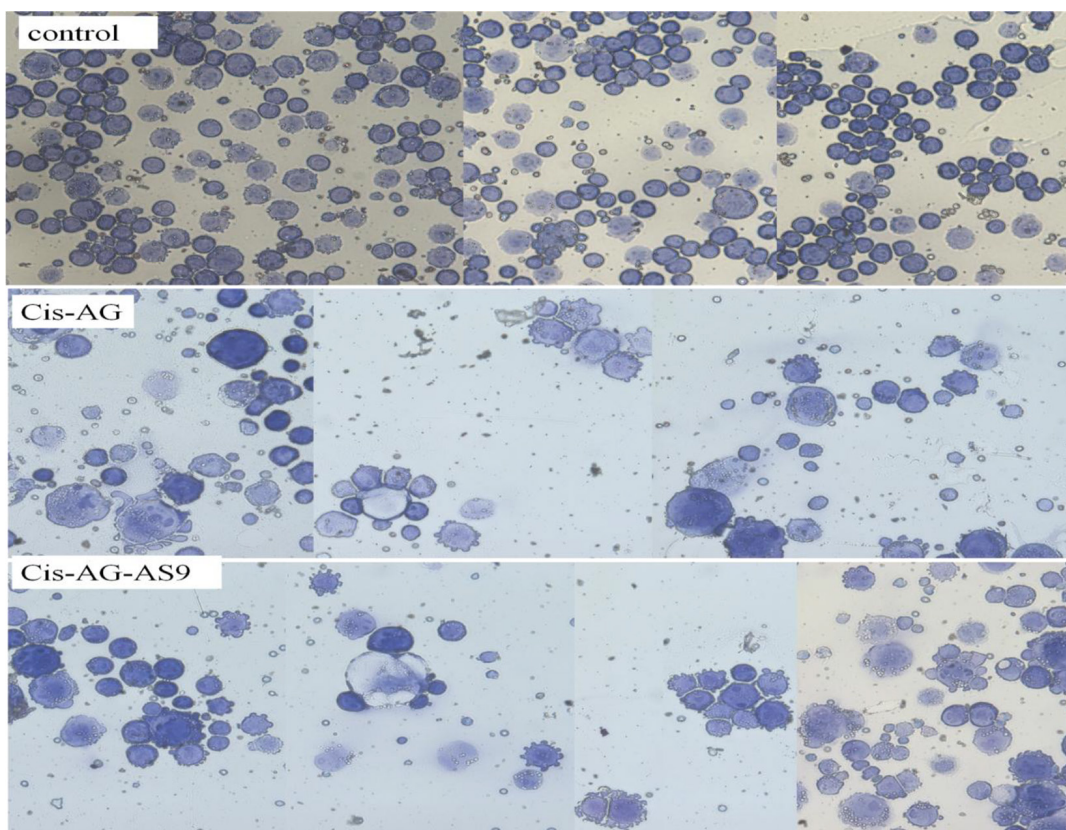


Рис. 4. Мазки intactной асцитической жидкости, выделенной из брюшной полости мышей различных экспериментальных групп, зафиксированных метанолом и окрашенных краской Романовского-Гимза. Magnification 40x

Fig. 4. Smears of intact ascitic fluid isolated from the abdominal cavity of mice of various experimental groups, fixed with methanol and stained with Romanovsky-GIEMS paint. Magnification 40x

количество метастазов и минимальная суммарная масса метастазов наблюдались у животных из групп, которых лечили Cis, препаратом, с его адресной доставкой аптамером AS42 (Cis-AG-AS42). Количество метастазов у мышей этих групп (Cis и Cis-AG-AS42) было меньше в 3 раза, а суммарная масса метастазов – в 5,6 раза и 4,7 раза соответственно (таблица). Таким образом, в целом препарат и продукт его доставки с аптамером, несмотря на низкую долю в них Cis, обладали сопоставимой с цис-дихлородиамминплатиной(II) способностью подавлять рост метастазов. Причем концентрация платины в препарате в 25 раз ниже, чем концентрация платины в цис-платине, что существенно снижает его токсичность.

Заключение

Получен новый препарат на основе цис-дихлородиамминплатины(II), арабиногалактана и аптамераAS-42, проявляющий противоопухолевую активность на карциноме Эрлиха, сравнимую с активностью цис-платина, но существенно уменьшающую концентрацию платины в препарате (более чем в 25 раз). Это позволяет снизить его токсичность при химиотерапии. Комплексное исследование свойств препарата методами РФА, СТА и ИК-спектроскопии позво-

Таблица. Распределение метастазов у мышей при терапии цис-платином, препаратом и продуктом взаимодействия препарата с аптамером

Table Distribution of metastases in mice during therapy with cis-platinum, the drug and the product of interaction of the drug with aptamer

№	Группы животных	Распределение метастазов														Всего	Масса, г
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n		
1	Control	3	5	4	3	1	1	4	1	1	1	-	-	-	-	24	6,9
2	Cis	2	1	-	-	-	-	1	-	-	-	3	-	-	1	8	1,24
3	Cis+AG	1	3	3	1	2	-	-	-	1	1	1	2	1	-	16	1,85
4	Cis+AG+AS42	1	1	3	1	-	-	1	-	2	-	-	-	-	-	9	1,51

Примечание: а – щитовидная железа, b – тимус, с – хвост, d – мышцы, e – сердце, f – желудок, g – легкие, h – асцит, i – спина, j – нога, k – кишечник, l – горло, m – мочевого пузырь, n – грудина.

ляет сделать заключение о том, что арабиногалактан связан с цис-дихлородиамминплатины(II) за счет примеси танина в нем.

Список литературы / References

1. Патент РФ № 2566290. Старков А.К., Кожуховская Г.А., Павленко Н.И. Способ получения препарата на основе взаимодействия цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном. Оpubл. 20.10.2015. Бюл. № 29. [Patent 2566290 RU Starkov A. K., Kozuchovskaya G. A., Pavlenko N. I. A method of producing drug based on interaction cis-dichlorodiamine platinum with arabinogalactan. Publ. Date 20.10.2015 (In Russ.)]
2. Старков А.К., Кожуховская Г.А., Павленко Н.И. Получение и идентификация продукта взаимодействия соли цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном и его терапевтическое действие. *Координационная химия*. 2014. Т. 40(9). С. 575–576. [Starkov A. K., Kozuchovskaya G. A., Pavlenko N. I. Obtaining and identification the product of the interaction of the cis-dichlorodiamine platinum salt with arabinogalactan and its therapeutic effect. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2014. V. 40(9). P. 575–576. (In Russ.)]
3. Старков А.К., Замай Т.Н., Савченко А.А., Инжеваткин Е.В., Титова Н.М., Силкин П.П., Коловская О.С., Лузан Н.А., Кузнецова С.А. Противоопухолевый эффект комплекса арабиногалактана с платиной. *Доклады Академии наук* 2016. Т. 467. № 1. С. 112–114. [Starkov A. K., Zamay T. N., Savchenko A. A., Inzhevatin E. V., Titova N. M., Silkin P. P., Kolovskaya O. S., Lusan N. A., Kuznecova S. A. The Antitumor effect of complex arabinogalactan with platinum. *Russian Journal Doklady Akademii Nauk*. 2016. Vol. 467(1). P. 112–114. (In Russ.)]
4. Малков Ю.А., Медведева Е.Н., Бабкин В.А. Усовершенствованная технология производства высококачественного арабиногалактана. *Химия растительного сырья*. 2018. № 2. С. 183–189. [Malkov Yu. A., Medvedeva E. N., Babkin V. A. Improved production technology of high-purity arabinogalactan. *Chemistry of plant raw materials*. 2018. № 2. P. 183–189. (In Russ.)]
5. А.с. СССР № 1445144 Старков А.К., Кирик С.Д., Казбанов В.И. Бис-(μ-оксалато) тетраамминплатина(II) как промежуточный продукт в синтезе цис-платина и способ ее получения. Оpubл. 08.04.1986. [Copyright certificate of the USSR 1445144. Starkov A. K., Kirik S. D., Kazbanov V. I. Bis-(μ-oxalato) tetraammineplatinum(II) as an intermediate product in the synthesis of cis-platinum and a method of its production. Publ. 08.04.1986. (In Russ.)]

Kazbanov V.I. Bis- (μ -oxalato) tetraamminplatinum (II) as an intermediate in the synthesis of cis-platin and the process for its preoatation. Publ. Date 08.04.1986. (In Russ.)]

6. А.с. СССР № 1640920. Старков А. К., Казбанов В. И., Карпова Н. В., Борисов В. В., Малиновская Л. М. Способ очистки цис-дихлородиамминплатины(II). Опубл. 20.02.1989. [Copyright certificate of The USSR1640920. Starkov A. K., Kazbanov V. I., Karpova N. V., Borisov V. V., Malinovskaya L. M. A method for purifying cis-diaminedichloroplatinum (II), Publ. Date 20.02.1989. (In Russ.)].

7. Медведева Е.Н., Остроухова Л.А., Неверова Н.А., Онучина Н.А., Бабкин В.А. Фенольные примеси в арабиногалактане из древесины лиственницы. *Химия растительного сырья*. 2011. № 1. С. 45–48. [Medvedeva E. N., Ostrouchova L. A., Neverova N. A., Onuchina N. A., Babkin V. A. Phenolic impurities in arabinogalactan from larch wood. *Chemistry of plant raw materials*. 2011. № 1. P. 45–48. (In Russ.)]

8. Kolovskaya O.S., Zamay T.N., Zamay A.S., Glazirin Yu.E., Spivak E.A., Zubkova O.A., Kadkina A.V., Erkaev E.N., Zamay G.S., Savitskaya A.G., Trufanova L.V., Petrova L.L., Berezovsky M.V. DNA – aptamer/protein interaction as a cause of apoptosis and arrest of proliferation in Erlich ascites adenocarcinoma cells. *Biochemistry Moscow-Supplement Series Biomedical Chemistry*. 2014. Vol. 8(1). P. 60–72.

9. Nakamoto K. Infrared and Raman Spektre of Inorganic and CoordinationnCompounds. *New York: Third Edition*. 1978. P. 233–238.

10. Замай Т.Н., Старков А.К., Коловская О.С., Кичкайло А.С. Инжеваткин Е.В., Замай Г.С., Титова Н.М., Замай С.С., Пац Ю.С. Снижение токсичности цис-платина путем его конъюгации с арабиногалактаном. *Биологические мембраны* 2020. Т. 37(1). С. 1–7. [Zamay T.N., Starkov A.K., Kolovskaya O.S., Kichkailo A.S., Inzhevatkin E.V., Zamay G.S., Titova N.M., Zamay S.S., Patc Y.S. Reduction of the Cysplatin Toxicity by its Conjugation with Arabinogalactan. *Biochemistry (Moscow) Supplement. Series A: Membrane and Cell Biology*. 2020. Vol. 14(1). P. 61–66. (In Russ.)]

DOI: 10.17516/1998-2836-0274

УДК 674.8; 57.03

Hydrodynamically Activated Sawdust of Common Pine *Pinus sylvestris* L.-substrate for Cultivation of the Strain Gl4–16A *Ganoderma lucidum*

Vladimir S. Fedorov^{*a},
Tatyana V. Ryazanova^a, Yulia A. Litovka^{a, b},
Igor N. Pavlov^{a, b}, Ekaterina A. Litvinova^{a, b},
Elena A. Petrunina^b, Sergey R. Loskutov^b,
Vladimir N. Ermolin^a and Mikhail A. Bayandin^a

^a*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^b*V.N. Sukachev Institute of Forest, Russian Academy of Sciences
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 11.01.2022, received in revised form 21.01.2022, accepted 25.01.2022

Abstract. The results of a study on the use of sawdust of common pine *Pinus sylvestris* L. with their preliminary activation in a cavitation water-impact dispersant for 25 minutes as a substrate for cultivating the Gl4–16A strain of *Ganoderma lucidum* are presented. It was found that the Gl4–16A strain of *Ganoderma lucidum* colonizes the substrate more efficiently with the introduction of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and Na_2HPO_4 salts into its composition. At the same time, the average growth rate of basidiomycete on the substrate without the introduction of salts was 1.39 ± 0.53 mm/day, and on the substrate with nitrogen salts – 3.22 ± 0.48 mm/day, and complete fouling of the substrate occurred on day 13. It was found that during the cultivation of the Gl4–16A strain of *Ganoderma lucidum* on a substrate with nitrogen salts, the content of extractive substances in it increases from 4.37 % to 6.32 %, where more than 65 % is accounted for by substances extracted with water. There is a decrease in the content of difficult-to-hydrolyze polysaccharides by 13.3 %, and an increase in the non-hydrolyzable part by 2.4 %, which is 6.8 % per organic mass. The content of easily hydrolyzable polysaccharides (LGA) decreases by 2.4 %, but this change is not significant in terms of organic mass and the share of LGA both before and after bioconversion is about 15.7 %. The obtained data can expand the field of use of sawdust, which is a promising direction, both in the chemical and pharmaceutical industries.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: FedorovVladimir1996@yandex.ru

Keywords: sawdust of Common pine, hydrodynamic activation, bioconversion, *Ganoderma lucidum*, growth dynamics, chemical composition.

Acknowledgements. The research was conducted under the governmental task issued by the Ministry of Education and Science of Russia for the «Technology and Equipment for the Chemical Processing of the Plant Biomass Material» project by the Plant Material Deep Conversion Laboratory (topic number FEFE-2020–0016).

Citation: Fedorov, V. S., Ryazanova, T. V., Litovka, Yu. A., Pavlov, I. N., Litvinova, E. A., Petrunina, E. A., Loskutov, S. R., Ermolin, V. N., Bayandin, M. A. Hydrodynamically activated sawdust of Common pine *Pinus sylvestris* L. – substrate for cultivation of the strain Gl4–16A *Ganoderma lucidum*. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 90–101. DOI: 10.17516/1998-2836-0274

Гидродинамически активированные опилки сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. – субстрат для культивирования штамма Gl4–16A *Ganoderma lucidum*

В. С. Федоров^а, Т. В. Рязанова^а, Ю. А. Литовка^{а, б},
И. Н. Павлов^{а, б}, Е. А. Литвинова^{а, б}, Е. А. Петрунина^б,
С. Р. Лоскутов^б, В. Н. Ермолин^а, М. А. Баяндин^а

^аСибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, Красноярск

^бИнститут леса им. В. Н. Сукачева СО РАН
ФИЦ «КНЦ СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Приведены результаты исследования по использованию опилок сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. с предварительной активацией их в кавитационном гидроударном диспергаторе в течение 25 мин в качестве субстрата для культивирования штамма Gl4–16A *Ganoderma lucidum*. Установлено, что более эффективно штамм Gl4–16A *Ganoderma lucidum* колонизирует субстрат с введением в его состав солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Na_2HPO_4 . При этом средняя скорость роста базидиомицета на субстрате без введения солей составила $1,39 \pm 0,53$ мм/сут, а на субстрате с солями азота – $3,22 \pm 0,48$ мм/сут, и полное обрастание субстрата происходило на 13-е сутки. Установлено, что в процессе культивирования штамма Gl4–16A *Ganoderma lucidum* на субстрате с солями азота в нем увеличивается содержание экстрактивных веществ с 4,37 до 6,32 %, где более 65 % приходится на долю веществ, экстрагируемых водой. Наблюдается снижение содержания трудногидролизуемых полисахаридов на 13,3, и увеличение негидролизуемой части на 2,4 %, что в расчете на органическую массу составляет 6,8 %. Содержание легкогидролизуемых

полисахаридов (ЛГП) снижается на 2,4 %. Однако в расчете на органическую массу это изменение не существенно и доля ЛГП как до, так и после биоконверсии составляет около 15,7 %.

Полученные данные могут расширить область использования древесных опилок, что является перспективным направлением как в химической, так и в фармацевтической промышленности.

Ключевые слова: опилки сосны обыкновенной, гидродинамическая активация, биоконверсия, *Ganoderma lucidum*, динамика роста, химический состав.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории глубокой переработки растительного сырья проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» (Номер темы FEFE-2020–0016).

Цитирование: Федоров, В. С. Гидродинамически активированные опилки сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. – субстрат для культивирования штамма G14–16A *Ganoderma lucidum* / В. С. Федоров, Т. В. Рязанова, Ю. А. Литовка, И. Н. Павлов, Е. А. Литвинова, Е. А. Петрунина, С. Р. Лоскутов, В. Н. Ермолин, М. А. Баяндин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(1). С. 90–101. DOI: 10.17516/1998-2836-0274

Введение

Фактический объем заготовки древесины при сплошных и выборочных рубках спелых и перестойных насаждений по Красноярскому краю в 2020 г. составил 19011,1 тыс. м³, в том числе по хвойному хозяйству – 14922,8 тыс. м³, по мягколиственному – 4088,3 тыс. м³ [1].

Более половины товарного круглого леса, заготовленного в России, идет на изготовление пиломатериалов и фанеры. При изготовлении пиломатериалов в среднем до 50 % объема круглых лесоматериалов уходит в отходы, а в фанерном производстве отходы превышают половину объема лесоматериалов и достигают 65–70 %. Следует отметить, что около 80 % отходов древесины при ее механической обработке остаются в химически неизменном виде – это отходы, образующиеся в производстве пиломатериалов и фанеры. Вот почему проблема комплексного использования древесины, утилизация отходов деревоперерабатывающих производств на протяжении многих лет является актуальной и требующей решения. Сферы использования таких отходов ограничиваются в основном производством топливных брикетов и пеллет, а основная масса складывается в отвалах, увеличивая техногенную нагрузку на окружающую среду [2, 3].

В то же время опилки, имея лигноцеллюлозную природу и состоящие, как и любой древесный материал, из целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, экстрактивных веществ и минеральных компонентов [4, 5], могут быть использованы в биотехнологии, в частности в качестве сырья для производства биотоплива, витаминов, антиоксидантов, кормов для животных, антибиотиков и других потенциально важных веществ [6].

Грибы и бактерии, использующие целлюлозу в качестве источника углерода, развили сложный набор ферментов, которые гидролизуют целлюлозу, образуя мономеры глюкозы. Однако при проведении ферментативного гидролиза лигноцеллюлозных материалов в их нативном виде выход сахаров достигает менее 20 % от теоретически возможного. Факторы, которые способствуют устойчивости растительного сырья, в частности древесного, к воздействию

ферментов включают высокие индекс кристалличности и степень полимеризации целлюлозы; ограниченную площадь поверхности, доступной для атаки ферментов; высокую степень экранирования целлюлозы лигнином; высокую степень «оборачивания» целлюлозы гемицеллюлозами [7].

Преодоление физико-химических барьеров, препятствующих доступности целлюлозы для ферментов, является важным вопросом, решение которого напрямую связано с поиском низкочастотных методов предварительной обработки сырья.

Предварительная обработка пентозан- и целлюлозосодержащего сырья к ферментативному воздействию заключается в деструкции лигно-углеводных связей в лигнин-гемицеллюлозной матрице, в которую заключены микрофибриллы целлюлозы, разрушении кристаллической структуры целлюлозы, разделении основных компонентов растительного сырья.

Поэтому, как показала практика, наибольший эффект может быть достигнут тогда, когда используют комплексные методы предварительной подготовки растительного сырья: механические и термохимические [8–10]; органосольвентная с получением технической целлюлозы, кислотно-катализируемая с паровым взрывом, кислотно-катализируемая с использованием дисковой мельницы и др. [11]. Выбор способа и технологических режимов подготовки сырья зависит от вида сырья и направления его использования.

Одним из наиболее перспективных методов предварительной обработки древесного сырья является гидродинамическая обработка [12]. В настоящее время для этого применяют установки гидродинамического размола [13, 14] и кавитационного типа [15], где в результате ударного воздействия наряду с измельчением древесных частиц происходят структурные изменения в древесном комплексе [16–20].

Проведенными ранее исследованиями установлено, что гидродинамическая обработка позволяет получать древесные частицы с большой площадью межфазных поверхностей как за счет измельчения, так и за счет фибриллирования, которое происходит вследствие частичного отделения целлюлозных фибрилл от древесных частиц. При этом появляются новые доступные межфазные поверхности с активными функциональными группами, участвующими в формировании надмолекулярных структур в древесине. Проведенные расчеты по методу Брунауэра, Эммета, Тейлора [21] показали, что удельная поверхность активированных сосновых опилок составляет около 350, а исходных – примерно 130 м²/г абс. сухой массы. Это дает основание предположить, что гидродинамическая обработка и связанное с ней увеличение удельной поверхности древесных частиц практически 2,5 раза сделают их более доступными для микробиологического воздействия.

Оценку доступности древесного сырья для биоконверсии проводили с использованием ксилотрофных базидиальных грибов, которые широко применяют для утилизации отходов растительного происхождения, но в то же время они являются продуцентами уникального комплекса биологических активных соединений. Среди базидиомицетов особый интерес вызывает сапрофитный гриб *Ganoderma lucidum*, который с древних времен используется в традиционной китайской медицине и в настоящее время становится более широко известным [22]. *G. lucidum* существует в виде спор, мицелия и плодового тела.

Установлено, что *G. lucidum* обладает различными фармакологически активными веществами: белки, полисахариды, тритерпены, нуклеозиды, триглицериды и минеральные соли

[23–26]. Эти соединения обладают ценными биоактивными свойствами, такими как антиоксидантные, антивозрастные, противовоспалительные и светозащитные эффекты, которые полезны для косметических продуктов [27]. Большинство терапевтических препаратов используют плодовое тело и мицелий *G. lucidum*.

Цель работы – оценить пригодность активированных опилок сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) к использованию в качестве субстрата для культивирования штамма Gl4–16A *Ganoderma lucidum* и его воздействие на субстрат.

Материалы и методы

В работе исследовали опилки древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), которые были получены при распиловке круглых лесоматериалов (фракция ~0,5 мм).

До обработки опилки смешивали с водой из расчета концентрации опилок 10 %. Обработку осуществляли на лабораторном гидродинамическом диспергаторе роторно-пульсационного типа: радиус ротора 277 мм, частота вращения 3000 об/мин, производительность 25 м³/ч в водной среде в течение 25 мин, содержание сухих веществ в суспензии до 10 % по массе [28].

Для биоконверсии субстрата использовали штамм Gl4–16A *Ganoderma lucidum* (рис. 1). Штамм Gl4–16A был изолирован в чистую культуру в 2016 г. из базидиомы *G. lucidum* (Абхазия, Сухуми). Штамм формирует хорошо развитый септированный мицелий, характерный для базидиомицетов, с многочисленными пряжками и анастомозами, толщина гиф варьирует в пределах 1,5–3,7 мкм. Отличительная особенность штамма – высокая радиальная скорость роста на агаризованных средах (до 7,9 мм/сут), что позволяет ему колонизировать стандартную чашку Петри (90 мм) в течение 7–8 сут.

Видовая идентификация подтверждена секвенированием участков генетических маркеров ITS1-ITS4 (*internal transcribed spacer*) с использованием оборудования ЦКП «Геномика» на базе Института химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск.

Современное систематическое положение: Fungi, Dikarya, Basidiomycota, Agaricomycotina, Agaricomycetes, Polyporales, Polyporaceae, *Ganoderma*, *Ganoderma lucidum* (Curtis) P. Karst.



Рис. 1. Морфология колонии штамма Gl4–16A *Ganoderma lucidum* на морковном агаре на седьмые сутки (слева). Пряжки на вегетативном мицелии (справа)

Fig. 1. Morphology of a colony of the Gl 4–16A *Ganoderma lucidum* strain on carrot agar on the seventh day (left). Buckles on the vegetative mycelium (right)

Твердофазное культивирование проводили на комбинированном субстрате, % от а. с. в.: активированные сосновые древесные опилки 85, твердый остаток древесной зелени сосны после отгонки эфирных масел в качестве косубстрата и цеолит Сахаптинского месторождения в качестве структурообразователя и носителя минеральных веществ 10 и 5 соответственно. Цеолит имеет следующий минеральный состав (% по массе): SiO_2 –64,06–67,73; TiO_2 –0,21–0,45; Al_2O_3 –11,00–15,55; Fe_2O_3 –1,10–2,64; FeO – 0,28–1,01; MnO – 0,094–0,044; CaO – 1,78–6,66; MgO – 1,34–2,30; Na_2O – 0,54–2,59; K_2O – 2,17–4,10; P_2O_5 –0,055–0,12.

Наилучшим для успешного культивирования микроорганизмов на растительных субстратах считается соотношение $\text{C} : \text{N} = 25\text{--}30:1$. Такое соотношение $\text{C} : \text{N}$ будет способствовать быстрому разложению органического материала с наименьшей потерей питательных веществ. Так как соотношение углерода и азота в древесине – 500: 1 – меньше оптимального [29], то в субстрат дополнительно вводили соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Na_2HPO_4 в количестве 1,0 и 0,5 г/л соответственно. Влажность в чашках Петри поддерживали в пределах 65–70 %. Субстрат предварительно подвергали глубокому автоклавированию при 1 атм. В качестве инокулюма использовали блоки (диаметр 10 мм), вырезанные микробиологическим пробойником из зоны роста семисуточной культуры соответствующего штамма. Твердофазное культивирование осуществляли в термостате при $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$. Продолжительность культивирования составляла 13 суток. В процессе культивирования определяли ростовые параметры: скорость роста и ростовой коэффициент.

Для оценки биотрансформации субстрата в процессе культивирования гриба Gl4–16A *G. lucidum* изучали химический состав субстрата до и после культивирования согласно методикам, принятым в химии растительного сырья. Экстрактивные вещества определяли путем экстракции 96 %-ным этиловым спиртом и водой. Определение содержания легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП) проводили 2 %-ной соляной кислотой, трудногидролизуемые полисахариды (ТГП) – путем обработки 80 %-ной серной кислотой, а лигнин как остаток после ТГП [30, 31].

Результаты и их обсуждение

Гидродинамическая обработка опилок сосны обыкновенной на кавитационном гидроударном диспергаторе, как было установлено ранее с использованием методов термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ), приводит к изменениям клеточной структуры древесины сосны, в частности, если опилки до обработки выглядели как небольшие фрагменты древесины, имеющие клеточную структуру с редкими волокнистыми фрагментами, то в процессе гидродинамической обработки древесной массы чем выше степень обработки древесной массы, тем больше в ней лентообразных частиц в виде разрушенных трахеид с фибриллированными поверхностями, а это, в свою очередь, приводит к увеличению удельной поверхности частиц древесной массы со 130 у исходных до 350 $\text{м}^2/\text{г}$ абс. сухой массы у гидродинамически обработанных опилок [32].

Об этом свидетельствуют и результаты термогравиметрии сосновых опилок. Наблюдаемое смещение температурных максимумов у опилок после активации в область низких температур, по мнению авторов, связано с тем, что в процессе активации древесины происходит ее разрыхление и частичное разрушение клеточных стенок – это делает древесину менее устойчивой к воздействию низких температур [33].

Оценку пригодности опилок сосны обыкновенной после гидродинамической активации для использования их в качестве субстрата проводили с использованием штамма G14–16A *Ganoderma lucidum*. Условия культивирования штамма приведены в методической части.

О динамике колонизации сосновых опилок и кинетике роста мицелия *Ganoderma lucidum* можно судить по результатам, представленным на рис. 2 и 3.

На рис. 2 видно, что более эффективная колонизация штамма G14–16A *Ganoderma lucidum* происходит после его гидродинамической обработки с введением солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Na_2HPO_4 .

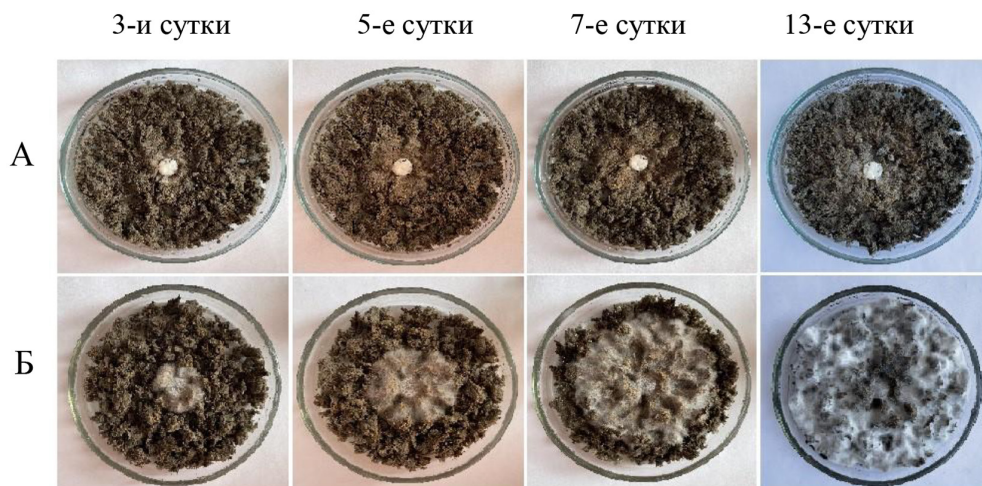


Рис. 2. Динамика роста штамма G14–16A *Ganoderma lucidum* на гидродинамически активированных опилках древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.): А – необогащенные опилки; Б – опилки, обогащенные $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Na_2HPO_4

Fig. 2. Growth dynamics of the G14–16A strain of *Ganoderma lucidum* on hydrodynamically activated sawdust of Common pine (*Pinus sylvestris* L.): A- non-enriched sawdust; B- sawdust enriched with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and Na_2HPO_4

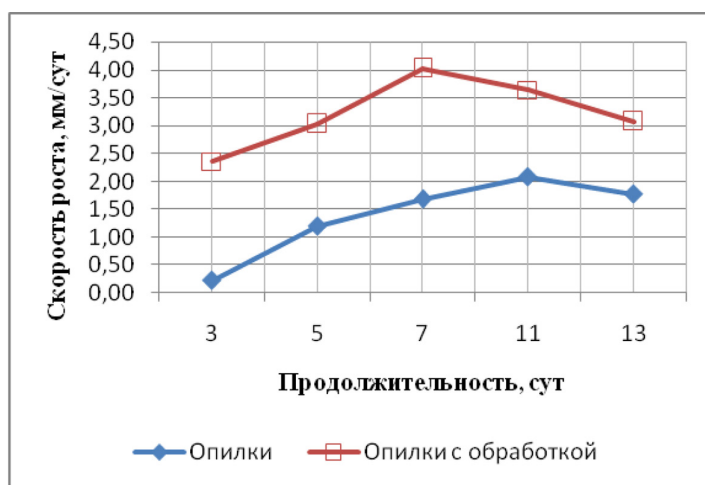


Рис. 3. Кривые скорости роста мицелия *Ganoderma lucidum* на субстрате из активированных сосновых опилок

Fig. 3. Curves of the growth rate of the *Ganoderma lucidum* mycelium on a substrate of activated pine sawdust

По результатам, приведенным на рис. 3, видно, что мицелий осваивает субстрат с солями $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Na_2HPO_4 на 7-е сутки твердофазного культивирования при скорости роста $3,22 \pm 0,48$ мм/сут. В течение этого времени происходит накопление биомассы, и затем наступает стационарная фаза, которая характеризуется снижением скорости роста, что, по-видимому, связано с уменьшением в субстрате содержания доступных компонентов, парциального давления кислорода, увеличением плотности популяции, накоплением токсических продуктов обмена и т. п. При этом полное зарастание субстрата наблюдается на 13-е сутки. Органолептически установлено, что мицелий пушистый, разной плотности, имеет приятный, местами слабовыраженный грибной запах.

В то же время на активированном субстрате без солей колонизация субстрата происходит менее эффективно, скорость роста составляет $1,39 \pm 0,53$ мм/сут, что в 1,5 раза ниже, чем при культивировании с солями азота, и стационарная фаза роста наступает на 11-е сутки.

В исследованиях, проведенных ранее [33], было показано, что гидродинамическая активация древесины сосны, оказывая заметное влияние на морфолого-анатомическое строение древесины, не изменяет структуру полимерной композиции древесинного вещества.

О том, какие изменения происходят в химическом составе субстрата с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Na_2HPO_4 в результате воздействия штамма G14–16A *Ganoderma lucidum*, можно судить по результатам, приведенным в табл. 1.

Следует отметить, что наблюдаемое увеличение содержания минеральных компонентов в субстрате после культивирования исследуемого штамма связано с внесением в состав субстрата цеолита «Сахаптин» и солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Na_2HPO_4 .

Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что в процессе культивирования штамма G14–16A *Ganoderma lucidum* на субстрате из активированных сосновых опилок в нем увеличивается содержание экстрактивных веществ с 4,37 до 6,32 %, что в расчете на органическую массу составляет более 3 %, из них более 65 % приходится на долю веществ,

Таблица 1. Изменение химического состава субстрата из опилок сосны обыкновенной под воздействием гриба *Ganoderma lucidum* штамм G14–16A

Table 1. Change in the chemical composition of the substrate from sawdust of Common pine under the influence of the fungus *Ganoderma lucidum* strain G14–16A

Наименование компонента	Содержание, % а. с. в.			
	Активированные опилки		Субстрат после биоконверсии	
Минеральные вещества	1,69	–*	18,18/17,82	–*
Вещества, экстрагируемые: – водой	2,51	2,55*	4,24/4,15	5,04*
– спиртом	1,86	1,89*	2,21/2,17	2,64*
Всего экстрактивных веществ	4,37	4,44*	6,45/6,32	7,69*
Легкогидролизуемые полисахариды	15,40	15,66*	13,22/12,96	15,77*
Трудногидролизуемые полисахариды	47,94	48,77*	35,33/34,62	42,12*
Негидролизуемая часть	28,95	29,45*	32,01/31,37	38,17*
Знаменатель – значение с учетом коэффициента убыли массы; * – в расчете на органическую массу				

экстрагируемых водой, в составе которых присутствуют и водорастворимые минеральные вещества.

Существенные изменения наблюдаются в содержании трудногидролизуемых полисахаридов, происходит их снижение на 13,3 %, что составляет около 7 % в расчете на органическую массу. Это изменение, по-видимому, связано с воздействием гидролитических ферментов на аморфную часть целлюлозы. Содержание легкогидролизуемых полисахаридов снижается на 2,4 %. Однако в расчете на органическую массу это изменение не существенно и доля ЛГП как до, так и после биоконверсии составляет около 16 %. Снижение доли полисахаридов в лигно-углеводном комплексе естественно приводит к увеличению в нем содержания негидролизуемого остатка. Его содержание увеличивается на 2,4 %, что в расчете на органическую массу составляет 6,8 %.

Таким образом, опилки сосны обыкновенной после гидродинамической активации могут стать перспективным сырьем для культивирования базидиомицетов, в частности *Ganoderma lucidum*, а оптимизация условий культивирования, включая нахождение оптимального соотношения C: N: P, сделает этот процесс наиболее эффективным.

Выводы

Результаты исследования установили пригодность сосновых активированных опилок в качестве субстрата для биоконверсии грибом *Ganoderma lucidum* штамм Gl4–16A. Помимо гидродинамической обработки древесины на микробиологическую конверсию существенное влияние оказывает введение в состав субстрата солей азота, в частности $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Na_2HPO_4 .

Список литературы / References

1. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2020 году» Красноярск, 2021. 327 с. [State report «On the state and protection of the environment in the Krasnoyarsk Territory in 2020» Krasnoyarsk, 2021. 327 p. (In Russ.)]
2. Варанкина Г. С., Чубинский А. Н. *Основы комплексной переработки древесного сырья*. СПб.: СПбГЛТУ, 2016. 61 с. [Varankina G. S., Chubinsky A. N. *Basics of complex processing of wood raw materials*. St. Petersburg: SPBG TU, 2016. 61 p. (In Russ.);]
3. Аккерман А. С., Антакова В. Н., Бабайлов В. Е. *Плитные материалы и изделия из древесины*. Под ред. В. И. Петри. Москва: Лесная промышленность, 1976. 360 с. [Akkerman A. S., Antakova V. N., Babaylov V. E. *Slab materials and wood products*. Under Ed. V. I. Petri. Moscow: Forest industry, 1976. 360 p. (In Russ.)]
4. Pandey A., Soccol C. R., Nigam, P., Soccol V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: Sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*. 2000. 74. P. 69–80.
5. Hamelinck C. N., Van Hooijdonk G., Faaij A. P. Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass Bioenerg.* 2005. 28. P. 384–410 DOI:10.1016/j.biombioe.2004.09.002
6. Sadh P. K., Duhan S., Duhan J. S. Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. *Bioresources and Bioprocessing* 2018, 5. DOI:10.1186/s40643-017-0187-z
7. Сеницын А. П., Сеницына О. А. Биоконверсия возобновляемой растительной биомассы на примере биотоплива второго поколения: сырье, предобработка, ферменты, про-

цессы, экономика. *Успехи биологической химии* 2021. Т. 61. С. 347–414. [Sinitsyn A. P., Sinitsyna O. A. Bioconversion of renewable plant biomass on the example of second-generation biofuels: raw materials, pretreatment, enzymes, processes, economy. *Advances in Biological chemistry* 2021. Vol. 61. P. 347–414 (In Russ.)]

8. Шарков В. И., Сапотницкий С. А., Дмитриева О. А., Туманов И. Ф. Технология гидролизных производств, М., 1973. 408 с. [Sharkov V. I., Sapotnitsky S. A., Dmitrieva O. A., Tumanov I. F. *Technology of hydrolysis production*, Moscow, 1973. 408 p. (In Russ.)]

9. Шарков В. И., Куйбина Н. И. Химия гемицеллюлоз. М., 1972. 440 с. [Sharkov V. I., Kuibina N. I. *Chemistry of hemicelluloses*. Moscow, 1972. 440 p. (In Russ.)]

10. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств. М., 1989. 496 с. [Kholkin Yu. I. *Technology of hydrolysis production*. Moscow, 1989. 496 p. (In Russ.)]

11. Сушкова В. И., Устюжанина Л. В., Березина О. В., Яроцкий С. В. Методы подготовки растительного сырья к биоконверсии в кормовые продукты и биоэтанол. *Химия растительного сырья* 2016. 1. С. 93–119 [Sushkova V. I., Ustyuzhanina L. V., Berezina O. V., Yarotsky S. V. Methods of preparation of plant raw materials for bioconversion into feed products and bioethanol. *Chemistry of vegetable raw materials* 2016. 1. P. 93–119 (In Russ.)]

12. Морозов Е. А., Рязанова Т. В., Еременко О. Н. Влияние размла на полисахаридный комплекс древесины. Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: сб. научн. док. 2010. Т. 2. С. 39–43 [Morozov E. A., Ryazanova T. V., Eremenko O. N. The effect of grinding on the polysaccharide complex of wood. Young scientists in solving actual problems of science: sat. scientific doc. 2010. Vol. 2. P. 39–43. (In Russ.)]

13. Алашкевич Ю. Д. Гидродинамические явления при безножевой обработке волокнистых материалов. Красноярск: СибГТУ, 2004. 80 с. [Alashkevich Yu. D. *Hydrodynamic phenomena in the knife-free processing of fibrous materials*. Krasnoyarsk: SibSTU, 2004. 80 p. (In Russ.)]

14. Марченко Р. А., Алашкевич Ю. Д., Решетова Н. С. Сравнительная оценка показателей размла при ножевом и безножевом способах. *Химия растительного сырья* 2012. 1. С. 191–198 [Marchenko R. A., Alashkevich Yu. D., Reshetova N. S. Comparative evaluation of grinding parameters in knife and knife-free methods. *Chemistry of vegetable raw materials* 2012. 1. P. 191–198 (In Russ.)]

15. Патент 138045 РФ. Мозговой В. Г. Кавитационный гидроударный диспергатор. Оpubл. 27.02.2014. [Patent 138045 of the Russian Federation. Mozgovoy V. G. Cavitation water hammer dispersant. Publ. Date 27.02.2014 (In Russ.)]

16. Быков А. В., Мирошников С. А., Межуева Л. В. К пониманию действия кавитационной обработки на свойства отходов производств. *Вестник ОГУ*. 2009. 12. С. 77–80. [Bykov A. V., Miroshnikov S. A., Mezhyueva L. V. Towards understanding the effect of cavitation treatment on the properties of industrial waste. *Bulletin of OSU*. 2009. 12. P. 77–80 (In Russ.)]

17. Баяндин М. А., Ермолин В. Н., Елисеев С. Г. Влияние механоактивации на аутогезионные свойства древесины. *Хвойные бореальной зоны*. 2013. Т. 31. 1–2. С. 159–163. [Bayandin M. A., Ermolin V. N., Eliseev S. G. The effect of mechanical activation on the autohesion properties of wood. *Coniferous trees of the boreal zone* 2013. Vol. 31. 1–2. P. 159–163 (In Russ.)]

18. Cervin N. T., Andersson L., Ng J. B. S., Olin P., Bergström L., Wågberg L. Lightweight and Strong Cellulose Materials Made from Aqueous Foams Stabilized by Nanofibrillated Cellulose. *Biomacromolecules* 2013. Vol. 14(2). P. 503–511. DOI: 10.1021/bm301755u

19. Марченко Р.А., Алашкевич Ю.Д., Решетова Н.С. Сравнительная оценка показателей размола при ножевом и безножевом способах. *Химия растительного сырья*. 2012. 1. С. 191–198. [Marchenko R. A., Alashkevich Yu. D., Reshetova N. S. Comparative evaluation of grinding parameters in knife and knife-free methods. *Chemistry of vegetable raw materials*. 2012. 1. P. 191–198 (In Russ.)]
20. Fengel D., Wegener G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, Walter de Gruyter, 1984. 613 p.
21. Ермолин В.Н., Баяндин М.А., Казицин С.Н., Намятов А.В. Формирование структуры плит малой плотности из гидродинамически активированных мягких отходов деревообработки. *Лесной журнал*. 2019. 5. С. 148–157. [Ermolin V. N., Bayandin M. A., Kozitsyn S. N., Namyatov A. V. Formation of the structure of low-density slabs from hydrodynamic activated soft woodworking waste. *Forest Journal* 2019. 5. P. 148–157 (In Russ.)]
22. Wang, P. Y., Zhu, X. L., Lin, Z. B. Antitumor and immunomodulatory effects of polysaccharides from broken-spore of *Ganoderma lucidum*. *Frontiers in Pharmacology* 2012, 3, 135. DOI:10.3389/fphar.2012.00135
23. Atay S., Ak H., Kalmis E., Kayalar H., Aydin H. H. Diverse effects of the lingzhi or reishi medicinal mushroom, *Ganoderma lucidum* (Agaricomycetes), in combination with tamoxifen citrate and doxorubicin in MCF-7 breast cancer cells. *International Journal of Medicinal Mushrooms* 2016. 18. P. 489–499. DOI: 10.1615/IntJMedMushrooms.v18.i6.30
24. Yang, Y., Nirmagustina D. E., Kumrungsee T., Okazaki Y., Tomotake H., Kato N. Feeding of the water extract from *Ganoderma lingzhi* to rats modulates secondary bile acids, intestinal microflora, mucins, and propionate important to colon cancer. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* 2017. 81. 1796–1804 <https://doi.org/10.1080/09168451.2017.1343117>
25. Veena R. K., Ajith, T. A., Janardhanan K. K. Lingzhi or Reishi Medicinal Mushroom, *Ganoderma lucidum* (Agaricomycetes), Prevents Doxorubicin-induced Cardiotoxicity in Rats. *International Journal of Medicinal Mushrooms* 2017. Vol. 19 (11). P. 761–774. DOI: 10.1615/IntJMedMushrooms.2018027010
26. Sohretoglu D., Huang S. *Ganoderma lucidum* polysaccharides as an anti-cancer agent. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry* 2018. 18, 667–674. DOI: 10.2174/1871520617666171113121246
27. Abd Razak D. L., Jamaluddin A., Abd Rashid N. Y., Sani, N. A., Abdul Manan M. Assessment of Cosmeceutical Potentials of Selected Mushroom Fruitbody Extracts Through Evaluation of Antioxidant, Anti-Hyaluronidase and Anti-Tyrosinase Activity. *J.* 2020. 3. 329–342. <https://doi.org/10.3390/j3030026>
28. Ермолин В.Н., Баяндин М.А., Казицин С.Н., Намятов А.В. Формирование структуры плит малой плотности из гидродинамически активированных мягких отходов деревообработки. *Лесной журнал* 2019. 5. С. 148–157 [Ermolin V. N., Bayandin M. A., Kozitsyn S. N., Namyatov A. V. Formation of the structure of low-density slabs from hydrodynamic activated soft woodworking waste. *Forest Journal* 2019. 5. P. 148–157 (In Russ.)]
29. Ванин С.И. *Древесиноведение*. Л.: Гослестехиздат, 1934. 548 с. [Vanin S. I. *Wood science*. Leningrad: Goslестehizdat, 1934. 548 p. (In Russ.)]
30. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*. М., 1991. 320 с. [Obolenskaya A. V., Yelnitskaya Z. P., Leonovich A. A. *Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose*. Moscow, 1991. 320 p. (In Russ.)]

31. Рязанова Т. В., Чупрова Н. А., Исаева Е. В. *Химия древесины*: учебное пособие в 2-х частях. Красноярск: СибГТУ, 2011, 389 с. [Ryazanova T. V., Chuprova N. A., Isaeva E. V. *Chemistry of wood*: a textbook in 2 parts. Krasnoyarsk: SibSTU, 2011, 389 p. (In Russ.)]

32. Ермолин В. Н., Баяндин М. А., Казицин С. Н., Намятов А. В. Формирование структуры плит малой плотности из гидродинамически активированных мягких отходов деревообработки. *Лесной журнал* 2019. 5. С. 148–157. [Ermolin V. N., Bayandin M. A., Kozitsyn S. N., Namyatov A. V. Formation of the structure of low-density slabs from hydrodynamic activated soft woodworking waste. *Forest Magazine* 2019. 5. P. 148–157. (In Russ.)]

33. Петрунина Е. А., Лоскутов С. Р., Миронов П. В. Гидродинамически активированная древесина сосны: термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия. *Строение, свойства и качество древесины – 2018*: Материалы VI Международного симпозиума имени Б. Н. Уголева, посвященного 50-летию Регионального Координационного совета по современным проблемам древесиноведения. Красноярск, 10–16 сентября 2018 г. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. С. 161–165. [Petrunina E. A., Loskutov S. R., Mironov P. V. Hydrodynamic activated pine wood: thermogravimetry, differential scanning calorimetry. *Structure, properties and quality of wood-2018*: Materials of the VI International Symposium named after B. N. Ugolev, dedicated to the 50th anniversary of the Regional Coordinating Council on Modern Problems of Wood Science. Krasnoyarsk, September 10–16, 2018 Novosibirsk: Publishing House of the SB RAS, 2018. P. 161–165. (In Russ.)]

DOI: 10.17516/1998-2836-0275

УДК 630.8:602.4

Utilization of Poplar Leaves (*Populus balsamifera* L.) by Bioconversion

O. O. Mamaeva* and E. V. Isaeva

*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 11.01.2022, received in revised form 21.01.2022, accepted 25.01.2022

Abstract. The results on the possibility of utilization of post-extraction residues of green leaves of balsamic poplar (*Populus balsamifera* L.) by xylophilic basidiomycetes *Fomitopsis pinicola* (strain Fp5–15) are presented.

It was found that the most favorable for the growth and development of fungi is the residue after the extraction of alcohol-soluble substances. High growth parameters of fungi are observed on this substrate, such as the growth rate, which is 3.9 mm/day and the growth coefficient is 15.6. During the bioconversion of Fp5–15, *F. pinicola* utilizes up to 30 % of extractive substances and polysaccharides. At the same time, the utilization of easily hydrolyzable polysaccharides is 24 %, difficult-to-hydrolyze-30 %. Also, in the process of destruction, up to 12 % of lignin substances are disposed of. The decrease in the mass of the substrate after the bioconversion process is 14 %. It is noted that in the process of bioconversion, the substrate is enriched with protein (up to 24 %).

Keywords: bioconversion, leaves, post-extraction residue, balsamic poplar, chemical composition, *Fomitopsis pinicola*.

Acknowledgements. The research was conducted under the governmental task issued by the Ministry of Education and Science of Russia on the performance of the staff of the scientific laboratory for the «Technology and Equipment for the Chemical Processing of the Plant Biomass Material» project by the Plant Material Deep Conversion Laboratory (topic number FEFE-2020–0016).

Citation: Mamaeva, O.O., Isaeva, E. V. Utilization of poplar leaves (*Populus balsamifera* L.) by bioconversion. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 102–109. DOI: 10.17516/1998-2836-0275

Утилизация листьев тополя (*Populus balsamifera* L.) методом биоконверсии

О. О. Мамаева, Е. В. Исаева

Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Приведены результаты о возможности утилизации послеэкстракционных остатков зеленых листьев тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) ксилотрофными базидиомицетами *Fomitopsis pinicola* (штамм Fp5–15).

Установлено, что наиболее благоприятным для роста и развития грибов является остаток после извлечения спирторастворимых веществ. На данном субстрате наблюдаются высокие ростовые параметры грибов, такие как скорость роста, которая составляет 3,9 мм/сут, и ростовой коэффициент – 15,6. В процессе биоконверсии Fp5–15 *F. pinicola* утилизирует до 30 % экстрактивных веществ и полисахаридов. При этом утилизация легкогидролизуемых полисахаридов составляет 24 %, трудногидролизуемых – 30 %. Также в процессе деструкции происходит утилизация до 12 % лигниновых веществ. Убыль массы субстрата после процесса биоконверсии составляет 14 %. Отмечено, что в процессе биоконверсии происходит обогащение субстрата белком (до 24 %).

Ключевые слова: биоконверсия, листья, послеэкстракционный остаток, тополь бальзамический, химический состав, *Fomitopsis pinicola*.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории глубокой переработки растительного сырья проекта «Технология и оборудование химической переработки растительного сырья» (Номер темы FEFE-2020–0016)

Цитирование: Мамаева, О. О. Утилизация листьев тополя (*Populus balsamifera* L.) методом биоконверсии / О. О. Мамаева, Е. В. Исаева // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(1). С. 102–109. DOI: 10.17516/1998-2836-0275

Введение

Древесные растения служат естественно возобновляемым и неисчерпаемым сырьем для производства биологически активных веществ. Перспективны в этом направлении растения рода Тополь (*Populus* L.), препараты на их основе обладают широким спектром фармакологической активности (противомикробная и антибактериальная активность, антиоксидантные, ранозаживляющие и другие свойства). В России фармакопейными являются тополь бальзамический (*Populus balsamifera* L.), тополь лавролистный (*Populus laurifolia* Ledeb.), тополь черный (*Populus nigra* L.), тополь душистый (*Populus suaveolens* Fisch.) и тополь канадский (*Populus deltoids* Marsh.). В качестве сырья для получения препаратов могут выступать не только почки

тополя [1], но и другие элементы растения [2, 3], например листья [3]. В листьях тополя обнаружены апигенин и фенолгликозиды [4]; известно, что в листьях осины (*Populus tremula* L.) также присутствуют производные кверцетина, фенолокислоты [4–7]. В литературе имеются данные о том, что в листьях тополей содержатся и углеводы (в листьях тополя бальзамического 15–33 % [8]), витамины, каротиноиды (виолаксантин, лютеин, неоксантин и др.), азотсодержащие соединения, большое количество органических кислот, таких как муравьиная, яблочная, щавелевая и др., дубильные вещества и пр. [9]. Известно, что из листьев осины обыкновенной были получены экстракты, которые обладают противовоспалительным и антиоксидантным действием [10, 11]. За рубежом листья и почки тополя черного занесены во Французскую и Британскую Травяные Фармакопеи [12].

В литературе имеются работы, в которых показана перспективность использования листьев тополя в качестве источника для получения эффективных и противогрибковых лекарственных средств, белкового и провитаминового концентратов [13, 14].

Таким образом, утилизация отходов после выделения экстрактивных веществ из листьев тополя имеет важное экологическое и экономическое значение. Один из методов утилизации – биоконверсия. С этой целью возможно использование не только микроскопических грибов рода *Trichoderma* [15], но макроскопических грибов, например ксилотрофных базидиомицетов *Fomitopsis pinicola*.

Вид *Fomitopsis pinicola* (Sw.: Fr.) P. Karst (Трутовик окаймленный) – это распространенный гриб-трутовик, сапрофит. *Fomitopsis pinicola* считается одним из перспективных ксилотрофных базидиомицетов для биотехнологии, включая биоконверсию растительных отходов, благодаря образованию ферментов, позволяющих утилизировать сложные соединения, входящие в состав древесины, а также высокой скорости роста *in vitro*. [16, 17].

Материалы и методы

В качестве биодеструктора использовали грибы рода *Fomitopsis pinicola* (Sw.) P. Karst (штамм Fp5–15). Штамм Fp5–15 *Fomitopsis pinicola* любезно предоставила д. б. н., профессор кафедры «Химическая технология древесины и биотехнология» СибГУ им. М. Ф. Решетнева Ю. А. Литовка. Штамм Fp5–15 изолирован из плодовых тел *F. pinicola*, произраставшего на живых деревьях лиственницы сибирской в лесном массиве на территории Емельяновского района Красноярского края.

В работе использовались субстраты на основе зеленых листьев тополя, отобранных в июле 2016 г. на территории г. Красноярска:

- зеленые листья – субстрат 1;
- твердый остаток листьев после спиртовой экстракции – субстрат 2;
- твердый остаток листьев после спиртовой и водной экстракции – субстрат 3;
- твердый остаток листьев после водной экстракции – субстрат 4.

Химический состав растительных субстратов до и после микробиологической переработки исследован по методикам, принятым в химии растительного сырья [18]. Спирторастворимые и водорастворимые вещества выделяли с помощью 3-часовой экстракции этиловым спиртом и горячей водой соответственно. Гидролиз легкогидролизуемых полисахаридов проводили с использованием 2 %-ной соляной кислоты, трудногидролизуемых полисахаридов – 80 %-ной

серной кислотой. Количество моносахаридов определяли эбулиостатическим методом [18]. Лигниновые вещества устанавливали по остатку после гидролиза полисахаридов [18]. Перевариваемость определяли по методу А. Р. Жукова [19]. Содержание белка вычисляли с помощью реактива амидо-черного 10В [19]. Подготовку субстратов для твердофазного культивирования проводили следующим образом: измельченный растительный субстрат доводили до 70 %-ной влажности водопроводной водой, помещали в чашки Петри и стерилизовали 30 мин под давлением $1,01 \cdot 10^5$ Па несколько раз в автоклаве ВК-75. Твердофазное культивирование *F. pinicola*, *P. pulmonarius* осуществляли при (25 ± 1) °С до полного обрастания субстрата либо остановки роста штамма. С целью стандартизации посевов в качестве инокулюма использовали блоки (диаметр 8 мм), вырезанные микробиологическим пробойником из зоны роста семисуточной культуры. По мере роста оценивали ростовые параметры культуры (скорость роста и ростовой коэффициент) [16]. Убыль массы субстрата после биоконверсии определяли весовым методом по отношению к исходному субстрату до биодеструкции. Эксперименты проводили в трех повторностях.

Для математической и статистической обработки данных была использована программа Excel. Полученные результаты не выходят за пределы доверительной вероятности $P = 0,95$ [19].

Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы была проведена биоконверсия субстратов на основе листьев тополя методом твердофазного культивирования. Твердофазный способ культивирования – это биотехнологический процесс, который протекает в массе измельченного и влажного твердого субстрата, имеющего различную форму и размеры частиц [20]. На всех субстратах гриб формировал белый ватный мицелий с разной плотностью, ровными краями и без четко выраженной зональности. В процессе культивирования Fr5–15 *Fomitopsis pinicola* оценивали диаметр, плотность колонии и высоту мицелия [16]. Продолжительность культивирования составляла 11 сут. Результаты определения ростовых параметров представлены в табл. 1.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что наиболее высокие ростовые параметры наблюдались при культивировании Fr5–15 *F. pinicola* на субстратах 1 и 2, причем скорость роста на 24–34 % выше, чем, например, на древесине осины при равной продолжительности процесса [16]. Удаление спирторастворимых веществ их листьев (субстрат 2) способствует лучше-

Таблица 1. Ростовые параметры гриба на растительных субстратах

Table 1. Growth parameters of the fungus on plant substrates

Субстрат	Скорость роста, мм/сут					Ростовой коэффициент				
	Продолжительность культивирования, сут									
	4	6	8	11	X _{ср.}	4	6	8	11	X _{ср.}
1	2,1	3,7	4,5	3,9	3,6	8,3	14,8	18,1	15,5	14,2
2	2,9	3,9	4,9	3,8	3,9	11,3	16,6	18,9	15,4	15,6
3	1,3	4,3	4,3	3,8	3,4	2,5	8,5	8,5	7,6	6,8
4	2,3	3,4	3,9	3,9	3,4	4,6	6,8	7,9	7,7	6,8

му росту гриба, поскольку в составе субстрата увеличивается доля веществ лигноуглеводного комплекса (с 37 до 55 %).

Об эффективности воздействия ферментативного комплекса используемого штамма гриба на субстрат судили по убыли массы в процессе биодеструкции. Установлено, что наибольшая убыль массы составляет 15 % (субстрат 1) и 14 % (субстрат 2).

На втором этапе работы исследовали биотрансформацию компонентов субстратов в процессе культивирования гриба Fp5–15 *Fomitopsis pinicola*. Авторами были выбраны наиболее благоприятные для роста гриба субстраты (табл. 2).

Установлено достоверное снижение суммы полисахаридов на 22 (субстрат 1) и 28 % (субстрат 2). На субстрате 1 легко- и трудногидролизуемые полисахариды штамм утилизировал в равной степени (до 22 %), субстрате 2–24 и 30 % соответственно. На субстрате 2 гриб Fp5–15 *F. pinicola* проявлял лигнин-разрушающую способность, утилизируя при этом до 12 % лигниновых веществ, что подтверждает данные, полученные другими авторами при культивировании гриба, в частности, на древесине лиственницы [16, 21]. В процессе биодеструкции наблюдалось снижение количества экстрактивных веществ (до 43 % – субстрат 1, до 30 % – субстрат 2). В большей степени гриб утилизировал водорастворимые вещества (56 % – субстрат 1, 34 % – субстрат 2).

При твердофазной ферментации листьев в составе субстратов увеличилось примерно в два раза содержание белка. Полученные данные на 5–11 % выше, чем при культивировании Fp5–15 *F. pinicola* на послеэкстракционном остатке древесной зелени пихты, а также смешанных субстратах с добавлением опада и почек тополя бальзамического [22].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что гриб Fp5–15 *F. pinicola* способен утилизировать субстраты на основе листьев тополя, в том числе послеэкстракционные остатки. Наиболее благоприятным субстратом для биоконверсии с экономической и эко-

Таблица 2. Компонентный состав субстратов до и после культивирования

Table 2. Component composition of substrates before and after cultivation

Компонент	Содержание,% а. с. с.			
	субстрат 1		субстрат 2	
	исходный	после биодеструкции	исходный	после биодеструкции
Вещества, экстрагируемые горячей водой	26,7	13,8/11,7	24,4	18,6/16,1
Вещества, экстрагируемые этиловым спиртом	29,2	23,7/20,2	9,0	8,3/7,2
Легкогидролизуемые полисахариды	11,1	10,2/8,7	8,7	7,6/6,6
Трудногидролизуемые полисахариды	12,3	11,3/9,6	21,5	17,5/15,1
Лигниновые вещества	13,7	16,5/14,0	25,2	25,6/22,1
Минеральные вещества	7,0	7,8/6,6	11,2	11,1/9,6
Белок	12,3	25,1	13,1	24,1

Примечание – в числителе данные без учета убыли массы, в знаменателе указаны данные с учетом убыли массы.

логической точки зрения является твердый остаток после спиртовой экстракции. Установлено, что компоненты, входящие в состав водоэкстрактивных веществ, влияют на рост и развитие грибов, удаление их из листьев приводит к снижению роста гриба.

Заключение

Результаты исследования позволяют сделать заключение о том, что как зеленые листья тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.), так и остатки после удаления из них экстрактивных веществ могут служить субстратом для культивирования ксилотрофного базидиомицета Fr5–15 *Fomitopsis pinicola*. Наиболее благоприятным для процесса биоконверсии является субстрат, состоящий из остатков листьев после спиртовой экстракции, об этом свидетельствуют высокие ростовые параметры (скорость роста 3,9 мм/сут, ростовой коэффициент 15,6). В процессе деструкции субстрата гриб утилизирует до 30 % полисахаридов, при этом затрагивая преимущественно целлюлозу (до 30 % в сравнении с исходным субстратом). Благодаря образованию у Fr5–15 *F. pinicola* лигнинразрушающих ферментов в процессе деструкции происходит утилизация до 12 % лигнинных веществ. Убыль массы субстрата на 11-е сутки культивирования составляет 14 %. В процессе биодеструкции происходит обогащение субстрата белком (до 24 %), это дает основание полагать, что данный субстрат в дальнейшем может быть использован в качестве добавки к кормам животных.

Список литературы / References

1. Исаева Е. В., Ложкина Г. А., Литовка Ю. А., Рязанова Т. В. Биологическая активность экстрактов и эфирных масел почек тополя бальзамического Красноярского края. *Химия растительного сырья* 2008. № 1. С. 67–72. [Isaeva E. V., Lozhkina G. A., Litovka Yu. A., Ryazanova T. V. Biological activity of extracts and essential oils of balsamic poplar buds of the Krasnoyarsk Territory. *Chemistry of vegetable raw materials* 2008. No. 1. P. 67–72. (In Russ.)]
2. Крылова С. Г., Турецкова В. Ф., Макарова О. Г., Ефимова Л. А., Зуева Е. П., Рыбалкина О. Ю. Сравнительное исследование противоязвенной активности экстракта коры осины сухого в различных лекарственных формах. *Тихоокеанский медицинский журнал* 2015. № 2 (60). С. 18–21. [Krylova S. G., Turk'kova V. F., Makarova O. G., Efimova L. A., Zueva E. P., Rybalkina O. Yu. Comparative study of the anti-ulcer activity of dry aspen bark extract in various dosage forms. *Pacific Medical Journal* 2015. No. 2 (60). P. 18–21. (In Russ.)]
3. Boeckler G. A., Gershenzon J., Unsicker, S. B. Phenolic glycosides of the Salicaceae and their role as anti-herbivore defenses. *Phytochemistry* 2011. V. 72 (13). P. 1497–1509.
4. Масленникова К. А., Конюхова О. М., Канарский А. В. Фенолгликозиды растений семейства Salicaceae. *Вестник Казанского технологического университета* 2014. С. 383–386. [Maslennikova K. A., Konyukhova O. M., Kanarsky A. V. Phenolglycosides of plants of the Salicaceae family. *Bulletin of the Kazan Technological University* 2014. P. 383–386. (In Russ.)]
5. Турецкова В. Ф., Лобанова И. Ю., Рассыпнова С. С., Талыкова Н. М. Осина обыкновенная как перспективный источник получения препаратов противоязвенного и противовоспалительного действия. *Бюллетень сибирской медицины* 2011. № 5. С. 106–111. [Turk'kova V. F., Lobanova I. Yu., Rassypnova S. S., Talykova N. M. Aspen as a promising source of anti-ulcer and anti-inflammatory drugs. *Bulletin of Siberian Medicine* 2011. No 5. P. 106–111. (In Russ.)]

6. Лобанова И. Ю., Турецкова В. Ф. Выделение и изучение состава флавоноидов листьев осины обыкновенной. *Химия растительного сырья* 2011. № 2. С. 117–122. [Lobanova I. Yu., Turk'kova V. F. *Chemistry of vegetable raw materials* 2011. No 2. P.117–122. (In Russ.)]
7. Лобанова И. Ю. Фенольные соединения листьев осины обыкновенной как основа создания препарата противовоспалительного действия. *Вестник Уральской медицинской академической науки* 2011. № 3/1. С. 67–68. [Lobanova I. Yu. Phenolic compounds of aspen leaves as the basis for creating an anti-inflammatory drug. *Bulletin of the Ural Medical Academic Science* 2011. No. 3/1. P. 67–68. (In Russ.)]
8. Исаева Е. В., Рязанова Т. В., Гаврилова Л. В. Групповой химический состав листьев тополя. *Sciences of Europe* 2016. № 8–1 (8). С. 116–121. [Isaeva E. V., Ryazanova T. V., Gavrilova L. V. Group chemical composition of poplar leaves. *Sciences of Europe* 2016. No. 8–1 (8). P. 116–121. (In Russ.)]
9. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Paeoniaceae-Thymelaeaceae. Л.: Наука, 1986. 336 с. [Plant resources of the USSR: Flowering plants, their chemical composition, use; Families Paeoniaceae-Thymelaeaceae. Leningrad: Nauka, 1986. 336 p. (In Russ.)]
10. Лобанова И. Ю., Турецкова В. Ф. Разработка технологии капсул «Элоскап» с экстрактом листьев осины сухим. *Вестник ГТГФА* 2011. № 7. С. 118–121. [Lobanova I. Yu., Turk'kova V. F. Development of the technology of capsules «Eloskap» with dry aspen leaf extract. *Bulletin of the GTGFA* 2011. No. 7. P. 118–121. (In Russ.)]
11. Бакулин В. Т., Чиндяева Л. Н., Цыбуля Н. В. Антимикробная активность листьев тополя и ив (*Salicaceae*) в Сибири. *Проблемы региональной экологии* 2010. № 6. С. 60–64. [Bakulin V. T., Chindyayeva L. N., Tsybulya N. V. Antimicrobial activity of poplar and willow leaves (*Salicaceae*) in Siberia. *Problems of regional ecology* 2010. No. 6. P. 60–64. (In Russ.)]
12. Киселева Т. Л., Смирнова Ю. А. Лекарственные растения в мировой медицинской практике: государственное регулирование номенклатуры и качества. М.: Профессиональная ассоциация натуротерапевтов, 2009. 295 с. [Kiseleva T. L., Smirnova Yu. A. Medicinal plants in the world medical practice: state regulation of nomenclature and quality. Moscow: Professional Association of Natural Therapists, 2009. 295 p. (In Russ.)]
13. Поляков В. В., Адекенев С. М. Биологически активные соединения растений *Populus* L. и препараты на их основе. Алматы: Гылым, 1999. 160 с. [Polyakov V. V., Adekenov S. M. Biologically active compounds of *Populus* L. plants and preparations based on them. Almaty: Gylym, 1999. 160 p. (In Russ.)]
14. Исаева Е. В., Рязанова Т. В. Состав, свойства и переработка отходов вегетативной части тополя после извлечения экстрактивных веществ. Сообщение 1. Химический состав твердых и жидких отходов. *Химия растительного сырья* 2012. № 3. С. 59–65. [Isaeva E. V., Ryazanova T. V.. Composition, properties and processing of waste from the vegetative part of poplar after extraction of extractive substances. Message 1. Chemical composition of solid and liquid waste. *Chemistry of vegetable raw material* 2012. No. 3. P. 59–65. (In Russ.)]
15. Исаева Е. В., Мамаева О. О., Рязанова Т. В. Состав, свойства и переработка отходов вегетативной части тополя после извлечения экстрактивных веществ. Сообщение 3. Получение биопрепаратов на основе грибов рода *Trichoderma*. *Химия растительного сырья* 2020. № 4. С. 413–423. [Isaeva E. V., Mamaeva O. O., Ryazanova T. V. Composition, properties and waste processing of

the vegetative part of poplar after extraction of extractive substances. Message 3. Obtaining biological products based on fungi of the genus *Trichoderma*. *Chemistry of vegetable raw materials* 2020. No. 4. P. 413–423. (In Russ.)]

16. Литовка Ю. А., Павлов И. Н., Рязанова Т. В., Газизулина А. В., Чупрова Н. А. Древоразрушающие свойства сибирских штаммов *Fomitopsis pinicola* (sw.) P. KARST. *Химия растительного сырья* 2018. № 1. С. 193–199. [Litovka Yu. A., Pavlov I. N., Ryazanova T. V., Gazizulina A. V., Chuprova N. A. Wood-destroying properties of Siberian strains of *Fomitopsis pinicola* (sw.) P. KARST. *Chemistry of vegetable raw materials* 2018. No. 1. P. 193–199. (In Russ.)]

17. Павлов И. Н., Литовка Ю. А., Литвинова Е. А., Петренко С. М. Перспективы глубинного культивирования *Fomitopsis pinicola* (sw.) P. KARST на гидродинамически активированных растительных отходах. *Химия растительного сырья* 2020. № 4. С. 385–394. [Pavlov I. N., Litovka Yu. A., Litvinova E. A., Petrenko S. M. Prospects of deep cultivation of *Fomitopsis pinicola* (sw.) P. KARST on hydrodynamically activated plant waste. *Chemistry of vegetable raw materials* 2020. No. 4. P. 385–394. (In Russ.)]

18. Ryazanova T. V., Chuprova N. A., Isaeva E. V. Chemistry of wood: monograph. Saarbrücken. Germany: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 428 p.

19. Мамаева О. О., Исаева Е. В., Лоскутов С. Р., Пляшечник М. А. Компонентный состав продукта биодеструкции опавших листьев базидиальными грибами *Pleurotus pulmonarius* (штамм PP-3.2). *Химия растительного сырья* 2021. № 1. С. 277–285. [Mamaeva O. O., Isaeva E. V., Loskutov S. R., Plyashechnik M. A. Component composition of the product of biodegradation of fallen leaves by basidial fungi *Pleurotus pulmonarius* (strain PP-3.2). *Chemistry of plant raw materials* 2021. No. 1. P. 277–285. (In Russ.)]

20. Pandey J., Soccol C. R., Mitchell D. New developments in solid-state fermentation. I. *Processes Products. Process. Biochem.* 2000. Vol. 35. P. 1153–1169.

21. Шевченко Е. А., Бессолицына Е. А., Дармов И. В. Выявление генов, кодирующих лигнолитические ферменты, у природных изолятов базидиомицетов. *Прикладная биология и микробиология* 2013. Т. 49. № 3. С. 285–291. [Shevchenko E. A., Bessolitsyna E. A., Darmov I. V. Identification of genes encoding lignolytic enzymes in natural isolates of basidiomycetes. *Applied Biology and Microbiology* 2013. Vol. 49. No. 3. P. 285–291. (In Russ.)]

22. Леконцева И. В., Мамаева О. О., Исаева Е. В. Древесная зелень пихты как субстрат для биоконверсии базидиальных грибов. *Хвойные бореальной зоны* 2019. Т. 37. № 3–4. С. 265–270. [Lekontseva I. V., Mamaeva O. O., Isaeva E. V. Fir tree greens as a substrate for bioconversion of basidial fungi. *Coniferous trees of the boreal zone* 2019. Vol. 37. No. 3–4. P. 265–270. (In Russ.)].

DOI: 10.17516/1998-2836-0276

УДК 678.71

Study of the Effect of Silica Filler Silica 1165 on the Properties of Rubber for Rail Fastening Gaskets

Evgeniy N. Egorov^a, Nikolay F. Ushmarin^b,
Sergei I. Sandalov^b, Vladimir S. Grigor'ev^a,
Nikolay I. Kol'tsov^a and Vasiliy D. Voronchikhin^{c*}

^a*Chuvash State University after named I. N. Ulyanov
Cheboksary, Russian Federation*

^b*Cheboksary Production Association named after V. I. Chapayev
Cheboksary, Russian Federation*

^c*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 11.01.2022, received in revised form 21.01.2022, accepted 25.01.2022

Abstract. The effect of silica filler Silica 1165 instead of kaolin and carbon black N220 on the plasto-elastic, rheometric, physical-mechanical, operational and dynamic properties of rubber based on general-purpose caoutchoucs was investigated in order to develop effective noise and vibration-absorbing rubber gaskets of rail fasteners for railway tracks. It has been established that the developed rubber with a sulfur vulcanizing system based on SKMS-30ARK, SKI-3 и SKD caoutchoucs with Silica 1165 additives has improved plasto-elastic and rheometric indicators, satisfactory physical and mechanical properties, is characterized by an increase in the vibration-absorbing properties of rubber, which is the determining factor for under-rail pads.

Keywords: rubber, caoutchoucs, rail fastening gaskets, Silica 1165, kaolin, carbon black N220, plasto-elastic, rheometric, physical-mechanical and dynamic properties, tangent of the angle of mechanical losses, modulus of elasticity.

Citation: Egorov, E. N., Ushmarin, N. F., Sandalov, S. I., Grigor'ev, V. S., Kol'tsov, N. I., Voronchikhin V. D. Study of the effect of silica filler Silica 1165 on the properties of rubber for rail fastening gaskets. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 110–117. DOI: 10.17516/1998-2836-0276

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: vvd-77@mail.ru

ORCID: 0000-0003-1739-3122 (Egorov E.N.); 0000-0003-2967-0297 (Ushmarin N.F.); 0000-0002-7239-4622 (Sandalov S.I.); 0000-0003-3437-9541 (Grigor'ev V.S.); 0000-0003-2264-1370 (Kol'tsov N.I.); 0000-0002-4176-861X (Voronchikhin V.D.)

Исследование влияния кремнекислотного наполнителя Silica 1165 на свойства резины для прокладок рельсовых креплений

Е. Н. Егоров^а, Н. Ф. Ушмарин^б, С. И. Сандалов^б,
В. С. Григорьев^а, Н. И. Кольцов^а, В. Д. Ворончихин^в

^аЧувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова
Российская Федерация, Чебоксары

^бЧебоксарское производственное объединение им. В. И. Чапаева
Российская Федерация, Чебоксары

^вСибирский государственный университет науки
и технологий им. ак. М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Исследовано влияние кремнекислотного наполнителя Silica 1165 взамен каолина и технического углерода N220 на пласто-эластические, реометрические, физико-механические, эксплуатационные и динамические свойства резины на основе каучуков общего назначения с целью разработки эффективных шумо- и вибропоглощающих резиновых прокладок рельсовых креплений для железнодорожных путей. Установлено, что применение кремнекислотного наполнителя Silica 1165 в составе исследованной резины приводит к повышению ее стойкости к преждевременной вулканизации, удовлетворительным физико-механическим свойствам и увеличению вибропоглощающих свойств, что является определяющим фактором для подрельсовых прокладок.

Ключевые слова: резина, каучуки, прокладки рельсовых креплений, Silica 1165, каолин, технический углерод N220, пласто-эластические, реометрические, физико-механические и динамические свойства, тангенс угла механических потерь, модуль упругости.

Цитирование: Егоров, Е. Н. Исследование влияния кремнекислотного наполнителя Silica 1165 на свойства резины для прокладок рельсовых креплений // Е. Н. Егоров, Н. Ф. Ушмарин, С. И. Сандалов, В. С. Григорьев, Н. И. Кольцов, В. Д. Ворончихин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(1). С. 110–117. DOI: 10.17516/1998-2836-0276

Введение

Железнодорожный транспорт – один из экономически эффективных высокоскоростных видов транспорта. Движение поездов вызывает шум и вибрацию, которые оказывают негативное влияние на самочувствие и здоровье людей. Одним из способов их снижения является использование высокоупругих резиновых прокладок для рельсовых креплений, которые должны быть холодо- и термостойкими, обладать стойкостью к истиранию и быть устойчивыми к длительному сроку эксплуатации. Прокладки выполняют функции амортизаторов железнодорожного пути, обеспечивают продольное сопротивление перемещению рельса, компенсируют динамические нагрузки на шпалы и снижают резонансные колебания [1].

Для повышения эксплуатационных свойств подрельсовых прокладок необходима разработка рецептур резиновых смесей путем использования специальных добавок. К ним относится *транс*-полиноборборнен (*транс*-полибицикло[2,2,1]гепт-2-ен) [2, 3]. В работах [4–8] исследована возможность его применения для повышения звуко- и вибропоглощающих свойств резин для резиновых изделий, эксплуатируемых в морской воде [4–6], и для резины марки 81–730 для прокладок рельсовых скреплений [7, 8]. Однако с увеличением скорости движения поездов и вызванным при этом повышении уровня вибрации и шума возрастают требования по звуко- и вибропоглощающим свойствам к прокладкам рельсовых скреплений, что можно достичь путем дальнейшего совершенствования рецептуры резин за счет новых перспективных добавок. К таким добавкам следует отнести кремнезем, средний размер частиц которого не превышает 0,02 мкм и удельная площадь поверхности составляет 150–175 м²/г [9]. Этот минеральный наполнитель используется для улучшения физико-механических свойств, особенно таких, как условная прочность при растяжении и относительного удлинения при разрыве, сопротивление раздиру и стойкость к истиранию. В связи с этим в данной работе исследовано влияние кремнезема марки Silica 1165 на пласто-эластические, реометрические, физико-механические, эксплуатационные и динамические свойства резины на основе каучуков общего назначения (бутадиен-метилстирольного, изопренового и бутадиенового) с целью разработки эффективных звуко- и вибропоглощающих резиновых прокладок рельсовых скреплений для железнодорожных путей.

Экспериментальная часть

Основой исследуемой резиновой смеси с серной вулканизирующей системой служили синтетические бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК, изопреновый СКИ-3 и бутадиеновый СКД каучуки. Резиновая смесь также включала следующие ингредиенты: ТПНК (смесь *транс*-полиноборборнена, капролактама, стеарина и индустриального масла И-12А), серу, сульфенамид Ц, белила цинковые, N, N'-дитиодиморфолин, диафен ФП, ацетонанил Н, канифоль, каолин, технический углерод N220, микросферы НСМ–L, гепсол ХКП и воск 3В-П, N-НДФА. В табл. 1 приведены варианты резиновой смеси, в которых проводилась замена каолина и технического N220 на Silica 1165.

Первый вариант резиновой смеси не содержал Silica 1165. Во-втором, третьем и четвертом вариантах Silica 1165 полностью заменила каолин и частично технический углерод N220. В пятом и шестом вариантах каолин и технический углерод N220 были частично заменены

Таблица 1. Варианты резиновой смеси

Table 1. Variants of rubber mixture

Наименование материалов	Варианты					
	1	2	3	4	5	6
Каолин, мас. ч.	20,00	-	-	-	10,00	20,00
N220, мас. ч.	60,00	70,00	60,00	50,00	40,00	30,00
Silica 1165, мас. ч.	-	10,00	20,00	30,00	30,00	30,00

на Silica 1165. Во всех шести вариантах резиновой смеси суммарное содержание каолина, технического углерода N220 и Silica 1165 составляло 80,00 мас.ч. на 100,00 мас. ч. каучуков. Приведенные в табл. 1 варианты резиновой смеси готовились на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре 70 °С в течение 30 мин. Пласто-эластические свойства резиновой смеси изучали на вискозиметре Муни MV 3000 Basic фирмы «Mon Tech» при 120 °С в соответствии с ГОСТ 415–75. Вулканизационные (реометрические) характеристики резиновой смеси исследовали на реометре MDR3000 Basic фирмы «Mon Tech» при 150 °С в соответствии с ГОСТ 12535–84. Резиновую смесь вулканизовали при температуре 150 °С в течение 30 мин в вулканизационном прессе типа P-V-100–3RT-2-PCD. Для полученных вулканизатов определяли: упруго-прочностные свойства (ГОСТ 270–75); твердость (ГОСТ 263–75); сопротивление раздиру (ГОСТ 262–79). Динамические свойства (тангенс угла механических потерь и модуль упругости) вулканизатов исследовали на динамическом механическом анализаторе Metravib VHF 104 при частоте 1000 Гц, комнатной температуре и степени деформации 0,01 % (ГОСТ 23326–78).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости вязкости от времени для различных вариантов резиновой смеси при 120 °С, а в табл. 2 – следующие из них значения пласто-эластических показателей резиновой смеси.

Как видно из данных табл. 2, увеличение содержания наполнителя Silica 1165 за счет полной замены каолина и частично технического углерода N220 способствует возрастанию всех пласто-эластических свойств резиновой смеси в вариантах 1–4. В вариантах 4–6 при возрастании содержания каолина за счет уменьшения технического углерода N220 при постоянстве со-

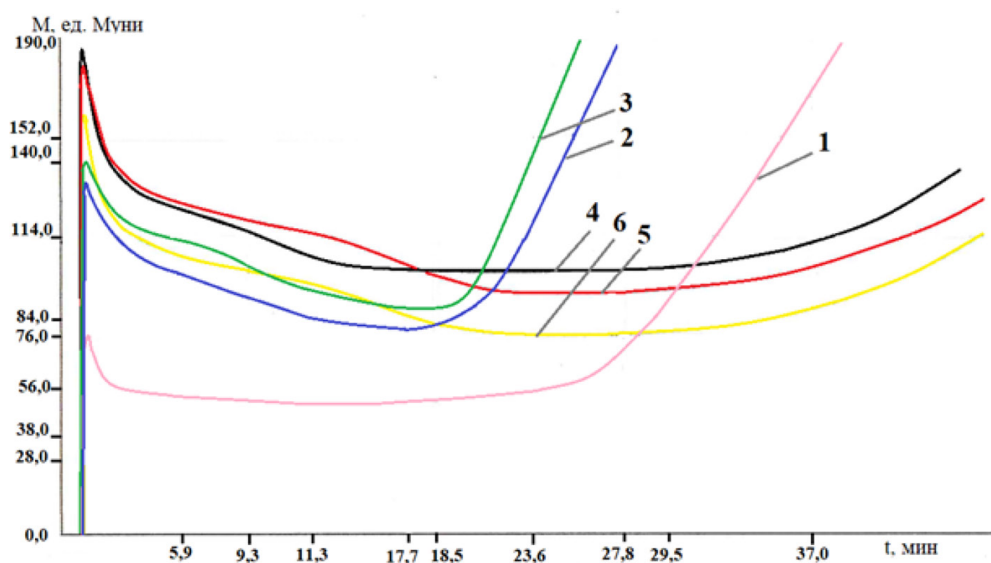


Рис. 1. Изменение вязкости во времени резиновой смеси при 120 °С (номера кривых соответствуют номерам вариантов)

Fig. 1. Change in viscosity over time of a rubber mixture at 120 °С (curve numbers correspond to variant numbers)

Таблица 2. Пласто-эластические показатели резиновой смеси при 120 °С

Table 2. Plasto-elastic indicators of the rubber mixture at 120 °С

Показатели	Варианты					
	1	2	3	4	5	6
M_0 , ед. Муни	76,20	131,16	138,73	184,96	177,92	160,12
t_5 , мин	23,85	19,18	26,35	33,34	33,81	33,92
t_{35} , мин	29,15	24,60	33,59	43,66	45,32	44,71

Примечание: M_0 – начальная вязкость, t_5 и t_{35} – времена до начала подвулканизации при M_0+5 и конца подвулканизации при M_0+35 .

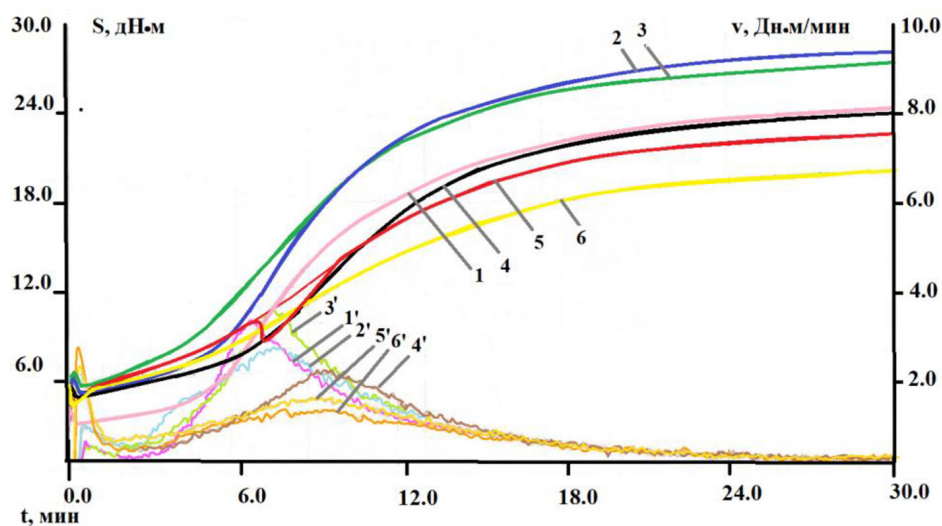


Рис. 2. Вулканизационные кривые резиновой смеси при 150 °С (номера кривых соответствуют номерам вариантов): 1–6 – зависимости крутящего момента от времени; 1'–6' – зависимости скорости вулканизации от времени

Fig. 2. Rheometric curves of a rubber mixture at 150 °С (curve numbers correspond to variant numbers): 1–6 – dependences of torque on time; 1'–6' – time dependences of the vulcanization rate

держания кремнекислотного наполнителя наблюдается понижение вязкости и незначительное возрастание времен подвулканизации резиновой смеси.

На рис. 2 приведены вулканизационные кривые для различных вариантов резиновой смеси при 150 °С, на основании которых были определены ее реометрические показатели, представленные в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что с увеличением содержания Silica 1165 в вариантах 1–4 наблюдается возрастание максимального и минимального крутящих моментов. В вариантах 4–6 при возрастании содержания каолина, постоянстве содержания Silica 1165 и уменьшении технического углерода N220 происходит уменьшение крутящих моментов и возрастание времен начала и оптимума вулканизации резиновой смеси.

Путем вулканизации различных вариантов резиновой смеси в прессе при 150 °С в течение 30 мин готовились вулканизаты. Для полученных вулканизатов определялись деформационно-

Таблица 3. Реометрические показатели резиновой смеси при 150 °С

Table 3. Rheometric parameters of the rubber mixture at 150 °C

Показатели	Варианты					
	1	2	3	4	5	6
$S_{\max}$, дН·м	22,96	27,13	26,34	24,06	22,70	20,18
$S_{\min}$, дН·м	3,44	5,42	6,17	4,86	4,85	4,43
t_s , мин	0,05	0,06	0,06	0,05	0,07	0,08
t_{90} , мин	14,49	13,89	13,31	13,07	18,41	19,34

Примечание: $S_{\max}$ и $S_{\min}$ – максимальный и минимальный крутящие моменты; t_s и t_{90} – времена начала и оптимума вулканизации.

Таблица 4. Физико-механические свойства вулканизатов

Table 4. Physical-mechanical properties of vulcanizates

Показатели	Варианты					
	1	2	3	4	5	6
f_p , МПа	18,7	17,7	16,6	14,7	13,4	13,2
ϵ_p , %	320	350	410	460	570	640
H , ед. Шор А	81	82	81	80	79	77
S , %	24	20	20	16	18	20
B , кН/м	88	85	79	75	76	75
α , м ³ /ГДж	61,5	57,7	58,2	63,4	65,6	67,9

Примечание: f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость по Шору А и ИСО; S – эластичность по отскоку; B – сопротивление раздиру; α – истираемость.

прочностные свойства (условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве), а также твердость по А. Шору, эластичность по отскоку и сопротивление раздиру, значения которых приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 следует, что в вариантах 1–4 полная замена каолина и частичная замена технического углерода N220 на Silica 1165 приводит к увеличению относительного удлинения при разрыве и уменьшению условной прочности при растяжении, эластичности по отскоку и сопротивления раздиру при сохранении твердости вулканизатов. Такие же закономерности наблюдаются с возрастанием содержания каолина для вулканизатов вариантов 4–6 для относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении с изменением их значений в допустимых пределах. Вулканизаты вариантов 4–6 характеризуются возрастанием эластичности по отскоку, истираемости и сохранением величин сопротивления раздиру.

В дальнейшем проводились исследования изменения физико-механических свойств вулканизатов после выдержки в СЖР-1 при 100 °С в течение 24 ч. Результаты исследования отражены в табл. 5.

Из данных табл. 5 следует, что по изменению физико-механических свойств после воздействия жидкости СЖР-1 исследованные варианты вулканизатов равноценны.

Таблица 5. Изменение физико-механических свойств вулканизатов после выдержки в СЖР-1

Table 5. Changes of the physical-mechanical properties of vulcanizates after aging in SZhR-1

Показатели	Варианты резиновой смеси					
	1	2	3	4	5	6
$\Delta f_p, \%$	-11,5	-11,3	-11,0	-10,5	-11,1	-12,0
$\Delta \epsilon_p, \%$	-21,9	-21,5	-21,3	-21,0	-21,9	-22,4
ΔH , ед. Шор А	-3	-3	-2	-2	-3	-3

Примечание: Δf_p и $\Delta \epsilon_p$ – относительное изменение показателя (условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве); ΔH – разность твердостей вулканизатов после и до воздействия СЖР-1.

Таблица 6. Тангенс угла механических потерь и модуль упругости для различных вариантов вулканизатов

Table 6. The tangent of the angle of mechanical losses and the modulus of elasticity for different variants of vulcanizates

Показатель	Варианты					
	1	2	3	4	5	6
$\operatorname{tg} \delta$	0,097	0,114	0,127	0,136	0,158	0,176
$E \cdot 10^{-7}$, Па	10,21	14,60	14,30	13,5	12,47	11,64

В табл. 6 приведены значения динамических параметров (тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и модуля упругости E) вулканизатов различных вариантов резиновой смеси при резонансной частоте 1000 Гц.

Известно, что тангенс угла механических потерь и модуль упругости характеризуют плотность вулканизационной сетки и способность материала сопротивляться растяжению и сжатию при упругой деформации. Из данных табл. 6 следует, что использование Silica 1165 в вариантах 1–4 способствует возрастанию тангенса угла механических потерь и модуля упругости. Для вулканизатов вариантов 4–6, содержащих Silica 1165, при возрастании содержания каолина увеличивается тангенс угла механических потерь и уменьшается модуль упругости. Таким образом, из исследованных вариантов наиболее предпочтительным является вариант 6 резины, характеризующийся улучшенными динамическими свойствами и удовлетворительными физико-механическими показателями.

Выводы

В ходе проведенных исследований изучено влияние кремнекислотного наполнителя Silica 1165 на свойства резины на основе комбинации каучуков общего назначения. Показано, что применение кремнекислотного наполнителя Silica 1165 в составе исследованной резины приводит к повышению ее стойкости к преждевременной вулканизации, изменяет физико-механические свойства вулканизатов в допустимых пределах и повышает их вибропоглощающие свойства, что является определяющим фактором для подрельсовых прокладок.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Список литературы / References

1. Буторина М. В., Иванов П. В., Петряев А. В. Снижение виброакустического воздействия высокоскоростных поездов. *Путь и путевое хозяйство* 2018. № 7. С. 15–19. [Butorina M. V., Ivanov P. V., Petryaev A. V. Reduction of vibroacoustic impact high speed trains. *Way and track facilities* 2018 (7), P. 15–19. (In Russ.)].
2. Çakmak U. D., Hiptmair F., Major Z. Applicability of elastomer time-dependent behavior in dynamic mechanical damping systems. *Mechanics of Time-Depend Materials* 2014. Vol. 18(1), P. 139–151.
3. Xu J., Li A., Wang H., Shen Y. Dynamic mechanical analysis of Norsorex/acrylonitrile butadiene rubber blends and their application in vibration control of steel frames. *Advances in Mechanical Engineering* 2016. Vol. 8(8), P. 1–16.
4. Патент 2690807 РФ. Михайлов Ю. М., Резников М. С., Мингазов А. Ш., Ушмарин Н. Ф., Сандалов С. И. Композиционная резиновая смесь для акустических покрытий. Опубл. 05.06.2019. [Patent 2690807 RU. Mikhajlov Yu. M., Reznikov M. S., Mingazov A. S., Ushmarin N. F., Sandalov S. I. Composite rubber mixture for acoustic coatings. Publ. Date 05.06.2019 (In Russ.)].
5. Патент 2675557 РФ. Михайлов Ю. М., Мингазов А. Ш., Резников М. С., Ушмарин Н. Ф., Чумаков К. И., Старухин Л. П. Резиновая смесь для изготовления шумопоглощающих покрытий. Опубл. 19.12.2018. [Patent 2675557 RU. Mikhajlov Yu. M., Mingazov A. S., Reznikov M. S., Ushmarin N. F., Chumakov K. I., Starukhin L. P. Rubber mixture for manufacture of noise absorbing coatings. Publ. Date 19.12.2018 (In Russ.)].
6. Егоров Е. Н., Ушмарин Н. Ф., Сандалов С. И., Кольцов Н. И., Ворончихин В. Д. Исследование динамических свойств стойкой к морской воде резины. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2021. Т. 14(1). С. 38–44. Egorov E. N., Ushmarin N. F., Sandalov S. I., Kol'tsov N. I., Voronchikhin V. D. Investigation of the dynamic properties of seawater-resistant rubber, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2021, 14(1), 38–44. DOI: 10.17516/1998–2836–0214
7. Патент 2739188 РФ. Ушмарин Н. Ф., Егоров Е. Н., Сандалов С. И., Кольцов Н. И. Резиновая смесь. Опубл. 21.12.2020. [Patent 2739188 RU. Ushmarin N. F., Egorov E. N., Sandalov S. I., Kol'tsov N. I. Rubber mixture. Publ. Date 21.12.2020 (In Russ.)].
8. Егоров Е. Н., Ушмарин Н. Ф., Сандалов С. И., Кольцов Н. И. Разработка и исследование резиновой смеси для прокладок рельсовых креплений. *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева)* 2021. Т. 65(1). С. 56–61. [Egorov E. N., Ushmarin N. F., Sandalov S. I., Koltsov N. I. Development and research rubber compound for rail fasteners. *Russian Chemical Journal (Zhurnal of the Russian Chemical Society named after D. I. Mendeleev)* 2021. V. 65(1). pp. 56–61. (In Russ.)].
9. Сырье и материалы для резиновой промышленности: Тексты лекций / Н. А. Охотина; Казан. гос. технол. ун-т. Казань, 2005. 116 с. [Raw materials for the rubber industry: Lecture texts, N. A. Okhotina; Kazan. State Technol. Un. Kazan, 2005. 116 p. (In Russ.)].

DOI: 10.17516/1998-2836-0278

УДК 546.291:533.15

High-pressure Helium as a Template for the Formation of a Microporous Silica Structure

Sergey V. Kukhtetskiy*,

Elena V. Fomenko and Elena S. Rogovenko

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

Federal Research Center «Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS»

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 13.07.2021, received in revised form 01.02.2022, accepted 04.02.2022

Abstract. The modeling of various modes of formation of microporous silica using high-pressure helium was carried out by the methods of molecular dynamics. It is shown that by controlling the helium pressure in the process of quenching the silica melt, the structure of the obtained glasses can be changed continuously and within wide limits. The density of the obtained glasses varies in the range from 2.2 to 1.5 g / cm³ and the Ostwald solubility coefficients for helium and neon are more than an order of magnitude.

Keywords: helium, neon, silica, expanded quartz glass, glass transition temperature, solubility.

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project # 0287–2021–0013 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

Citation: Kukhtetskiy, S. V., Fomenko, E. V., Rogovenko, E. S. High-pressure helium as a template for the formation of a microporous silica structure. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 118–127. DOI: 10.17516/1998-2836-0278

Гелий высокого давления как темплат для формирования микропористой структуры кремнезема

С. В. Кухтецкий, Е. В. Фоменко, Е. С. Роговенко
Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Методами молекулярной динамики проведено моделирование различных режимов формирования микропористого кремнезема при помощи гелия высокого давления. Показано, что путем регулирования давления гелия в процессе закалки расплава кремнезема можно непрерывно и в широких пределах изменять структуру получаемых стекол. Плотность в полученных стеклах изменяется в диапазоне от 2.2 до 1.5 г / см³, а коэффициенты растворимости Оствальда для гелия и неона – более чем на порядок.

Ключевые слова: гелий, неон, кремнезем, расширенное кварцевое стекло, температура стеклования, растворимость.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287–2021–0013).

Цитирование: Кухтецкий, С. В. Гелий высокого давления как темплат для формирования микропористой структуры кремнезема / С. В. Кухтецкий, Е. В. Фоменко, Е. С. Роговенко // Журн. Сиб. федер. унта. Химия, 2022, 15(1). С. 118–127. DOI: 10.17516/1998-2836-0278

Введение

Повышенный интерес к пористым стеклам связан с их многочисленными приложениями в химии, фармацевтике и биологии [1–9]. Благодаря целому ряду уникальных физико-химических свойств, таких как химическая, термическая и механическая стойкость, пористые стекла используются в качестве мембранных материалов для разделения газов [10, 11], носителей катализаторов [12–14], инкапсуляции ядерных отходов [15–17], в качестве основы оптических хемосенсоров [18, 19], фильтрующих материалов [20, 21] и во многих других прикладных задачах. На данный момент существуют две основные технологии получения пористых стекол [1]. Первая основана на кислотном выщелачивании боратной фазы в боросиликатном стекле с разделенными фазами [2–4], вторая – на формировании/добавлении органического темплата в рамках золь-гель процесса с последующим кальцинированием и удалением продуктов распада темплата [5–9]. Обеим технологиям присущи определенные сложности, связанные с регулированием расслоения фаз, размеров пор, топологией свободного пространства и необходимостью удаления боратной подсистемы или темплата, в случае золь-гель процесса.

В этой связи представляет интерес использование легких инертных газов, в особенности гелия, для модификации микропористой структуры кремнезема. Первая причина такого интереса заключается в очень высокой растворимости гелия высокого давления в кремнеземе. Недавние исследования поведения кварцевого стекла в атмосфере гелия [22, 23] показали аномально низкую сжимаемость стекла по сравнению с аналогичными измерениями в других средах. Верхняя оценка растворимости, сделанная в [22], дает значение 2.4 моля He на моль SiO_2 при давлении 10 GPa. Это говорит о том, что гелий заполняет все междоузельное пространство стекла. Вторая причина, обуславливающая перспективность использования гелия, заключается в его высокой проникающей способности, позволяющей проводить эффективную эвакуацию темплата при сравнительно низких (300–400 °C) температурах. Третья очевидная причина – химическая инертность гелия, исключающая загрязнения результирующих стекол углеродом и другими продуктами разложения органических темплатов.

В данной работе описаны результаты численных экспериментов по модификации кварцевого стекла при помощи гелия высокого давления, выполненных методом молекулярной динамики. Представлены структуры модифицированных стекол, зависимости плотности и коэффициентов растворимости от режимов закалки расплава.

Методики расчета и вспомогательные результаты

Получение образцов расширенного кварцевого стекла

В качестве исходных конфигураций использовались образцы кварцевых стекол, полученные и охарактеризованные в работе [24]. Расчетная ячейка (кубическая с периодическими граничными условиями) содержит 1000 ионов кремния и 2000 ионов кислорода. Начальное распределение скоростей частиц соответствует начальной температуре термостата (300 K). Затем в случайных точках междоузельного пространства размещались атомы гелия. В данной работе количество атомов равно 1000, что соответствует единичному коэффициенту растворимости Оствальда. Распределение атомов гелия по скоростям соответствовало температуре 300 K. При размещении атомов применяли следующее правило: если кинетическая энергия данного атома была не меньше его потенциала в данной точке, то атом добавлялся в систему, если нет, то выбиралась другая случайная точка свободного пространства. Затем устанавливалось нужное давление баростата и запускался расчет динамики. В данных численных экспериментах начальное давление баростата устанавливалось на 8 GPa. Динамика рассчитывалась в рамках NPT-ансамбля. Типичные диаграммы регулирования температуры и давления ансамбля показаны на рис. 1.

В течение 0.1 нс производится линейный нагрев системы до температуры гомогенизации. После гомогенизации осуществляется первая стадия закалки (линейное снижение температуры системы при постоянном давлении) до некоторой температуры T_p , при которой производится сброс давления до атмосферного. После чего закалка продолжается до комнатной температуры при нормальном давлении и стадии релаксации стекла в течение последних 0.1 нс. Варьированием температуры сброса давления (T_p) достигаются различные степени расширения кварцевого стекла.

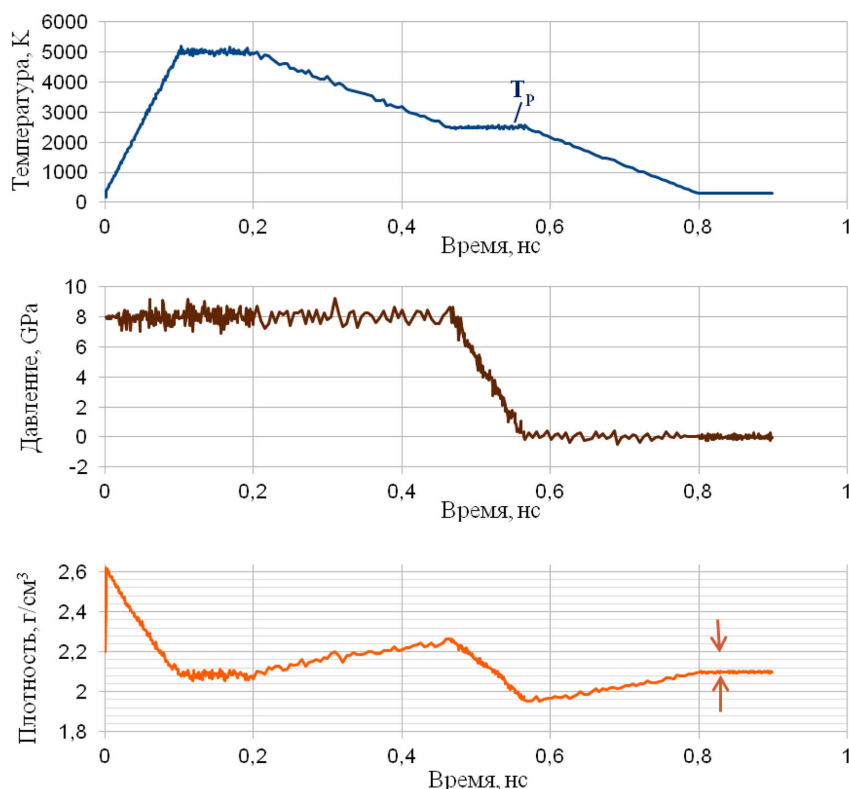


Рис. 1. Типичные диаграммы регулирования температуры и давления NPT-ансамбля SiO_2+He во время процесса расширения стекла. Начальное состояние системы: $T = 300 \text{ K}$, $P = 8 \text{ ГПа}$. T_p – температура сброса давления. Конечное состояние: $T = 300 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ МПа}$. На нижней диаграмме показана зависимость плотности матрицы (без учета растворенного гелия) от времени. Стрелками показано изменение плотности стекла относительно исходной плотности кварцевого стекла, равной 2.2 г/см^3

Fig. 1. Typical diagrams of temperature and pressure control of NPT-ensemble SiO_2+He during glass expansion process. Initial state of the system: $T = 300 \text{ K}$, $P = 8 \text{ GPa}$. T_p is the pressure relief temperature. Final state: $T = 300 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$. The lower diagram shows the dependence of the matrix density (excluding dissolved helium) on time. The arrows show the change in glass density relative to the initial density of quartz glass, equal to 2.2 g/cm^3

Вычисление температуры стеклования

Температура сброса давления T_p привязана к температуре стеклования T_g (температура, при которой происходит резкий рост вязкости расплава при закалке). В литературе отсутствовали данные о температуре стеклования расплава кварца в атмосфере гелия высокого давления. Поэтому было проведено отдельное исследование зависимости T_g от давления гелия. В процессе закалки при прохождении точки стеклования происходит формирование окончательной структуры стекла. Поэтому наиболее простым способом вычисления T_g является определение точки излома на зависимости удельной потенциальной энергии системы от температуры. Пример такой диаграммы показан на рис. 2. По пересечению линий линейных регрессий левой и правой ветвей находилась температура стеклования.

Температуру сброса давления в процессе закалки T_p удобно отсчитывать в единицах температуры стеклования T_g , в соответствии с этим на рис. 3 приведена диаграмма зависимости T_g от давления, рассчитанная по указанной выше методике.

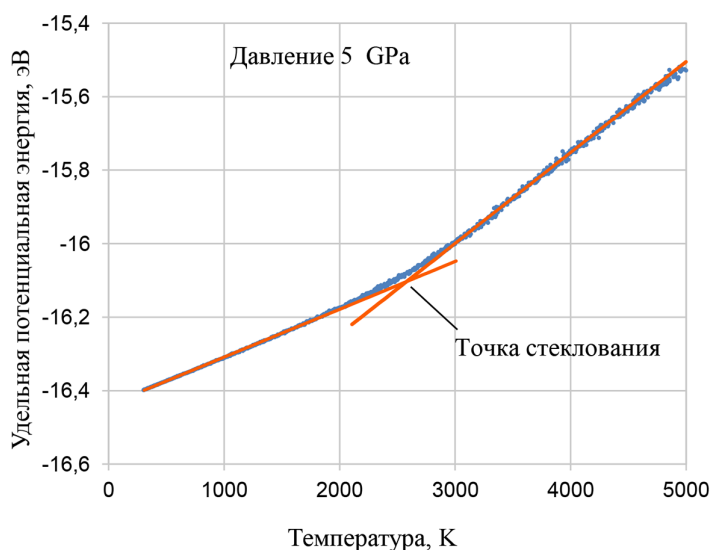


Рис. 2. Зависимость удельной потенциальной энергии системы $\text{SiO}_2\text{-He}$ от температуры ($P = 5$ ГПа)

Fig. 2. Dependence of the specific potential energy of the $\text{SiO}_2\text{-He}$ system on temperature ($P = 5$ GPa)

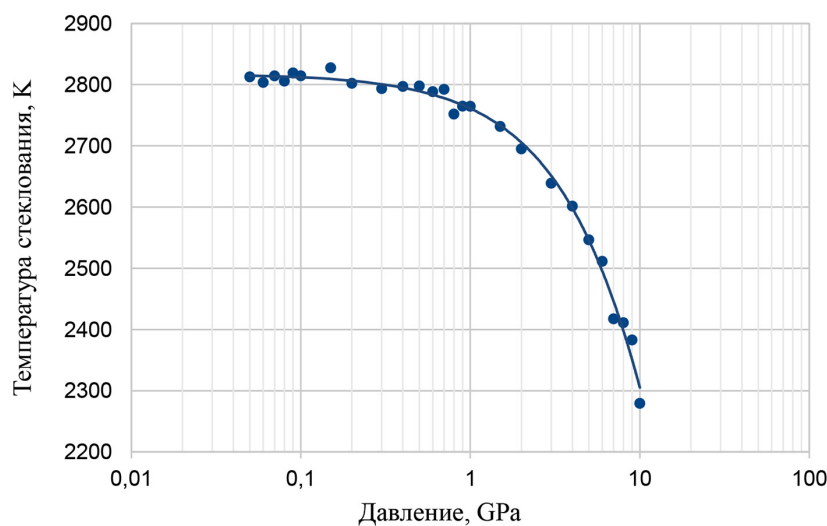


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования T_g от давления гелия

Fig. 3. Dependence of the glass transition temperature T_g on the helium pressure

Вычисление растворимости

Методика вычисления растворимости подробно описана в [25]. Суть ее заключается в построении дискретного 3D-потенциального пробного атома (He или Ne) для каждого образца стекла с последующим суммированием Больцмановского фактора по всем ячейкам (вокселям). Размер воксельного пространства $256 \times 256 \times 256$ ячеек. В расчетах использовались потенциалы взаимодействия гелия и неона с матрицей кремнезема, полученные в этой же работе [25].

Результаты

На рис. 4 изображена зависимость плотности расширенного кварцевого стекла в зависимости от температуры сброса давления при закалке. Первоначальное давление системы 8 GPa, рассчитанная температура стеклования при этом давлении $T_g = 2400$ К. Относительная температура сброса давления T_p/T_g изменялась в широком диапазоне – от 0.1 до 1.7. Сверху и снизу диаграммы приведены типичные атомные конфигурации получающихся в результате закалки стекол. Белым цветом изображены границы полостей (пор).

В целом весь диапазон T_p/T_g можно разбить на две области.

1. $T_p/T_g < 1.4$. Это участок однородного расширения структуры расплава. После сброса внешнего давления растворимость гелия заметно падает. Излишки гелия, растворенного в свободном пространстве кремнезема, начинают выделяться из расплава, приводя к локальному разрыхлению молекулярной структуры (рис. 4, две верхних конфигурации). Но точка стеклования и, соответственно, резкий рост вязкости достигаются раньше, чем происходит полное разделение фаз и формирование более крупных пузырьков гелия. В результате такая достаточно однородная «разрыхленная» структура расплава замораживается и остается уже в затвердевшем стекле. Максимальное однородное расширение кварцевого стекла (уменьшение плотности), достигнутое в данных численных экспериментах, составляет приблизительно 10 % при T_p/T_g около 1.4.

2. $1.4 < T_p/T_g$. Это область образования «нанопены». Фазы гелия и кремнезема успевают частично разделиться до достижения расплавом точки стеклования. Часть гелия образует пузырьки, размер которых зависит от T_p/T_g , часть остается в свободном пространстве кремнезема, приводя к его частичному расширению. После прохождения точки стеклования образованная структура расплава «замораживается» и формирует структуру среднего порядка уже твердого стекла. Как видно на рис. 4, наличие и размеры пор при заданной скорости закалки тоже можно регулировать посредством изменения T_p/T_g .

Так как состав кварцевого стекла в рассматриваемых процессах остается неизменным, то степень его расширения, как видно из сравнения диаграммы плотности (в центре рис. 4) и атомных конфигураций (сверху и снизу рис. 4), можно однозначно характеризовать одним параметром – плотностью стекла. Но этот интегральный показатель относительно слабо изменяется при однородном расширении расплава (всего до 10 % при $T_p/T_g = 1.4$). Более чувствительным индикатором изменения топологии свободного пространства является растворимость легких инертных газов, таких как гелий или неон. На рис. 5 показаны зависимости коэффициентов растворимости Оствальда для гелия и неона (при 300 К) от относительной температуры сброса давления T_p/T_g . Для сравнения на этой же диаграмме слева (квадратные точки) представлены коэффициенты растворимости He и Ne в обычном (исходном) кварцевом стекле, усредненные по пяти различным образцам.

Из представленных на рис. 5 диаграмм видно, что до $T_p/T_g < 1$ коэффициенты растворимости практически не изменяются. То есть геометрия свободного пространства будущего стекла, сформированная гелием, растворенным в расплаве, «замораживается» сразу же после прохождения точки стеклования. Вполне естественно, что эта геометрия немного расширена по сравнению со свободным пространством обычного кварцевого стекла за счет растворенного в расплаве гелия.

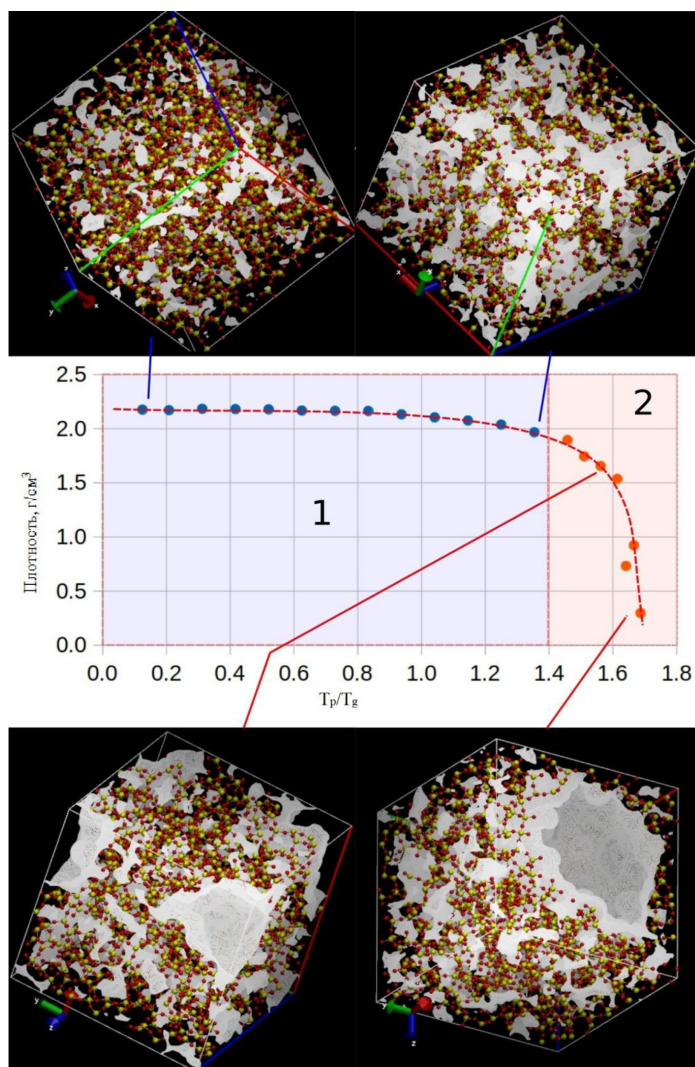


Рис. 4. Зависимость плотности расширенного кварцевого стекла от относительной температуры сброса давления T_p/T_g . Сверху и снизу – типовые атомные конфигурации результирующих стекол. Белым изображено свободное пространство (полости)

Fig. 4. Dependence of the density of expanded quartz glass on the relative depressurization temperature T_p/T_g . Above and below – typical atomic configurations of the resulting glasses. Freespace (cavities) is shown in white

При более раннем сбросе давления, выше точки стеклования ($T_p/T_g > 1$), легко видеть быстрый (практически экспоненциальный) рост растворимости с увеличением T_p/T_g . Такое поведение системы дает возможность регулировать пористость получающихся стекол в достаточно широких пределах.

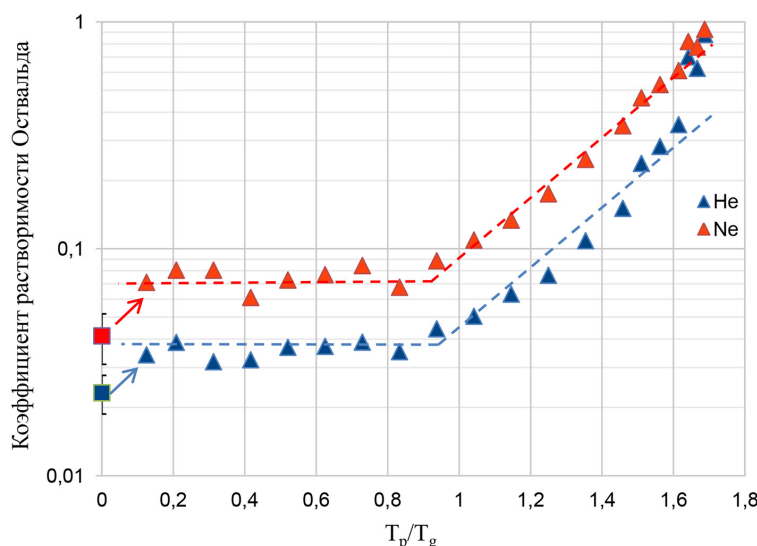


Рис. 5. Зависимости коэффициентов растворимости Оствальда при 300 К от относительной температуры сброса давления T_p/T_g . Для сравнения слева (квадратные точки) показаны коэффициенты растворимости He и Ne в обычном (исходном) кварцевом стекле, усредненные по пяти различным образцам

Fig. 5. Dependences of the Ostwald solubility coefficients at 300 K on the relative depressurization temperature T_p/T_g . For comparison, on the left (square dots) the solubility coefficients of He and Ne in ordinary (original) quartz glass are shown averaged over 5 different samples

Выводы

Методами молекулярной динамики проведено моделирование процесса закалки расплава кремнезема в атмосфере гелия высокого давления (до 10 GPa). Показано, что при сбросе давления в процессе закалки образуются микропористые стекла двух типов, зависящие от относительной температуры сброса давления T_p/T_g . В первом случае при $T_p/T_g < 1.4$ образуются однородно расширенные стекла без крупных пор. Во втором – при $T_p/T_g > 1.4$ фазы гелия и расплава кремнезема частично разделяются, образуя в отвердевшем стекле более крупные поры (порядка нанометра и более), разделенные перегородками, имеющими расширенную структуру по типу 1. Рассчитанные параметры расширенных стекол (плотность и коэффициенты растворимости гелия и неона) показывают монотонную зависимость степени расширения стекла от параметра T_p/T_g , что дает возможность управлять геометрией свободного пространства стекол.

Список литературы / References

1. Hasanuzzaman M., Rafferty A., Sajjia M., Olabi A.-G. Production and treatment of porous glass materials for advanced usage. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* 2016. P. 1–11.
2. Patent 2106744 US. Hood H.P., Nordberg M.E. Treated borosilicate glass. Publ. Date 01.02.1938).
3. Tanaka H., Yazawa T., Eguchi K., Nagasawa H., Matsuda N., Einishi T. Precipitation of colloidal silica and pore size distribution in high silica porous glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1984. Vol. 65. P. 301–309.

4. McMillan P.W., Matthews C. E. Microporous glasses for reverse osmosis. *Journal of Materials Science* 1976. Vol. 11. P. 1187–1199.
5. Raman N.K., Brinker C.J. Organic template approach to molecular sieving silica membranes. *Journal of Materials Science* 1995. Vol. 105. P. 273–279.
6. Li G., Kanezashi M., Tsuru T. Preparation of organic–inorganic hybrid silica membranes using organoalkoxysilanes: The effect of pendant groups. *Journal of Materials Science* 2011. Vol. 379, P. 287–295.
7. Cao G.Z., Brinker C.J. Gas permeation and microstructure of silica membranes prepared using an organic template approach by sol-gel processing. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1996. Vol. 431. P. 343–348.
8. Kamimura Y., Miyoshi K., Kurumada K. Fabrication of microporous amorphous silica glass by pyrolysis of phenyl groups intercalated in sol-gel derived phenyl-modified silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2010. Vol. 356. P. 1842–1847.
9. Rios X., Moriones P., Echeverria J.C., Luquin A., Laguna M., Garrido J.J. Ethyl group as matrix modifier and inducer of ordered domains in hybrid xerogelssynthesised in acidic media using ethyltriethoxysilane (ETEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors. *Materials Chemistry and Physics* 2013. Vol. 141. P. 166–174.
10. Enke D., Janowska F., Schwiegerb W. Porous glasses in the 21st century – a short review. *Microporous and Mesoporous Materials* 2003. Vol. 60. P. 19–30.
11. Kuraoka K., Hirano T., Yazawa T. High-selectivity, high-flexibility glass hollow-fiber membrane for gas separation. *Chemical Communications* 2002. P. 664–665.
12. Polshettiwara V., Molnar A. Silica-supported Pd catalysts for Heck coupling reactions. *Tetrahedron* 2007. Vol. 63. P. 6949–6976.
13. Lee D.-H., Jung J.-Y., Jin M.-J. Highly active and recyclable silica gel-supported palladium catalyst for mild cross-coupling reactions of unactivated heteroaryl chlorides. *Green Chemistry* 2010. Vol. 12. P. 2024–2029.
14. Polshettiwara V., Lenb C., Fihri A. Silica-supported palladium: Sustainable catalysts for cross-coupling reactions. *Coordination Chemistry Reviews* 2009. Vol. 253. P. 2599–2626.
15. Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г. *Стекла для радиоактивных отходов*. М.: Энергоатомиздат, 1999. 238 с. [Sobolev I. A., Ozhovan M. I., Shcherbatova T. D., Batyuhnova O. G. *Glasses for radioactive waste*. Moscow: Energoatomizdat, 1999. 238 p. (In Russ.)]
16. Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В., Кушников В.В., Матюнин Ю.И., Полуэктов П.П., Поляков А.С., Тетерин Э.Г. *Фосфатные стекла с радиоактивными отходами*. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 172 с. [Vashman A. A., Demin A. V., Krilova N. V., Kyshnikov V. V., Matyunin Yu. I., Polyektov P. P., Polyakov A. S., Teterin E. G. *Phosphate glasses with radioactive waste*. Moscow: CNIIatominform, 1997. 172 p. (In Russ.)]
17. Jantzen C.M., Kaplan D.I., Bibler N.E., Peeler D.K., Plodinec M.J. Performance of a buried radioactive high level waste (HLW) glass after 24 years. *Journal of Nuclear Materials* 2008. Vol. 378. P. 244–256.
18. Evstrapov A. Esikova N., Rudnitskaya G., Antropova T.V. Porous glasses as a substrate for sensor elements. *Optica Applicata* 2010. Vol. 4 (2). P. 333–340.

19. Memisevic J., Korampally V., Gangopadhyay S., Grant S.A. Characterization of a novel ultra-low refractive index material for biosensor application. *Sensors and Actuators B Chemical* 2009. Vol. 141. P. 227–232.
20. Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Цыганкова Т.А. Структурные параметры и обменная емкость мембран из пористых стекол. *Коллоидный журнал* 1990. № 4. С. 774–777. [Ermakova L. E., Sidorova M. P., Tsygankova T. V. Structural parameters and exchange capacity of porous glass membranes. *Colloid journal* 1990. № 4. P. 774–777. (In Russ.)]
21. Филистеев О.В., Воронцов Б.С. Получение и свойства пористых стекол. *Вестник КГУ* 2011. № 2. С. 94–103. [Filisteev O. V., Vorontsov B. S. Obtaining and properties of porous glasses. *Bulletin of KGU* 2011. № 2. P. 94–103. (In Russ.)]
22. Sato T., Funamori N., Yagi T. Helium penetrates into silica glass and reduces its compressibility. *Nature Communications* 2011. Vol. 2. P. 1–5.
23. Shen G., Mei Q., Prakupenka V. B., Lazor P., Sinogeikin S., Meng Y., Park C. Effect of helium on structure and compression behavior of SiO₂ glass. *PNAS* 2011. Vol. 108 (15). P. 60046007.
24. Kuhtetskiy S.V., Fomenko E.V., Anshits A.G. Molecular dynamics simulation of helium diffusion in vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2016. Vol. 443. P. 47–53.
25. Kukhtetskiy S.V., Fomenko E.V., Rogovenko E.S., Anshits A.G. Ab initio parameterization and testing of He and Ne effective potentials in silica. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2020. Vol. 546. P. 120282.

DOI: 10.17516/1998-2836-0277

УДК 536.63

Synthesis, Crystal Structure and Thermodynamic Properties of Apatite-like Lead Gadolinium Vanadato-germanates

Lyubov T. Denisova^{*a}, Maksim S. Molokeev^{a,b},
Evgenia O. Golubeva^a and Nadezhda A. Galiakhmetova^a

^a*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Kirensky Institute of Physics SB RAS*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 29.11.2021, received in revised form 01.02.2022, accepted 04.02.2022

Abstract. The $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0.5, 1.0$) apatites were synthesized by the solid-phase synthesis by roasting stoichiometric mixtures of PbO , Gd_2O_3 , GeO_2 , and V_2O_5 in air at temperatures of 773–1073 K. Their crystal structure was determined using X-ray diffraction analysis. The high-temperature heat capacity (350–1000 K) was measured by differential scanning calorimetry. The experimental data $C_p = f(T)$ were used to calculate the thermodynamic properties of apatites.

Keywords: apatites, solid-phase synthesis, crystal structure, high-temperature heat capacity, thermodynamic properties.

Acknowledgements. The work is performed as a part of the state assignment for the science of Siberian Federal University, project number FSRZ-2020–0013. We are grateful to the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use, Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences.

Citation: Denisova, L. T., Molokeev, M. S., Golubeva, E. O. Galiakhmetova, N. A. Synthesis, crystal structure and thermodynamic properties of apatite-like lead gadolinium vanadato-germanates. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 128–136. DOI: 10.17516/1998-2836-0277

Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства апатитоподобных ванадато-германатов свинца гадолиния

Л. Т. Денисова^а, М. С. Молокеев^{а, б},

Е. О. Голубева^а, Н. А. Галиахметова^а

^аСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

^бИнститут физики им. Л. В. Киренского

ФИЦ КНЦ СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Методом твердофазных реакций обжигом на воздухе стехиометрических смесей PbO , Gd_2O_3 , GeO_2 и V_2O_5 в интервале температур 773–1073 К синтезированы апатиты $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0.5, 1.0$). С использованием рентгеноструктурного анализа определена их кристаллическая структура. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена высокотемпературная теплоемкость (350–1000 К). По экспериментальным данным $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические свойства апатитов.

Ключевые слова: апатиты, твердофазный синтез, кристаллическая структура, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2020–0013.

Цитирование: Денисова, Л. Т. Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства апатитоподобных ванадато-германатов свинца гадолиния / Л. Т. Денисова, М. С. Молокеев, Е. О. Голубева, Н. А. Галиахметова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(1). С. 128–136. DOI: 10.17516/1998-2836-0277

Введение

Апатиты, обладая уникальными физико-химическими свойствами, уже в течение длительного времени привлекают к себе внимание исследователей и практиков [1–10]. Они используются в качестве биоматериалов, лазерных, люминесцентных и оптических материалов [3, 11]. Важной особенностью апатитов является способность их структурных единиц к замещению другими ионами без существенного изменения структуры. При этом свойства таких соединений, как правило, изменяются. Поэтому изоморфное замещение является одним из подходов, используемых для создания новых материалов. Так, например, авторы ра-

боты [12], замещая часть свинца в апатите $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ на лантан, получали соединения $\text{Pb}_{10-x}\text{La}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0-3$) с такой же структурой. Подобная замена части свинца на висмут позволила получить апатиты составов $\text{Pb}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0-3$) [13]. Замещением свинца на празеодим получены соединения $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0-3$) [6, 10]. В отличие от хорошо известного гидроксипатита [4, 14–16] его свинцовые аналоги исследованы недостаточно [6].

Целью настоящей работы является синтез, исследование кристаллической структуры и термодинамических свойств апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0.5, 1.0$).

Экспериментальная часть

Соединения $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0.5, 1.0$) со структурой апатита получали из PbO , Gd_2O_3 и V_2O_5 – «ос.ч» и GeO_2 –99.999 %. Для этого предварительно прокаленные исходные оксиды в стехиометрических количествах перетирали в агатовой ступке. Затем их прессовали в таблетки и обжигали на воздухе при 773, 873, 973 К (по 10 ч при каждой температуре) и 1073 К (100 ч). Нижний предел температуры твердофазного синтеза связан с наличием в исходной смеси легкоплавких PbO и V_2O_5 и наличием на диаграмме состояния системе PbO – V_2O_5 эвтектики с $T_{\text{пл}} = 760$ К [17]. Время и температуры отжига определены на основании предварительных экспериментов. Для увеличения полноты протекания твердофазной реакции через каждые 10 ч проводили перетирание полученных образцов и снова прессовали. Контроль фазового состава осуществляли с использованием рентгеноструктурного анализа. Порошковые рентгенограммы апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0.5, 1.0$) получены при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_α -излучение) с использованием линейного детектора VANTEC. Шаг сканирования составлял 0.016° , а время экспозиции на каждый шаг – 2 с. Уточнение Ритвельда проведено в программе TOPAS4.2 [18].

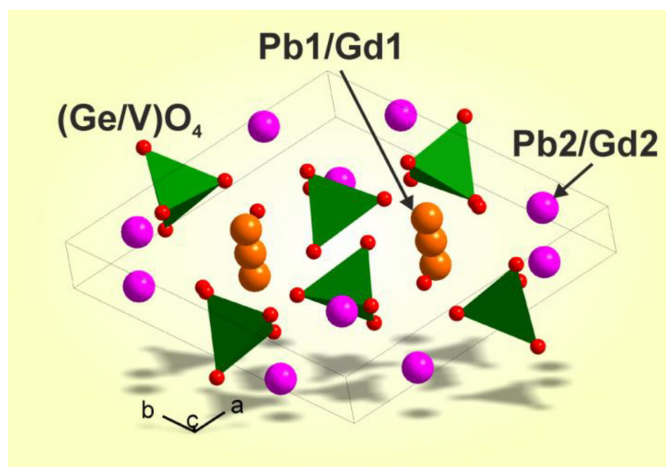
Измерение теплоемкости синтезированных апатитов проводили на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Методика экспериментов подобна описанной в работе [19]. Ошибка экспериментов не превышала 2 %.

Результаты и обсуждение

Все рефлексы были проиндексированы гексагональной ячейкой ($P6_3/m$) с параметрами, близкими к $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ [2]. Поэтому эта структура была взята в качестве структурной модели уточнения. Согласно предполагаемой химической формуле, в обе независимые позиции ионов свинца (Pb1 и Pb2) были помещены ионы Pb/Gd с фиксированными значениями заселенностей позиций (рис. 1).

Для единственной позиции Ge/V было рассчитано соотношение между Ge: V ионами с учетом химической формулы, и эти заселенности также были фиксированы в ходе уточнения. Тепловые параметры всех атомов уточнены в изотропном приближении. Уточнение шло стабильно и дало низкие величины R -факторов (табл. 1, рис. 2). Координаты атомов и основные длины связей представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

На рис. 3 показано влияние температуры на значения молярной теплоемкости апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$. Видно, что в интервале от 350 до 1000 К молярная теплоемкость

Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ Fig. 1. Crystal structure of $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ Таблица 1. Основные параметры съемки и уточнения апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ Table 1. Main parameters of processing and refinement of the $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ apathites

x	0.5	1.0
Пространственная группа	$P6_3/m$	$P6_3/m$
a , Å	10.09373(18)	10.09233(7)
c , Å	7.35697(16)	7.37845(7)
V , Å ³	649.13(3)	650.847(11)
Z	1	1
2θ -интервал, °	7.5–120	7.5–120
R_{wp} , %	6.95	5.75
R_p , %	5.15	4.43
R_{exp} , %	3.75	3.81
χ^2	1.85	1.51
R_B , %	1.58	1.76

Примечание: a , c – параметры ячейки; V – объем ячейки; факторы недовостерности: R_{wp} – весовой профильный, R_p – профильный, R_{exp} – ожидаемый; R_B – интегральный; χ^2 – качество подгонки.

закономерно увеличивается, а на зависимости нет различного рода экстремумов. Это позволяет заключить, что в этой области температур у исследованных апатитов не полиморфные превращения. Обращает на себя внимание близость значений теплоемкости при $x = 0,5$ и $1,0$. Экспериментальные данные по теплоемкости в исследованном интервале температур хорошо описываются классическим уравнением Майера – Келли

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \quad (1)$$

которое имеет следующий вид для $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ (Дж/(моль К)):

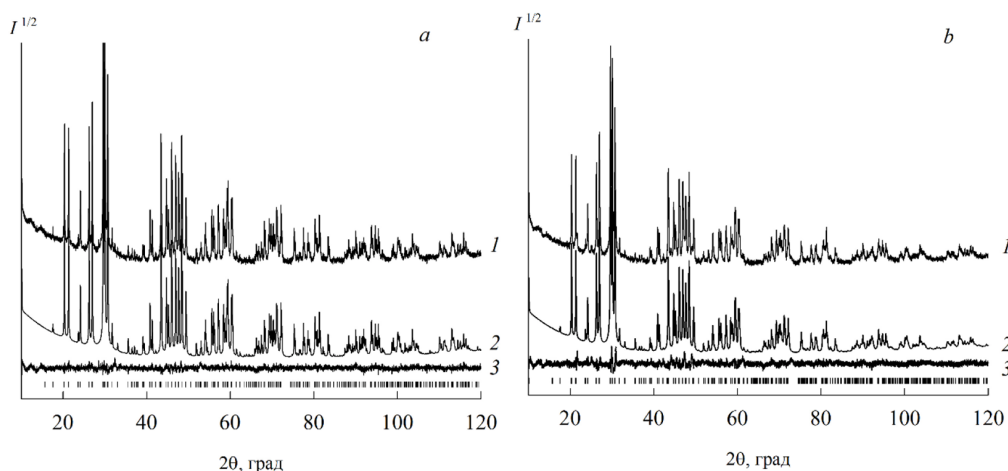


Рис. 2. Разностные рентгенограммы уточнения Ритвелда $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$: $x = 1$ (a); 0.5 (b). Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм; штрихи указывают расчетные положение рефлексов

Fig. 2. Difference Rietveld plot of $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$: $x = 0.5$ (a); 1 (b). Experimental, (2) calculated, and (3) difference profiles, marks show the calculated reflection positions

Таблица 2. Атомные координаты и изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2$) апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$

Table 2. Fractional atomic coordinates and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2$) of $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ apathites

Атом	x	y	z	B_{iso}	Occ.
$x = 0.5$					
Pb1	1/3	2/3	0.0077(7)	1.45(10)	0.95
Gd1	1/3	2/3	0.0077(7)	1.45(10)	0.05
Pb2	0.2558(2)	0.0055(4)	1/4	1.43(10)	0.95
Gd2	0.2558(2)	0.0055(4)	1/4	1.43(10)	0.05
Ge	0.4039(6)	0.3827	1/4	0.30(16)	5/12
V	0.4039(6)	0.3827(7)	1/4	0.30(16)	7/12
O1	0.305(3)	0.465(3)	1/4	3/5(5)	1
O2	0.593(3)	0.507(2)	1/4	3/5(5)	1
O3	0.3539(17)	0.2655(18)	0.073(2)	3/5(5)	1
$x = 1.0$					
Pb1	1/3	2/3	0.0061(5)	1.02(6)	0.9
Gd2	1/3	2/3	0.0061(5)	1.02(6)	0.1
Pb2	0.25399(16)	0.0032(3)	1/4	1.02(6)	0.9
Gd2	0.25399(16)	0.0032(3)	1/4	1.02(6)	0.1
Ge	0.4000(5)	0.3840(5)	1/4	0.64(10)	0.5
V	0.4000(5)	0.3840(5)	1/4	0.64(10)	0.5
O1	0.2994(18)	0.4767(19)	1/4	2.5(3)	1
O2	0.5954(17)	0.5023(17)	1/4	2.5(3)	1
O3	0.3541(12)	0.2589(12)	0.0678(13)	2.5(3)	1

Таблица 3. Основные длины связей (Å) $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ Table 3. Main bond lengths (Å) of $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$

$x = 0.5$			
(Pb1/Gd1)–O1	2.612(19)	(Ge/V)–O1	1.586(18)
(Pb1/Gd1)–O2 ⁱ	2.920(16)	Ge/V)–O2	1.68(2)
(Pb1/Gd1)–O3 ⁱⁱ	2.937(15)	Ge/V)–O3	1.659(16)
(Pb2/Gd2)–O1 ⁱⁱⁱ	2.78(3)		
(Pb2/Gd2)–O2 ^{iv}	2.11(2)		
(Pb2/Gd2)–O3	2.639(16)		
(Pb/Gd2)–O3 ^v	2.578(15)		
$x = 1.0$			
(Pb1/Gd1)–O1	2.525(11)	(Ge/V)–O1	1.690(11)
(Pb1/Gd1)–O2 ⁱ	2.867(11)	Ge/V)–O2	1.720(12)
(Pb1/Gd1)–O3 ⁱⁱ	2.906(10)	Ge/V)–O3	1.741(10)
(Pb2/Gd2)–O1 ⁱⁱⁱ	2.750(16)		
(Pb2/Gd2)–O2 ^{iv}	2.154(15)		
(Pb2/Gd2)–O3	2.623(10)		
(Pb/Gd2)–O3 ^v	2.557(10)		

Примечание. Элементы симметрии: (i) $-x+1, -y+1, z-1/2$; (ii) $y, -x+y+1, -z$; (iii) $-x+y, -x, -z+1/2$; (iv) $-y+1, x-y, -z+1/2$; (v) $y, -x+y, -z$.

$$x = 0,5$$

$$C_p = (889.4 \pm 5.2) + (202.7 \pm 5.40) 10^{-3}T - (72.12 \pm 5.60) 10^5 T^{-2}, \quad (2)$$

$$x = 1,0$$

$$C_p = (865.9 \pm 4.2) + (237.9 \pm 4.40) 10^{-3}T - (31.85 \pm 4.57) 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Для уравнений (2) и (3) коэффициенты корреляции равны 0.9980 и 0.9987, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающих кривых – 3.3 и 2.6 % соответственно. С использованием уравнений (2) и (3) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции исследованных апатитов. В качестве примера в табл. 4 приведены данные для $\text{Pb}_9\text{Gd}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$.

Сравнить полученные нами результаты по высокотемпературной теплоемкости апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Такое сравнение провели с рассчитанными величинами по различным модельным представлениям: аддитивным методом Неймана-Коппа (НК) [20], инкрементным методом Кумока (ИМК) [21], Келлога (Кел) [22] и групповых вкладов (ГВ) [22]. Эти данные приведены в табл. 5. Из их анализа следует, что лучшее согласие с экспериментальными значениями метод Келлога.

Для расчета температурной зависимости теплоемкости твердых тел используют различные модельные представления [21–24]. Их использование вызывает необходимость иметь дополнительные сведения о температуре плавления, характеристической температуре Де-

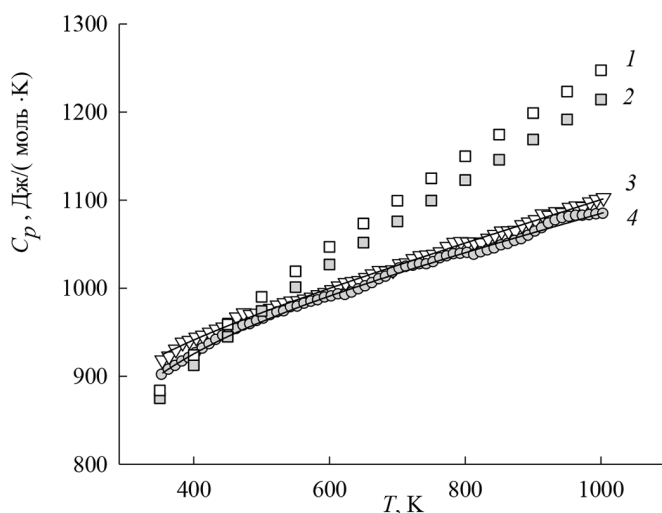


Рис. 3. Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ $x = 1.0$ (1, 3) и 0,5 (2, 4): 1, 2 – расчет методом групповых вкладов; 3, 4 – экспериментальные данные

Fig. 3. Effect of temperature on the specific heat of $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ with $x = 1.0$ (1, 3) and 0,5 (2, 4): (1, 2) group contribution calculation; (3, 4) experimental data

Таблица 4. Термодинамические свойства $\text{Pb}_9\text{Gd}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$

Table 4. Thermodynamic properties of the $\text{Pb}_9\text{Gd}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$

T, K	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ K})$, кДж·моль ⁻¹	$S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ K})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta G/T^*$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
350	923.1	-	-	-
400	941.1	46.61	124.5	7.93
450	957.2	94.08	236.3	27.19
500	972.1	142.3	337.9	53.25
550	986.2	191.3	431.2	83.43
600	999.7	240.9	517.6	116.1
650	1013	291.2	598.1	150.1
700	1025	342.2	673.7	184.8
750	1038	393.8	744.9	219.8
800	1051	446.1	812.3	254.7
850	1064	498.9	876.4	289.4
900	1076	552.4	937.6	323.7
950	1088	606.5	996.1	357.6
1000	1101	661.3	1052	390.9

Примечание* – $\Delta G/T^* = [H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ K})]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ K})]$.

бая и др. Такие данные для апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{R}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ (R – редкоземельный элемент) в литературе отсутствуют. Метод групповых вкладов [23] позволяет рассчитывать $C_p = f(T)$ без каких-либо дополнительных сведений о сложных оксидных соединениях. Нами проведен расчет температурных зависимостей теплоемкости исследованных апатитов (рис. 3, кривые 1 и 2). Если при низких температурах экспериментальные и рассчитанные значения теплоемкостей близки, то с ростом температуры наблюдается их различие (чем выше температура, тем больше разница). Следует отметить, что подобное наблюдали и авторы работы [24], и ав-

Таблица 5. Сравнение экспериментальных значений молярной теплоемкости $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ с рассчитанными величинами по различным модельным представлениям (C_{p298} , Дж/(моль·К))

Table 5. Comparison of experimental values of moly thermal capacity $\text{Pb}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ with calculated values on different model views C_{p298} (J/(mol K))

x	C_p , экс	НК	Δ ,%	ИМК	Δ ,%	Кел	Δ ,%	ГВ	Δ ,%
$x=0.5$	868.6	811.3	- 6.6	827.8	- 4.7	833.1	- 4.1	826.3	- 4.9
$x=1.0$	900.9	813.6	- 9.6	828.2	- 8.1	835.8	- 7.2	831.8	- 7.7

торы данного метода [25]. Это позволяет считать, что метод групповых вкладов не является универсальным.

Список литературы / References

- Игнатов А. В., Дидоренко Е. Г., Чебышев К. А. и др. Изоморфное замещение свинца самарием в структуре $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$. *Вестн. Донецкого нац. ун-та. Сер. А. Естественные науки*. 2021. № 1. С. 62–69. [Ignatov A. V., Didorenko E. G., Chebyshev K. A. et al. Isomorphous substitutions of lead on samarium in the structure $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$. *Vestn. Donetsk. Nat. Univ. Ser. A*. 2021. № 1. P. 62–69. (In Russ.)].
- Иванов С. А. Уточнение кристаллической структуры $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ по профилю порошковых рентгенограмм. *Журн. структурн. химии*. 1990. Т. 31 (4). С. 80–84. [Ivanov S. A. Crystal structure refinement of $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ using X-ray powder diffraction pear profiles. *Zh. Strukt. Khim.*. 1990. V. 31(4). P. 80–84. (In Russ.)].
- Vasin A. A., Zuev M. G., Popov I. D. et al. High-pressure $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ reduction in a matrix with the structure of apatite silicate Russ. *J. Phys. Chem. A*. 2020. T. 94. № 12. P. 2467–2473.
- Pokhrel S. Hydroxyapatite: Preparation, Properties and Its Biomedical Applications. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 8. P. 225–240.
- Bulanov E. N., Korshak K. S., Lelet M. I. et al. Bi-apatite: synthesis, crystal structure and low-temperature heat capacity. *J. Chem. Thermodynamics*. 2018. V. 1. 124. P. 74–78.
- Yablochkova N. V. Synthesis of $\text{Pb}_8\text{Pr}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ and refinement of its crystal structure. *J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58 (7). P. 769–772.
- Savankova T. M., Akselrud L. G., Ardanova L. I. et al. Synthesis, crystal structure refinement, and electrical conductivity of $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$. *J. Chem.* 2014. P. 1–7.
- Bulanov E. N., Petrov S. S., Xu Z. et al. Synthesis and crystal structure pf some Ba-apatite. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 4. C. 455–459.
- Zhang F. X., Lang M., Zhang J. M. et al. Phase transition and abnormal compressibility of lanthanide silicate with the apatite structure. *Phys. Rev. B*. 2012. V. 85. P. 214116–1 – 214116–6.
- Denisova L. T., Kargin Yu. F., Golubeva E. O. et al. Heat Capacity of $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) apatites in the range 350–1050 K. *Inorg. Mater.* 2020. V. 56 (10). P. 1027–1032.
- Игнатов А. В., Саванкова Т. М., Дидоренко Е. Г. и др. Изоморфное замещение в системе $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Gd}_x\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$. *Вестн. Донецкого нац. ун-та. Сер. А*. 2014. № 1. С. 152–156. [Ignatov A. V., Savankova T. M., Didorenko E. G. et al. Isomorphous substitutions in the $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Gd}_x\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ system. *Vestn. Donetsk. Nat. Univ. Ser. A*. 2014. № 1. P. 152–156. (In Russ.)].

12. Zhuravlev V. D., Velikodny Yu. A. Lead lanthanum and strontium lanthanum germanovanadates with apatite and oxyapatite structures. *J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 54 (10). P. 1551–1552.
13. Denisova L. T., Molokeev M. S., Denisov V. M. et al. Synthesis, structure, and thermophysical properties of $\text{Pb}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0-3$) in the temperature range of 350–950 K. *Phys. Solid State*. 2020. V. 62 (11). P. 2045–2051.
14. Krut'ko V. K., Kulak A. I., Musskaya O. N. Thermal transformation of composites based on hydroxyapatite and zirconia. *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 4. P. 429–436.
15. Каржавин В. К. *Термодинамические величины химических элементов и соединений. Примеры их практического применения*. Апатиты: Изд-во Кольск. научн. центра РАН, 2011. 160 с. [Karzhavin V. K. *Thermodynamic parameters of chemical elements and compounds*. Apatity: Kol'skii Nauchnyi Tsentr Ross. Akad. Nauk. 2011. 160 p. (In Russ)].
16. Chaikina M. V., Bulina N. V., Prosanov I. Y. et al. Structure formation of zinc-substituted hydroxyapatite during mechanochemical synthesis. *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 4. P. 402–408.
17. Xie W., Wang N., Qiao Zh., Cao Zh. Thermodynamic assessment of the $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ system. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2016. V. 55. P. 41–46.
18. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
19. Denisova L. T., Irtyugo L. A., Kargin Yu. F., Beletskii V. V., Denisov V. M. High-temperature heat capacity and thermodynamic properties of $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *Inor. Mater.* 2017. V. 53 (1). P. 93–95.
20. Laitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides. *Thermochim. Acta*. 2003. V. 395. P. 27–46.
21. Кумок В. Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик. *Прямые и обратные задачи химической термодинамики*. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123. [Pryamye i obratnye zadachi khimicheskoi termodinamiki (*Direct and inverse problems of chemical thermodynamics*). Novosibirsk: Nauka, 1987. P. 108–123. (In Russ)].
22. Кубашевский О., Олкокк С. Б. *Металлургическая химия*. М.: Металлургия, 1982. 392 с. [Kubaschewski O., Alcock C. B. *Metallurgical thermochemistry*. Pergamon Press Ltd. 1982. 392 p. (in Russ)].
23. Mostafa A. T. M. G., Eakman J. M., Montoya M. M. et al. Prediction of heat capacities of solid inorganic salts from group contributions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. P. 343–348.
24. Морачевский А. Г., Сладков И. Б., Фирсова Е. Г. *Термодинамические расчеты в химии и металлургии*. СПб.: Лань, 2018. 208 с. [Morachevskii A. G., Sladkov I. G., and Firsova E. G. *Thermodynamic Calculations in Chemistry and Metallurgy*. Lan': St. Petersburg, 2018. 208 p. (in Russ)].
25. Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P. Prediction of Heat Capacities of Solid Binary Oxides from Group Contribution Method. *Ceramics-Silikáty*. 2002. V. 46. № 1. P. 29–32.

DOI: 10.17516/1998-2836-0279

УДК 544.472.2; 547.458.8

Levulinic Acid Conversion to γ -Valerolactone Via Transfer Hydrogenation Over ZrO_2 -Containing Catalysts in Isopropanol

Valentin V. Sychev^a, Yulia N. Zaitseva^a,
Anna O. Eremina^a, Olga V. Shabanova^b, Sergei D. Kirik^{a, c},
Valentina N. Panchenko^c and Oxana P. Taran^{a, c, d}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC «Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS»
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^b*Special Designing and Technological Bureau «Nauka»
FRC «Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS»
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^c*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^d*Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis
Novosibirsk, Russian Federation*

Received 10.05.2021, received in revised form 09.07.2021, accepted 08.09.2021

Abstract. Two series of ZrO_2 -containing catalyst varied in textural and acidic properties were synthesized: 1) mesoporous composites on SBA-15 (fabricated by co-precipitation and layer-by-layer deposition of Zr); 2) bulk ZrO_2 (prepared by precipitation (monoclinic) and template method (inverse opals)). The catalysts were characterized by (TEM, SEM, UV and IR spectroscopy, XRF, N_2 adsorption, pH_{pzc}) and tested in levulinic acid to gamma-valerolactone conversion in a hydrogen-donor solvent – isopropanol, via hydrogen transfer by the Meerwein-Ponndorff-Werley mechanism. For ZrO_2 -containing catalysts based on SBA-15, zirconium content and catalyst acidity turned out to be activity-determining properties. An increase in the catalyst acidity with a zirconium content reduction leads to a rise in the substrate conversion rate and a decrease in the GVL selectivity. The maximum GVL yield was 94 mol.% (190 °C, 120 min.) on the Zr/SBA-15(2) catalyst fabricated by double layering of zirconia onto a mesoporous silica matrix. The activity of bulk ZrO_2 turned out to be significantly lower, providing the maximum GVL yield 50 mol.% (190 °C, 195 min.) in the presence of monoclinic ZrO_2 .

Keywords: heterogeneous catalysis, gamma-valerolactone, levulinic acid, ZrO_2 , SBA-15, catalytic transfer hydrogenation, hydrogen donor, isopropanol.

Acknowledgements. This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 20–03–00636) and state assignment project 0287–2021–0012 of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. The equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC KSC SB RAS was used in the work.

Citation: Sychev, V.V., Zaitseva, Yu. N., Eremina, A. O., Shabanova, O. V., Kirik, S. D., Panchenko, V. N., Taran, O. P. Levulinic acid conversion to γ -valerolactone via transfer hydrogenation over Zr-containing catalysts in isopropanol. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(1), 137–155. DOI: 10.17516/1998-2836-0279

Конверсия левулиновой кислоты в γ -валеролактон в изопропаноле по реакции переноса водорода на ZrO_2 -содержащих катализаторах

**В. В. Сычев^а, Ю. Н. Зайцева^а,
А. О. Еремина^а, О. В. Шабанова^б,
С. Д. Кирик^{а, в}, В. Н. Панченко^г, О. П. Таран^{а, в, г}**

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

*^бСпециальное конструкторско-технологическое бюро «Наука»
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

*^вСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

*^гИнститут катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск*

Аннотация. Синтезированы две серии ZrO_2 -содержащих катализаторов, различающиеся текстурными характеристиками и кислотными свойствами: 1) мезопористые композиты на SBA-15, полученные методом соосаждения и методом послойного нанесения Zr; 2) массивные ZrO_2 , полученные осаждением (моноклинный) и темплатным синтезом (инверсные опалы). Катализаторы исследованы физико-химическими методами (ПЭМ, СЭМ, УФ и ИК-спектроскопия, РФА, адсорбции N_2 , определение $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) и испытаны в конверсии левулиновой кислоты до гамма-валеролактона в водородно-донорном растворителе – изопропанол, протекающей с переносом водорода по механизму Меервейна-Поннорфа-Верлея. Для ZrO_2 -содержащих каталитических

систем на основе SBA-15 параметрами, определяющими каталитические свойства, являются содержание циркония и кислотность катализатора. Повышение кислотности катализатора наблюдается при уменьшении содержания циркония, что приводит к увеличению скорости конверсии субстрата и понижению селективности процесса образования ГВЛ. Максимальный выход ГВЛ составил 94 мол.% (190 °С, 120 мин.) на катализаторе Zr/SBA-15(2), полученном методом двукратного послойного нанесения циркония на мезопористую матрицу. Активность массивных ZrO_2 оказалась значительно ниже, максимальный выход ГВЛ составил 50 мол.% (190 °С, 195 мин.) для ZrO_2 моноклинной модификации.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, гамма-валеролактон, левулиновая кислота, ZrO_2 , SBA-15, каталитический перенос водорода, донор водорода, изопропанол.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20–03–00636) и проекта госзадания 0287–2021–0012 Институту химии и химической технологии СО РАН. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Сычев, В. В. Конверсия левулиновой кислоты в γ -валеролактон в изопропанол по реакции переноса водорода на ZrO_2 -содержащих катализаторах / В. В. Сычев, Ю. Н. Зайцева, А. О. Еремина, О. В. Шабанова, С. Д. Кирик, В. Н. Панченко, О. П. Таран // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(1). С. 137–155. DOI: 10.17516/1998-2836-0279

Введение

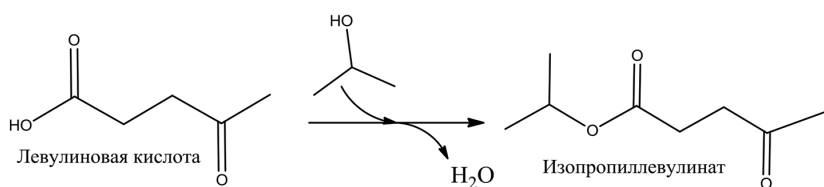
В последние годы наблюдается значительный рост исследований в направлении переработки растительной биомассы каталитическими методами [1, 2]. Среди большого числа химических соединений, получаемых из растительной биомассы, можно выделить молекулу-платформу, обладающую огромным потенциалом, – гамма-валеролактон (ГВЛ).

Гамма-валеролактон характеризуется низкой температурой плавления (минус 31 °С), высокими температурами кипения (207 °С) и вспышки (96 °С), низкой токсичностью и низким давлением паров (0.65 кПа). ГВЛ стабилен, смешивается с водой в любых соотношениях, не формирует азеотропов [3] и поэтому рассматривается как перспективный растворитель, сырье для производства биотоплив, биополимеров, а также находит применение как в пищевой, так и в фармацевтической отраслях промышленности. ГВЛ привлекает к себе все больше внимания, а число публикаций, посвященных методам его получения и возможным областям применения, неуклонно растет [1].

В процессах прямого гидрирования левулиновой кислоты (ЛК) до ГВЛ перспективны гетерогенные катализаторы благодаря их экологичности, легкости регенерации и использования по сравнению с гомогенными катализаторами. В качестве активного компонента катализаторов прямого гидрирования с использованием молекулярного водорода в основном используются металлы платиновой группы, такие как Pt, Pd, Ru [4], к недостаткам которых можно отнести высокую стоимость.

Альтернативой прямому гидрированию ЛК до ГВЛ является использование спиртов в качестве растворителя и источника водорода. В этом случае реализуется механизм каталитиче-

Этерификация левулиновой кислоты в изопропанол



Каталитический перенос водорода по реакции Меервейна-Понндорфа-Верлея (МПВ)

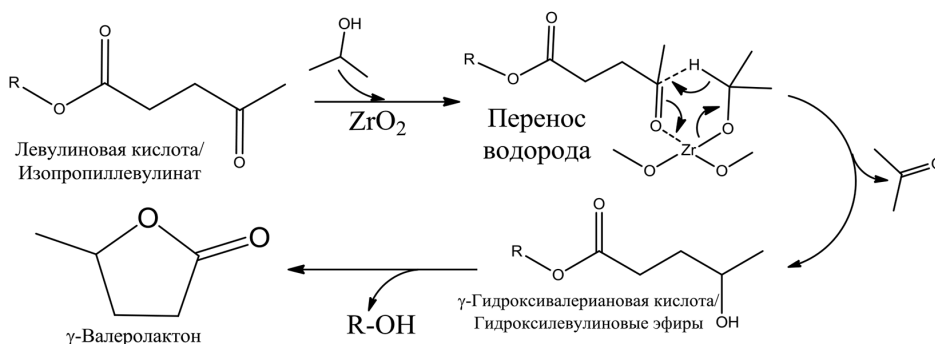


Рис. 1. Механизм РПВ-гидрирования ЛК до ГВЛ в присутствии катализаторов на основе ZrO_2 при использовании изопропанола в качестве растворителя и источника водорода ($\text{R} = -\text{H}, -\text{C}_3\text{H}_7$) [5]

Fig. 1. The reaction mechanism of the catalytic transfer hydrogenation (CTH) of LA to GVL using isopropanol as a solvent and hydrogen source ($\text{R} = -\text{H}, -\text{C}_3\text{H}_7$) [5]

ского переноса водорода по реакции Меервейна-Понндорфа-Верлея (МПВ), этот процесс также называют трансферным гидрированием, или РПВ (реакция переноса водорода)-гидрированием (рис. 1). Одними из наиболее перспективных катализаторов переноса водорода считаются оксиды Zr, которые используются в разнообразных формах (как нанесенными на оксиды алюминия, кремния и ряд других носителей, так и в виде массивных катализаторов) [2]. Тем не менее к настоящему времени в литературе отсутствуют работы, направленные на изучение влияния текстурных и кислотных характеристик на каталитические свойства ZrO_2 -содержащих систем в РПВ-гидрировании ЛК до ГВЛ.

В данной работе поставлена задача сравнения каталитических свойств двух принципиально разных типов систем на основе оксида циркония, различающихся по текстурным и кислотным характеристикам, в процессе РПВ-гидрирования левулиновой кислоты до гамма-валеролактона. Первый тип – это композитные катализаторы на мезопористом силикате SBA-15, представленные образцами, приготовленными послойным нанесением ZrO_2 на SBA-15, и полученные методом соосаждения. Второй тип – массивные макропористые катализаторы ZrO_2 с упорядоченной структурой инверсных опалов, а также ZrO_2 моноклинной модификации, приготовленный осаждением.

Экспериментальная часть

В данной работе без предварительной очистки использовались следующие реактивы: γ -валеролактон 98 % (Sigma-Aldrich); левулиновая кислота 98 % (Sigma-Aldrich); изопропанол

х.ч. (Химреактивснаб); этанол 96 % (Химреактивснаб); HCl (х.ч.) (Химреактивснаб); Pluronic P123 $(C_2H_4O)_{20}(C_3H_6O)_{70}(C_2H_4O)_{20}$ (М.м.~5860, >98 %) (Sigma-Aldrich); TEOS – $Si(C_2H_5O)_4$, х.ч. (Химреактивснаб); NH_4F , ч.д.а. (Химреактивснаб); 70 %-ный раствор пропоксида циркония $Zr(C_3H_7O)_4$ в 1-пропаноле (Sigma-Aldrich); гексан, х.ч.; $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ х.ч. (Химреактивснаб); 25 %-ный водный аммиак, х.ч. (Химреактивснаб). Для приготовления всех катализаторов и растворов использовали воду, очищенную на установке Milli-Q (Millipore, Франция).

Получение катализаторов

Синтез SBA-15

Получение SBA-15 осуществляли согласно методике, описанной в [6]. Фторид аммония в количестве $Si:F$ (моль)=0.1 добавляли за 5 мин до окончания стадии первичного осаждения [7]. Гидротермальную обработку (ГТО) проводили при 80 °С в течение 24 ч. По окончании ГТО материал отфильтровывали и промывали водой до нейтральной реакции промывных вод. Фильтрат сушили на воздухе в условиях, близких к нормальным (около 2 дней), далее – при 80 °С в течение 12 ч. Структурирующий агент из материала удаляли прокаливанием на воздухе при 550 °С (скорость подъема температуры 3 °С/мин).

Синтез композитных катализаторов Zr-SBA-15

соосаждением

Синтез соосаждением проводили согласно методике [6]. После введения TEOS капельно был введен раствор $Zr(OPr)_4$ в количестве 3 мл при получении 1 г SBA-15. За 5 мин до окончания стадии первичного осаждения добавляли фторид аммония в количестве $Si:F$ (моль)=0.1. ГТО, сушка и удаление структурирующего агента аналогично SBA-15.

Получение катализаторов $ZrO_2/SBA-15$

методом послойного нанесения

Образцы $ZrO_2/SBA-15(1,2)$ были получены кипячением в безводном гексане согласно методике [8]. Смесь из предварительно высушенного SBA-15 (1г), раствора $Zr(OPr)_4$ (2 мл на 1 г SBA-15) и 30 мл безводного гексана кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч. После охлаждения твердую часть отфильтровывали, трехкратно промывали гексаном для удаления непрореагировавшего $Zr(C_3H_7O)_4$. Далее образцы подвергали гидратации при перемешивании в 30 мл дистиллированной воды в течение 4 ч. Образцы отфильтровывали и сушили в условиях, близких к нормальным (около 2 дней), и при 80 °С в течение 12 ч. Окончательно образцы прокалывали при 550 °С в стационарных условиях в течение 3 ч (скорость подъема температуры 3 °С/мин). Для получения второго слоя процедуру покрытия повторяли.

Синтез массивного $ZrO_2(m)$

Получение массивного катализатора ZrO_2 осуществляли в соответствии с методикой, описанной в [9]. 10 г $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ растворяли в 200 мл дистиллированной воды, далее при перемешивании по каплям добавляли водный аммиак (25 %) до тех пор, пока pH раствора не достигнет 8.0. Перемешивание завершали, оставляли на 3 ч для созревания осадка. Затем водную часть декантировали, добавляли порцию дистиллированной воды, перемешивали, отстаивали

и вновь декантировали водную часть. Процедуру повторяли не менее 3 раз. Полученный осадок сушили сначала на воздухе, а затем при температуре 100 °С в течение 24 ч. Далее прокаливали на воздухе при 600 °С в течение 3 ч (скорость подъема температуры 3 °С/мин).

Получение инверсного опала ZrO_2

Осажденные в регулярные структуры сферические частицы полиметилметакрилата использовали в качестве матриц для получения инверсных опалов. Матрицы (темплаты) пропитывались водно-спиртовым раствором оксихлорида циркония (25 г ОХЦ на 5 мл воды и 50 мл 96 %-ного спирта) и затем после отверждения пропитки при комнатной температуре и сушки при 75 °С в течение 12 ч подвергались многоступенчатому обжигу для удаления органических компонентов. Отжиг: нагрев до 180 °С со скоростью 4 град/ч, выдержка 2 ч, нагрев до 250 °С со скоростью 2 град/ч, выдержка 2 ч, нагрев до 450–550 °С со скоростью 1 град/ч, выдержка 4 часа, остывание с печью [10].

Физико-химические исследования катализаторов

Порошковые дифракционные данные получены с использованием CuK α -излучения на дифрактометре X'PertPRO с детектором PIXcel (PANalytical), снабженным графитовым монокроматором. Образец растирали в агатовой ступке и подготавливали методом присыпки. Съемки проводили при комнатной температуре в малоугловом диапазоне от 0.5 до 5° по шкале 2 θ , шагом 0.026°, Δt – 200 с. А в области дальних углов от 3 до 80° по шкале 2 θ , шагом 0.026°, Δt – 50 с.

Количественный элементный анализ полученных композитных материалов проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре AxiosAdvanced (PANalytical, Нидерланды). Для анализа исследуемый материал прессовали вместе с борной кислотой H₃BO₃ в качестве связующего вещества в таблетку диаметром 32 мм.

Анализ морфологической структуры образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на электронных микроскопах Hitachi TM-3000, HT7700 и S5500 (Hitachi Ltd., Япония).

Текстурные свойства образцов изучали с помощью анализатора удельной поверхности ASAP 2420 (Micromeritics, США). Дегазацию проводили при температуре 350 °С; глубина вакуума 7·10⁻⁶ мм рт.ст., продолжительность стадии 8 ч. Регистрацию изотермы сорбции азота при температуре 77 К. Изотермы анализировали для расчета следующих текстурных характеристик: удельной поверхности образца ($S_{\text{ВЕТ}}$) методом BET [11], общего объема пор, определенного по методу SinglePoint (V_{SP}), удельного объема пор ($V_{\text{м}}$) и площади ($S_{\text{м}}$) микропор. Кривые распределения пор по размеру рассчитывали методом BJH [12]. Расчеты производили с использованием программного обеспечения фирмы Micromeritics.

Регистрация ИК-спектров диффузного отражения выполнена на приборе FTIR-8400S Shimadzu, с использованием приставки DRS-8400S в области 400–6000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, 100 сканов. Для тестирования Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) и Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) использовали адсорбцию пиридина. Концентрацию БКЦ оценивали по интегральной интенсивности п. п. иона пиридиния с максимумом в области 1535–1550 см⁻¹ (A_0 –3 см/мкмоль), ЛКЦ по п. п. 1450 см⁻¹ (A_0 –3.5 см/мкмоль). Для регистрации электронных

спектров образцы прокаливали на воздухе 400 °С, затем быстро пересыпали в кварцевую кювету (оптический путь 0.1 см) в инертной атмосфере.

Кислотность катализаторов была исследована методом определения точки нулевого заряда (ТНЗ) способом Зеренсена де Брюина [13]. В потенциометрическую ячейку вносили 10 мл дистиллированной воды. Затем при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой через определенные промежутки времени (5–10 мин) последовательно добавляли малыми порциями (по 0.01 г) исследуемый образец до достижения неизменяющихся значений потенциала стеклянного электрода [13].

Каталитические испытания

Каталитическое гидрирование левулиновой кислоты проводили в автоклаве Autoclave Engineers (USA) объемом 100 мл, изготовленном из материала Хастеллой С276, в диапазоне температур 130–190 °С, автогенном давлении, при постоянном перемешивании (1200 об/мин) механической мешалкой пропеллерного типа с магнитным приводом. В автоклав помещали необходимое количество субстрата в растворителе, навеску катализатора, реакционную смесь продували трижды аргоном при перемешивании, включали нагрев (время нагрева 35–40 мин). В ходе экспериментов отбирали пробы для определения концентраций левулиновой кислоты и γ -валеролактона.

Анализ реакционной смеси

Концентрации субстрата и целевого продукта определяли методом ВЭЖХ на приборе Милихром А-02 («ЭкоНова», Россия), оснащенный УФ-детектором (регистрация при $\lambda = 210$ нм) и хроматографической колонкой «Диасфер-250-ПА», 5 мкм, 2×75 мм («ЭкоНова», Россия), элюент (85 % 0.075M LiClO₄, 15 % АСN), Н₂O.

Конверсию левулиновой кислоты, выход и селективность по отношению к ГВЛ рассчитывали согласно уравнениям (1)–(3):

$$\chi_{\text{ЛК}} = \frac{C_{\text{ЛК},0} - C_{\text{ЛК}}}{C_{\text{ЛК},0}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$Y_{\text{ГВЛ}} = \frac{C_{\text{ГВЛ}}}{C_{\text{ЛК},0}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$S_{\text{ГВЛ}} = \frac{Y_{\text{ГВЛ}}}{\chi_{\text{ЛК}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $\chi_{\text{ЛК}}$ – конверсия ЛК (мол.%); $C_{\text{ЛК},0}$ – начальная концентрация ЛК (моль/л); $C_{\text{ЛК}}$ – текущая концентрация ЛК (моль/л); $Y_{\text{ГВЛ}}$ – выход ГВЛ (мол.%); $S_{\text{ГВЛ}}$ – селективность по отношению к ГВЛ.

Качественный анализ компонентов реакционной смеси проводили на газовом хроматографе Agilent 7890А с квадрупольным масс-детектором Agilent 7000А с использованием капиллярной колонки HP-5ms 30 м × 0.25 мм × 0.25 мм. Температурная программа: начальная температура колонки 400 °С, изотерма в течение 3 мин, со скоростью подъема 3 °С/мин до 70 °С, до 200 °С со скоростью подъема 5 °С/мин, изотерма при 200 °С 30 мин. Газ-носитель гелий, расход газа-носителя через колонку 1 см³/мин. Температура испарителя 250 °С, температура интерфейса 280 °С. Регистрацию хроматограмм проводили в следующем режиме. Сканирова-

ния в диапазоне m/z от 40 до 400, время регистрации данных 0.1 с, энергия ионизации электронов 70 эВ, температура квадруполя 150 °С, ионного источника 230 °С.

Результаты и обсуждение

Синтез и физико-химические исследования катализаторов

Для реакций, протекающих в жидкой фазе на твердом катализаторе, важным фактором является пористая структура катализатора, поскольку узкие поры могут затруднять транспорт реагентов к активным центрам и отвод продуктов из зерна катализатора, что в конечном итоге приводит к диффузионным затруднениям [14]. Кроме процессов диффузии важную роль в реакции дегидрирования играют кислотные свойства применяемого катализатора [15], повышение которых может приводить к образованию нежелательного продукта диизопропилового эфира [16].

В настоящей работе для выявления влияния пористой структуры и кислотных свойств по методикам, описанным в экспериментальной части, приготовлены две серии катализаторов (табл. 1). Первая серия – это композитные катализаторы на мезопористом силикате SBA-15 (табл. 1, № 1), синтезированные двумя разными методами: соосаждением и послойным нанесением. Образец, приготовленный соосаждением, обозначен Zr/SBA-15, с нанесенным одним

Таблица 1. Состав, структурные и текстурные характеристики синтезированных катализаторов

Table 1. Composition, structural and textural properties of fabricated catalysts

№	Образец	w^1 (Zr), wt. %	S^2 , m^2/g	$S^3_{\text{мю}}$, m^2/g	V^4 , cm^3/g	$V^5_{\text{мю}}$, cm^3/g	d^6 , nm	a_0^7 , nm	t^8 , nm	$pH^9_{\text{тнз}}$
1	SBA-15	0.0	901	326	1.1	0.13	9.7	11.4	1.7	5.20
2	Zr-SBA-15 ¹⁰	5.3	834	110	0.9	0.04	6.9	11.0	4.1	2.65
3	ZrO ₂ /SBA-15(1) ¹¹	13	562	97	1.1	0.04	8.4	10.9	2.5	3.30
4	ZrO ₂ /SBA-15(2) ¹²	24	362	45	0.7	0.02	7.0	10.4	3.4	4.62
5	ZrO ₂ (m) ¹³	74	85	6	0.09	-	4.3	-	-	3.88
6	ZrO ₂ (450) ¹⁴	74	84	-	-	-	-	-	-	3.33
7	ZrO ₂ (550) ¹⁵	74	47	-	-	-	-	-	-	3.57

¹ – Содержание циркония, значения получены на основе рентгенофлуоресцентных данных.

² – Площадь поверхности, вычислено методом БЭТ.

³ – Поверхность микропор, методом t-plot.

⁴ – Объем пор, методом SinglePoint.

⁵ – Объем микропор, методом t-plot.

⁶ – Максимум распределения пор по размерам, методом ВЈН.

⁷ – Параметр эл. ячейки, из данных малоугловой рентгеновской дифракции.

⁸ – Толщина стенки, разность кристаллографического параметра (a_0) и диаметра пор адсорбционного (d).

⁹ – pH точки нулевого заряда.

¹⁰ – Композитный катализатор, полученный соосаждением.

¹¹ – Нанесение ZrO₂ на SBA-15 в один слой.

¹² – Нанесение ZrO₂ на SBA-15 в два слоя.

¹³ – Массивный ZrO₂.

¹⁴ – Инверсные опалы ZrO₂, прокаленные при 450 °С.

¹⁵ – Инверсные опалы ZrO₂, прокаленные при 550 °С.

слоем циркония – $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(1)}$, с двухслойным покрытием – $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(2)}$. Вторая серия – массивные катализаторы: ZrO_2 моноклинной модификации, приготовленный осаждением ($\text{ZrO}_2(\text{m})$), и образцы ZrO_2 с упорядоченной структурой инверсных опалов, прокаленные при 450 и 550 °C (ZrO_2 (450) и ZrO_2 (550) соответственно).

Рентгенограммы SBA-15 и композитных катализаторов (рис. 2) показали наличие основных пиков (100), (110) и (200), свидетельствующее об успешном формировании мезоструктуры. Сдвиг линий в область больших углов у образцов, содержащих цирконий, по сравнению с образцом SBA-15 без циркония свидетельствует о локализации микрочастиц циркония на стенках матрицы, это подтверждает инверсия интенсивности 2-го и 3-го пиков [17]. В образцах, содержащих большее количество циркония, пики (110) и (200) уменьшаются или исчезают. Это связано с нарушением укладки пор. Поры сохраняются, и об этом свидетельствует линия (100), однако дальний порядок под действием внедренного циркония искажается. На рентгенограммах, снятых в области дальних углов, наблюдался только широкий пик аморфного SiO_2 в области 21°; для образцов с небольшим содержанием циркония и аморфных SiO_2 и ZrO_2 в области 21–25° (для образца $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(2)}$) линий, соответствующих кристаллическим фазам циркония, не наблюдалось, следовательно, цирконий не находится в агрегированном или кристаллическом состоянии.

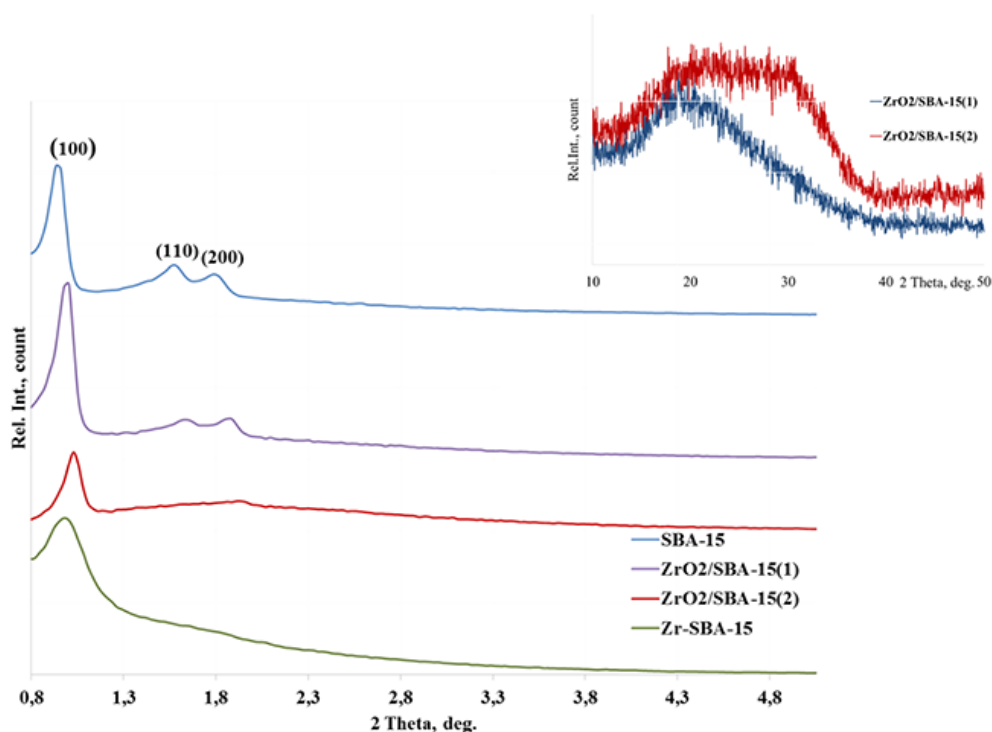


Рис. 2. Рентгенограммы образцов SBA-15, $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(1)}$, $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(2)}$, Zr-SBA-15 (малоугловая область). На вставке представлена дальняя область

Fig. 2. Low-angle X-ray diffraction patterns of samples SBA-15, $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(1)}$, $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(2)}$, Zr-SBA-15 . Wide-angle inserted.

Содержание циркония, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, для композитных катализаторов Zr-SBA-15, ZrO₂/SBA-15(1) и ZrO₂/SBA-15(2) составило: 5,3, 13, 24 мас.% (табл. 1). Для массивных катализаторов оно соответствует расчетному (74 мас.%).

Микрофотографии композитов ZrO₂/SBA-15(1) и ZrO₂/SBA-15(2), полученные просвечивающей электронной микроскопией (рис. 3), свидетельствуют о сохранении сотообразной канальной структуры, характерной для материалов типа SBA-15. Микроанализ показал, что мелкодисперсные частицы циркония распределены внутри пор.

Исследование полученных инверсных циркониевых опалов методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4) показало наличие упорядоченной макропористой структуры. Причем для образца, термообработанного при 450 °С, характерен больший размер ячейки по сравнению с обработанным при 550 °С.

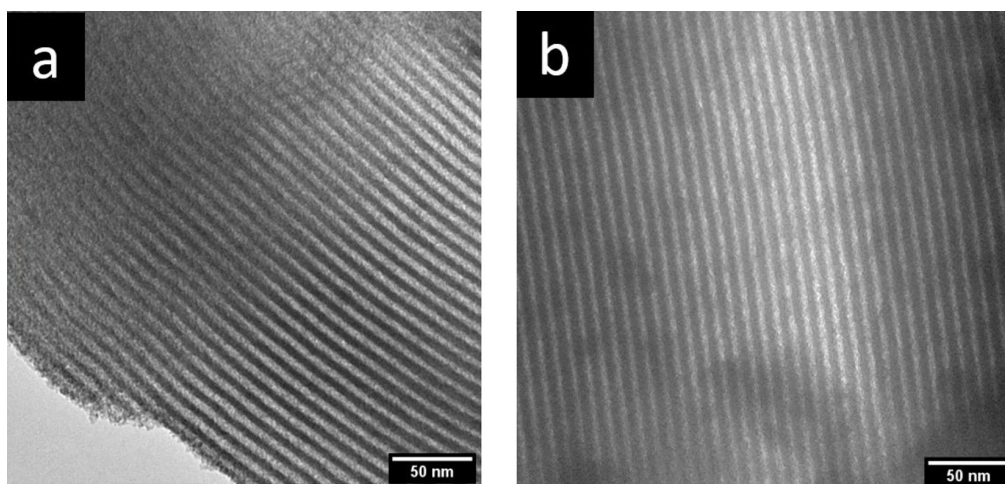


Рис. 3. Изображения, полученные просвечивающей электронной микроскопией образцов: ZrO₂/SBA-15(1) (a), ZrO₂/SBA-15(2) (b)

Fig. 3. Images obtained by transmission electron microscopy of: ZrO₂/SBA-15(1) (a), ZrO₂/SBA-15(2) (b)

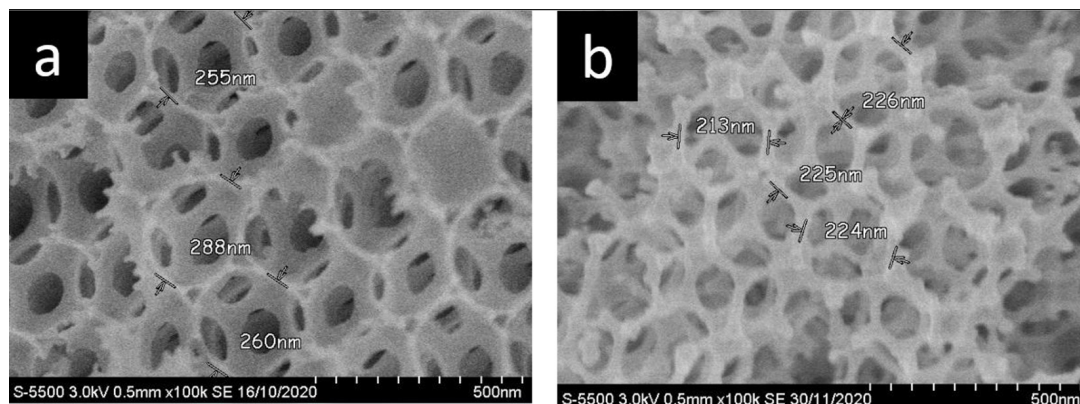


Рис. 4. СЭМ-изображения инверсных циркониевых опалов: а – термообработка 450 °С, б – 550 °С

Fig. 4. SEM-images of inverse zirconia opals: a – calcined at 450 °С, b – 550 °С

В таблице 1 приведены текстурные и структурные характеристики исходного образца SBA-15, композитов и массивных диоксидов циркония, полученные из данных газовой адсорбции и рентгеновской дифракции. Площадь удельной поверхности для образцов, полученных соконденсацией, сопоставима с площадью для SBA-15, не содержащего цирконий, диаметр пор у всех образцов находится в интервале 6–8 нм. Объем пор от 0.7 до 1.1 см³/г. Для образцов ZrO₂/SBA-15 (1,2) наблюдается уменьшение площади поверхности практически в два раза. Повторное кипячение в гексане привело к перестройке системы микропор: шероховатая поверхность разглаживается и выпрямляется, микропоры схлопываются и образуются «окна» [7].

Для инверсных опалов ZrO₂ (450), ZrO₂ (550) наблюдается снижение величины удельной поверхности по мере повышения температуры прокаливания оксида, величина $S_{\text{ВЕТ}}$ составляет 84 и 47 м²/г соответственно.

Спектроскопия в УФ-диапазоне может быть использована для характеристики природы и координации Zr²⁺ в композитных материалах, однако выделение (назначение) диапазонов поглощения все еще является предметом обсуждения [18]. Силикатный материал без циркония не поглощает в ультрафиолетовом излучении (рис. 5а). Композиты показывают широкое и довольно слабое поглощение в области 240–290 нм. Эти сигналы могут быть отнесены к многокоординированным частицам Zr⁴⁺ [18], демонстрирующим различные формы координации диоксида циркония. Частицы циркония в материале Zr-SBA-15 присутствуют в основном в виде олигомеров, имеющих связи Zr-O-Zr [18].

ИК-спектры диффузного отражения SBA-15 и композитных материалов показывают сходные характеристики, свойственные силикатному материалу (рис. 5b). Основная полоса в области около 1080 см⁻¹, а также маленькое плечо примерно 1220 см⁻¹ можно отнести к асимметричным валентным модам Si–O–Si. Для композитных материалов наблюдается сдвиг основной полосы в сторону меньших волновых чисел (примерно 1066 см⁻¹), что можно рассматривать как указание на включение катионов в каркас кремнистого мезопористого материала [19]. Полоса в области около 960 см⁻¹ относится к валентным колебаниям Si–O групп Si–O–R, где R = H в случае чистых силикатных материалов [19]. В результате постсинтетического включения ча-

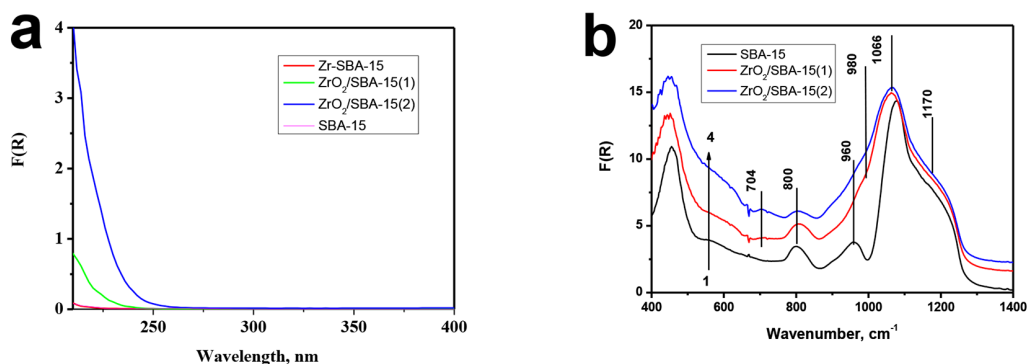


Рис. 5. УФ (а) и ИКДО(б) спектры SBA-15 и композитных катализаторов. (Образцы смешаны с KBr (5мг/100мг))

Fig. 5. UV (a) and DRIFT (b) spectra of SBA-15 and composites (samples mixed with KBr (5mg/100mg))

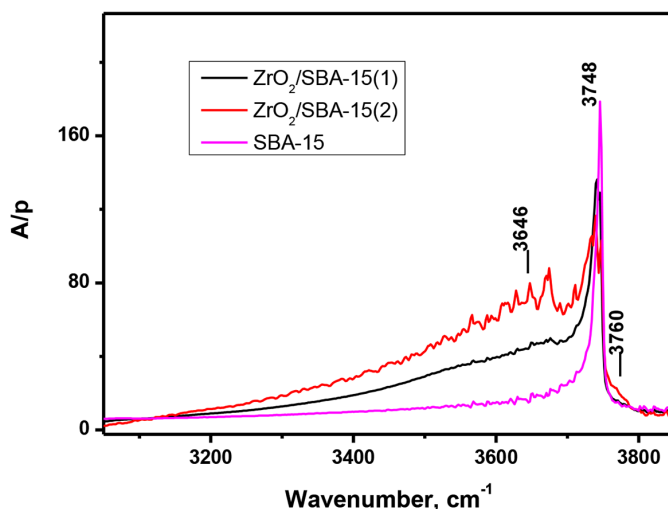


Рис. 6. ИК-спектры образцов SBA-15, $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(1)}$, $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(2)}$ в области валентных колебаний OH-групп (температура дегидроксилирования образцов 450°C)

Fig. 6. IR spectra of SBA-15, $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(1)}$, $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(2)}$ in the region of stretching vibrations of OH groups (sample dehydroxylation temperature 450°C)

стиц циркония, которое происходит через процесс конденсации пропоксида циркония с концевыми группами Si–OH, полоса 960 cm^{-1} претерпевает некоторые изменения в интенсивности и положении, в спектрах композитных материалов она пропадает. В спектрах композитов основная линия (1080 cm^{-1}) валентных колебаний Si–O–Si претерпевает уширение из-за наложения связей Si–O–Zr, что дает сигнал с диапазоном частот около 984 cm^{-1} [19]. Сильная полоса появляется при 458 cm^{-1} из-за колебания связей Si–O–Si.

В ИК-спектрах (рис. 6) исходного материала SBA-15 и композитов на его основе наблюдается основная полоса поглощения 3748 cm^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям терминальных Si–OH-групп. Полоса поглощения 3760 cm^{-1} относится к валентным колебаниям терминальных Zr–OH групп, полосы поглощения в области $3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ – валентные колебания водородно-связанных OH-групп или мостиковых Zr–OH- групп. Концентрация полос поглощения в области $3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ растет с увеличением количества введенного циркония. То есть введение циркония в состав SBA-15 приводит к формированию «кислых» OH-групп, количество которых растет с увеличением концентрации введенного циркония [20].

Суммарная кислотность всех полученных катализаторов исследована методом кислотно-основного титрования с определением pH точки нулевого заряда (табл. 1). Конечно, на поверхности оксидных катализаторов, тем более композитных, имеются кислотные центры Льюиса и Бренстеда, различающиеся по силе. Тем не менее для процессов, проводимых в необезвоженных протонных растворителях, в которых может происходить трансформация льюисовских центров в бренстедовские, такой простой метод позволяет находить взаимосвязи между кислотными и каталитическими свойствами [21]. Композитный катализатор Zr-SBA-15 характеризуется более выраженными кислотными свойствами по сравнению с системами, полученными послойным нанесением ZrO_2 . Значения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ катализаторов уменьшаются в ряду $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(2)} > \text{ZrO}_2/\text{SBA-15(1)} > \text{Zr-SBA-15}$ и составляют: $4.62 > 3.30 > 2.65$. Значения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ массив-

ных катализаторов варьируются в более узком интервале: $3.88 > 3.57 > 3.33$ для $\text{ZrO}_2(\text{m})$, $\text{ZrO}_2(550)$, ZrO_2 соответственно.

Исследование каталитических свойств

Условия реакции играют ключевую роль, оказывая влияние как на скорость реакции, так и на селективность процесса. В большинстве исследований РВП-гидрирования ЛК до ГВЛ проводят в диапазоне температур 150–220 °С [4]. При сравнительно низких температурах (<150 °С) процесс в зависимости от каталитической системы может протекать с малой селективностью по отношению к ГВЛ [16, 22]. Более высокие температуры способны приводить к разрушению растворителя-донора водорода (в нашем случае – изопропанола) благодаря реакции дегидрирования, протекающей на оксидах титана, циркония и церия (>200 °С).

Исследование температурной зависимости процесса, активность композитов Zr-SBA-15

Первая серия экспериментов была направлена на определение влияния температуры проведения процесса на конверсию леволиновой кислоты и селективность по отношению к ГВЛ, в качестве катализатора был выбран композитный материал Zr-SBA-15 (табл. 2, рис. 7).

Проведение реакции при 190 °С позволило получить выход ГВЛ вплоть до 71 мол.% уже на 105-й минуте. Понижение температуры реакции до 170 °С при незначительном снижении скорости конверсии ЛК привело к значительному снижению скорости образования ГВЛ при сохранении селективности; на 375-й минуте выход ГВЛ составил 70 мол.%. Понижение тем-

Таблица 2. Результаты РВП-гидрирования ЛК до ГВЛ на Zr-содержащих катализаторах

Table. 2. Results of LA to GVL CTH over Zr-containing catalysts

№	Катализатор	$\text{pH}_{\text{тнз}}$	T, °С	Конверсия ЛК, мол.%	Выход ГВЛ, мол.%
1	Zr-SBA-15 ¹	2.65	190	100	71
2			170	100	63
3			150	100	21
4			130	72	0
5	$\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}(1)^2$	3.30	190	100	84
6	$\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}(2)^3$	4.62		100	94
7	$\text{ZrO}_2(\text{m})^4$	3.88		100	50
8	$\text{ZrO}_2(450)^5$	3.33		100	31
9	$\text{ZrO}_2(550)^6$	3.57		99	40

Условия проведения реакции: С (ЛК) = 18 г/л, С (кат) = 12 г/л, растворитель/донор водорода – изопропанол. $\text{pH}_{\text{тнз}}$ – pH точки нулевого заряда.

¹ – Композитный катализатор, полученный соосаждением.

² – Нанесение ZrO_2 на SBA-15 в один слой.

³ – Нанесение ZrO_2 на SBA-15 в два слоя.

⁴ – Массивный ZrO_2 .

⁵ – Инверсные опалы ZrO_2 , прокаленные при 450 °С.

⁶ – Инверсные опалы ZrO_2 , прокаленные при 550 °С.

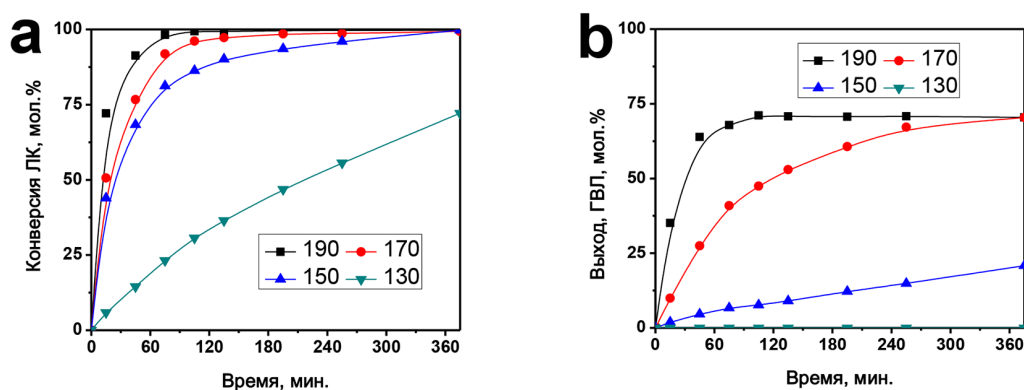


Рис. 7. Влияние температуры на РПВ-гидрирование ЛК до ГВЛ в присутствии Zr-SBA-15: а – конверсия ЛК, б – выход ГВЛ. Условия проведения реакции: $C(\text{ЛК}) = 18 \text{ г/л}$, $C(\text{кат}) = 12 \text{ г/л}$, растворитель/донор водорода – изопропанол

Fig. 7. Temperature influence on the LA to GVL CTH over Zr-SBA-15: a – LA conversion, b – GVL yield. Reaction conditions: $C(\text{LA}) = 18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C(\text{cat}) = 12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, solvent/hydrogen source – isopropanol

пературы до 150 °C привело к значительному снижению выхода ГВЛ до 21 мол.% в результате снижения селективности процесса по отношению к ГВЛ и образования изопропилового эфира левулиновой кислоты в качестве основного продукта реакции. Это ожидаемо, т. к. ЛК в присутствии кислотных катализаторов в спиртовых средах подвергается этерификации (рис. 1) и указанный эфир является промежуточным продуктом реакции образования ГВЛ. Во всем исследуемом диапазоне температур 190–130 °C, благодаря выраженным кислотным свойствам катализатора ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 2.65$), наблюдается быстрая этерификация левулиновой кислоты до изопропилового эфира. Для диапазона температур 190–150 °C характерна полная конверсия левулиновой кислоты. Температура реакции 130 °C не обеспечила конверсию ЛК выше 72 мол.% (после 6 ч), а образования ГВЛ не наблюдалось. Единственным детектируемым продуктом реакции при 130 °C являлся изопропиловый эфир ЛК.

Последующие эксперименты, направленные на изучение каталитических свойств нанесенных и массивных катализаторов, проводили при температуре 190 °C для максимальной селективности по отношению к ГВЛ. Более высокие температуры приводят к дегидрированию изопропанола и образованию диизопропилового эфира.

Сравнение каталитических свойств композитных катализаторов

Увеличение содержания Zr и, как следствие, активной фазы катализатора напрямую оказывает влияние на протекание процесса РПВ-гидрирования, такая модификация поверхности носителя может не только увеличивать количество активных центров катализатора, но и менять природу его кислотных свойств в результате изменения соотношения льюисовских и бренстедовских кислотных центров [23].

Сравнительные испытания катализаторов Zr-SBA-15, $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(1)}$ и $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(2)}$ показали более высокую скорость конверсии ЛК для однослойного катализатора и катализатора, полученного соосаждением, по сравнению с двухслойным $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15(2)}$ (рис. 8a). Полная

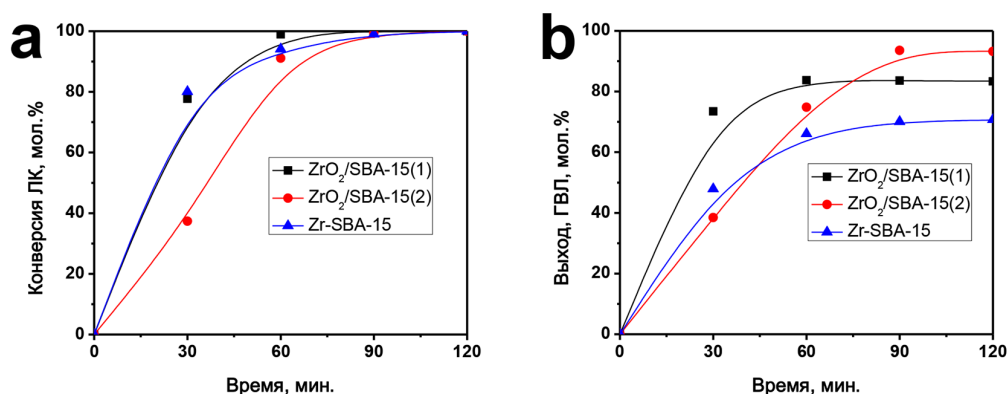


Рис. 8. Сравнение каталитической активности Zr-SBA-15, ZrO₂/SBA-15(1) и ZrO₂/SBA-15(2) в РПВ ЛК до ГВЛ: а – конверсия ЛК, б – выход ГВЛ. Условия проведения реакции: 190 °С, С (ЛК) = 18 г/л, С(кат) = 12 г/л, растворитель/донор водорода – изопропанол

Fig. 8. Catalytic activity comparison of Zr-SBA-15, ZrO₂/SBA-15(1) and ZrO₂/SBA-15(2) in the LA to GVL CTH: а – LA conversion б – GVL yield. Reaction conditions: T = 190 °C, C(LA) = 18 g·L⁻¹, C(cat) = 12 g·L⁻¹, solvent/hydrogen source – isopropanol

конверсия субстрата в присутствии ZrO₂/SBA-15(1) достигается уже на 60 минутах, вызвано это может быть более высокой кислотностью катализатора ($pH_{\text{ТНЗ}} = 3.30$), которая напрямую оказывает влияние на скорость образования изопропилового эфира ЛК [8].

Начальная скорость образования ГВЛ уменьшается в ряду ZrO₂/SBA-15(1) > Zr-SBA-15 > ZrO₂/SBA-15(2) (рис. 8b), что, по-видимому, обусловлено не только кислотностью катализаторов, но и диффузионными затруднениями для катализатора Zr-SBA-15, содержащего поры наименьшего размера (табл. 1). Максимальный выход ГВЛ для однослойного катализатора ZrO₂/SBA-15(1) был достигнут уже на 60 минутах и составил 84 мол.%. Повышение количества Zr и снижение кислотности катализатора ZrO₂/SBA-15(2) положительно сказалось на селективности по отношению к ГВЛ, максимальный выход целевого продукта, полученный на 120 минутах, составил 94 мол.%. В случае наиболее кислого катализатора Zr-SBA-15, полученного соосаждением, максимальный выход составил 71 мол.%.

Сравнение каталитических свойств массивных катализаторов ZrO₂

Применение в качестве катализатора инверсных опалоподобных систем на основе диоксида циркония может представлять особый интерес в гетерогенном катализе благодаря наличию развитой упорядоченной макропористой структуры. Особую роль, по-видимому, может сыграть использование подобных структур в качестве каталитически активной фазы вместо традиционного массивного ZrO₂[24]. Сравнение каталитической активности массивного оксида ZrO₂(m) и инверсных опалов ZrO₂(450), ZrO₂(550), характеризующихся различными текстурными и кислотными свойствами, проводилось при подобранном температурном режиме 190 °С. Для оксидов ZrO₂(450) и ZrO₂(m) наблюдалась полная конверсия ЛК, для ZrO₂(550) конверсия ЛК составила 99 %. В присутствии инверсных опалов скорость конверсии субстрата выше на катализаторе, характеризующемся более выраженными кислотными свойствами ($pH_{\text{ТНЗ}} = 3.33$; 3.57, для опалов

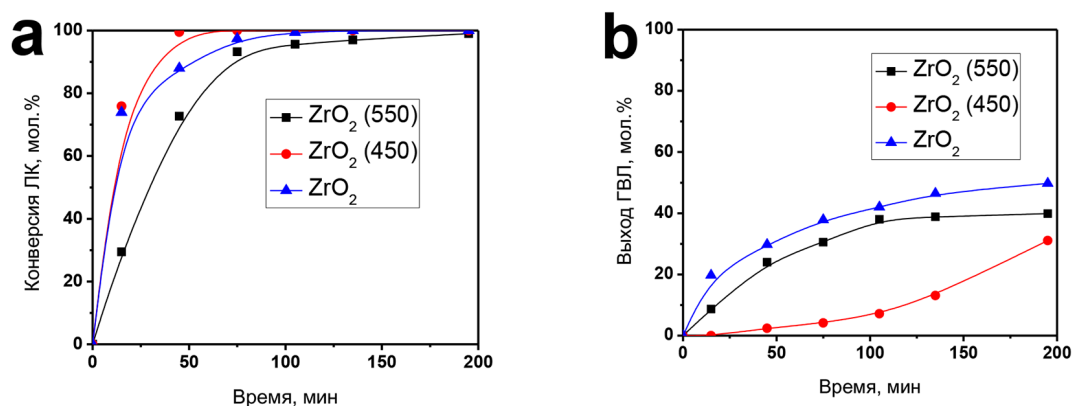


Рис. 9. Сравнение каталитической активности массивных катализаторов ZrO_2 и инверсных опалов ZrO_2 в РПВ-гидрировании ЛК до ГВЛ: а – конверсия ЛК, б – выход ГВЛ. Условия проведения реакции: 190 °С, $C(\text{ЛК}) = 18 \text{ г/л}$, $C(\text{катализатор}) = 12 \text{ г/л}$, растворитель/донор водорода – изопропанол

Fig. 9. Catalytic activity comparison of bulk ZrO_2 and inverse zirconia opals in the LA to GVL CTH: a – LA conversion b – GVL yield. Reaction conditions: $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$, $C(\text{LA}) = 18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C(\text{cat}) = 12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, solvent/hydrogen source – isopropanol

$\text{ZrO}_2(450)$ и $\text{ZrO}_2(550)$ соответственно), что согласуется с литературными данными [8] и результатами, описанными выше для композитных катализаторов. Для $\text{ZrO}_2(\text{m})$ на начальном участке кинетической кривой скорость близка к скорости для опала $\text{ZrO}_2(450)$, несмотря на значительную разницу в кислотности ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 3.88; 3.33$, для $\text{ZrO}_2(\text{m})$ и инверсного опала $\text{ZrO}_2(450)$ соответственно). Умеренная скорость конверсии ЛК на инверсном опале $\text{ZrO}_2(550)$ может объясняться как менее выраженной кислотностью оксида, так и меньшим размером ячейки упорядоченной структуры и меньшей величиной удельной поверхности (рис. 4, табл. 1).

Селективность по отношению к ГВЛ растет по мере снижения кислотности оксидов циркония. Выход ГВЛ снижается в ряду: $\text{ZrO}_2(\text{m}) > \text{ZrO}_2(550) > \text{ZrO}_2(450)$ и составляет 50, 40, 31 мол.% соответственно. Для оксидов $\text{ZrO}_2(\text{m})$, $\text{ZrO}_2(550)$ наблюдаются схожие кинетические кривые накопления ГВЛ, а различия в скорости образования ГВЛ незначительны по сравнению с инверсным опалом $\text{ZrO}_2(450)$ (рис. 9). Учитывая более развитую текстуру образца $\text{ZrO}_2(450)$ по сравнению с $\text{ZrO}_2(\text{m})$, $\text{ZrO}_2(550)$ и большую скорость конверсии субстрата, можно сделать предположение, что высокая кислотность оксида в данном случае может либо оказывать негативное влияние на стадии процесса РВП-гидрирования, следующие за этерификацией ЛК до изопропилового эфира, приводящие к образованию ГВЛ, а именно перенос водорода от спирта с образованием изопропилового эфира γ -гидроксивалериановой кислоты и/или последующую интрамолекулярную деалкоголизацию, либо положительное влияние на побочные процессы. Среди продуктов реакции при проведении процесса РПВ-гидрирования в присутствии $\text{ZrO}_2(450)$ методом ГХ–МС были обнаружены побочные продукты – диизопропиловый эфир, а также изопропиловый эфир валериановой кислоты, образование которых свидетельствует о неэффективном расходовании донора водорода и наличии конкурирующей реакции в системе [16].

Таким образом, в результате проведенных исследований, несмотря на принципиальные различия в методах синтеза испытанных каталитических систем, можно сделать общий вывод о влиянии содержания циркония и кислотности на каталитические свойства. Повышение

содержания циркония в каталитической системе приводит к снижению ее кислотных свойств, увеличению конверсии ЛК и к повышению выходов ГВЛ.

Заключение

Макро- и мезопористые Zr-содержащие оксидные системы являются перспективными катализаторами для производства γ -валеролактона, считающегося потенциальной молекулой-платформой для химического синтеза, получаемой из растительного сырья левулиновой кислоты по реакции гидрирования с переносом водорода. Для изучения влияния текстурных и кислотных характеристик на каталитические свойства синтезированы две серии ZrO_2 -содержащих катализаторов. Во-первых, мезопористые композиты на SBA-15 (полученные методом соосаждения и методом послойного нанесения Zr); во-вторых, массивные ZrO_2 (полученные осаждением (моноклинный) и темплатным синтезом (инверсные опалы)). Катализаторы испытаны в реакции получения γ -валеролактона из левулиновой кислоты в изопропанол, а их текстура, морфология и кислотные свойства изучены набором физико-химических методов.

Для мезопористых ZrO_2 -содержащих композитных систем на основе SBA-15 параметрами, определяющими каталитические свойства, являются содержание циркония и кислотность катализатора. Повышение содержания циркония приводит к уменьшению общей кислотности катализатора, что влечет за собой снижение скорости конверсии субстрата и увеличение селективности процесса по γ -валеролактону. Уменьшение размеров пор мезопористых катализаторов также отражается в уменьшении выходов целевого продукта. Максимальный выход ГВЛ составил 94 мол.% (190 °C, 120 мин) на катализаторе, полученном методом двукратного послойного нанесения циркония на мезопористую силикатную матрицу.

Активность массивных ZrO_2 оказалась несколько ниже, а выходы γ -валеролактона значительно ниже, чем для мезопористых композитных катализаторов. Максимальный выход ГВЛ составил 50 мол.% (190 °C, 195 мин) для ZrO_2 моноклинной модификации.

В присутствии катализаторов, характеризующихся максимальной кислотностью, наблюдаются побочные реакции образования диизопропилового эфира и др.

Список литературы / References

1. Venderbosch R. H. A Critical View on Catalytic Pyrolysis of Biomass. *ChemSusChem*. 2018. Vol. 8(8). P. 1306–1316.
2. Taran O. P., Gromov N. V., Parmon V. N., *Sustainable Catalysis for Biorefineries*, Frusteri F., Aranda, D. and Bonura, G., Eds., The Royal Society of Chemistry, 2018, p. 25–64.
3. Osatiashtiani A., Lee A. F., Wilson K. Recent advances in the production of γ -valerolactone from biomass-derived feedstocks via heterogeneous catalytic transfer hydrogenation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2018. Vol. 92(6). P. 1125–1135.
4. Taran O. P., Sychev V. V., Kuznetsov B. N. γ -Valerolactone as a Promising Solvent and Basic Chemical Product: Catalytic Synthesis from Plant Biomass Components. *Catalysis in Industry*. 2021. Vol. 13(3). P. 289–308.
5. Kuwahara Y., Kaburagi W., Osada Y., Fujitani T., Yamashita H. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over ZrO_2 catalyst supported on SBA-15 silica. *Catal. Today*. 2017. Vol. 281. P. 418–428.

6. Zhao D. Y., Huo Q. S., Feng J. L., Chmelka B. F., Stucky G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120(24). P. 6024–6036.
7. Parfenov V. A., Ponomarenko I. V., Novikova S. A. Structural consequences of the fluorides using in the synthesis of SBA-15 mesostructured silica. *Materials Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 232. P. 193–199.
8. Iglesias J., Melero J. A., Morales G., Paniagua M., Hernandez B., Osatiashtiani A., Lee A. F., Wilson K. ZrO₂-SBA-15 catalysts for the one-pot cascade synthesis of GVL from furfural. *Catal. Sci. Technol.* 2018. Vol. 8(17). P. 4485–4493.
9. Arata K. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes. *Applied Catalysis A: General*. 1996. Vol. 146(1). P. 3–32.
10. Немцев И. В., Шабанов А. В., Шабанова О. В. Исследование сферических частиц полиметилметакрилата и искусственных опалов на их основе методом растровой электронной микроскопии. *Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М. Ф. Решетнева*. 2012. Т. 41(1). [Nemtsev I. V., Shabanov A. V., Shabanova O. V. Investigation of spherical particles of polymethyl methacrylate and artificial opals based on them by scanning electron microscopy. *Bulletin of the Siberian State Aerospace University. Academician M. F. Reshetnev*. 2012. Vol. 41(1). (In Russ.)]
11. Gregg S. J., K. S. W. S., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1982.
12. Kruk M., Jaroniec M., Sayari A. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir*. 1997. Vol. 13(23). P. 6267–6273.
13. Tewari P. H., Campbell A. B. Temperature dependence of point of zero charge of cobalt and nickel oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1976. Vol. 55(3). P. 531–539.
14. Schneider D., Mehlhorn D., Zeigermann P., Kärger J., Valiullin R. Transport properties of hierarchical micro–mesoporous materials. *Chemical Society Reviews*. 2016. Vol. 45(12). P. 3439–3467.
15. Haffad D., Chambellan A., Lavalley J. C. Propan-2-ol transformation on simple metal oxides TiO₂, ZrO₂ and CeO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001. Vol. 168(1). P. 153–164.
16. Morales G., Melero J. A., Iglesias J., Paniagua M., López-Aguado C. From levulinic acid biorefineries to γ -valerolactone (GVL) using a bi-functional Zr-Al-Beta catalyst. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2019. Vol. 4(10). P. 1834–1843.
17. Kirik S. D., Parfenov V. A., Zharkov S. M. Monitoring MCM-41 synthesis by X-ray mesostructure analysis. *Microporous Mesoporous Mat.* 2014. Vol. 195. P. 21–30.
18. Iglesias J., Melero J. A., Bautista L. F., Morales G., Sanchez-Vazquez R., Andreola M. T., Lizarraga-Fernandez A. Zr-SBA-15 as an efficient acid catalyst for FAME production from crude palm oil. *Catal. Today*. 2011. Vol. 167(1). P. 46–55.
19. Lizama L. Y., Klimova T. E. SBA-15 modified with Al, Ti, or Zr as supports for highly active NiW catalysts for HDS. *Journal of Materials Science*. 2009. Vol. 44(24). P. 6617–6628.
20. Chu X., Zhou D., Li D., Xia K., Gan N., Lu X. H., Nie R. F., Xia Q. H. Construction of Solely Lewis acidic sites on Zr-MCM-41 and the catalytic activity for the Prins condensation of beta-pinene and paraformaldehyde to nopol. *Microporous Mesoporous Mat.* 2016. Vol. 230. P. 166–176.

21. Сычев В. В., Барышников С. В., Иванов И. П., Волочаев М. Н., Таран О. П. Гидрирование левулиновой кислоты до γ -валеролактона в присутствии Ru-содержащих катализаторов на основе углеродного материала «Сибунит». *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2021. Т. 14(1). [Sychev V. V., Baryshnikov S. V., Ivanov I. P., Volochaev M. N., Taran O. P. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in the presence of Ru-containing catalysts based on Sibunit carbon material. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2021. Vol. 14(1). P. 5-20.]
22. Melero J. A., Morales G., Iglesias J., Paniagua M., López-Aguado C. Rational Optimization of Reaction Conditions for the One-Pot Transformation of Furfural to γ -Valerolactone over Zr–Al-Beta Zeolite: Toward the Efficient Utilization of Biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018. Vol. 57(34). P. 11592–11599.
23. Lázaro N., Franco A., Ouyang W., Balu A. M., Romero A. A., Luque R., Pineda A. Continuous-Flow Hydrogenation of Methyl Levulinate Promoted by Zr-Based Mesoporous Materials. *Catalysts*. 2019. Vol. 9(2). P. 142
24. Wu C., Lin L., Liu J., Zhang J., Zhang F., Zhou T., Rui N., Yao S., Deng Y., Yang F., Xu W., Luo J., Zhao Y., Yan B., Wen X.-D., Rodriguez J. A., Ma D. Inverse ZrO₂/Cu as a highly efficient methanol synthesis catalyst from CO₂ hydrogenation. *Nature Communications*. 2020. Vol. 11(1). P. 5767.