Научная статья
УДК 676.017.7; 544.723
DOI: 10.37482/0536-1036-2026-5-180-194

Характеристика сорбционных материалов на основе целлюлозы из недревесного растительного сырья

А.П. Карманов*[1]✉*, д-р хим. наук, проф.; ResearcherID: P-1981-2015,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6871-5684
Л.С. Кочева*[2]*, д-р хим. наук; ResearcherID: ABA-7343-2021,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4701-3453
А.В. Вураско*[3]*, д-р техн. наук, проф.; ResearcherID: AAC-5594-2021,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9471-085X
Н.Г. Рачкова*[1]*, канд. биол. наук; ResearcherID: P-9855-2015,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7966-7945
В.А. Демин*[4]*, д-р хим. наук, проф.; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3455-0281
[1]Институт биологии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия; apk0948@yandex.ru✉, rachkova@ib.komisc.ru
[2]Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия; karko07@mail.ru
[3]Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург, Россия; vurasko2010@yandex.ru
[4]Сыктывкарский лесной институт, г. Сыктывкар, Россия; spiritsfolks@gmail.com

Поступила в редакцию 10.01.26 / Одобрена после рецензирования 13.03.26 / Принята к печати 16.03.26

Аннотация. Рассматриваются проблемы, связанные с использованием различных видов недревесного растительного сырья для создания новых сорбентов на основе целлюлозы. Цель работы – получить новые данные о структурных особенностях и сорбционных свойствах недревесных целлюлоз в отношении тяжелого естественного радионуклида урана-238. Образцы целлюлозы были выделены из соломы ржи *Secale*, пшеницы *Triticum*, овса *Avena sativa*, а также стеблей борщевика *Heracleum Sosnowskyi* и бурых водорослей *Laminaria digitata*. При изучении растительного сырья установлено, что по содержанию целлюлозы злаковые растения почти не уступают древесным растениям, и ее содержание в ксилеме колеблется в диапазоне 45–49 %. С помощью метода ИК-Фурье спектроскопии установлено, что все целлюлозы травянистых растений обладают практически идентичной химической структурой. Методом низкотемпературной адсорбции азота исследована поверхностно-пористая структура целлюлоз. На основе анализа поведения при адсорбции азота был сделан вывод, что все исследованные образцы следует относить к мезопористым материалам с низкой удельной площадью поверхности. Установлены основные закономерности процессов адсорбции урана-238 из водных сред с его низкой концентрацией (0,750 мкг/мл). Обнаружено, что образцы исследуемых целлюлоз характеризуются прочным удержанием урана-238, значительное количество которого (до 90 %) не десорбируется ни водой, ни водными растворами CH_3COONH_4 и HCl (1 М). Установлена корреляционная взаимосвязь между параметрами поверхностно-пористой структуры и показателями адсорбции-десорбции. Целлюлоза из борщевика, обладающая наиболее высокой удельной площадью поверхности, может быть рекомендована для очистки водных сред от микроколичеств

© Карманов А.П., Кочева Л.С., Вураско А.В., Рачкова Н.Г., Демин В.А., 2026
Статья опубликована в открытом доступе и распространяется на условиях лицензии CC BY 4.0

радионуклида урана-238. Полученные результаты свидетельствуют о высоком инновационном потенциале целлюлоз из недревесных растений.

Ключевые слова: целлюлоза, недревесное сырье, сорбция-десорбция, уран-238, удельная площадь поверхности

Финансирование: Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 22-13-00196-П, https://rscf.ru/en/project/22-13-00196/.

Для цитирования: Карманов А.П., Кочева Л.С., Вураско А.В., Рачкова Н.Г., Демин В.А. Характеристика сорбционных материалов на основе целлюлозы из недревесного растительного сырья // Изв. вузов. Лесн. журн. 2026. № 5. С. 180–194.
https://doi.org/10.37482/0536-1036-2026-5-180-194

Original article

Characterization of Sorption Materials Based on Cellulose from Non-Wood Plant Raw Materials

Anatoly P. Karmanov[1]✉, *Doctor of Chemistry, Prof.;* ResearcherID: P-1981-2015, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6871-5684
Ludmila S. Kocheva[2], *Doctor of Chemistry;* ResearcherID: ABA-7343-2021, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4701-3453
Alesia V. Vurasko[3], *Doctor of Engineering, Prof.;* ResearcherID: AAC-5594-2021, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9471-085X
Natalia G. Rachkova[1], *Candidate of Biology;* ResearcherID: P-9855-2015, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7966-7945
Valerii A. Demin[4], *Doctor of Chemistry, Prof.;* ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3455-0281
[1]Institute of Biology of Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia; apk0948@yandex.ru✉, rachkova@ib.komisc.ru
[2]Institute of Geology of Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia; karko07@mail.ru
[3]Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia; vurasko2010@yandex.ru
[4]Syktyvkar Forest Institute, Syktyvkar, Russia; spiritsfolks@gmail.com

Received on January 10, 2026 / Approved after reviewing on March 13, 2026 / Accepted on March 16, 2026

Abstract. This paper examines the issues related to the use of various types of non-wood plant raw materials for the development of new cellulose-based sorbents. The work aims to collect new data on the structural features and sorption properties of non-wood celluloses towards the heavy natural radionuclide uranium-238. Cellulose samples were isolated from the rye straw (*Secale*), wheat (*Triticum*), and oats (*Avena sativa*), as well as from the hogweed stems (*Heracleum sosnowskyi*) and the brown seaweed (*Laminaria digitata*). A study of plant raw materials has shown that, in terms of cellulose content, grasses are almost comparable to woody plants, and the cellulose content in their xylem ranges from 45 to 49 %. Fourier transform infrared spectroscopy revealed that all herbaceous plant celluloses have a virtually identical chemical structure. The surface-pore structure of cellulose was studied by means of low-temperature nitrogen adsorption. Analysis of nitrogen adsorption behavior has shown that all the studied samples should be classified as mesoporous materials with a low specific surface area. We have determined the general patterns governing the

This is an open access article distributed under the CC BY 4.0 license

adsorption of uranium-238 from aqueous solutions with low concentrations of uranium-238 (0.750 μg/mL). The studied cellulose samples are characterized by strong retention of uranium-238, a significant portion of which (up to 90 %) is not desorbed by water or by aqueous solutions of CH_3COONH_4 and HCl (1 M). A correlation has been found between the parameters of the surface-porous structure and the adsorption-desorption parameters. Cellulose derived from hogweed, which has the highest specific surface area, can be recommended for the removal of trace amounts of the radionuclide uranium-238 from aqueous media. The results confirm the high innovative potential of cellulose derived from non-wood plants.

Keywords: cellulose, non-wood raw materials, sorption-desorption, uranium-238, specific surface area

Funding: The research was carried out within the framework of the grant from the Russian Science Foundation No. 22-13-00196-П, https://rscf.ru/en/project/22-13-00196/.

For citation: Karmanov A.P., Kocheva L.S., Vurasko A.V., Rachkova N.G., Demin V.A. Characterization of Sorption Materials Based on Cellulose from Non-Wood Plant Raw Materials. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2026, no. 5, pp. 180–194. (In Russ.). https://doi.org/10.37482/0536-1036-2026-5-180-194

Введение

Природные и модифицированные волокна целлюлозы из древесины широко используются в производстве бумаги, картона и текстильных изделий. В связи с этим целлюлоза древесных растений хорошо изучена. Помимо древесины, для производства целлюлозы можно использовать недревесные однолетние растения и такие сельскохозяйственные отходы, как костра, солома и шелуха зерновых культур [11, 15, 16, 23]. Ежегодные мировые ресурсы недревесного растительного сырья превышают 10^9 т.

По потенциальным запасам наибольший интерес с промышленной точки зрения представляет целлюлоза из соломы зерновых культур. Ежегодная возобновляемость, экологическая чистота, сравнительно невысокая стоимость растительного сырья делают его неисчерпаемым источником для производства не только продукции целлюлозно-бумажной промышленности, но и различных препаратов для нужд медицины, пищевой промышленности, косметологии и ветеринарии [14, 21, 22]. Важным является то, что делигнификация травянистого сырья осуществима в сравнительно мягких условиях и без токсичных реагентов, что согласуется с принципами «устойчивой химии». Под мягкими условиями делигнификации подразумеваются органосольвентные варки с растворителями, которые используются в пищевой и фармацевтической промышленности. Применение бинарных систем (этанол–вода, уксусная кислота–вода) дает возможность растворителю быть одновременно делигнифицирующим реагентом и реакционной средой. Деструкция сетчатой структуры лигнина в таких условиях протекает быстрее, без чрезмерного разрушения углеводной части, что способствует повышению выхода технической целлюлозы [6]. В некоторых случаях бинарные системы позволяют снизить температуру процесса и проводить делигнификацию при атмосферном давлении. Такой подход лежит в основе развития экологически-малоопасных технологий с пониженной энергоемкостью и серосодержащих газовых выбросов, а также рациональным расходом растительного сырья при получении технической целлюлозы.

Еще одним перспективным видом недревесного растительного сырья является борщевик Сосновского [20], который получил широкое распространение не только в России, но и в некоторых странах восточной Европы. Биомасса данного растения была апробирована для получения технической целлюлозы. Как известно, это довольно опасное растение, которое способно нанести вред как человеку, так и окружающей среде. Опасность представляют, прежде всего, ядовитые соединения, содержащиеся в биомассе, соке и пыльце растения в период цветения. Для получения технической целлюлозы пригодны стебли зрелого борщевика с лигнифицированной клеточной стенкой, собранные в конце вегетационного периода. Такое сырье практически не содержит ядовитых соединений [2]. Среди инвазивных видов борщевик является одним из наиболее агрессивных растений, однако получаемая из него целлюлоза абсолютно безопасна и может быть использована в самых различных областях, в т. ч. для создания сорбционных материалов. Однако возможности применения целлюлозы недревесного происхождения ограничиваются их недостаточной изученностью [28].

В настоящее время остро стоит проблема радиоактивного загрязнения окружающей среды, связанная с попаданием тяжелых радионуклидов, в первую очередь урана, в водные объекты [12]. Естественные процессы сорбции–десорбции, растворения–осаждения приводят к миграции этого радионуклида и загрязнению как подземных, так и поверхностных вод [19]. Уран вызывает онкологические заболевания, а также повреждения желудочно-кишечного тракта, печени, поджелудочной железы и костей. Следовательно, актуальной задачей является поиск способов эффективной очистки водных сред от радиоактивного загрязнения. Обзор литературы [18] свидетельствует о возможности создания эффективных энтеросорбентов с использованием полисахаридов целлюлозы, полученных из растительных отходов. В статье [11] представлен обзор новейшей литературы по применению различных биоматериалов, включая бамбуковую биомассу, альгинаты, белково-крахмальные гидрогели, для извлечения урана из водных сред. В ходе работы [24] была изучена сорбционная способность по отношению к урану нового биосорбента на основе модифицированной целлюлозы, выделенной из пшеничной соломы.

Таким образом, одной из наиболее важных задач на данном этапе является получение новых знаний об особенностях структурной организации и полезных практических свойствах целлюлозы травянистых растений для создания научных основ химической переработки недревесного растительного сырья. В конечном итоге это может дать народному хозяйству не только волокнистые полуфабрикаты, но и широкий ассортимент других ценных продуктов. Кроме того, выбор этого пути позволит сохранить леса на нашей планете.

Предлагаемая статья посвящена изучению свойств и определению сорбционных характеристик недревесных целлюлоз в отношении радионуклида урана-238. Объектами исследования являются образцы целлюлозы, выделенные из различного недревесного растительного сырья.

Объекты и методы исследования

В качестве сырья для получения образцов целлюлозы использовалась солома ржи *Secale*, пшеницы *Triticum*, овса *Avena sativa*, а также лигнифицированные стебли борщевика *Heracleum Sosnowskyi*. Растительное сырье было заготовлено

на полях Сысольской сортоиспытательной станции (Республика Коми). Арктические бурые водоросли *Laminaria digitata* собраны в Белом море (Соловецкий архипелаг). Далее по тексту статьи использованы следующие условные обозначения: целлюлоза из ржаной соломы – Ц-РС; целлюлоза из пшеничной соломы – Ц-ПС; целлюлоза из овсяной соломы – Ц-ОС; целлюлоза из стеблей борщевика – Ц-СБ; хлопковая целлюлоза – ЦХ; водорослевая целлюлоза – Ц-БВ.

Компонентный анализ растительного сырья проводился в соответствии с известными методами, принятыми в химии древесины [5].

Образцы целлюлозы из соломенного сырья получены путем водно-этанольной варки (50:50) в присутствии NaOH в автоклаве в течение 3 ч при температуре 150 °С и давлении 6 атм [13].

Образец целлюлозы Ц-СБ был получен окислительно-органосольвентной варкой стеблей борщевика [2]. Варку проводили в две ступени с использованием лабораторной реакторной системы LR-2.ST, которая состоит из двустенного стеклянного (боросиликатное стекло) реакторного сосуда с крышкой, вместимостью 2 л. Реактор оборудован водяной рубашкой и двумя сливными клапанами. Крышка оснащена верхнеприводной якорной мешалкой с отверстиями, отсекателем потока и приводом [6]. Для поддержания необходимой температуры используют циркуляционный термостат, который состоит из погружного модуля терморегулирования LT-205 и ванны в кожухе с крышкой. На первой ступени щелочную обработку проводили при следующих условиях: NaOH (1 н), жидкостный модуль – 10:1, температура – 90 °С, продолжительность – 120 мин. После удаления щелочного раствора растительную биомассу обрабатывали варочным составом, состоящим из пероксиуксусной кислоты, воды и фосфорорганического соединения при температуре 90 °С в течение 1 ч [3].

Процесс выделения целлюлозы из бурой водоросли *Laminaria digitata* включал в себя ряд последовательных обработок: обессмоливание хлороформом, обработку соляной кислотой 0,1 н, 1,5%-м раствором карбоната натрия и 30%-м раствором пероксида водорода. Подробная методика выделения водорослевой целлюлозы приведена в работе [10].

Использован образец хлопковой целлюлозы от производителя Gigro Farm Texno (Узбекистан). Характеристики образца: ГОСТ 595–79, альфа-целлюлоза – 97,2 %, степень белизны – 85 %, зольность – 0,2 %.

Инфракрасные спектры образцов с преобразованием Фурье (FTIR) регистрировали на спектрофотометре IR-Prestige-21 Shimadzu (Япония), оснащенном детектором DLATGS, в диапазоне волновых чисел 400–4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$.

Для определения степени кристалличности целлюлозы использовали дифрактометр ДРОН-3М. Характеристики процесса: *K*α-излучение меди, длина волны λ = (1,542)Å, рабочее напряжение – 30 кВ, анодный ток – 20 мА.

Среднюю степень полимеризации целлюлозы определяли вискозиметрическим методом по вязкости ее раствора в кадоксене [4].

Удельную поверхность адсорбентов определяли с помощью анализатора пористости ASAP 2020 (Micromeritics, США) методом низкотемпературной адсорбции азота.

Сорбционные характеристики образцов по отношению к урану-238 (U-238) были определены люминесцентным методом [17]. Чувствительность

этого метода составляет $2{,}0\times10^{-8}$ г/г. Сорбционные свойства образцов в отношении U-238 исследовались в статических условиях при комнатной температуре. Для этого навески массой около 1 г приводили в контакт с растворами нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$ с концентрацией 0,750 мкг/мл и pH 6,0. Гидромодуль равен 1:20, продолжительность экспозиции – 24 ч. После взаимодействия с раствором нитрата уранила сорбенты отделяли от жидкой фазы фильтрованием. В фильтрате определяли активность радионуклидов, убыль которой использовалась для расчета первичной сорбции S (%) урана из водных растворов. Способность образцов удерживать сорбированные радионуклиды оценивалась методом последовательных вытяжек. Для этого определяли степень десорбции D (%) в дистиллированной воде (D_{H2O}), 1 М растворе ацетата аммония ($D_{CH3COONH4}$) и 1 М растворе соляной кислоты (D_{HCl}). Прочность адсорбции радионуклида S_F (%) рассчитывали на основе данных по суммарной десорбции.

Результаты исследования и их обсуждение

Выход и свойства целлюлозы, выделяемой из растительных тканей, во многом зависят от таксономического вида растений, поэтому на первом этапе была проведена характеристика недревесного растительного сырья (табл. 1).

Таблица 1

Компонентный состав растительных материалов
Plant Materials Component Composition

Вид растительного сырья	Массовая доля компонента, % от абсолютно сухого сырья				
	лигнин	гемицеллюлозы	целлюлоза	экстрактивные вещества*	зольные вещества
Солома ржи	20,0	17,4	47,0	3,1	2,6
Солома пшеницы	21,4	18,5	48,7	5,6	3,1
Солома овса	22,5	21,0	44,7	4,2	5,0
Стебли борщевика	21,9	20,5	46,4	1,3	7,6

*Вещества, растворимые в спирто-бензольной смеси.

Степень лигнификации является важным показателем растительного сырья, поскольку она влияет на процесс варки при производстве целлюлозы. По нашим данным, ксилема однолетних растений содержит значительное количество лигнина, сопоставимое с его количеством в древесине лиственных пород. Менее всего лигнина – 20 % – было обнаружено в ржаной соломе. Овсяная солома является наиболее лигнифицированным материалом с содержанием лигнина 22,5 %. По количеству целлюлозы в ксилеме злаковые растения почти не уступают древесным растениям; содержание целлюлозы в исследованных образцах ~45–49 %.

Биомасса стеблей борщевика, которая в настоящее время изучается как перспективное сырье для целлюлозно-бумажной промышленности, может содержать целлюлозы от 35 до 48 % в зависимости от степени зрелости растений. Максимальное количество легкогидролизуемых полисахаридов наблюдается в соломе овса – 21,0 %, а минимальное – в ржаной соломе – 17,4 %. Особенностью исследуемых видов сырья является также их высокая зольность, достигающая 7,6 % (для ксилемы борщевика).

В табл. 2 приведены характеристики исследуемых образцов целлюлозы.

Таблица 2

Характеристика образцов целлюлозы различного происхождения
Characteristics of Cellulose Samples of Various Origins

Образец целлюлозы	Степень полимеризации,	Степень кристалличности	Выход, % от абсолютно сухого сырья	Длина волокна, мм	Массовая доля остаточного лигнина, % от абсолютно сухой целлюлозы
Ц-РС	1100	0,30	49,8	0,85	1,3
Ц-ПС	1120	0,23	49,2	0,91	1,6
Ц-ОС	1090	0,14	50,6	0,83	1,4
Ц-СБ	1080	–	49,5	0,70	2,5
Ц-БВ	470	0,61	4,8	–	–

Полученные данные свидетельствуют о низкой массовой доле остаточного лигнина, не превышающей 1,6 % для целлюлозы из злаковых культур и 2,5 % от абс. сух. целлюлозы для целлюлозы из борщевика. По выходу технической целлюлозы и массовой доле остаточного лигнина в ней полученные волокнистые материалы можно классифицировать как мягкую целлюлозу нормального выхода, что позволяет изучать поверхностно-пористые и адсорбционные свойства субстратов.

Степень полимеризации образцов недревесной целлюлозы составляет приблизительно 1000, что сопоставимо со степенью полимеризации сульфатной целлюлозы, но значительно ниже, чем для хлопковой нативной целлюлозы [1, 5]. Степень полимеризации для образца водорослевой целлюлозы Ц-ВБ низкая и равняется 470. Вместе с тем по степени кристалличности Ц-БВ превосходит все образцы целлюлоз из соломы злаков.

Как показывают ранее проведенные исследования [24], структурные и морфологические характеристики целлюлозных волокон из однолетних растений отличаются от показателей для волокон из древесных растений. Согласно нашим данным, длина целлюлозных волокон из пшеничной соломы Ц-ПС составляет 0,91 мм, а для образца Ц-СБ – 0,70 мм. Длина волокон целлюлозы хвойных пород находится в пределах 2,5–4,0 мм, а целлюлозы лиственных пород – 0,8–2,0 мм. Это означает, что исследуемые целлюлозы из недревесных растений следует отнести к коротковолокнистым материалам.

ИК-Фурье спектроскопия представляет собой эффективный способ изучения особенностей химической структуры растительных биополимеров [25]. На рис. 1 представлены спектры некоторых образцов целлюлозы.

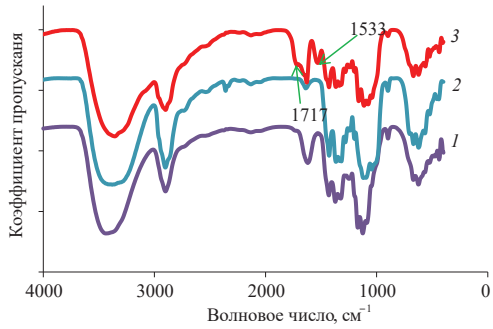


Рис. 1. ИК-Фурье-спектры образцов:
1 – Ц-СБ; *2* – ЦХ; *3* – Ц-БВ

Fig. 1. IR Fourier spectra of samples:
1 – hogweed stalk cellulose; *2* – cotton cellulose; *3* – algal cellulose

Полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп с максимумом ≈3400 см$^{-1}$ является наиболее интенсивной для всех исследованных образцов. Известно, что гидроксильные группы способны участвовать в образовании нескольких типов энергетически неравнозначных водородных связей [7]. Для целлюлоз возможны 3 типа водородных связей, одна из которых является межмолекулярной (O_6^I–H…O_3^{II}) с полосой поглощения 3275 см$^{-1}$. Два других варианта Н-связи являются внутримолекулярными: O_2–H…O_6^I O_3^I–H…O_5 с полосами поглощения при 3430 и 3350 см$^{-1}$ соответственно [9]. Основываясь на значениях волновых чисел и форме полосы колебаний ОН-групп, можно отметить, что целлюлозы, за исключением Ц-БВ, практически не отличаются друг от друга (табл. 3).

Таблица 3

Основные полосы поглощения в ИК-Фурье-спектрах образцов целлюлозы, см$^{-1}$
The Main Absorption Bands in the IR-Fourier Spectra of Cellulose Samples, cm^{-1}

Тип колебаний	Ц-РС	Ц-ПС	Ц-ОС	Ц-СБ	ЦХ	Ц-БВ
ν(OH)	3398	3395	3400	3431	3416	3369
ν(CH_2)	2901	2900	2900	2901	2900	2895
δHOH	1637	1638	1634	1620	1639	1631
δ(CH2OH)+δ(CH)	1429	1429	1429	1431	1427	1430
δ(OH)+δ(CH)+ γ(CH_2)	1369	1371	1369	1371	1367	1366
ν(пиранозный цикл)	1124	1124	1122	1124	1119	1105

Валентные колебания С-Н связей в метиленовой и метиновой группах целлюлозы проявляются при 2900 см$^{-1}$. Из данных анализа спектров следует, что положения максимумов в этой области для всех исследуемых образцов одинаковы. Область частот около 1430 см$^{-1}$ чувствительна к изменениям конформаций гидроксиметильной группы [25]. Различия в положениях максимумов полос поглощения в указанной области отсутствуют. Это позволяет утверждать, что в их структуре реализуются те же конформационные состояния, что и в группе CH_2OH. В итоге нами было сделано заключение, что с точки зрения ИК-спектрального анализа целлюлозы из стеблей наземных растений практически не отличаются друг от друга, особенности можно заметить лишь для водорослевой целлюлозы. Например, следует обратить внимание на смещение в низкочастотную область полосы валентных колебаний пиранозного цикла. Кроме того, отмечаем наличие пиков при 1717 и 1533 см$^{-1}$, отсутствующих в спектрах других целлюлозных образцов.

На следующем этапе были исследованы сорбционные свойства целлюлоз в отношении урана-238, одного из наиболее распространенных и опасных загрязнителей окружающей среды. К настоящему времени разработано большое количество адсорбционных материалов для очистки жидких, в т. ч. водных сред с высоким уровнем загрязнения радионуклидами [8]. Однако более сложной задачей, которую необходимо решать в настоящее время, является очистка воды от микроколичеств природных радиоактивных элементов – в их перечне и уран-238. В этом случае необходимо оценить не только первичную адсорбцию радионуклида, но и вероятность процессов десорбции. Это особенно важно при разработке медицинских препаратов, предназначенных для эфферентной терапии и использования в качестве энтеросорбентов.

В табл. 4 представлены результаты изучения сорбции–десорбции U-238 для образцов целлюлозы различного происхождения в экспериментах с низким содержанием этого радионуклида.

Таблица 4

Количественные характеристики адсорбции (*S*) и десорбции (*D*) U-238 для различных образцов целлюлозы, %
Quantitative Parameters of U-238 Adsorption (*S*) and Desorption (*D*) for Various Cellulose Samples, %

Образец	*S*	Показатели десорбции			S_F
		D_{H_2O}	$D_{a.a}$	D_{HCl}	
Ц-РС	18,6	33,0	10,7	14,4	41,9
Ц-ПС	64,3	46,7	3,1	16,2	34,0
Ц-ОС	99,9	2,0	1,8	46,9	49,3
Ц-СБ	68,1	0,9	2,7	3,3	93,1
ЦХ	53,1	3,1	10,7	36,1	50,1
Ц-БВ	81,2	2,5	6,0	60,4	31,1

$D_{a.a}$ – десорбция ацетата аммония.

Как следует из полученных данных, наилучшим сорбентом является образец Ц-ОС. Для этого образца сорбция достигает 99,9 %. Образец, выделенный из водорослей (Ц-БВ), характеризуется несколько более низкой сорбционной способностью – 81 %.

Наименьшая сорбирующая способность установлена для образца целлюлозы, выделенной из стеблей растения *Secale* (Ц-РС). Как правило, процессы сорбции в условиях относительно низких концентраций адсорбата не приводят к полному насыщению адсорбента. В связи с этим особое значение имеет такое качество сорбента, как способность прочно удерживать радионуклиды в различных условиях.

Как видно из табл. 4, дистиллированная вода даже при длительном контакте (24 ч) не приводит, за исключением образца Ц-ПС, к значительной десорбции радионуклидов. Присутствие химических примесей различной природы в водных средах может оказывать заметное влияние на прочность удержания радионуклидов, и изучение влияния этого фактора способствует пониманию механизмов сорбционных процессов. Например, десорбция адсорбата в присутствии ацетата аммония указывает на склонность радионуклидов к ионному обмену [27]. Как выявили измерения, образец Ц-ОС теряет всего 1,8 % урана при контакте с 1 М раствором ацетата аммония. Наиболее интенсивная десорбция урана в этих условиях обнаружена для образцов Ц-РС и ЦХ, которые теряют 10,7 % первоначально сорбированного радионуклида. В целом значительная часть урана довольно прочно связывается с образцами целлюлозы и удерживается при длительном контакте с H_2O и водным раствором CH_3COONH_4.

Следует отметить, что присутствие соляной кислоты в водных растворах может особенно сильно повлиять на равновесное состояние процессов сорбции – десорбции радионуклидов. Обработка образца водорослевой целлюлозы 1 М HCl в течение 24 ч приводит к десорбции 60,4 % урана. Это явление наблюдается, но в гораздо меньшей степени, и для образца Ц-СБ. В частности, коэффици-

ент десорбции D_{HCl} в этом случае составляет всего 3,29 %. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что наиболее подходящим биополимером для создания энтеросорбента на основе целлюлозы является препарат из борщевика Сосновского. Можно предположить, что причиной этого являются поверхностно-пористые свойства образца Ц-СБ. Для экспериментальной проверки этой гипотезы мы использовали метод низкотемпературной адсорбции азота. На рис. 2 представлены изотермы адсорбции образцов целлюлозы из наземных растений.

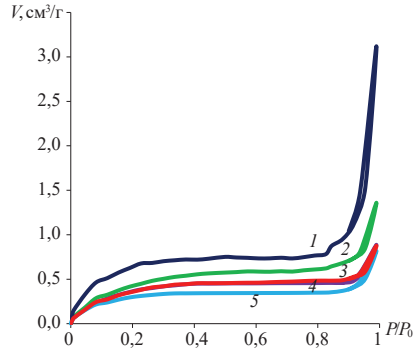


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота для образцов: *1* – Ц-СБ; *2* – Ц-ОС; *3* – ЦХ; *4* – Ц-ПС; *5* – Ц-РС

Fig. 2. Nitrogen adsorption isotherms for samples: *1* – hogweed stalk cellulose; *2* – oat straw cellulose; *3* – cotton cellulose; *4* – wheat straw cellulose; *5* – rye straw cellulose

Во-первых, нужно отметить, что изотермы всех образцов, включая образец водорослевой целлюлозы качественно одинаковы. Во-вторых, основываясь на анализе формы линий, можно утверждать, что они относятся к типу IV(a), а петля гистерезиса к типу H1 [26]. Следует также констатировать, что капиллярная конденсация адсорбата происходит в области, берущей начало при высоких индексах давления $P/P_0 \approx 0{,}9$. С учетом выявленных особенностей поведения образцов при низкотемпературной адсорбции азота все исследуемые образцы относятся к адсорбентам мезопористого типа.

В процессах адсорбции основную роль играют силы физического взаимодействия (сила Ван-дер-Ваальса), соответственно, большая площадь поверхности сорбента должна обеспечивать более высокие сорбционные показатели. Однако так ли это на самом деле могут показать лишь расчет поверхностно-пористых характеристик сорбентов и корреляционный анализ взаимосвязи поверхностно-пористых и сорбционных характеристик. В табл. 5 представлены результаты определения удельной площади поверхности и других показателей, характеризующих не только поверхность, но и объем микро- и мезопор. В ходе проведенного анализа было установлено, что взаимосвязь между способностью поглощать уран и удельной поверхностью исследуемых образцов выражается уравнением $S = -68{,}6 + 87{,}0 \cdot \text{УПП}$ с положительным парным коэффициентом линейной корреляции R = +0,84. Этот результат указывает на наличие тесной взаимосвязи между площадью поверхности образцов целлюлозы и адсорбцией урана.

Результаты корреляционного анализа по всем остальным адсорбционным показателям также удовлетворительно согласуются друг с другом (табл. 6). Так, коэффициенты корреляции R для пар $\text{УПП}_{\text{мезопор}} - S$ и $V_{\text{мезопор}} - S$ не падают ниже 0,82. Взаимосвязь поверхностных характеристик с прочностью адсорбции S_F немного слабее (R не более 0,7), что можно связать с химическими взаимодействиями под влиянием использованных электролитов (CH_3COONH_4 и HCl).

Отрицательный коэффициент корреляции между $V_{микропор}$ и S объясняется тем, что исследуемые образцы являются мезопористыми и роль микропор в данном случае не может быть значимой.

Таблица 5

Характеристика поверхностно-пористых свойств образцов целлюлозы различного происхождения
Performance of Surface-Porous Properties of Cellulose Samples of Various Origins

Показатель	Ц-РС	Ц-ПС	Ц-ОС	Ц-СБ	ЦХ	Ц-БВ
УПП, м²/г	1,10	1,37	1,73	1,80	1,44	8,48
$УПП_{мезопор}$	0,30	0,50	0,88	0,40	0,62	–
$V_{мезопор} \cdot 10^3$	0,80	0,80	2,10	1,30	1,20	–
$V_{микропор} \cdot 10^3$	0,43	0,44	0,21	0,30	0,36	–
Ширина мезопор, нм	4,14	3,78	1,53	2,90	3,33	11,05

*УПП – удельная площадь поверхности по методу Брунауэра–Эммета–Теллера; $УПП_{мезопор}$ и $V_{мезопор}$ – удельная площадь поверхности и удельный объем мезопор по методу Брокхоффа–де Бура; $V_{микропор}$ – объем микропор по методу Дубинина–Радушкевича.

Таблица 6

Коэффициенты линейной корреляции R и среднеквадратичная ошибка (s_d) для уравнений $y = a+bx$, связывающих параметры S, S_F (y) и характеристики поверхностных свойств образцов (x)*
Linear Correlation Coefficients R and Root-Mean-Square Error (s_d) for the Equations $y = a+bx$ Relating the Parameters S, S_F (y) and Performance of Surface Properties of Samples (x)*

Элементы корреляции	a	b	R	s_d
УПП – S	–68,6	87,0	0,84	18,2
УПП – S_F	–30,7	56,7	0,70	18,9
$УПП_{мезопор} – S$	2,6	107,8	0,82	19,2
$УПП_{мезопор} – S_F$	63,6	–18,3	0,18	26,1
$V_{мезопор} – S$	4,5	45,4	0,82	19,1
$V_{мезопор} – S_F$	39,9	11,1	0,26	25,6
$V_{микропор} – S$	146,0	–244,7	–0,80	20,3
$V_{микропор} – S_F$	92,6	–112,0	–0,47	23,5
УПП – D_{H_2O}	98,8	–54,8	–0,73	16,8
УПП – $D_{а.а}$	23,1	–11,6	–0,73	3,5
УПП – D_{HCl}	8,9	9,8	0,16	20,2
$DC – S$	67,5	–4,7	–0,03	42,6
$DC – S_F$	48,7	–30,0	–0,75	6,7

Примечание: DC – степень кристалличности.
*Расчеты проведены с учетом данных, полученных для целлюлоз из наземных растений.

Интерес представляет взаимосвязь между степенью кристалличности целлюлоз из злаковых растений и показателями сорбции. Расчет коэффициента R для этой небольшой выборки дал однозначный и ожидаемый результат. Как следует из табл. 6, чем выше степень кристалличности образца,

тем ниже сорбция S_F (R = −0,75). Возвращаясь к выбору наилучшего образца целлюлозы для использования в качестве адсорбента урана, мы должны указать, что таковым является препарат Ц-СБ. Эта целлюлоза, выделенная из стеблей борщевика, демонстрирует высокую адсорбцию урана на первой стадии эксперимента за счет повышенной удельной площади поверхности и наиболее высокую прочную адсорбцию благодаря прочному удерживанию радионуклида при последующих обработках водой, водным раствором ацетата аммония и HCl. Необходимо обратить внимание на относительно невысокие сорбционные характеристики водорослевой целлюлозы, несмотря на высокие УПП этого образца. Причиной этого является повышенная степень кристалличности этого биополимера.

Приведенные результаты по сорбционным свойствам образцов целлюлозы различного происхождения указывают на целесообразность создания из них сорбционных материалов, в частности энтеросорбентов, для удаления урана-238 из водных сред с низкой концентрацией этого радионуклида. По сравнению с энтеросорбентами синтетического происхождения препараты целлюлозы обладают рядом преимуществ, в т. ч. нетоксичность, соответственно, отсутствие побочных эффектов, экологическая безопасность получения и неисчерпаемость сырьевой базы.

Выводы

1. Установлено, что недревесное растительное сырье, включая солому злаков, стебли инвазивного растения борщевика и бурые водоросли, являются перспективными субстратами для создания целлюлозных биосорбентов и могут представлять интерес для безлесных регионов и малотоннажных производств.

2. Независимо от исходного сырья все исследованные целлюлозы имеют почти одинаковую химическую структуру и относятся к мезопористым материалам с низкой удельной поверхностью.

3. Изучены основные закономерности процессов адсорбции урана-238 из водных сред с его низкой концентрацией (0,750 мкг/мл) и установлены показатели сорбции-десорбции радионуклида.

4. Сорбционная способность коррелирует с параметрами поверхностно-пористой структуры: целлюлоза из борщевика, обладающая наибольшей удельной поверхностью, показала наилучшие результаты по способности удерживания адсорбированного радионуклида в водных средах различного состава. Целлюлоза из стеблей борщевика может быть рекомендована к применению для очистки водных сред от микроколичеств урана-238.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. *Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В.* Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.

Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. *Chemistry of Wood and Synthetic Polymers*. Saint Petersburg, SPbLTA Publ., 1999. 628 p. (In Russ.).

2. *Вураско А.В., Агеев М.А., Сиваков В.П.* Получение и свойства технической целлюлозы из борщевика окислительно-органосольвентным способом // Химия растит. сырья. 2022. Вып. 1. С. 289–298.

Vurasko A.V., Ageev M.A., Sivakov V.P. Preparation and Properties of Technical Cellulose from Hogweed by the Oxidative-Organosolvent Method. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* = Chemistry of plant raw material, 2022, no. 1, pp. 289–298. (In Russ.). https://doi.org/10.14258/jcprm.20220110121

3. *Вураско А.В., Артемов А.В., Агеев М.А., Бурындин В.Г., Ершова А.С., Савиновских А.В., Шестаков Д.И., Сиваков В.П., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Патракова Е.Ю., Мусихин Е.К., Клепалова И.А., Шерстобитов А.Л., Канарский А.В., Мингазова Л.А., Крякунова Е.В., Канарская З.А., Казаков Я.В., Хоанг М.К., Смирнова Е.Г., Малиновская Г.К., Малютина Д.И., Симонова Е.И., Кейзер П.М.* Материалы из нетрадиционных видов волокон и сопутствующие продукты: технологии получения, свойства, перспективы применения: моногр. / под. ред. А.В. Вураско. Екатеринбург: Уральск. гос. лесотехн. ун-т, 2024. 195 с.

Vurasko A.V., Artemov A.V., Ageev M. A., Buryndin V.G., Yershova A.S., Savinovskikh A.V., Shestakov D.I., Sivakov V.P., Pervova I.G., Maslakova T.I., Patrakova E.Yu., Musikhin E.K., Klepalova I.A., Sherstobitov A.L., Kanarskiy A.V., Mingazova L.A., Kryakunova E.V., Kanarskaya Z.A., Kazakov Ya.V., Hoang M.K., Smirnova E.G., Malinovskaya G.K., Malyutina D.I., Simonova E.I., Keizer P.M. *Materials from Unconventional Fiber Types and Related Products: Production Technologies, Properties, and Application Prospects*: Monograph. Ed. by A.V. Vurasko. Yekaterinburg, USFEU Publ., 2024. 195 p. (In Russ.).

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

Obolenskaya A.V., Yelnitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratory Work on the Chemistry of Wood and Pulp.* Moscow, Ekologiya Publ., 1991. 320 p. (In Russ.).

5. *Осипов П.С., Аким Г.Л., Белодубровский Р.Б., Буров А.В.* Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. I. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. СПб.: Политехника, 2003. 633 с.

Osipov P.S., Akim G.L., Belodubrovskiy R.B., Burov A.V. *Technology of Pulp and Paper Production*: In 3 Vol. Vol. I. Raw Materials and Production of Semi-Finished Products. Part 2. Production of Semi-Finished Products. Saint Petersburg, Politekhnika Publ., 2003. 633 p. (In Russ.).

6. *Смирнова Е.Г., Лоцманова Е.М., Журавлева Н.М., Резник А.С., Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Минакова А.Р., Симонова Е.И., Сиваков В.П., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Казаков Я.В., Севастьянова Ю.В., Коптяев В.В., Дернова Е.В., Канарский А.В., Дулькин Д.А., Щербак Н.В., Дубовый В.К.* Материалы из нетрадиционных видов волокон: технологии получения, свойства, перспективы применения: моногр. / под ред. А.В. Вураско. Екатеринбург: Уральск. гос. лесотехн. ун-т, 2020. 252 с.

Smirnova E.G., Lotsmanova E.M., Zhuravleva N.M., Reznik A.S., Vurasko A.V., Driker B.N., Minakova A.R., Simonova E.I., Sivakov V.P., Pervova I.G., Maslakova T.I., Kazakov Ya.V., Sevastyanova Yu.V., Koptyaev V.V., Dernova E.V., Kanarskiy A.V., Dulkin D.A., Shcherbak N.V., Dubovoy V.K. *Materials from Unconventional Fiber Types: Production Technologies, Properties, and Application Prospects*: Monograph. Ed. by A.V. Vurasko. Yekaterinburg, USFEU Publ., 2020. 252 p. (In Russ.).

7. Abidi N., Cabrales L., Haigler C.H. Changes in the Cell Wall and Cellulose Content of Developing Cotton Fibers Investigated by FTIR Spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 100, pp. 9–16. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.074

8. Ahmed B., Ahmad Z., Ihsan A., Khan M.A., Fazal T. Biomaterials as Promising Biosorbents for Efficient Uranium Extraction from Seawater: A Comprehensive Review. *Separation and Purification Technology*, 2024, vol. 338, art. 126507. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126507

9. Altaner C.M., Thomas L.H., Fernandes A.N., Jarvis M.C. How Cellulose Stretches: Synergism between Covalent and Hydrogen Bonding. *Biomacromolecules*, 2014, vol. 15(3), pp. 791–798. https://doi.org/10.1021/bm401616n

10. Bogolitsyn K., Parshina A., Karmanov A., Kocheva L., Rachkova N., Polomarchuk D. Sorption of Uranium and Thorium by Cellulose Complexes of Arctic Brown Algae. *Journal of Applied Phycology*, 2023, pp. 1813–1819. https://doi.org/10.1007/s10811-023-02976-3

11. de Oliveira Paula E.A., de Melo R.R., Pedrosa T.D., de Albuquerque F.B., da Silva F.M., Pimenta A.S. Potential of Non-Wood Fibers as Sustainable Reinforcements for Polymeric Composites – A Review. *Forest Science*, 2023, pp. 123–150. https://doi.org/10.1007/978-981-99-2846-0_6

12. Dubrovsky N.M., Morin K.A., Cherry J.A., Smyth D.J.A. Uranium Tailings Acidification and Subsurface Contaminant Migration in a Sand Aquifer. *Water Quality Research Journal*, 1984, vol. 19, iss. 2, pp. 55–89. https://doi.org/10.2166/wqrj.1984.016

13. Gilarrahz M.A., Oliet M., Rodriguez F., Tijero J. Ethanol-Water Pulping: Cooking Variables Optimization. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1998, vol. 76, iss. 2, pp. 253–260. https://doi.org/10.1002/cjce.5450760213

14. Gröndahl J., Karisalmi K., Vapaavuori J. Micro- and Nanocelluloses from Non-Wood Waste Sources; Processes and Use in Industrial Applications. *Soft Matter*, 2021, vol. 17, pp. 9842–9858. https://doi.org/10.1039/D1SM00958C

15. Jahan S., Rukhsana B., Baktash M.M., Ahsan L., Fatehi P., Ni Y. Pulping of Non-Wood and Its Related Biorefinery Potential in Bangladesh: A Review. *Current Organic Chemistry*, 2013, vol. 17, iss. 15, pp. 1570–1576. https://doi.org/10.2174/13852728113179990065

16. Kamarian S., Song J.I. Review of Literature on Eco-Friendly Sandwich Structures Made of Non-Wood Cellulose Fibers. *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 2022, vol. 24, iss. 3, pp. 1653–1705. https://doi.org/10.1177/10996362211062372

17. Karmanov A.P., Shaposhnikova L.M., Kocheva L.S., Rachkova N.G., Belyy V.A., Lutoev V. Structural Features of Stress Lignin of Aspen (*Populus tremula* L.) Growing under Increased Background Radiation. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2023, vol. 50, art. 102677. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2023.102677

18. Kartel M.T., Strelko V.V., Stavitskaya S.S., Mardanenko V.K., Kupchik L.A. Combined Adsorption Preparations from Active Carbons, Clay Minerals and Natural Plant Products. *Combined and Hybrid Adsorbents*. Ed. by J.M. Loureiro, M.T. Kartel. Dordrecht, Springer, 2006, pp. 165–180. https://doi.org/10.1007/1-4020-5172-7_17

19. Liesch T., Hinrichsen S., Goldscheider N. Uranium in Groundwater – Fertilizers versus Geogenic Sources. *Science of the Total Environment*, 2015, vol. 536, pp. 981–995. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.133

20. Mironova D.Y., Varadarajan V., Timakhovich I.V., Barakova N.V., Tokbaeva A.A., Rumiantceva O.N., et al. Methods of Commercialization and Usage of Sosnovsky Hogweed Processing. *Recycling*, 2022, vol. 7, iss. 5, art. 77. https://doi.org/10.3390/recycling7050077

21. Neitzel N., Hosseinpourpia R., Walther T., Adamopoulos S. Alternative Materials from Agro-Industry for Wood Panel Manufacturing – A Review. *Materials*, 2022, vol. 15, iss. 16, art. 4542. https://doi.org/10.3390/ma15134542

22. Patel D.K., Dutta S.D., Lim K.-T. Nanocellulose-Based Polymer Hybrids and Their Emerging Applications in Biomedical Engineering and Water Purification. *RSC Advances*, 2019, vol. 9, iss. 33, pp. 19143–19162. https://doi.org/10.1039/C9RA03261D

23. Pennells J., Godwin I.D., Amiralian N., Martin D.J. Trends in the Production of Cellulose Nanofibers from Non-Wood Sources. *Cellulose*, 2020, vol. 27, pp. 575–593. https://doi.org/10.1007/s10570-019-02828-9

24. Sharma H., Kaith B.S., Kumar R., Mehra R., Bhatti M.S. Fabrication of Cellulose-Collagen Based Biosorbent as Eco-Friendly Scavengers for Uranyl Ions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, vol. 266, part 2, art. 131400. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.131400

25. Talari A.C.S., Garcia Martinez M.A., Movasaghi Z., Rehman S., Rehman I.U. Advances in Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2017, vol. 52, iss. 5, pp. 456–506. https://doi.org/10.1080/05704928.2016.1230863

26. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., et al. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051–1069. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117

27. Vaaramaa K., Pulli S., Lehto J. Effects of pH and Uranium Concentration on the Removal of Uranium from Drinking Water by Ion Exchange. *Radiochimica Acta*, 2000, vol. 88, no. 12, pp. 845–850. https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.12.845

28. Ventura-Cruz S., Tecante A. Nanocellulose and Microcrystalline Cellulose from Agricultural Waste: Review on Isolation and Application as Reinforcement in Polymeric Matrices. *Food Hydrocolloids*, 2021, vol. 118, art. 106771. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106771

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest

Вклад авторов: Все авторы в равной доле участвовали в написании статьи
Authors' Contribution: All authors contributed equally to the manuscript