

УДК 544.773.432

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ В СИНТЕЗЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СУПЕРАБСОРБИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

© A.B. Сорокин*, А.В. Скорлуханова, Е.М. Циммер, М.С. Лавлинская

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1,
Воронеж, 394018, Россия, andrew.v.sorokin@gmail.com

Рисовая шелуха – побочный продукт очистки рисового зерна – представляет собой отход сельского хозяйства, содержащий в своем составе полисахаридную и кремниевую фракции. Ее утилизация путем сжигания наносит вред окружающей среде, а также приводит к потере ценного источника сырья для получения различных продуктов химических технологий. Целью работы являлся синтез композиционных суперабсорбентов на основе карбоксиметилированной полисахаридной фракции рисовой шелухи и изучение особенностей водопоглощения полученных полимеров. Полисахаридная фракция выделялась последовательным кислотным и щелочным гидролизом, с последующим карбоксиметилированием для повышения ее водорастворимости. Полученные продукты были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Карбоксиметилированный продукт модификации рисовой шелухи был использован в синтезе композиционных суперабсорбентов, которые по своим водопоглощающим свойствам не уступают аналогам, полученным из товарной карбоксиметилцеллюлозы, а также превосходят по этому параметру коммерчески доступные образцы. Исследование особенностей набухания синтезированных суперабсорбентов показало, что процесс контролируется хемосорбцией. Выявлено, что диффузия молекул воды в фазе полимера медленнее по сравнению образцом, полученным из товарной карбоксиметилцеллюлозы. Таким образом, показано, что продукты переработки рисовой шелухи являются перспективными компонентами для синтеза композиционных суперабсорбентов.

Ключевые слова: рисовая шелуха, карбоксиметилирование, суперабсорбенты, равновесная степень набухания, кинетика набухания.

Для цитирования: Сорокин А.В., Скорлуханова А.В., Циммер Е.М., Лавлинская М.С. Перспективы применения продуктов переработки рисовой шелухи в синтезе композиционных суперабсорбирующих материалов // Химия растительного сырья. 2025. №4. С. 121–131. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250416512>.

Введение

В настоящее время значительное внимание ученых приковано к проблеме переработки отходов растительного происхождения, одним из которых является рисовая шелуха (РШ), получаемая в ходе очистки зерна этого злака. Крупнотоннажные объемы производства риса приводят к накоплению большого количества подобных отходов, при переработке которых возникают определенные сложности, связанные с высокой абразивностью частиц, обусловленной значительным содержанием диоксида кремния. Более того, малая насыпная плотность ($\sim 96\text{--}160 \text{ кг}/\text{м}^3$) делает транспортировку рисовой шелухи основной статьей расходов при ее переработке в удаленности от производств, очищающих зерно [1]. Сегодня основным способом утилизации РШ является сжигание, в процессе которого в окружающую среду выделяются парниковые газы, негативно влияющие на окружающую среду и здоровье человека [2]. В связи с этим требуется найти более рациональный способ утилизации рисовой шелухи, который будет экономически обоснованным, но в то же время безопасным для окружающей среды и здоровья человека.

Суперабсорбирующие полимеры (САП) представляют собой трехмерные сетчатые структуры, способные поглощать и удерживать количества воды, во много раз превышающие их собственную массу [3]. Основная часть производимых САП находит применение в создании средств индивидуальной гигиены [4, 5], однако значительный интерес вызывают возможности применения таких материалов в

* Автор, с которым следует вести переписку.

агротехнологиях [6]. В засушливых регионах они способствуют увеличению влагоемкости почв и грунтов, защищая их от ветровой и водной эрозий, а также значительно снижая объем требуемой ирригационной воды [7].

Различают синтетические и композиционные суперабсорбенты. Синтетические полимеры производятся чаще всего из акриловой, метакриловой кислот и их производных. Однако такие материалы плохо разлагаются в природных условиях, что приводит к их накоплению в почве [8, 9].

Композиционные суперабсорбенты синтезируют, используя различные природные полисахариды (целлюлозу, хитозан, альгинат натрия, декстран, пектин, крахмал и др.) совместно с синтетическими гидрофильными мономерами [10–14]. Введение биоразлагаемых компонентов позволяет ускорить процесс распада САП, что способствует снижению антропогенной нагрузки на сельскохозяйственные почвы, сохраняя их плодородие [15]. Такие суперабсорбенты получают методами блочной, растворной или суспензионной полимеризации [16–18].

В составе рисовой шелухи содержится порядка 75% высокомолекулярных соединений, в основном целлюлозы [19]. Ее полисахаридная компонента может быть использована для создания композиционных суперабсорбирующих материалов. Вовлечение рисовой шелухи в производство таких водосберегающих материалов решает проблему ее утилизации и позволяет получать ценные продукты, которые могут иметь применение в различных областях сельского хозяйства и промышленности.

В связи с этим целью работы являлся синтез композиционных суперабсорбентов на основе карбоксиметилированной полисахаридной фракции рисовой шелухи и изучение особенностей водопоглощения полученных полимеров.

Экспериментальная часть

В работе использовали рисовую шелуху, которую измельчали при помощи шаровой мельницы и отбирали фракцию 500–1000 мкм. Источником РШ служили отходы производства риса, регион произрастания – Краснодарский край, Россия, усредненный состав РШ представлен в литературе [2]. Гидроксид натрия и калия, уксусную и серную кислоты, метиловый и изопропиловый спирты, все ЧДА (Вектон, Россия), а также монохлорацетат натрия (Sigma Aldrich, Германия) использовали без дополнительной очистки. Персульфат калия, ЧДА (Вектон, Россия), акриламид и *N,N'*-метилен-бис-акриламид, (Acros Organics, США) перекристаллизовывали непосредственно перед синтезом. Акриловая кислота (Acros Organics, США) очищалась дистилляцией в вакууме.

Выделение целлюлозы из рисовой шелухи проводилось в два этапа согласно методике [20]. На первой стадии измельченная рисовая шелуха подвергалась кислотному гидролизу с использованием серной кислоты, на втором – полученный твердый остаток кипятили с раствором гидроксида натрия. Для повышения водорастворимости полученный на предыдущей стадии продукт (небеленая целлюлоза) карбоксиметилировали согласно методике [21], получаемую карбоксиметилированную небеленную целлюлозу (КМНЦ) использовали для синтеза композиционных суперабсорбентов.

Синтез композиционных суперабсорбентов. Для сополимеризации использовали акриловые мономеры – акриловую кислоту (АК) и акриламид (АМ). В качестве сшивающего агента применяли *N,N'*-метилен-бис-акриламид (МБАА). Инициатором радикальной полимеризации являлся персульфат калия (ПСК). ПСК, МБАА, КМНЦ, АК и АМ брали в массовом соотношении 0.05 : 0.025 : 1 : 3 : 1 или 0.05 : 0.025 : 0.5 : 3 : 1 для приготовления гомогенного водного раствора, общая концентрация растворенных веществ составляла 20%масс. Реакционный сосуд, содержащий все реагенты, переносили на водянную баню с температурой 70 °C. Процесс полимеризации проводили в течение 2 ч. После завершения полимеризации полученный суперабсорбент, представляющий собой твердый гелеобразный продукт, измельчали, промывали водно-спиртовой (50%об.) смесью для удаления непрореагировавших компонентов и гомополимеров, сушили на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 40 °C до постоянной массы.

Для подтверждения структуры исследуемых объектов использовали ИК-спектроскопию. ИК-спектры регистрировали на спектрометре IRAffinity1(Shimadzu Scientific Instruments, Япония) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с использованием приставки, оснащенной призмой из ZnSe. Диапазон регистрации составлял 900–4000 см⁻¹, спектральное разрешение – 4 см⁻¹. Образцы непосредственно перед регистрацией спектров повторно высушивали и тщательно измельчали.

Исследование морфологии поверхности полученных суперабсорбентов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии, с использованием прибора Jeol JSM-6380LV (Jeol Ltd., Япония). Анализируемые образцы были предварительно покрыты слоем золота толщиной 10 нм.

Равновесную степень набухания, Q_e , или степень набухания в момент времени t , Q_t , определяли гравиметрическим методом. Полученные значения рассчитывали по формуле (1), результат представляли в виде среднее значение \pm стандартное отклонение, рассчитанное из результатов двукратного повторения эксперимента для одного типа САП, полученного в трех независимых синтезах ($n=6$, $P=0.95$):

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где m_1 и m_0 – масса набухшего и сухого образцов, г, соответственно.

Для исследования особенностей абсорбции воды результаты кинетического исследования процесса были обработаны математическими кинетическими моделями: псевдопервого и псевдовторого порядков и модели Ритгера-Пеппаса.

Кинетическая модель набухания псевдопервого порядка описывается уравнением (2) [22]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t. \quad (2)$$

Кинетическая модель набухания псевдовторого порядка описывается уравнением (3) [23]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}. \quad (3)$$

Модель Ритгера-Пеппаса описывается уравнением (4) [24]:

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} = k \cdot t^n \text{ или } \ln F = \ln Q_t - \ln Q_e = \ln k + n \cdot \ln t, \quad (4)$$

где k_1 и k_2 – кинетические константы скорости псевдопервого и псевдовторого порядка, г/мг·мин соответственно; F – фракционная степень набухания в момент времени t ; k – структурный параметр; n – показатель степени, отражающий тип диффузии.

Обсуждение результатов

Рисовая шелуха – сложный композит, состоящий из соединений различной природы. Поэтому для выделения полисахаридной фракции были осуществлены последовательные процессы кислотного и щелочного гидролиза. Выход продукта составил 85 и 47% от массы исходной рисовой шелухи для каждой стадии соответственно. Для оценки изменений химического состава рисовой шелухи в результате указанных манипуляций использовали метод ИК-спектроскопии. На рисунке 1А представлены ИК-спектры исходной рисовой шелухи, а также продуктов ее гидролиза. В спектре рисовой шелухи присутствуют следующие характеристические полосы поглощения: широкая полоса, отвечающая валентным колебаниям гидроксильных групп в области $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; при 1510 cm^{-1} , характерная для колебаний ароматических колец [25]; при 1421 cm^{-1} , описывающая деформационные колебания C-H связей; плоские деформационные колебания гидроксильных групп, непосредственно связанных с ароматическими кольцами, проявляются при 1369 cm^{-1} [26]; валентные колебания C-O-C связей ароматических сложных эфиров выражаются полосой при 1323 cm^{-1} [27]; колебания скелета глюкопиранозного циклов и связей C-OH образуют широкую многокомпонентную интенсивную полосу поглощения с выраженным максимумом при 1034 cm^{-1} [28]. Сигналы при 1510 , 1369 и 1323 cm^{-1} подтверждают наличие лигнина в составе рисовой шелухи [20], а многокомпонентная полоса при 1034 cm^{-1} – углеводной составляющей. Кислотный гидролиз не изменяет положение и форму полос поглощения, относящихся к лигнину, но незначительно увеличивает их интенсивность, что связано с увеличением концентрации его функциональных групп, вследствие разрушения гемицеллюлоз, формирующих оболочку вокруг целлюлозных волокон рисовой шелухи [29]. При этом на спектрах рисовой шелухи и продукта ее

кислотного гидролиза присутствует полоса в области $791\text{--}797\text{ см}^{-1}$, характеризующая валентные колебания силоксановых групп Si-O-Si [30]. Отсутствие этой полосы в спектре продукта щелочного гидролиза подтверждает удаление кремниевой фракции на этой стадии. В то же время на спектре продукта щелочного гидролиза увеличивается интенсивность полос, отвечающих колебаниям гликозидных связей целлюлозы (1153 и 895 см^{-1}) [28], что также подтверждает удаление неорганической фракции рисовой шелухи и, как следствие, повышение концентрации целлюлозы в образце. Однако полученный остаток также содержит примесь лигнина, что подтверждается наличием полос поглощения при 1506 , 1366 , 1317 см^{-1} . Таким образом, продукт, полученный в результате двухстадийного гидролиза рисовой шелухи, представляет целлюлозу с примесью лигнина (небеленую целлюлозу), содержание лигнина составило 9%, что согласуется с литературными данными [20].

Для повышения водорастворимости полученной небеленой целлюлозы проведена ее модификация путем карбоксиметилирования. ИК-спектр полученного продукта представлен на рисунке 1Б. В спектре сохраняются полосы, отвечающие целлюлозе (многокомпонентная полоса с максимумом при 1057 см^{-1} и широкая полоса в области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$), лигнину (полоса при 1507 см^{-1} [31]), а также появляются новые полосы при 1593 и 1414 см^{-1} , отвечающие симметричным и асимметричным валентным колебаниям карбоксилат-аниона [32]. Степень замещения карбоксиметильными группами в пересчете на целлюлозу составила 0.65, определенная согласно методике [33]. Далее полученный на этой стадии продукт будет обозначен как карбоксиметилированная небеленая целлюлоза (КМНЦ).

Результаты сканирующей электронной микроскопии демонстрируют изменения в морфологии поверхности рисовой шелухи после гидролиза и карбоксиметилирования, что также подтверждают успешность модификаций (рис. 2). Рисовая шелуха характеризуется гладкой поверхностью, образованной комплексными композиционными структурами из углеводов, соединений кремния и лигнина (рис. 2А). После кислотного гидролиза (рис. 2Б) наблюдается образование чешуйчатых структур, обусловленных разрушением легкогидролизуемых полисахаридов – гемицеллюлоз [34]. При этом сохраняются отдельные участки с исходной гладкой структурой. Воздействие щелочи приводит к разупорядочиванию чешуйчатой структуры, образованию аморфных структур, состоящих преимущественно из полисахаридов. Подобные изменения обусловлены удалением в процессе щелочного гидролиза соединений кремния, что приводит к образованию пористой ячеистой поверхности (рис. 2В). В результате же карбоксиметилирования наблюдается образование аморфных структур (рис. 2Г), схожих с карбоксиметилизованными полисахаридами [7].

Композиционные суперабсорбенты, содержащие 10 или 20% масс. КМНЦ (далее обозначенные как КМНЦ-САП-10% и КМНЦ-САП-20%), были синтезированы методом осадительной радикальной полимеризации, выход продуктов составил ~94%, структура продуктов подтверждалась методом ИК-спектроскопии. Схема процесса синтеза суперабсорбентов представлена на рисунке 3.

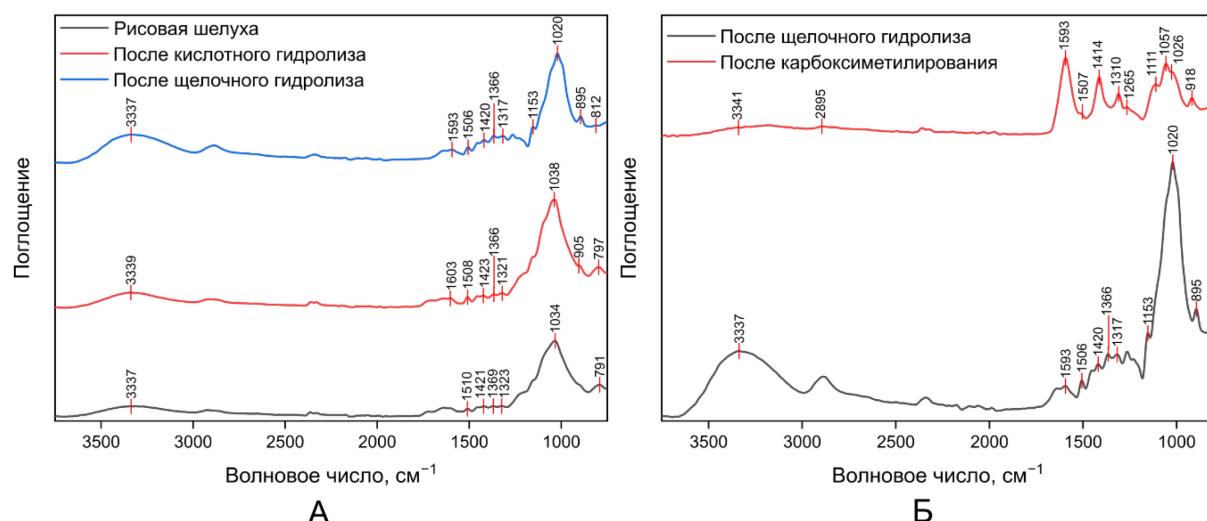


Рис. 1. ИК-спектры рисовой шелухи и продуктов ее модификации

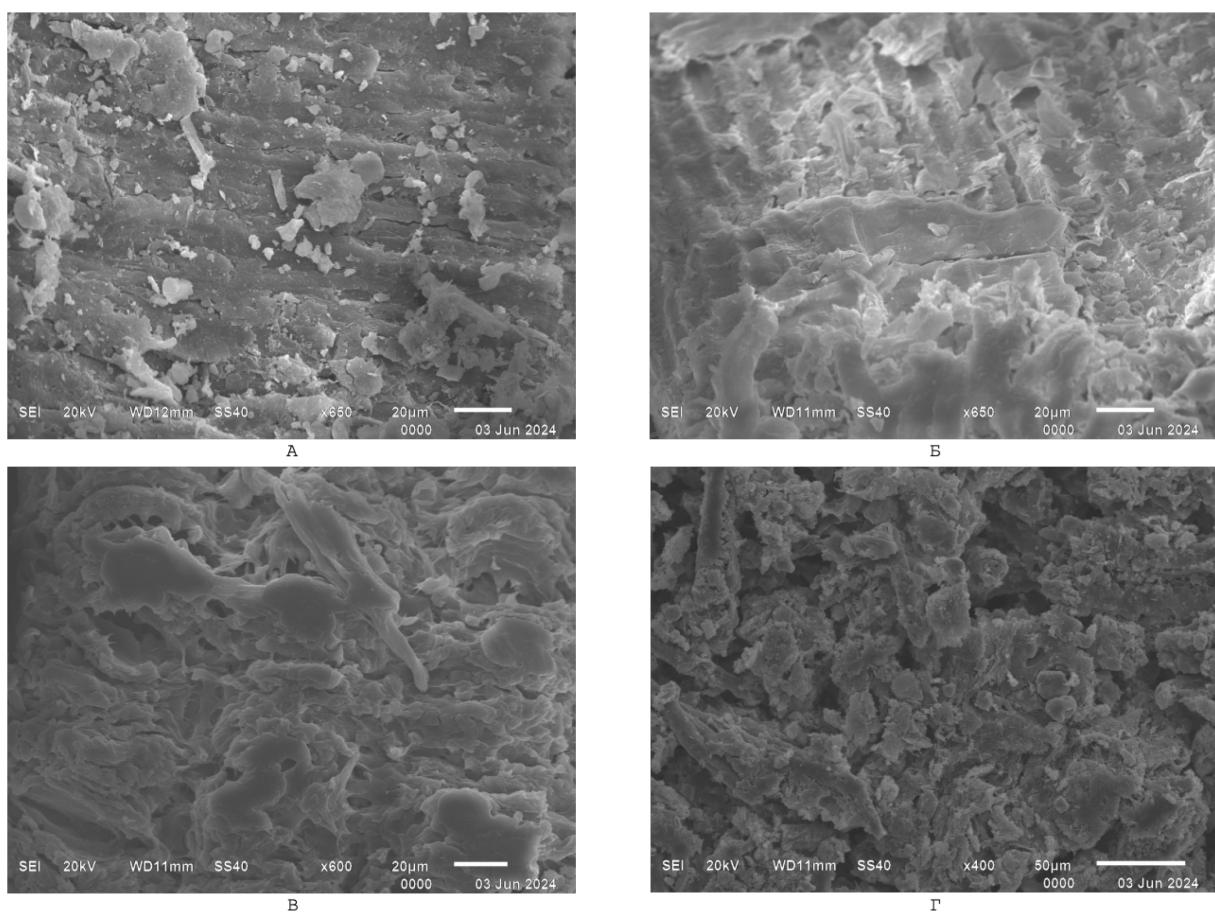


Рис. 2. Микрофотографии поверхности шелухи риса (А), продукта кислотного (Б), щелочного (В) гидролиза и карбоксиметилирования (Г)

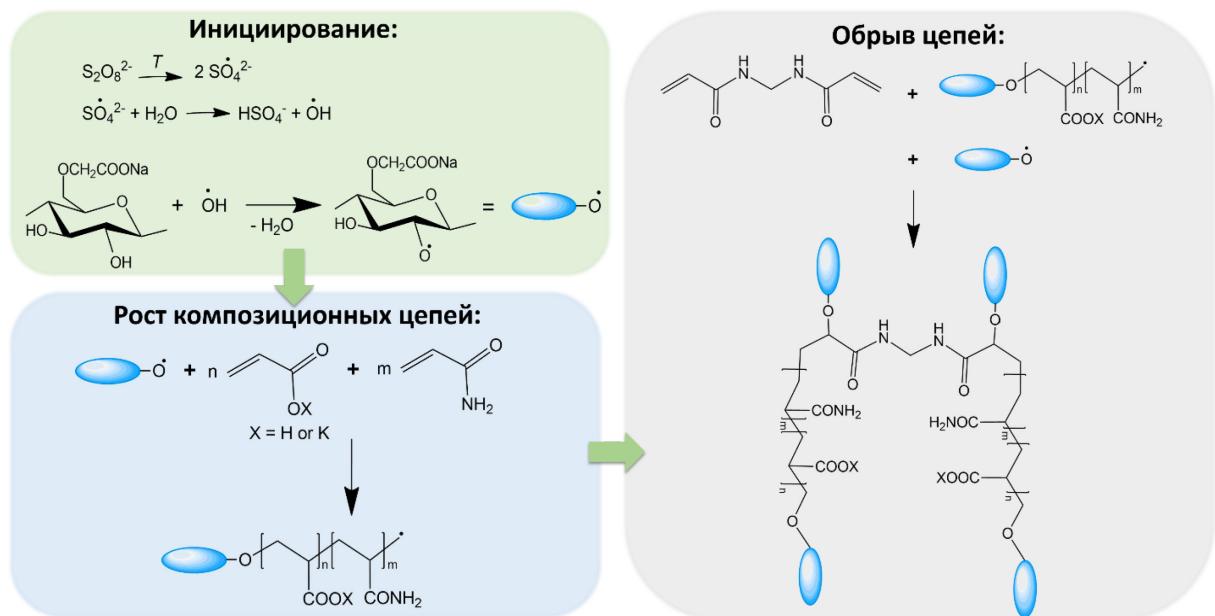


Рис. 3. Схема синтеза композиционных суперабсорбентов

На рисунке 4 представлен ИК-спектр суперабсорбента, содержащего 10%масс. КМНЦ. Характеристические полосы при 3331, 1032, 1103 и 1165 см^{-1} , описывающие валентные колебания ассоциированных ОН-групп, колебания пиранозных циклов и связывающей их гликозидной связи целлюлозы соответственно, при 3204 и 1664 см^{-1} , характеризующая валентные колебания N-H связей связанных амидных групп и C=O групп акриламида и сшивателя, при 1551 и 1398 см^{-1} , относящиеся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям карбоксилат-анионов, подтверждают вхождение всех компонентов в структуру суперабсорбента [32]. Значительно изменяется форма и волновое число полосы поглощения при 1032 см^{-1} по сравнению со спектром КМНЦ, что является подтверждением участия КМНЦ в реакции сополимеризации через гидроксильные группы и встраивания в полимерную сетку [35]. Спектр образца, содержащего 20% масс. КМНЦ, имеет аналогичные полосы поглощения, поэтому здесь не приведен.

Результаты определения равновесной степени набухания, Q_e , синтезированных композиционных суперабсорбентов представлены в таблице 1. Установлено, что при увеличении доли карбоксиметилированной небеленой целлюлозы в составе САП происходит снижение значений Q_e , что согласуется с ранее опубликованными результатами для суперабсорбентов, полученных с использованием товарной карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с молекулярной массой 10 кДа и степенью замещения 0.7 [7] (КМНЦ-САП-10% и КМНЦ-САП-20%). При этом значения равновесной степени набухания для образцов с одинаковой концентрацией товарной КМЦ и КМНЦ из рисовой шелухи статистически не различаются. Более того, полученные в настоящем исследовании суперабсорбенты превосходят по рассматриваемому параметру коммерчески доступные синтетические суперабсорбенты «Аквасин» и «Aquasorb».

Исследование кинетики набухания образца, содержащего 10%масс. КМНЦ, показывает, что скорость процесса ниже по сравнению с образцом, полученным из товарной карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ-САП-10%; рис. 5А). Однако, в целом, наблюдаются те же закономерности: на кривой – этапы быстрой (~100 мин) и медленной сорбции, но они не так четко выражены, как для образца товарной карбоксиметилцеллюлозы. По-видимому, замедление набухания объясняется наличием жесткоцепного лигнина, затрудняющего диффузию и расширение полимерной сетки после контакта с молекулами воды.

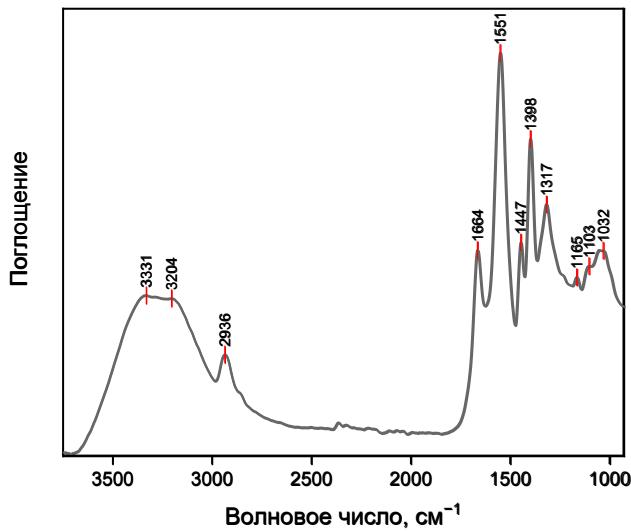


Рис. 4. ИК-спектр композиционного суперабсорбента, содержащего 10%масс. КМНЦ

Таблица 1. Равновесная степень набухания композиционных суперабсорбентов в дистиллированной воде

№ п/п	Образец	Равновесная степень набухания, Q_e
1	КМНЦ-САП-10%	1143±72
2	КМНЦ-САП-20%	376±12
3	КМЦ-САП-10% [7]	1061±51
4	КМЦ-САП-20% [7]	378±19
5	«Аквасин»	459±40
6	«Aquasorb»	474±29

Выдвинутое предположение подтверждается результатами обработки экспериментальных данных с помощью математической кинетической степенной модели Ритгера-Пеппаса. Параметр n , графически определяемый как тангенс наклона прямой в координатах $\ln F - \ln t$, отражает тип диффузии молекул воды внутри фазы суперабсорбента. Для образца, полученного с использованием КМНЦ, величина параметра $n=0.891$ (рис. 5Б, табл. 2), что соответствует аномальной (нефиксовой) диффузии, при которой скорость релаксации полимерной сетки и скорость диффузии молекул воды внутри нее практически равны [36]. Для суперабсорбента, полученного из товарной карбоксиметилцеллюлозы, значение $n=0.402$, что указывает на процесс псевдофиксовой диффузии, при котором скорость релаксации полимерной сетки значительно ниже скорости диффузии молекул воды [34]. Таким образом, наличие жесткоцепного лигнина в составе суперабсорбента затрудняет набухание полимерной сетки и проникновение внутрь нее молекул воды, снижая скорость их диффузии, в то же время для КМЦ-САП-10% не происходит замедление транспорта воды, значительно превосходящего по скорости макромолекулярную подвижность сетки. Отдельно стоит отметить, что для образца КМНЦ-САП-10% значение коэффициента детерминации R^2 значительно выше, чем для КМЦ-САП-10%. Этот факт подчеркивает, что скорость диффузии воды внутри фазы полимера оказывает большее влияние на набухание для образца, полученного на основе карбоксиметилированной небеленой целлюлозы из рисовой шелухи, по сравнению с суперабсорбентом на основе товарной карбоксиметилцеллюлозы.

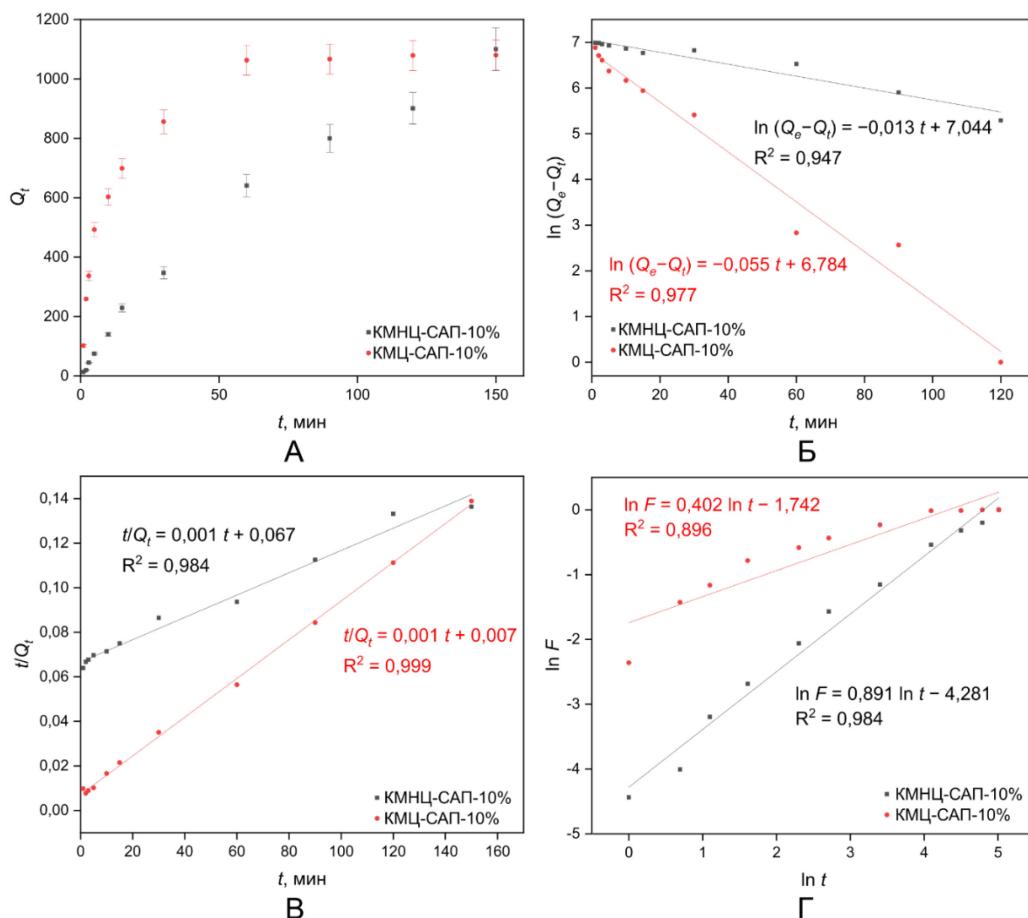


Рис. 5. Исследование особенностей набухания суперабсорбентов: А – кинетические профили набухания; обработка кинетических данных набухания с помощью моделей: Б – псевдопервого порядка; В – псевдовторого порядка; Г – модели Ритгера-Пеппаса

Таблица 2. Параметры кинетических математических моделей

Образец	Модель Ритгера-Пеппаса		Модель псевдопервого порядка		Модель псевдовторого порядка	
	R^2	n	R^2	k_1	R^2	k_2
КМНЦ-САП-10%	0.984	0.891	0.947	0.013	0.984	0.001
КМЦ-САП-10%	0.896	0.402	0.977	0.055	0.999	0.001

Кроме типа диффузии в фазе полимера, на набухание суперабсорбента также оказывает тип взаимодействия полимерной сетки с молекулами воды. Для выявления движущей силы набухания синтезированных образцов результаты кинетического исследования были обработаны с помощью моделей псевдопервого и псевдовторого порядков (рис. 5В и 5Г, табл. 2). На основании значений параметра R^2 установлено, что наиболее адекватно экспериментальные данные описываются с помощью модели псевдовторого порядка, в основе которой лежит предположение, что взаимодействие происходит за счет образования химических связей между сорбентом и сорбатом [23]. Таким образом, можно заключить, что именно хемосорбция контролирует процесс набухания обоих исследуемых суперабсорбентов.

Заключение

В ходе выполнения работы из рисовой шелухи выделена небеленая целлюлоза, осуществлено ее карбоксиметилирование, что подтверждено методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Из полученного продукта синтезированы суперабсорбенты, содержащие 10 и 20%масс. карбоксиметилированной небеленой целлюлозы. В результате исследования влагопоглощающих свойств установлено, что синтезированные продукты набухают медленнее аналогов, полученных из товарной карбоксиметилцеллюлозы, но имеют практически равные значения равновесной степени набухания. Процесс набухания контролируется хемосорбицией воды и сильно зависит от скорости диффузии ее молекул в фазе полимера. Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что с использованием карбоксиметилированной небеленой целлюлозы, выделенной из рисовой шелухи, возможно получить композиционные суперабсорбенты, не уступающие по своим влагоудерживающим свойствам полимерам, полученным на основе товарной карбоксиметилцеллюлозы.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-23-20008.

Конфликт интересов

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

Открытый доступ

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

Список литературы

1. Зеленский Г.Л. Рис: биологические основы селекции и агротехники. Краснодар, 2016. 238 с.
2. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. 53, №3. С. 116–124.
3. Zohuriaan M., Kabiri K. Superabsorbent polymer materials: A Review // Iran. Polymer Journal. 2008. Vol. 17 (6). Pp. 451–477.
4. Bashari A., Rouhani Shirvan A., Shakeri M. Cellulose – based hydrogels for personal care products // Polym. Adv. Technol. 2018. Vol. 29, no. 12. Pp. 2853–2867. <https://doi.org/10.1002/pat.4290>.
5. Sannino A., Demiray C., Madaghieh M. Biodegradable Cellulose-based Hydrogels: Design and Applications // Materials. 2009. Vol. 2, no. 2. Pp. 353–373. <https://doi.org/10.3390/ma2020353>.
6. Dabhi R., Bhatt N., Pandit B. Effect on the absorption rate of agricultural super absorbent polymers under the mixer of soil and different quality of irrigation water // Int. J. Eng. Res. 2014. Vol. 3. Pp. 1402–1406.
7. Sorokin A., Sukhanov P., Popov V., Kannykin S., Lavlinskaya M. A new approach to increasing the equilibrium swelling ratio of the composite superabsorbents based on carboxymethyl cellulose sodium salt // Cellulose. 2022. Vol. 29, no. 1. Pp. 159–173. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04326-3>.
8. Buchholz F.L., Graham A.T. Modern superabsorbent polymer technology. New York: Wiley-VCH, 1998. 279 p. <https://doi.org/10.5860/choice.35-5664>
9. Po R. Water-absorbent polymers: a patent survey // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. 1994. Vol. 34, no. 4. Pp. 607–662. <https://doi.org/10.1080/15321799408014168>.
10. Zhang J., Wang A. Study on superabsorbent composites. IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays // React. Funct. Polym. 2007. Vol. 67, no. 8. Pp. 737–745. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.001>.
11. Rashidzadeh A., Olad A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly (AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite // Carbohydr. Polym. 2014. Vol. 114. Pp. 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.010>.

12. Guilherme M., Aouada F., Fajardo A., Martins A., Paulino A., Davi M., Rubira A., Muniz E. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: Review // European Polymer Journal. 2015. Vol. 72. Pp. 365–385. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.017>.
13. Klinpituksa P., Kosiyakanon P. Superabsorbent Polymer Based on Sodium Carboxymethyl Cellulose Grafted Polyacrylic Acid by Inverse Suspension Polymerization // Int. J. Polym. Sci. 2017. Vol. 2017. Pp. 1–6. <https://doi.org/10.1155/2017/3476921>.
14. Raju K.M., Raju M.P., Mohan Y.M. Synthesis and water absorbency of crosslinked superabsorbent polymers // J. Appl. Polym. Sci. 2002. Vol. 85, no. 8. Pp. 1795–1801. <https://doi.org/10.1002/app.10731>.
15. Behera S., Mahanwar P.A. Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: Review // Polym.-Plast. Technol. Mater. 2020. Vol. 59, no. 4. Pp. 341–356. <https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1647239>.
16. Drury J.L., Mooney D.J. Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications // Biomaterials. 2003. Vol. 24, no. 24. Pp. 4337–4351. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00340-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00340-5).
17. Lee W., Lin Y. pH-reversible hydrogels. IV. Swelling behavior of the 2-hydroxyethyl methacrylate-co-acrylic acid-co-sodium acrylate copolymeric hydrogels // J. Appl. Polym. Sci. 2001. Vol. 81, no. 6. Pp. 1360–1371. <https://doi.org/10.1002/app.1561>.
18. Bajpai S.K., Bajpai M., Sharma L. Inverse suspension polymerization of poly (methacrylic acid-co-partially neutralized acrylic acid) superabsorbent hydrogels: synthesis and water uptake behavior // Des. Monomers Polym. 2007. Vol. 10, no. 2. Pp. 181–192. <https://doi.org/10.1163/156855507780378285>.
19. Barana D., Salanti A., Orlandi M., Ali S., Luca Z. Biorefinery process for the simultaneous recovery of lignin, hemicelluloses, cellulose nanocrystals and silica from rice husk and Arundo donax // Ind. Crop. Prod. 2016. Vol. 86. Pp. 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.029>.
20. Nafo N., Zenitova L., Prosvirnikov D., Safin R. Study of the process of simultaneous extraction of xylose, nanocellulose, lignin and silica from rice husk // Systems. Methods. Technologies. 2019. Vol. 3(43). Pp. 122–128. <https://doi.org/10.18324/2077-5415-2019-3-122-128>.
21. Chen S.-C., Wu Y.-C., Mi F.-L., Lin Y.-H., Yu L.-C., Sung H.-W. A novel pH-sensitive hydrogel composed of N,O-carboxymethyl chitosan and alginate cross-linked by genipin for protein drug delivery // Journal of Controlled Release. 2004. Vol. 96, no. 2. Pp. 285–300. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2004.02.002>.
22. Revellame E., Fortela D., Sharp W., Hernandez R., Zappi M. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review // Cleaner Engineering and Technology. 2020. Vol. 1. 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>.
23. Ho S.Y., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // Process biochemistry. 1999. Vol. 34, no. 5. Pp. 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
24. Peppas N.A., Khare A.R. Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release // Advanced drug delivery reviews. 1993. Vol. 11, no. 1-2. Pp. 1–35. [https://doi.org/10.1016/0169-409X\(93\)90025-Y](https://doi.org/10.1016/0169-409X(93)90025-Y).
25. Кострюков С.Г., Малов Н.А., Матякубов Х.Б., Конушкин И.А. Количественное определение лигнина в растительных материалах с помощью ИК-спектроскопии // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, №1. С. 5–16. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-5-16>.
26. Резников В.М., Сорокина Н.Ф. Ультрафиолетовые и инфракрасные спектры лигнина сфагнового мха // Общая и прикладная химия. 1972. №4. С. 107–115.
27. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии в органической химии: учеб. пособ. для вузов. М., 1971. 264 с.
28. Шипина О.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. ИК-спектроскопические исследования целлюлозы и травянистых растений // Вестник Казанского технологического университета. 2009. №6. С. 148–151.
29. Зарубина А.Н., Иванкин А.Н., Кулезнев А.С., Кочетков А.С. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор // Лесной вестник. 2019. Т. 23, №5. С. 116–125. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2019-5-116-125>.
30. Мурашкевич А.Н., Лавлинская А.С., Баранникова Т.И., Жарский И.М. Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов TiO₂ – SiO₂ // Журнал прикладная спектроскопия. 2008. Т. 75, №5. С. 724–728.
31. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Скворцов Е.В. Карбоксиметилирование лигнина древесины осины сус펜зионным способом // Химия растительного сырья. 2000. №4. С. 39–47.
32. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М., 2012. 54 с.
33. Stojanović Ž., Jeremić K., Jovanović S., Lechner M. A Comparison of Some Methods for the Determination of the Degree of Substitution of Carboxymethyl Starch // Starch. 2005. Vol. 57. Pp. 79–83. <https://doi.org/10.1002/star.200400342>.
34. Колосов П.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Высокомолекулярные продукты карбоксиметилирования растительного сырья с сорбционными свойствами. Барнаул, 2014. 134 с.
35. Sorokin A.V., Goncharova S.S., Lavlinskaya M.S., Holyavka M.G., Faizullin D.A., Zuev Y.F., Kondratyev M.S., Artyukhov V.G. Complexation of Bromelain, Ficin, and Papain with the Graft Copolymer of Carboxymethyl Cellulose Sodium Salt and N-Vinylimidazole Enhances Enzyme Proteolytic Activity // International Journal of Molecular Sciences. 2023. Vol. 24. 11246. <https://doi.org/10.3390/ijms241411246>.
36. Peppas N., Brannon-Peppas L. Water diffusion and sorption in amorphous macromolecular systems and foods // Journal of Food Engineering. 1994. Vol. 22. Pp. 189–210. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)90030-2](https://doi.org/10.1016/0260-8774(94)90030-2).

Поступила в редакцию 6 июня 2024 г.

После переработки 13 января 2025 г.

Принята к публикации 15 января 2025 г.

Sorokin A.V., Skorlukhanova A.V., Tsimmer Ye.M., Lavlinskaya M.S. EXPLORING THE USE OF RICE HUSK PROCESSING BYPRODUCTS IN COMPOSITE SUPERABSORBENT MATERIAL SYNTHESIS*

Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, Voronezh, 394018, Russia, andrew.v.sorokin@gmail.com

Rice husk, a byproduct of rice grain cleaning, is an agricultural waste rich in polysaccharide and silicon fractions. Its disposal through burning harms the environment and results in the loss of a valuable raw material for producing various chemical technology products. This study aimed to synthesize composite superabsorbents from the carboxymethylated polysaccharide fraction of rice husk and to evaluate the water absorption characteristics of the resulting polymers. The polysaccharide fraction was extracted through sequential acid and alkaline hydrolysis, followed by carboxymethylation to enhance water solubility. The synthesized products were characterized using FTIR spectroscopy and scanning electron microscopy. The carboxymethylated rice husk derivative was utilized in the synthesis of composite superabsorbents, which demonstrated water-absorbing properties comparable to those of commercial carboxymethyl cellulose. Notably, these superabsorbents exceeded commercially available samples in terms of water absorption performance. An analysis of the swelling behavior of the synthesized superabsorbents revealed that the process is governed by chemisorption. It was observed that water molecule diffusion within the polymer matrix occurred at a slower rate compared to samples derived from commercial carboxymethyl cellulose. These findings highlight the potential of rice husk-derived materials as promising components for the synthesis of composite superabsorbents.

Keywords: rice husk, carboxymethylation, superabsorbents, equilibrium swelling ratio, swelling kinetics.

For citing: Sorokin A.V., Skorlukhanova A.V., Tsimmer Ye.M., Lavlinskaya M.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 4, pp. 121–131. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250416512>.

References

1. Zelenskiy G.L. *Ris: biologicheskiye osnovy selektsii i agrotehniki*. [Rice: biological foundations of selection and agricultural technology]. Krasnodar, 2016, 238 p. (in Russ.).
2. Sergiyenko V.I., Zemnukhova L.A., Yegorov A.G., Shkorina Ye.D., Vasilyuk N.S. *Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleyeva*, 2004, vol. 53, no. 3, pp. 116–124. (in Russ.).
3. Zohuriaan M., Kabiri K. *Iran. Polymer Journal*, 2008, vol. 17 (6), pp. 451–477.
4. Bashari A., Rouhani Shirvan A., Shakeri M. *Polym. Adv. Technol.*, 2018, vol. 29, no. 12, pp. 2853–2867. <https://doi.org/10.1002/pat.4290>.
5. Sannino A., Demitry C., Madaghiele M. *Materials*, 2009, vol. 2, no. 2, pp. 353–373. <https://doi.org/10.3390/ma2020353>.
6. Dabhi R., Bhatt N., Pandit B. *Int. J. Eng. Res.*, 2014, vol. 3, pp. 1402–1406.
7. Sorokin A., Sukhanov P., Popov V., Kannykin S., Lavlinskaya M. *Cellulose*, 2022, vol. 29, no. 1, pp. 159–173. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04326-3>.
8. Buchholz F.L., Graham A.T. *Modern superabsorbent polymer technology*. New York: Wiley-VCH, 1998, 279 p. <https://doi.org/10.5860/choice.35-5664>
9. Po R. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 1994, vol. 34, no. 4, pp. 607–662. <https://doi.org/10.1080/15321799408014168>.
10. Zhang J., Wang A. *React. Funct. Polym.*, 2007, vol. 67, no. 8, pp. 737–745. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunct-polym.2007.05.001>.
11. Rashidzadeh A., Olad A. *Carbohydr. Polym.*, 2014, vol. 114, pp. 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.010>.
12. Guilherme M., Aouada F., Fajardo A., Martins A., Paulino A., Davi M., Rubira A., Muniz E. *European Polymer Journal*, 2015, vol. 72, pp. 365–385. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.017>.
13. Klinpituksa P., Kosiyakanon P. *Int. J. Polym. Sci.*, 2017, vol. 2017, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1155/2017/3476921>.
14. Raju K.M., Raju M.P., Mohan Y.M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, vol. 85, no. 8, pp. 1795–1801. <https://doi.org/10.1002/app.10731>.
15. Behera S., Mahanwar P.A. *Polym.-Plast. Technol. Mater.*, 2020, vol. 59, no. 4, pp. 341–356. <https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1647239>.
16. Drury J.L., Mooney D.J. *Biomaterials*, 2003, vol. 24, no. 24, pp. 4337–4351. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00340-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00340-5).
17. Lee W., Lin Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, vol. 81, no. 6, pp. 1360–1371. <https://doi.org/10.1002/app.1561>.
18. Bajpai S.K., Bajpai M., Sharma L. *Des. Monomers Polym.*, 2007, vol. 10, no. 2, pp. 181–192. <https://doi.org/10.1163/156855507780378285>.
19. Barana D., Salanti A., Orlandi M., Ali S., Luca Z. *Ind. Crop. Prod.*, 2016, vol. 86, pp. 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.029>.
20. Nafo N., Zenitova L., Prosvirnikov D., Safin R. *Systems. Methods. Technologies*, 2019, vol. 3(43), pp. 122–128. <https://doi.org/10.18324/2077-5415-2019-3-122-128>.
21. Chen S.-C., Wu Y.-C., Mi F.-L., Lin Y.-H., Yu L.-C., Sung H.-W. *Journal of Controlled Release*, 2004, vol. 96, no. 2, pp. 285–300. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2004.02.002>.
22. Revellame E., Fortela D., Sharp W., Hernandez R., Zappi M. *Cleaner Engineering and Technology*, 2020, vol. 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>.

* Corresponding author.

23. Ho S.Y., McKay G. *Process biochemistry*, 1999, vol. 34, no. 5, pp. 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
24. Peppas N.A., Khare A.R. *Advanced drug delivery reviews*, 1993, vol. 11, no. 1-2, pp. 1–35. [https://doi.org/10.1016/0169-409X\(93\)90025-Y](https://doi.org/10.1016/0169-409X(93)90025-Y).
25. Kostryukov S.G., Malov N.A., Matyakubov Kh.B., Konushkin I.A. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya»*, 2022, vol. 12, no. 1, pp. 5–16. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-5-16>. (in Russ.).
26. Reznikov V.M., Sorokina N.F. *Obshchaya i prikladnaya khimiya*, 1972, no. 4, pp. 107–115. (in Russ.).
27. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. *Primeneniye IK-, UF-, YAMR-spektroskopii v organiceskoy khimii: ucheb. posob. dlya vuzov*. [Application of IR, UV, NMR spectroscopy in organic chemistry: textbook for universities]. Moscow, 1971, 264 p. (in Russ.).
28. Shipina O.T., Garayeva M.R., Aleksandrov A.A. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2009, no. 6, pp. 148–151. (in Russ.).
29. Zarubina A.N., Ivankin A.N., Kuleznev A.S., Kochetkov A.S. *Lesnoy vestnik*, 2019, vol. 23, no. 5, pp. 116–125. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2019-5-116-125>. (in Russ.).
30. Murashkevich A.N., Lavlinskaya A.S., Barannikova T.I., Zharskiy I.M. *Zhurnal prikladnaya spektroskopiya*, 2008, vol. 75, no. 5, pp. 724–728. (in Russ.).
31. Markin V.I., Bazarnova N.G., Karpova Ye.V., Skvortsov Ye.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2000, no. 4, pp. 39–47. (in Russ.).
32. Tarasevich B.N. *IK-spektry osnovnykh klassov organiceskikh soyedineniy. Spravochnyye materialy*. [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]. Moscow, 2012, 54 p. (in Russ.).
33. Stojanović Ž., Jeremić K., Jovanović S., Lechner M. *Starch*, 2005, vol. 57, pp. 79–83. <https://doi.org/10.1002/star.200400342>.
34. Kolosov P.V., Bazarnova N.G., Markin V.I. *Vysokomolekulyarnyye produkty karboksimetilirovaniya rastitel'nogo syr'ya s sorbtionnymi svoystvami*. [High-molecular products of carboxymethylation of plant raw materials with sorption properties]. Barnaul, 2014, 134 p. (in Russ.).
35. Sorokin A.V., Goncharova S.S., Lavlinskaya M.S., Holyavka M.G., Faizullin D.A., Zuev Y.F., Kondratyev M.S., Artyukhov V.G. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, vol. 24, 11246. <https://doi.org/10.3390/ijms241411246>.
36. Peppas N., Brannon-Peppas L. *Journal of Food Engineering*, 1994, vol. 22, pp. 189–210. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)90030-2](https://doi.org/10.1016/0260-8774(94)90030-2).

Received June 6, 2024

Revised January 13, 2025

Accepted January 15, 2025

Сведения об авторах

Сорокин Андрей Викторович – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, старший научный сотрудник кафедры биофизики и биотехнологии, andrew.v.sorokin@gmail.com

Скорлуханова Анастасия Валерьевна – магистрант, nasty.a.smolianinova@icloud.com

Циммер Егор Максимович – студент, tujh201930@mail.ru

Лавлинская Мария Сергеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры биофизики и биотехнологии, maria.lavlinskaya@gmail.com

Information about authors

Sorokin Andrey Viktorovich – Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher in the Department of Macromolecular Compounds and Colloid Chemistry, Senior Researcher in the Department of Biophysics and Biotechnology, andrew.v.sorokin@gmail.com

Skorlukhanova Anastasia Valeryevna – Master's student, nasty.a.smolianinova@icloud.com

Tsimmer Egor Maksimovich – Student, tujh201930@mail.ru

Lavlinskaya Maria Sergeevna – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher in the Department of Biophysics and Biotechnology, maria.lavlinskaya@gmail.com