

В.В. Галиш^{1,2}, Є.О. Мукало², Р.Б. Козакевич¹, М.Т. Картель¹

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ ЗІ ШКАРАЛУПИ ПЛОДОВИХ КІСТОЧОК

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: v.galysh@gmail.com

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
пр. Перемоги, 36, Київ, 03056, Україна

Досліджено процес одержання біосорбентів із шкаралупи кісточок абрикосу окисно-органосольвентним способом обробки в середовищі «оцтова кислота – пероксид водню». Вивчено вплив співвідношення реагентів у розчині, а також тривалості модифікування на структурно-сорбційні властивості одержаних лігноцелюлозних продуктів. Встановлено позитивний ефект використання пероксиду водню в процесі модифікування рослинних відходів на вміст целюлози та поглинальну здатність щодо метиленового синього та диклофенаку натрію.

Ключові слова: сорбент, лігноцелюлоза, окисно-органосольвентна обробка, модифікування, диклофенак натрію, поглинання, ефективність вилучення

ВСТУП

Рослинна сировина – біополімерний відновлювальний комплекс, що складається в основному з целюлози, лігніну та геміцелюлоз. Лігноцелюлозний комплекс завдяки наявності різних функціональних груп (метоксильних, гідроксильних, карбонільних та ін.) характеризується низкою цінних властивостей, що дозволяє використовувати рослинну сировину в різних галузях промисловості. Проте особливий науковий і практичний інтерес сьогодні являє можливість використання відновлювальної рослинної сировини для одержання матеріалів медичного призначення [1]. Відомо, що целюлоза та її похідні застосовуються в різних галузях медицини, оскільки як самі полімери, так і продукти їх розпаду є нетоксичними і нешкідливими. Крім того, можна отримати широкий асортимент похідних целюлози заданого складу і властивостей [2]. Мікрокристалічна целюлоза, окиснена целюлоза, фосфати та ацетати целюлози, а також інші похідні набули поширеного використання в фармацевтиці та медичній практиці [3–6]. Лігнін, який є побічним продуктом хімічної переробки деревини, також використовується в медицині як ентеросорбент, спектр адсорбційної активності якого включає

токсини екзо- та ендогенної природи, алергени, ксенобіотики, важкі метали, радіонукліди [7].

Сьогодні одним з перспективних напрямків розвитку «зеленої хімії» є розробка нових матеріалів багатофункціонального призначення на основі рослинних відходів з використанням малостадійних і енергоефективних способів обробки. Такий підхід дозволяє розробити ефективні напрямки утилізації рослинних відходів, наприклад, шляхом хімічного перероблення (модифікування) можна одержати ефективні, дешеві та доступні біосорбенти екологічного та медичного призначення. Біосорбенти – це поглинальні матеріали на основі рослинної сировини (лігноцелюлозний комплекс) або на основі окремих її компонентів (целюлози чи лігніну). Як доступні і дешеві джерела зазначених матеріалів використовують різні відходи рослинного походження: деревну тирсу [8], кору [9], відходи сільського господарства [10]. Багатотоннажні відходи харчової промисловості також можуть розглядатися як перспективне джерело сировини для одержання дешевого виду сорбентів багатофункціонального призначення [11, 12].

Властивості будь-яких сорбентів в значній мірі визначаються умовами одержання, зміною яких можна впливати на структуру та хімічний склад матеріалів. Вихідні рослинні матеріали

характеризуються слабкими сорбційними властивостями через низькофібрильовану структуру, невисоку поруватість та наявність в їх складі дуже невеликої кількості вільних функціональних груп. Для підвищення поглинання сорбентів використовують різні способи оброблення вихідної сировини – механічні, фізичні, хімічні, але найчастіше їх поєднання.

Структурно-сорбційні характеристики поглинальних матеріалів на основі рослинних полімерів в значній мірі залежать від вмісту полісахаридної та ароматичної складової, співвідношення яких обумовлює здатність сорбентів до набухання, комплексоутворення та катіонного обміну. Використання способу окисно-органосольвентного модифікування рослинної сировини в середовищі «оцтова кислота – пероксид водню» та регулювання співвідношення реагентів дозволяє одержувати лігноцелюлозні матеріали з переважаючим вмістом того чи іншого компоненту, залежно від призначення кінцевого продукту.

Мета роботи – одержання та дослідження властивостей сорбційних матеріалів медичного призначення шляхом модифікування шкаралупи кісточок абрикосу в середовищі «оцтова кислота – пероксид водню».

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для одержання лігноцелюлозних сорбентів як сировину використовували шкаралупу кісточок абрикосу. Вихідний матеріал попередньо подрібнювали до розмірів 0.120 мм і зберігали в ексікаторі для підтримання постійної вологості та хімічного складу: вміст целюлози – 28.1 %, лігніну – 48.3 %, зола – 0.8 %, смол, жирів і восків – 7.6 %; речовин, що екстрагуються водою – 7.1 %, лугом – 15.0 % від маси абсолютно сухої сировини (а. с. с.). Компонентний склад вихідної сировини визначали у відповідності до стандартних методик [13].

Модифікування кісточок органосольвентним способом проводили за різних умов: співвідношення реагентів CH_3COOH (99.8 мас. %): H_2O_2 (35 мас. %) – (90–70):(10–30) об'ємних %, тривалість – 30–150 хв. Гідромодуль та температура процесу залишалися сталими і складала відповідно 5:1 та 90 °С. Вказане значення гідромодуля забезпечує повне змочування вихідного природного матеріалу модифікуючим розчином. Відпо-

відно до літературних даних [14, 15], температура 90 °С забезпечує отримання напівфабрикатів з максимальним вмістом полісахаридної складової і є оптимальною для окисно-органосольвентного способу обробки рослинної сировини. Для приготування вихідних модифікуючих розчинів використовували оцтову кислоту та пероксид водню марок «хч».

Модифікування подрібненої сировини проводили в кислотостійких скляних реакторах місткістю 500 см³ на лабораторній установці з водяним обігрівом. З метою запобігання втрат компонентів розчину використовували зворотні холодильники з водяним охолодженням. По закінченню обробки лігноцелюлозний продукт відокремлювали від розчину фільтруванням, промивали дистильованою водою при 80 °С до нейтральних значень рН промивних вод, зневоднювали та висушували до вологості 5–6 %.

Вихід сорбенту розраховували як відношення маси одержаного продукту до маси вихідної сировини. Вміст целюлози, лігніну та золи в одержаних сорбційних матеріалах визначали відповідно до методик [13].

Інфрачервоні (ІЧ) спектри зразків реєстрували на спектрофотометрі Specord M80 (Carl Zeiss, Німеччина) в діапазоні 4000–300 см⁻¹. Підготовка вихідних і модифікованих матеріалів для досліджень полягала у розтиранні матеріалів з KBr у співвідношенні 1:100 з подальшим пресуванням у таблетки.

Загальний об'єм пор досліджуваних матеріалів визначали ексікаторним методом шляхом поглинання пари бензену [16].

Сорбцію метиленового синього та диклофенаку натрію проводили в статичних умовах з розчинів з концентраціями 100 мг/л та 32 мг/л відповідно за температури 25 °С. Розчин барвника готували на фосфатному буфері з рН 6.0. Наважка сорбенту при поглинанні метиленового синього складала 0.40 г, об'єм розчину – 50 мл, при сорбції диклофенаку наважка сорбенту – 1 г, об'єм розчину – 20 мл. Вихідну та рівноважну концентрації речовин визначали спектрофотометричним методом. Довжина хвилі при цьому складала 664 нм для метиленового синього та 275 нм для диклофенаку натрію. Ефективність поглинання сполук з водних розчинів визначали за формулою:

$$E\Phi = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100,$$

де C_0 – концентрація речовини у вихідному розчині, мг/л; C_p – рівноважна концентрація речовини, мг/л.

Дослідження кінетики поглинання метиленового синього на лігноцелюлозних сорбентах проводили шляхом відбору через певні проміжки часу проб розчину об'ємом 4 мл, в яких швидко визначали концентрацію барвника, та повертали відібраний розчин на сорбцію.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для визначення впливу умов модифікування, а саме співвідношення реагентів у розчині та тривалості обробки на склад лігноцелюлозних матеріалів було проведено серію обробок подрібненої

шкаралупи кісточок абрикосу окисно-органосольвентним способом при 90 °С та гідромодулі 5:1.

За результатами досліджень встановлено, що збільшення тривалості обробки шкаралупи кісточок в середовищі «оцтова кислота – пероксид водню» з 30 до 150 хв закономірно призводить до зменшення виходу лігноцелюлозного продукту у всьому дослідженому діапазоні співвідношень модифікуючих реагентів (рис. 1 а). У всіх випадках спостерігається збільшення вмісту целюлози в лігноцелюлозних матеріалах, про що свідчать дані, наведені на рис. 1 б. Результати, представлені на рис. 1 в, показують, що зі збільшенням тривалості модифікування підвищується внесок окисних перетворень лігніну в розчинні продукти окиснення, тобто відбувається делігніфікація рослинної сировини.

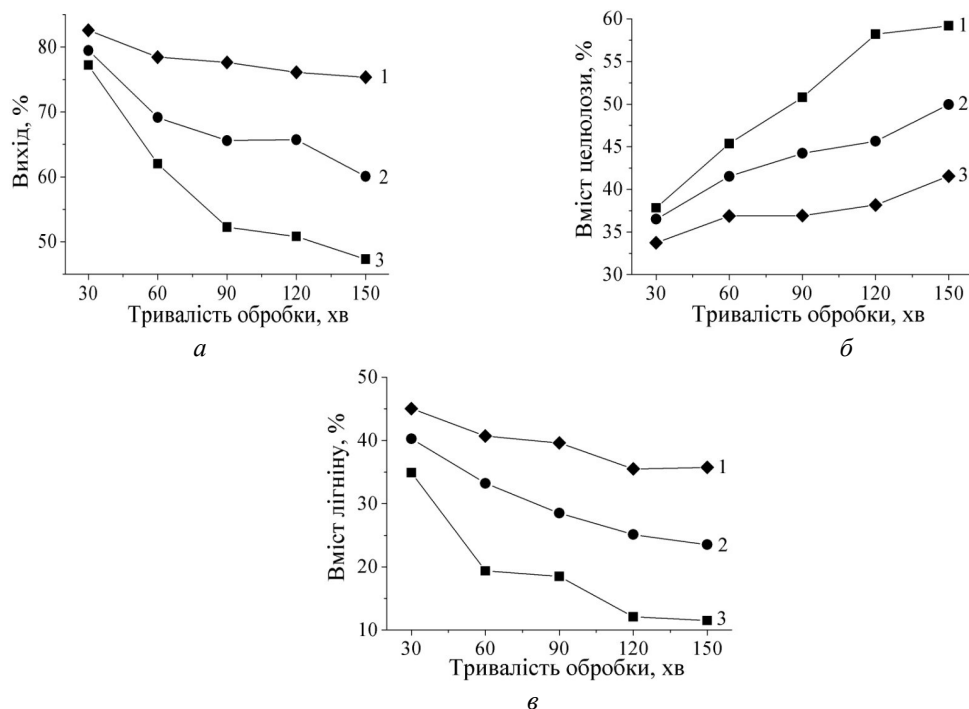


Рис. 1. Залежність виходу продуктів (а), вмісту в них целюлози (б) та залишкового лігніну (в) від тривалості окисно-органосольвентної обробки при різному співвідношенні $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ у розчині, об'ємні %: 1 – 90:10; 2 – 80:20; 3 – 70:30

При модифікуванні сировини у середовищі «оцтова кислота – пероксид водню» у розчині фактично присутні три види окисників: пероксид водню, оцтова кислота і пероцтова кислота. Пероксид водню в процесі оброблення витрачається на утворення пероцтової кислоти,

проте деяка частка його втрачається за рахунок розкладання. Пероцтова кислота є основним делігніфікуючим реагентом, який окиснює лігнін і переводить його до розчину і при цьому практично не зачіпає полісахариди рослинної сировини. Саме тому збільшення вмісту

пероксиду водню у вихідних розчинах для делігніфікації сприяє видаленню більшої частки речовин ароматичного характеру (рис. 1 б) і, як результат, призводить до зменшення виходу кінцевого продукту (рис. 1 а), вміст целюлози при цьому збільшується (рис. 1 б). Така закономірність спостерігається для всього дослідженого діапазону температур.

На рис. 2 наведено ІЧ-спектри вихідної сировини (1) та продуктів з різним вмістом целюлози і лігніну: 60 і 11 % (2) та 38 і 39 % (3), одержані при модифікуванні кісточок протягом 120 хв за співвідношення $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ у розчині 70:30 та 90:10 об'ємні % відповідно. Широка смуга поглинання в області 3000–3700 cm^{-1} для зразка вихідних кісточок (1) вказує на наявність валентних коливань ОН-груп (фенольних та спиртових), залучених у водневі зв'язки [17, 18]. Смуга поглинання при 2900 cm^{-1} відповідає симетричним та асиметричним валентним коливанням С–Н зв'язків в метильних (– CH_3) та метиленових (– CH_2 –) групах. Смуга поглинання при 1747 cm^{-1} у вихідній сировині відноситься до валентних коливань С=О груп. Деформаційні коливання Н–О–Н кристалізаційної води характеризує смуга поглинання при 1635 cm^{-1} . До скелетних валентних коливань С=С ароматичного кільця структурних одиниць лігніну відносять характерні смуги поглинання при 1508, 1468 та 1423 cm^{-1} . Дві смуги поглинання, що знаходяться в області 1325–1378 cm^{-1} , свідчать про деформаційні коливання С–О–Н зв'язків фенолів. Смуга поглинання при 1243 cm^{-1} свідчить про коливання С=О зв'язку в структурах лігніну. В області 1000–1155 cm^{-1} проявляються смуги поглинання валентних коливань С–О зв'язків, характерних для первинних, вторинних та третинних гідроксильних груп. У спектрі вихідного природного матеріалу первинним гідроксилам відповідає смуга поглинання при 1044 cm^{-1} , вторинним – при 1119 cm^{-1} , третинним – при 1154 cm^{-1} . Смуга поглинання при 899 cm^{-1} – характерна смуга кристалічності целюлози. Поглинання при 830 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням С–Н зв'язків ароматичного кільця лігніну.

З наведених на рис. 2 спектрів видно, що у одержаного окисно-органосольвентним способом зразка (2), який характеризується більшим вмістом целюлози, спостерігається зменшення

відносної інтенсивності поглинання в області 1423–1508 cm^{-1} , де проявляються скелетні коливання С=С зв'язків ароматичного кільця структурних одиниць. Це свідчить про перебіг процесу часткової делігніфікації матеріалу під час модифікування. Для зразка (3) відносна інтенсивність поглинання у вказаному діапазоні майже не змінюється через високий вміст лігніну.

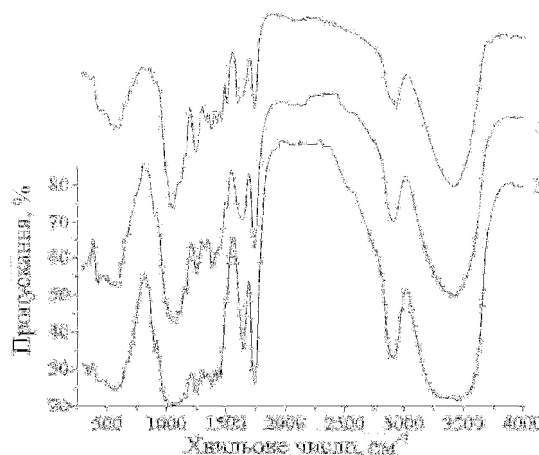


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідної сировини (1) та продуктів модифікування з вмістом целюлози і лігніну 60 і 11 % (2) та 38 і 39 % (3)

Результати досліджень також показали, що незважаючи на позитивний вплив збільшення концентрації пероксиду водню на вміст полісахаридної складової, залежність зміни вмісту мінеральних компонентів в кінцевих продуктах за тих самих умов є протилежною (табл. 1). Мінімальний вміст золи відповідає зразкам, одержаним за співвідношення $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ у розчині 90:10 об'ємних %. Видалення мінеральної складової закономірно призводить до утворення продуктів з більш розвинутою поруватою структурою. Результати адсорбції парів бензолу показали, що максимальний об'єм адсорбційних пор відповідає зразкам з мінімальним вмістом мінеральних речовин.

Для визначення придатності використання одержаних продуктів як біосорбентів в медицині, нами також були досліджені сорбційні властивості лігноцелюлозних матеріалів щодо метиленового синього, який застосовується як маркер середньомолекулярних токсикантів органічної природи. Крім того, була визначена поглинальна здатність модифікованих природних матеріалів щодо

диклофенаку натрію з метою здійснення попередньої оцінки використання лігноцелюлозних матеріалів у виробництві

медичних препаратів пролонгованої дії. Одержані результати також наведені в таблиці.

Таблиця. Вплив умов модифікування на структурно-сорбційні властивості лігноцелюлозних матеріалів

Умови обробки		Зольність, %	Об'єм адсорбційних пор, см ³ /г	Ефективність поглинання, %	
Співвідношення CH ₃ COOH:H ₂ O ₂ , об'ємні %	Тривалість, хв			МС	ДН
90:10	30	0.19	0.05	51.5	0.02
	60	0.11	0.06	63.4	0.71
	90	0.09	0.07	68.4	1.18
	120	0.04	0.07	70.9	4.65
	150	0.04	0.08	69.7	4.43
80:20	30	0.31	0.04	66.3	0.36
	60	0.22	0.05	74.5	26.13
	90	0.12	0.06	79.7	37.39
	120	0.11	0.06	81.0	43.08
	150	0.10	0.07	82.1	46.91
70:30	30	0.45	0.04	68.3	18.93
	60	0.33	0.04	78.5	54.23
	90	0.27	0.05	90.1	70.13
	120	0.22	0.05	91.0	81.39
	150	0.13	0.05	91.2	82.55

МС – метиленовий синій, ДН – диклофенак натрію

Незважаючи на більший об'єм адсорбційних пор, зразки з більшим вмістом лігніну характеризуються невисокою сорбційною здатністю щодо метиленового синього. Ефективність вилучення барвника з водного розчину сорбційними матеріалами з вмістом лігніну та целюлози відповідно 39 та 36 % становить близько 70 %. За умови збільшення вмісту целюлози до 60 % ефективність поглинання барвника перевищує 90 %. Така закономірність сорбційної здатності, вочевидь, пов'язана з електрокінетичними властивостями поверхні природних полімерних матеріалів, а саме зі здатністю целюлозних матеріалів набувати негативний заряд у водних середовищах. Завдяки цьому целюлозні матеріали характеризуються високою спорідненістю до катіонних барвників. Таким чином, можна стверджувати, що закріплення барвників на поверхні матеріалу з більшим вмістом високомолекулярного полісахариду відбувається за рахунок не лише адсорбції в порах, а і хімічної взаємодії катіонів барвнику з функціональними групами целюлози.

Визначення кінетичних характеристик сорбції катіонного барвника проводили на

лігноцелюлозних матеріалах з вмістом целюлози і лігніну 60 і 11 % та 38 і 39 %, відповідно. Одержані результати представлені на рис. 3. Наведені дані показують, що максимальна швидкість поглинання барвника на матеріалі з більшим вмістом полісахариду відповідає першим 10 хв контакту, протягом яких концентрація метиленового синього у розчині зменшується вдвічі. Сорбційна рівновага в даних умовах на вказаному матеріалі досягається протягом 2 год. Для зразку з більшим вмістом лігніну характерна менша швидкість поглинання катіонного барвника, що вочевидь, пов'язано з обмеженою здатністю ароматичної складової набувати у водних розчинах. Проте, як і у випадку матеріалу з високим вмістом целюлози, сорбційна рівновага досягається протягом 120 хв контакту.

Результати, які наведено в таблиці, також вказують на доцільність підвищення вмісту високомолекулярної полісахаридної складової в об'ємі лігноцелюлозних матеріалів з метою одержання ефективних поглиначів диклофенаку натрію. Максимальна спорідненість модифікованих природних матеріалів до

протизапального препарату (ефективність вилучення більше 80 %) відповідає зразкам з вмістом целюлози близько 60 %, при цьому вміст лігніну знаходиться на рівні 11 %. В даному випадку, окрім сорбції в порах, адсорбційна взаємодія відбувається також шляхом утворення водневих зв'язків між $=C=O$ і $=NH$ групами диклофенаку та гідроксильними і карбонільними групами сорбційного матеріалу [19].

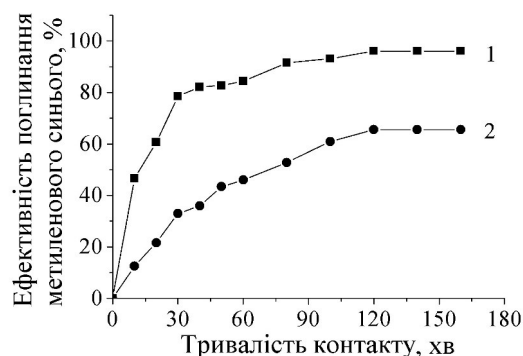


Рис. 3. Залежність ефективності поглинання метиленового синього від тривалості контакту на зразках з вмістом целюлози і лігніну відповідно 60 і 11 % (1) та 38 і 39 % (2)

Збільшення вмісту ароматичної складової в складі лігноцелюлозного матеріалу призводить до значного зниження поглинальної здатності матеріалу щодо диклофенаку. На рис. 4 показана залежність ефективності вилучення препарату з водного розчину від вмісту лігніну в модифікованих продуктах.

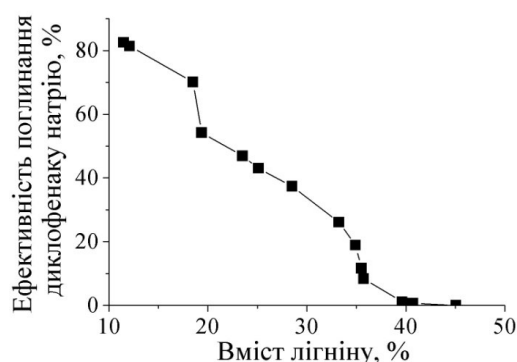


Рис. 4. Залежність ефективності поглинання диклофенаку натрію від вмісту лігніну в модифікованому рослинному матеріалі

Зростання частки лігніну в складі сорбентів супроводжується збільшенням кількості

метоксильних груп, що призводить до гідрофобізації матеріалу. Крім того, сорбційна здатність целюлозних матеріалів залежить від щільності пакування і зменшується зі збільшенням ступеня кристалічності. А як показують результати ІЧ-спектроскопії (рис. 2, спектр 3), зразки з вмістом полісахариду і лігніну 38 і 39 % характеризуються більшою кристалічністю целюлози, що також призводить до обмеженого набування матеріалів у водних розчинах; як результат, відсутній доступ до функціональних груп.

ВИСНОВКИ

Одержано лігноцелюлозні матеріали з різним хімічним складом з використанням окисно-органосольвентного способу обробки рослинних матеріалів в середовищі «оцтова кислота – пероксид водню». Досліджено вплив умов модифікування (співвідношення реагентів, тривалість) на вихід сорбентів, вміст в них лігніну, целюлози, мінеральних речовин і структурно-сорбційні характеристики. Встановлено, що збільшення вмісту пероксиду водню в реакційній суміші для окисно-органосольвентного модифікування сприяє делігніфікації рослинної сировини.

Наведені дані демонструють високу поглинальну здатність отриманих лігноцелюлозних сорбентів з вмістом полісахаридної складової на рівні 60 % щодо маркера низькомолекулярних токсикантів і диклофенаку натрію.

Загалом, запропонований спосіб обробки не лише дасть змогу запровадити екологічно безпечний спосіб утилізації рослинних відходів харчової промисловості, але і дозволить з використанням простого технологічного процесу отримувати нові продукти з цінними властивостями з можливим подальшими застосуванням модифікованих лігноцелюлозних матриць в медицині для виробництва ліків пролонгованої дії. Рослинні полімерні матриці, на противагу синтетичним та неорганічним, є біологічно сумісними з організмом речовинами і «м'якими» за дією на слизову оболонку. Важливим є також те, що для виробництва таких матеріалів Україна має достатні сировинні, технологічні і технічні можливості.

Получение и свойства сорбционных материалов медицинского назначения из скорлупы плодовых косточек

В.В. Галыш, Е.А. Мукало, Р.Б. Козакевич, Н.Т. Картель

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, v.galysh@gmail.com
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»
пр. Победы, 36, Киев, 03056, Украина

Исследован процесс получения биосорбентов из скорлупы косточек абрикоса окислительно-органосольвентным способом обработки в среде «уксусная кислота - пероксид водорода». Изучено влияние соотношения реагентов в растворе, а также продолжительности модифицирования на структурно-сорбционные свойства полученных лигноцеллюлозных продуктов. Установлены положительный эффект использования пероксида водорода в процессе модифицирования растительных отходов на содержание целлюлозы и поглощающая способность по отношению к метиленовому синему и диклофенаку натрия.

Ключевые слова: сорбент, лигноцеллюлоза, окислительно-органосольвентная обработка, модифицирование, диклофенак натрия, поглощение, эффективность удаления

Preparation and properties of sorption materials of medical purpose from fruit seed shell

V.V. Galysh, Z.A. Mukalo, R.B. Kozakevych, M.T. Kartel

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, v.galysh@gmail.com
National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"
36 Peremogy Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

The process of obtaining of new biosorbents from apricot seed shells by oxidative-organosolvent processing in "acetic acid - hydrogen peroxide" medium has been studied. The structural and sorption properties of the materials obtained using physical and chemical methods were investigated. The effect of the reactants ratio in solution, as well as the duration of the modification process on the yield, content of cellulose, lignin, mineral components and on sorption properties of the products was studied. The dependence between the mineral content and the adsorption pore volume was shown. The positive effect of hydrogen peroxide application in the process of modifying of plant waste on cellulose content was estimated. Increasing the duration of modification increases the contribution of oxidative transformation of lignin into soluble products and decreases the yield of the lignocellulosic materials. The regularities of sorption of marker of low molecular weight toxins and non-steroidal anti-inflammatory drugs on obtained products were investigated. It has been found that the highest sorption capacity of obtained lignocellulosic sorbents towards methylene blue and Sodium Diclofenac corresponds to the samples with polysaccharide content 60 %. It has been also found that the sorption equilibrium occurs within 120 minutes of contact. The obtained results demonstrate the feasibility of application of such lignocellulosic carriers in the production of prolonged action drugs.

Keywords: sorbent, lignocellulose, oxidative-organosolvent processing, modification, Sodium Diclofenac, absorption, removal efficiency

ЛІТЕРАТУРА

1. *Герашенко І.І.* Энтеросорбенти: лікарські засоби і дієтичні добавки (науково-довідкове видання). – Київ: Ін-т хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, 2014. – 248 с.
2. *Hoенich N.* Cellulose for medical applications: past, present, and future // *Bioresources*. – 2006. – V. 1, N 2. – P. 270–280.

3. Agrawal A., Singh N., Singhal A. Oxidized cellulose in prevention of Alveolar Osteitis // J. Dent. Med. Sci. – 2012. – V. 22, N 22. – P. 26–28.
4. Shani N., Shani Z., Shoseyov O. et al. Oxidized cellulose binding to allergens with a carbohydrate-binding module attenuates allergic reaction // J. Immunol. – 2011. – N 186. – P. 1240–1247.
5. Торлопов М.А. Сульфатирование микрокристаллической целлюлозы с использованием ультразвуковой активации в среде N,N-диметилформамида // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – № 19. – С. 555–559.
6. Bezerra R.D.S., Silva M.M.F., Morais A.I.S. et al. Phosphated cellulose as an efficient biomaterial for aqueous drug ranitidine removal // Materials. – 2014. – V. 7, N 12. – P. 7907–7924.
7. Тарасенко Ю.А., Геращенко И.И., Картель Н.Т. Энтеросорбция как метод выведения из организма тяжелых металлов и радионуклидов // Поверхность. – 2014. – Вып. 6(21). – С. 110–121.
8. Осокин В.М., Сомин В.А. Исследование по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 280–282.
9. Веприкова Е.В., Щипко М.Л., Чунарев Е.Н. Свойства порошкообразных и таблетированных препаратов на основе энтеросорбента из луба коры березы // Химия растительного сырья. – 2010. – № 2. – С. 31–36.
10. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В. и др. Сорбенты на основе рисовой шелухи для удаления ионов Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) из растворов // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 171–176.
11. Николаичук А.А., Купчик Л.А., Картель Н.Т. и др. Синтез и свойства биосорбентов, полученных на основе целлюлозно-лигнинового растительного сырья – отходов агропромышленного комплекса // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7, Вып. 3. – С. 489–498.
12. Галиш В.В., Картель Н.Т., Милютин В.В. и др. Синтез и свойства лигноцеллюлозно-неорганических биосорбентов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2014. – № 3. – С. 28–34.
13. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – Москва: Экология, 1991. – 320 с.
14. Дейкун І.М., Пойда В.В., Барбаиш В.А. Одержання целюлози із соломи ріпаку окисно-органосольвентним способом делігніфікації // Наук. вісті НТУУ "КПІ". – 2010. – № 2. – С. 143–148.
15. Дейкун И.М., Барбаиш В.А., Пойда В.В. Получение целлюлозы из короткого льняного волокна окислительно-органосольвентной делигнификацией // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 5. – С. 22–25.
16. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – Москва: Химия, 1976. – 511 с.
17. Xu F., Yu J., Tesso T. et al. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: a mini-review // Appl. Energ. – 2013. – V. 104. – P. 801–809.
18. Карманов А.П., Деркачева О.Ю. Применение ИК-Фурье-спектроскопии для исследования лигнинов травянистых растений // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 61–70.
19. Козакевич Р.Б., Янишпольський В.В., Тьортих В.А. Вплив пористої структури кремнеземних носіїв та стану диклофенаку на кінетику вивільнення активної речовини // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – Т. 2, № 4. – С. 470–474.

REFERENCES

1. Gerashenko I.I. *Enterosorbents: medical drugs and dietary additives (scientific reference book)*. (Kyiv: Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 2014). [in Ukrainian].
2. Hoenich N. Cellulose for medical applications: past, present, and future. *Bioresources*. 2006. **1**(2): 270.
3. Agrawal A., Singh N., Singhal A. Oxidized cellulose in prevention of Alveolar Osteitis. *J. Dent. Med. Sci.* 2012. **22**(22): 26.
4. Shani N., Shani Z., Shoseyov O., Mruwat R., Shoseyov D. Oxidized cellulose binding to allergens with a carbohydrate-binding module attenuates allergic reaction. *J. Immunol.* 2011. **186**: 1240.
5. Torlopov M.A. Sulphation of microcrystalline cellulose using ultrasonic activation in N, N-dimethylformamide medium. *Khimiya v interesah ustoichivogo razvitiya (Chemistry for Sustainable Development)*. 2011. **19**: 555. [in Russian].
6. Bezerra R.D.S., Silva M.M.F., Morais A.I.S., Osajima J.A., Santos M.R.M.C., Airoidi C., Filho E.C.S. Phosphated cellulose as an efficient biomaterial for aqueous drug ranitidine removal. *Materials*. 2014. **7**(12): 7907.
7. Tarasenko Yu.A., Gerashenko I.I., Kartel M.T. Enterosorption as a method of elimination of heavy metals and radionuclides from the organism. *Poverkhnya (Surface)*. 2014. **6**(21): 110. [in Russian].

8. Osokin V.M., Somin V.A. Study of preparation of new adsorbents from vegetable raw materials for water purification. *Polzunovskii vestnik*. 2013. **1**: 280. [in Russian].
9. Vepričova E.V., Shipko M.L., Chunarev E.N. Properties of powder and tablet drugs based on enterosorbent from birch bast bark. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya (Chemistry of Plant Raw Materials)*. 2010. **2**: 31. [in Russian].
10. Sheveleva I.V., Holomeidik A.N., Boit A.V. Sorbents based on rice husk to remove (III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) from solutions. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya (Chemistry of Plant Raw Materials)*. 2009. **4**: 171. [in Russian].
11. Nikolaichuk A.A., Kupchik L.A., Kartel M.T. Synthesis and properties of biosorbents derived from the lignocellulose plant raw materials - waste of agricultural complex. *Sorbtsionnie i Khromatograficheskie Protsey (Sorption and chromatography processes)*. 2007. **7**(3): 489. [in Russian].
12. Galysh V.V., Kartel M.T., Milutin V.V., Bakalinskaya O.N. Synthesis and properties of lignocellulose-inorganic sorbents. *Energotekhnologii i resursoberegenie (Energy technology and resource)*. 2014. **3**: 28. [in Russian].
13. Obolenskaya A.V. *Laboratory works on chemistry of wood and cellulose*. (Moscow: Ecologiya, 1991). [in Russian].
14. Deykun I.M., Poyda V.V., Barbash V.A. Obtaining of cellulose from rape straw by the oxidation-organosolvent method of delignification. *Nauk. Visti NTUU "KPI" (Research Bulletin of National Technical University of Ukraine)*. 2010. **2**: 143. [in Ukrainian].
15. Deykun I.M., Barbash V.A., Poyda V.V. Obtaining of cellulose from short flax fiber by oxidative organosolvent delignification. *Energotekhnologii i resursoberegenie (Energy technology and resource)*. 2011. **5**: 22.
16. Keltsev N.V. *Fundamentals of adsorption technology*. (Moscow: Khimiya, 1976). [in Russian].
17. Xu F., Yu J., Tesso T., Dowell F., Wang D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: a mini-review. *Appl. Energ.* 2013. **104**: 801.
18. Karmanov A.P., Derkacheva O.Yu. The use of FTIR spectroscopy for the study of lignins from grassy plants. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya (Chemistry of Plant Raw Materials)*. 2012. **1**: 61. [in Russian].
19. Kozakevych R.B., Yanishpolskii V.V., Tertykh V.A. Effect of porous structure of silica carriers and diclofenac state on kinetics of active substance release. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2011. **2**(4): 470. [in Ukrainian].

Надійшла 29.03.2016, прийнята 16.06.2016