Оригинальная статья / Original article

УДК 546.284'31 + 543.429.22

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-21-28>

Кислотно-основные свойства кремнийсодержащих соединений, выделенных из хвощей (*Equisetum Equisetaceae*)

© О.Д. Арефьева^{*,**}, П.Д. Пироговская^{*,**}, Л.А. Земнухова^{*}, А.В. Ковехова^{*,**}

^{*} Дальневосточный федеральный университет,
г. Владивосток, Российская Федерация

^{**} Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Российская Федерация

Резюме: В статье приведены результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности четырех кремнийсодержащих образцов золы, полученных из наземной части хвоща полевого (*E. Arvense* L.) различными способами: окислительным обжигом; окислительным обжигом с предварительной обработкой водой или растворами соляной кислоты концентрацией 0,1 или 1,0 моль/л. Показано, что содержание диоксида кремния в образцах изменяется от 33 до 98 % в зависимости от условий переработки сырья. Предварительная обработка сырья раствором кислоты перед обжигом приводит к образованию золы с большим содержанием оксида кремния. Основными примесями элементами являются кальций, калий, магний, алюминий и железо. Образцы, полученные термическим методом и с предварительной обработкой водой, характеризуются большим количеством оксидов щелочноземельных металлов и калия. Дана сравнительная характеристика состояния поверхности полученных зольных образцов методами pH-метрии и Гаммета. Метод pH-метрии позволяет оценить интегральную кислотность поверхности, метод Гаммета основан на селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов и используется для исследования распределения поверхностных центров по кислотно-основным свойствам. Определены значения pH водной суспензии образцов, которые имеют нейтральную, щелочную или кислую среду в зависимости от схемы переработки тканей растения. Установлено, что поверхность образцов характеризуется наличием льюисовских кислотных ($pK_a +16,8$), бренстедовских основных ($pK_a +7,15$; $+9,45$) и кислотных ($pK_a +2,5$) активных центров, количество которых определяется их составом. Большое содержание льюисовских кислотных центров в золе связано с атомами кремния. Число центров Бренстеда зависит от схемы обработки хвоща. На поверхности образцов, полученных окислительным обжигом и предварительно обработанных водой, количество бренстедовских активных центров при $pK_a +2,5$ и $pK_a +9,45$ выше по сравнению с золой, выделенной после гидролиза соляной кислотой. Дана сравнительная характеристика кривых распределения кислотно-основных центров кремнийсодержащих образцов золы, полученных из наземной части хвоща полевого и рисовой соломы, указывающая на их сходство.

Ключевые слова: хвощ (*Equisetum*), зола, аморфный кремнезем, кислотно-основные свойства

Информация о статье: Дата поступления 13 октября 2019 г.; дата принятия к печати 25 февраля 2020 г.; дата онлайн-размещения 31 марта 2020 г.

Для цитирования: Арефьева О.Д., Пироговская П.Д., Земнухова Л.А., Ковехова А.В. Кислотно-основные свойства кремнийсодержащих соединений, выделенных из хвощей (*Equisetum Equisetaceae*). Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 1. С. 21–28. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-21-28>

Acid-base properties of silicon-containing compounds isolated from horsetails (*Equisetum Equisetaceae*)

O.D. Arefieva^{*, **}, P.D. Pirogovskaya^{*,**}, L.A. Zemnukhova^{*}, A.V. Kovekhova^{*,**}

^{*}Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation

^{**}Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

Abstract: The results of a study into the acid-base surface properties of four silicon-containing ash samples obtained from the above-ground part of the field horsetail plant species (*E. arvense* L.) are presented. The samples were derived according to various schemes, comprising oxidative roasting both with and without preliminary treatments involving water and solutions of hydrochloric acid having a concentration of 0.1 and 1.0 mol/l. It was shown that the content of silicon dioxide in the samples varies from 33 to 98 % depending on the conditions of processing of raw materials. Preliminary processing of the raw material with an acid solution prior to roasting results in the formation of ash having a high silicon oxide content. The main impurity elements are calcium, potassium, magnesium, aluminum and iron. Samples prepared without preliminary treatment, as well as those treated with water, are characterised by a large amount of alkaline earth metal- and potassium oxides. A comparative characteristic of the surface condition of the obtained ash samples is given using pH measurements and the Hammett acidity function method. The pH measurements allow the integral acidity of the surface to be evaluated, while the Hammett method, based on the selective adsorption of acid-base indicators, is used to study the distribution of surface centres by acid-base properties. The pH values of the aqueous suspensions of neutral, alkaline or acidic samples are determined depending on the plant tissue processing scheme. It was found that the surface of the samples is characterised by the presence of Lewis acid- ($pK_a +16.8$), Brønsted basic- ($pK_a +7.15$; $+9.45$) and acid- ($pK_a +2.5$) active sites, the amount of which is determined by the composition of the samples. The high content of Lewis acid sites in the ash is associated with silicon atoms. The number of Brønsted sites depends on the horsetail treatment scheme. On the surface of samples obtained by oxidative roasting and those pretreated with water, the number of Brønsted active sites at $pK_a +2.5$ and $pK_a +9.45$ is higher compared to ash isolated following hydrolysis with hydrochloric acid. A comparative characteristic of the distribution curves of acid-base centres of silicon-containing ash samples obtained from the above-ground parts of field horsetail and rice straw is given, indicating their similarity.

Keywords: horsetail (*Equisetum*), ash, amorphous silica, acid-base properties

Information about the article: Received November 05, 2019; accepted for publication February 25, 2020; available online March 31, 2020.

For citation: Arefieva OD, Pirogovskaya PD, Zemnukhova LA, Kovekhova AV. Acid-base properties of silicon-containing compounds isolated from horsetails (*Equisetum Equisetaceae*). *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020;10(1):21–28. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-1-21-28>

ВВЕДЕНИЕ

Кремний в растительном мире играет важную роль. Он упрочняет стебли кремнефильных растений и участвует в их росте и развитии [1]. Функции кремния в растениях являются сложными и многогранными и, как правило, связаны с механической защитой [2]. Этот элемент сохраняет и улучшает целостную структуру растительных культур и может повысить устойчивость и восприимчивость растений к заболеваниям и засухе [3]. В качестве матрицы для осаждения биогенного кремнезема выступает полисахарид каллоза [4, 5], который связан с осажденным диоксидом кремния (SiO_2) и обеспечивает защиту растений от мучнистой росы, поскольку биогенный кремнезем представляет собой физический барьер для входа патогена [6]. Существование уникальной связи между $\text{Si}(\text{OH})_4$ и каллозой обеспечивает защиту и от грибковой инфекции [7].

Среди наземных растений много кремния накапливают злаковые, прежде всего рис, овес, которым посвящено много исследований [8–14]. Высоким содержанием кремния отличаются также и хвощи, изученные в меньшей степени. Кремнефильные растения могут служить сырьем

для получения различных материалов, в том числе и сорбентов разного назначения.

Свойства твердой поверхности определяются не только химической природой вещества, они зависят от способа приготовления образца, дисперсности, пористости, степени гидратации, состава примесей в объеме и на поверхности [15]. Характеристикой, отражающей реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все функциональные параметры твердого вещества [16]. Согласно современным представлениям, поверхность адсорбентов бифункциональна, поскольку представляет собой совокупность центров Бренстеда и Льюиса основного и кислотного типа [16–19].

Кислотно-основные свойства поверхности твердых тел можно исследовать индикаторным методом в спектрофотометрическом варианте¹. Данный метод был применен для исследования поверхностей различных твердых тел. Например, в работе [15] были оценены донорно-акцепторные свойства поверхности сегнетоэлектрика на основе твердого раствора $\text{BaTiO}_3\text{--CaSnO}_3$ при

¹ Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2007. 283 с.

механохимическом диспергировании в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Индикаторный метод позволил установить влияние модификации хелатами на характеристики кислотно-основных свойств силикагелей, которые определяются природой металла и лиганда в структуре комплекса, а также структурно-сорбционными свойствами носителя [20]. Исследование поверхностных свойств бентонита позволило объяснить процесс отверждения эпоксидной композиции. Показано, что обработка бентонитовой глины октадециламмоний хлоридом значительно сказывается на кислотно-основном характере поверхности органо-бентонита, придавая ей основной характер, и способствует увеличению скорости отверждения эпоксидной композиции [21, 22]. Определена природа и количество активных центров на поверхности сферогранулированных материалов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия, что имеет важное значение для кислотно-основного бифункционального анализа, процессов сорбции и ионного обмена [23].

С помощью индикаторного метода также установлено, что присутствие на поверхности наполнителей сильных кислотно-основных центров позволяет получить наполненные материалы с повышенным взаимодействием на границе раздела фаз связующее–наполнитель, что является одним из главных факторов, определяющих свойства композиционных материалов [24].

Цель настоящей работы – исследование кислотно-основного состояния поверхности кремнийсодержащих образцов золы, полученных из наземной части хвоща полевого (*E. arvense* L.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материала для исследования использовали надземную часть хвоща полевого (*E. arvense* L., коммерческий препарат ООО «Здоровье»).

Золу получали окислительным обжигом ничем не обработанного сырья и сырья после предварительного гидролиза водой или растворами соляной кислоты различной концентрации по разным схемам (табл. 1). Гидролиз сырья проводили в соотношении Т:Ж=1:13 при нагревании до 90 °С в течение 1 ч и перемешивании. Остаток сырья отфильтровывали, высушивали и прокаливали в муфельной печи WiseTherm FX-03 (Daihan Scientific, Южная Корея) при 650 °С до постоянной массы.

Кислотно-основные свойства поверхности сорбентов изучали методами рН-метрии¹ и адсорбции индикаторов Гаммета из водной среды (метод Гаммета)².

Таблица 1

Схемы получения золы
из надземной части хвоща

Table 1

Schemes of ash obtaining
from the aerial part of horsetail

Номер образца	Условия получения
1	Прокаливание при 650 °С – схема 1
2	Гидролиз сырья водой, далее – по схеме 1
3	Гидролиз сырья 0,1 М раствором HCl, далее – по схеме 1
4	Гидролиз сырья 1,0 М раствором HCl, далее – по схеме 1

Метод рН-метрии позволяет оценить интегральную кислотность поверхности образцов. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, являются значения рН суспензий образцов золы после их контакта с водой от 10 до 900 с. Измерение рН среды проводили на рН-метре SevenCompact (MettlerToledo, Швейцария) при помощи программного обеспечения X-Lab.

Метод Гаммета основан на селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов с заданными значениями pK_a . В данной работе для изучения распределения поверхностных центров использовали 21 индикатор (бриллиантовый зеленый, бромкрезоловый пурпурный, бромтимоловый синий, бромфеноловый красный, дифениламин, кристаллический фиолетовый, *м*-динитробензол, *м*-нитроанилин, метиловый красный, метиловый оранжевый, нильский голубой, *о*-нитроанилин, *п*-нитроанилин, *п*-нитрофенол, пирокатехин, тимоловый синий, тропеолин О, фенол, феноловый красный, фуксин, хризоидин) со значениями pK_a в интервале от -0,29 до +16,80. Оптическую плотность в видимой области измеряли на спектрофотометре UNICO-1201 (United Products & Instruments Inc., США), в ультрафиолетовой области – на УФ-спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония).

Ранее нами был исследован химический и фазовый составы золы, полученной из надземной части трех видов хвощей, произрастающих в разных районах Приморского края: лесного (*Equisetum sylvaticum* L.), зимующего (*Equisetum hyemale* L.) и полевого (*Equisetum arvense* L.) [25].

Показано, что выход золы (5,5–18,8 %) и содержание основного вещества – SiO_2 (33–98 %), зависит от таксономической принадлежности и условий переработки растений.

¹ Иконникова К.В. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2011. 85 с.

² Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2007. 283 с.

В табл. 2 приведена характеристика золы исследуемого хвоща полевого, полученной по разным схемам (методы анализа описаны в работе [25]). Предварительная обработка сырья раствором кислоты перед обжигом (образцы № 3, 4) приводит к образованию золы с большим содержанием оксида кремния. Образцы, полученные термическим методом (№ 1) и с предварительной обработкой водой (№ 2), характеризуются большим количеством оксидов щелочноземельных металлов и калия. Следует отметить, что в образцах № 1 и 2 также присутствует углерод.

Кривые изменения pH водных суспензий образцов золы № 1 и 2 сходны (рис. 1). Значения pH суспензий имеют щелочную реакцию среды (11,28 и 11,31), обусловленную боль-

шим содержанием оксидов калия и кальция. Реакция среды образца № 3 менее щелочная (pH = 10,05), поскольку в процессе кислотного гидролиза исходного сырья 0,1 М раствором соляной кислоты происходит выщелачивание оксидов кальция и калия в раствор. В образце № 4, полученном после гидролиза 1 М раствором соляной кислоты, содержится незначительное количество этих оксидов, что существенно влияет на кислотно-основные свойства поверхности. Установившееся значение pH указывает на кислотное состояние поверхности образца (pH = 4,37). Таким образом, в зависимости от схемы переработки тканей растения значения pH водной суспензии образцов золы изменяются от основных до кислотных.

Таблица 2

Характеристика золы, полученной из надземной части хвоща полевого

Table 2

Characteristics of ash obtained from the aerial part of horsetail

Номер образца	Фазовое состояние	Химический состав, %								
		SiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P	Собщая	Cl
1	Аморфно-кристаллическое	32,92	26,58	20,27	7,56	1,78	0,12	0,64	3,98	4,93
2	Аморфно-кристаллическое	50,03	27,33	10,89	4,86	0,68	0,23	0,95	2,05	2,57
3	Аморфно-кристаллическое	87,84	8,06	0,82	0,41	0,88	0,46	0,78	0,40	н/о
4	Аморфно-кристаллическое	98,33	0,23	0,11	н/о	0,94	0,12	0,19	0,01	н/о

Рис. 1. Значение pH водной суспензии золы хвоща (номер образца по табл. 1)

Fig. 1. pH of horsetail ash aqueous suspension (number is according to Table 1)

Распределение кислотно-основных центров (q , ммоль/л) на поверхности образцов золы хвоща носит немонотонный и неоднородный характер и проявляется в дискретности с достаточно четкой дифференциацией полос сорбции с максимумами разной интенсивности, отвечающие определенному значению pK_a (рис. 2). В спектрах всех образцов преобладают четыре полосы, описывающие активные центры: кислотные льюисовские центры ($pK_a +16,80$); бренstedовские кислотные ($pK_a +2,50$) и основные ($pK_a +7,15$; $pK_a +9,45$) центры. Большое количество льюисов-

ских кислотных центров может быть связано с атомами кремния [26]. Различное их количество в образцах зависит от элементного и фазового составов золы.

Рис. 2. Кислотно-основные центры Гаммета на поверхности золы хвоща (номер по табл. 1)

Fig. 2. Acid-basic Hammet centers on the horsetail ash surface (number is according to Table 1)

Появление центров Бренстеда в спектрах можно объяснить как гидратацией поверхности кремнезема, так и присутствием углерода и его соединений с разными функциональными группами, образующимися при окислительном обжиге [26, 27]. Количество центров Бренстеда в золе зависит от схемы обработки хвоща.

На поверхности образцов № 1 и 2, в которых присутствуют углерод (на наличие которого качественно указывает цвет золы) и кристаллические фазы, количество активных центров при pK_a +2,5 и pK_a +9,45 выше по сравнению с образцами № 3 и 4. Такие изменения можно объяснить значительным снижением содержания в них углерода (цвет образцов – белый) и оксидов кальция и калия. Согласно графикам, представленным на рис. 2, поверхность образцов № 3 и 4, содержащих наибольшее количество SiO_2 , является менее активной.

Если сравнивать кривые распределения кислотно-основных центров кремнийсодержащих образцов золы, полученных из надземной части хвоща полевого и рисовой соломы [28], то они сходны между собой (в pK_a спектрах всех образцов присутствуют четыре полосы:

pK_a +16,80; +2,50; +7,15; +9,45). Отличие заключается в количестве льюисовских кислотных центров в золе хвоща, полученной по схеме 1, которая содержит меньше центров Льюиса, возможно, из-за наличия в них кристаллической формы диоксида кремния (см. табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные сведения о кислотно-основных свойствах кремнийсодержащих образцов золы надземной части хвоща полевого (*E. Arvense* L.) свидетельствуют о том, что ее поверхность является активной. Поэтому остаток сырья, образующийся после извлечения биологически активных органических компонентов, можно использовать для разработки растительных сорбентов различного назначения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sheikh A.S. Silicon to silica bodies and their potential roles: An overview // International Journal of Agricultural Sciences. 2014. Sheikh A.S. Silicon to silica bodies and their potential roles: An overview // International Journal of Agricultural Sciences. 2014. Vol. 4. Issue 2. P. 111–120.
2. Epstein E. Silicon: its manifold roles in plants // Annals of Applied Biology. 2009. Vol. 155. Issue 2. P. 155–160. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.2009.00343.x>
3. Sakr N. Silicon control of bacterial and viral diseases in plants // Journal of plant protection research. 2016. Vol. 56. Issue 4. P. 331–336. <https://doi.org/10.1515/jppr-2016-0052>
4. Brugiére T., Exley C. Callose – associated silica deposition in *Arabidopsis* // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 2017. Issue 39. P. 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2016.08.005>
5. Law C., Exley C. New insight into silica deposition in horsetail (*Equisetum arvense*) // BMC Plant Biology. 2011. Vol. 11. P. 112. <https://doi.org/10.1186/1471-2229-11-112>
6. Fautex F., Chain F., Belzile F., Menzies J.G., Bélanger R.R. The protective role of silicon in the *Arabidopsis*-powdery mildew pathosystem // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2006. Vol. 103. Issue 46. P. 17554–17559. <https://doi.org/10.1073/pnas.0606330103>
7. Guerriero G., Law C., Stokes I., Moore K.L., Exley C. Rough and tough. How does silicic acid protect horsetail from fungal infection? // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 2018. Vol. 47. P. 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.01.015>
8. Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Egorov A.G., Sergienko V.I. Recovery conditions, impurity composition, and characteristics of amorphous silicon dioxide from wastes formed in rice production // Russian Journal of Applied Chemistry. 2005. Vol. 78. Issue 2. P. 319–323. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0283-2>
9. Zemnukhova L.A., Egorov A.G., Fedorishcheva G.A., Sokol'nitskaya T.A., Barinov N.N., Bot-sul A.I. Properties of amorphous silica produced from rice and oat processing waste // Inorganic Materials. 2006. Vol. 42. Issue 1. P. 24–29. <https://doi.org/10.1134/S0020168506010067>
10. Zemnukhova L.A., Panasenkov A.E., Fedorishcheva G.A., Maiorov V.Y., Tsoi E.A., Shapkin N.P., Artem'yanov A.P. Composition and structure of amorphous silica produced from rice husk and straw // Inorganic Materials. 2014. Vol. 50. Issue 1. P. 75–81. <https://doi.org/10.1134/S0020168514010208>
11. Della V.P., Kühn I., Hotza D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production // Materials Letters. 2002. Vol. 57. Issue 4. P. 818–821. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00879-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00879-0)
12. Shen J., Liu X., Zhu S., Zhang H., Tan J. Effects of calcination parameters on the silica phase of original and leached rice husk ash // Materials Letters. 2011. Vol. 65. Issue 8. P. 1179–1183. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.034>
13. Lu P., Hsieh Y.-L. Highly pure amorphous silica nano-disks from rice straw // Powder Technology. 2012. Vol. 225. P. 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.04.002>
14. Wittoon T., Chareonpanich M., Limtrakul J. Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol-gel process using chitosan as template // Materials Letters. 2008. Vol. 62. Issue 10-11. P. 1476–1479. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.004>
15. Захарова Н.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г., Мякин С.В. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 1. С. 56–62.
16. Танабе К. Твердые кислоты и основания / пер. с англ. А.А. Кубасова, Б.В. Романовского. М.: Мир, 1973. 184 с.
17. Моррисон С.Р. Химическая физика поверхности твердого тела / пер. с англ. А.Я. Шу-

льмана. М.: Мир, 1980. 488 с.

18. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 255 с.

19. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 276 с.

20. Пахнута Е.А., Слизов Ю.Г. Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. N 7-8. С. 1228–1232. <https://doi.org/10.7868/s0044453714080226>

21. Осипчик В.С., Яковлева Р.А., Данченко Ю.М., Качоманова М.П., Быков Р.А., Посохова И.А. Исследование влияния поверхностных свойств бентонита на процессы отверждения эпоксиаминных композиций // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21. N 6 (74). С. 40–43.

22. Тхун Ф.К., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Изучение поверхностных свойств наполненных композитов на основе эпиксидного олигомера // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. N 3 (119). С. 96–101.

23. Сорочкина Е.А., Смотраев Р.В., Калашников Ю.В., Груздева Е.В. Кислотно-основные свойства поверхности сферических гранулированных сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия // Вопросы химии и химической технологии. 2013. N 6. С. 102–104.

24. Осипчик В.С., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Ивашкина В.Н., Беляева Е.В., Логинова Н.А. [и др.]. Изучение влияния модификации стеклянных микросфер на свойства синтактичных пен на основе олигометилсилоксана // Пластические массы. 2015. N 5-6. С. 36–39.

25. Земнухова Л.А., Арефьева О.Д., Ковехова А.В., Полякова Н.В., Панасенко А.Е., Камаева А.Ю. Кремнийсодержащие соединения в составе хвощей (*Equisetum Equisetaceae*) // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 2. С. 159–169. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-159-169>

26. Антошкина Е.Г., Смолко В.А. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России // Вестник ЮУрГУ. Серия: Математика, физика, химия. 2008. Вып. 10. N 7. С. 65–68.

27. Плехова Е.Л., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф. Кислотно-основные центры адсорбции поверхности пористых углеродных материалов из растительного сырья // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. 2010. Вып. 14 (162). С. 155–159.

28. Арефьева О.Д., Борисова П.Д., Земнухова Л.А. Кислотно-основные свойства поверхности аморфного диоксида кремния из соломы риса // Приоритетные направления развития науки и технологий: докл. XXII Междунар. науч.-техн. конф. (Тула, 23 декабря 2017 г.). Тула: Инновационные технологии, 2017. С. 17–20.

REFERENCES

1. Sheikh AS. Silicon to silica bodies and their potential roles: An overview // International Journal of Agricultural Sciences. 2014. Sheikh A.S. Silicon to silica bodies and their potential roles: An overview. *International Journal of Agricultural Sciences*. 2014;4(2):111–120.

2. Epstein E. Silicon: its manifold roles in plants. *Annals of Applied Biology*. 2009;155(2): 155–160. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.2009.00343.x>

3. Sakr N. Silicon control of bacterial and viral diseases in plants. *Journal of plant protection research*. 2016;56(4):331–336. <https://doi.org/10.1515/jppr-2016-0052>

4. Brugiere T, Exley C. Callose – associated silica deposition in *Arabidopsis*. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2017;39:86–90. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2016.08.005>

5. Law C, Exley C. New insight into silica deposition in horsetail (*Equisetum arvense*). *BMC Plant Biology*. 2011;11:112. <https://doi.org/10.1186/1471-2229-11-112>

6. Fautex F, Chain F, Belzile F, Menzies JG, Bélanger RR. The protective role of silicon in the *Arabidopsis*-powdery mildew pathosystem. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2006;103(46): 17554–17559. <https://doi.org/10.1073/pnas.0606330103>

7. Guerriero G, Law C, Stokes I, Moore KL, Exley C. Rough and tough. How does silicic acid protect horsetail from fungal infection? *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2018;47:45–52. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.01.015>

8. Zemnukhova LA, Fedorishcheva GA, Egorov AG, Sergienko VI. Recovery conditions, impurity composition, and characteristics of amorphous silicon dioxide from wastes formed in rice production. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2005;78(2): 319–323. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0283-2>

9. Zemnukhova LA, Egorov AG, Fedorishcheva GA, Sokol'nitskaya TA, Barinov NN, Botsul AI. Properties of amorphous silica produced from rice and oat processing waste. *Inorganic Materials*. 2006; 42(1):24–29. <https://doi.org/10.1134/S0020168506010067>

10. Zemnukhova LA, Panasencko AE, Fedorishcheva GA, Maiorov VY, Tsoi EA, Shapkin NP, Artem'yanov AP. Composition and structure of amorphous silica produced from rice husk and straw. *Inorganic Materials*. 2014;50(1):75–81. <https://doi.org/10.1134/S0020168514010208>

11. Della VP, Kühn I, Hotza D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. *Materials Letters*. 2002;57(4):818–821. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00879-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00879-0)

12. Shen J, Liu X, Zhu S, Zhang H, Tan J. Ef-

fects of calcination parameters on the silica phase of original and leached rice husk ash. *Materials Letters*. 2011;65(8):1179–1183. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.034>

13. Lu P, Hsieh Y-L. Highly pure amorphous silica nano-disks from rice straw. *Powder Technology*. 2012;225:149–155. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.04.002>

14. Witton T, Chareonpanich M, Limtrakul J. Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol-gel process using chitosan as template. *Materials Letters*. 2008;62(10-11):1476–1479. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.004>

15. Zakharova NV, Sychev MM, Korsakov VG, Myakin SV. Evolution of donor-acceptor centers of the surface of ferroelectrics upon dispersion. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* = Condensed Matter and Interphases. 2011;13(1):56–62. (In Russian)

16. Tanabe K. *Solid acids and bases*. Moscow: Mir; 1973. 184 p. (In Russian)

17. Morrison SR. *The chemical physics of surfaces*. New York etc., 1977. (Russ. ed.: Morrison SR. *Khimicheskaya fizika poverkhnosti tverdogo tela*. Moscow: Mir; 1980. 488 p.)

18. Paukshtis EA. *Infrared spectroscopy in heterogeneous acid-base catalysis*. Novosibirsk: Nauka; 1992. 255 p. (In Russian)

19. Sychev MM, Minakova TS, Slizhov YuG, Shilova OA. *Acid-base characteristics of the solids surface and control of the properties of materials and composites*. St. Petersburg: Khimizdat; 2016. 276 p. (In Russian)

20. Pakhnutova EA, Slizhov YuG. Acid-base surface properties of gas chromatographic sorbents with grafted layers of metal chelates. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2014;88(7-8):1228–1232. (In Russian) <https://doi.org/10.7868/s0044453714080226>

21. Osipchik VS, Yakovleva RA, Danchenko YuM, Kachomanova MP, Bykov RA, Posokhova IA. Study of the effect of the bentonite surface properties on the curing processes of epoxyamine compositions. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2007; 21(6):40–43. (In Russian)

22. Thuan FK, Kostromina NV, Osipchik VS. Study of the surface properties of filled composites based on epoxy oligomer. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2011;25(3):96–101. (In Russian)

23. Sorochkina EA, Smotraev RV, Kalashnikov YuV, Gruzdeva EV. Acid-base surface properties of spherical granular sorbents based on hydrated zirconium and aluminum oxides. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2013;6:102–104. (In Russian)

24. Osipchik VS, Kostromina NV, Olikhova YuV, Ivachkina VN, Belyaeva EV, Loginova NA, et al. Study of the influence of modified glass microspheres on the properties of syntactic foams based on oligomethylsiloxane. *Plasticheskie massy*. 2015;5-6:36–39. (In Russian)

25. Zemnukhova LA, Arefieva OD, Kovekhova AV, Polyakova NV, Panasenkov AE, Kamaeva AY. Silicon-containing compounds in horsetail (*Equisetum Equisetaceae*) composition. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019;9(2):159–169. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-159-169>

26. Antoshkina EG, Smolko VA. Determination of acid-base centers on the surface of quartz sand grains of some Russian deposits. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: Matematika, fizika, khimiya*. = Bulletin of SUSU. 2008;10(7):65–68. (In Russian)

27. Plekhova EL, Lesishina YuO, Dmitruk AF. Acidic and basic centers of adsorption on the surface of porous carbon materials from phytosources. *Nauchnye trudy Donetskogo natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2010;14:155–159. (In Russian)

28. Arefieva OD, Borisova PD, Zemnukhova LA. Acid-base surface properties of amorphous silica from rice straw. In: *Priority areas for the development of science and technology: Proceedings of the XXII International Scientific and Technical Conference*. 23 December 2017, Tula. Tula: Innovatsionnye tekhnologii, 2017, p. 17–20. (In Russian)

Критерии авторства

Арефьева О.Д., Пироговская П.Д., Земнухова Л.А., Ковехова А.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Арефьева О.Д., Пироговская П.Д., Земнухова Л.А., Ковехова А.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Contribution

Olga D. Arefieva, Polina D. Pirogovskaya, Liudmila A. Zemnukhova, Anna V. Kovekhova carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Olga D. Arefieva, Polina D. Pirogovskaya, Liudmila A. Zemnukhova, Anna V. Kovekhova have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Арефьева Ольга Дмитриевна,

к.пед.н., доцент,
Дальневосточный федеральный университет,
690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8,
Российская Федерация;
научный сотрудник,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток,
пр-т 100-летия Владивостока, 159д,
Российская Федерация,
e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

Пироговская Полина Дмитриевна,

магистрант,
Дальневосточный федеральный университет,
690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8,
Российская Федерация;
инженер,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток,
пр-т 100-летия Владивостока, 159д,
Российская Федерация,
e-mail: borisova_pd@students.dvfu.ru

Земнухова Людмила Алексеевна,

д.х.н., профессор,
главный научный сотрудник,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток,
пр-т 100-летия Владивостока, 159д,
Российская Федерация,
e-mail: zemnukhova@ich.dvo.ru

Ковехова Анна Васильевна,

к.х.н., доцент,
Дальневосточный федеральный университет,
690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8,
Российская Федерация;
научный сотрудник,
Институт химии ДВО РАН,
690022, г. Владивосток,
пр-т 100-летия Владивостока, 159д,
Российская Федерация,
e-mail: kovekhova.av@dvfu.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Olga D. Arefieva

Cand. Sci. (Pedagogy), Associate Professor,
Far Eastern Federal University,
8 Sukhanov St, Vladivostok 690950,
Russian Federation;
Researcher,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159, 100-letiya Vladivostoka Ave.,
Vladivostok 690022, Russian Federation,
e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

Polina D. Pirogovskaya,

Master Student,
Far Eastern Federal University,
8 Sukhanov St., Vladivostok 690950,
Russian Federation;
Engineer,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159 100-letiya Vladivostoka Ave.,
Vladivostok 690022, Russian Federation,
e-mail: borisova_pd@students.dvfu.ru

Liudmila A. Zemnukhova,

Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Chief Scientist,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159 100-letiya Vladivostoka Ave.,
Vladivostok 690022,
Russian Federation,
e-mail: zemnukhova@ich.dvo.ru

Anna V. Kovekhova,

Cand. Sci. (Chemistry), Associated Professor,
Far Eastern Federal University,
8 Sukhanov St., Vladivostok 690950,
Russian Federation;
Researcher,
Institute of Chemistry FEB RAS,
159 100-letiya Vladivostoka Ave.,
Vladivostok 690022, Russian Federation,
e-mail: kovekhova.av@dvfu.ru