

УДК [544.726: 547.458.8]: 661.728.7(575.2)

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕБЕЛЁНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ КЫРГЫЗСТАНА

*С.О. Карабаев, И.М. Локишина, Д.А. Субанкулова, А.К. Осмоналиева*

Методом щелочной делигнификации получены образцы небеленых целлюлоз из соломы пшеницы, шелухи фасоли и риса. Показано, что размеры и формы частиц диспергированных образцов целлюлоз зависят от источника их выделения. При этом энергодисперсионные спектры обнаружили небольшие различия в составе образцов сырья и исследуемых целлюлоз по макроэлементам С, О, Si. Анализ ИК-спектров выделенных целлюлоз свидетельствует, что по большинству характеристических полос они идентичны и соответствуют растительной целлюлозе.

*Ключевые слова:* солома пшеницы; шелуха фасоли и риса; целлюлоза; делигнификация; ИК-спектроскопия; сканирующая электронная микроскопия.

---

## КЫРГЫЗСТАНДЫН ӨСҮМДҮКТӨРҮНӨН АЛЫНГАН АГАРТЫЛБАГАН ЦЕЛЛЮЛОЗАНЫН ФИЗИКАЛЫК, ХИМИЯЛЫК МҮНӨЗДӨМӨСҮ

Щелочтук делигнификация методу менен буудайдын саманынан, төө бурчак менен күрүчтүн кабыктарынан агартылбаган целлюлозанын үлгүлөрү алынган. Өтө майдалган целлюлозанын бөлүкчөлөрүнүн өлчөмдөрү жана формалары аларды бөлүп алган булактарга көз каранды экендиги көрсөтүлгөн. Изилденген целлюлозалардын курамындагы С, О, Si макроэлементтери боюнча бир аз айырмачылыктар энергодисперсиондук спектр аркылуу аныкталган. Бөлүнүп алынган целлюлозалардын ИК спектрлери мүнөздүү термелүү жыштыктары боюнча бирдей болушуп, өсүмдүк целлюлозасы экендигин тастыктайт.

*Түйүндүү сөздөр:* буудай саманы; төө бурчак жана күрүчтүн кабыгы; целлюлоза; делигнификация; ИК-спектроскоп; электрондук көчүрмө микроскоп.

---

## PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTIC OF UNBLEACHED CELLULOSE FROM PLANT RAW MATERIALS OF KYRGYZSTAN

*S.O. Karabaev, I.M. Lokshina, D.A. Subankulova, A.A. Osmonaliev*

Samples of unbleached cellulose from wheat straw, beans and rice husk have been obtained by the method of alkaline delignification. It has been shown that the sizes and shapes of particles of dispersed cellulose samples depend on the source of their extraction. At the same time, energy-dispersive spectra found small differences in the composition of samples of raw materials and researched cellulose in macroelements C, O, Si. Analysis of the IR-spectra of extracted cellulose indicates that for most of the characteristic bands, they are identical and correspond to plant cellulose.

*Keywords:* wheat straw; beans and rice husk; cellulose; delignification; IR- spectroscopy; scanning electron microscopy.

**Введение.** Перспективными источниками целлюлозосодержащего сырья являются растительные отходы сельского хозяйства: солома, шелуха, подсолнечная лузга и др. Применение отходов растениеводства, в которых содержание целлюлозы составляет 35–47 %, обусловлено их доступностью, ежегодной возобновляемостью,

а также нерешенной проблемой их рационального использования [1]. В связи с этим, использование отходов злаковых и бобовых растений поможет решить проблему недостатка целлюлозы многоцелевого назначения, расширит перспективы использования недревесного растительного сырья, объемы которого в нашей стране достаточны для

промышленного получения народнохозяйственных продуктов. Настоящая работа является продолжением [2] и посвящена физико-химической характеристике небеленых целлюлоз, выделенных из отходов растительного сырья Кыргызстана.

**Объекты и методики исследования.** В качестве отходов растительного сырья использовали: солому пшеницы сорта «К-10», привезенную из Кочкорского района Нарынской области (урожай 2016 г.); шелуху фасоли сорта «Лопатка», привезенную из Бакай-Атинского района Таласской области (урожай 2016 г.); шелуху риса сорта «Зрос», привезенную из Кадамжайского района Баткенской области (урожай 2017 г.). Сырье сушили при температуре 100–105 °С в течение двух часов. Солому пшеницы и шелуху фасоли измельчали до размеров 3–5 см. Воздушно-сухие образцы отходов растительного сырья: соломы пшеницы, шелухи риса и фасоли, после извлечения экстрактивных веществ, использовали для получения небеленой целлюлозы. Применяли методику щелочной делигнификации растительного сырья. Для этого, навеску воздушно-сухого образца сырья массой 5 г. помещали в круглодонную колбу и заливали 4 % раствором NaOH (гидромодуль 1:15). Колбу закрывали обратным холодильником, помещали на песчаную баню при температуре 140 °С выдерживали при этой температуре и периодическом перемешивании 2 часа, а затем охлаждали до 25–27 °С. Пульпу сбрасывали на хлопчатобумажную ткань и отжимали. Волокнистый продукт на хлопчатобумажном фильтре промывали вначале 500 мл 2 % раствора NaOH, а затем дистиллированной водой до нейтральных промывных вод, далее переносили на стекла и высушивали при 100–105 °С [2–4]. Выход небеленой целлюлозы, в зависимости от сорта растительного сырья, варьировался в пределах 37–44 %.

Для проведения сопоставительного анализа все образцы и исходного сырья, и выделенных из него целлюлоз, подвергали диспергированию, а затем просеивали через сито с диаметром пор 0,25 мм (60 меш).

Влажность, зольность диспергированных образцов растительного сырья и небеленых целлюлоз определяли по общепринятым методикам [4], морфологию поверхности, рентгеноспектральный микроанализ исследовали на РЭМ «VEGA3 TESKAN». Образцы сканировали с различным увеличением. Изображения отсканированных объектов сохранялись в виде стандартного файла в формате TIFF с параметрами проведенного эксперимента; ИК-спектры сняты на ИК-спектрометре «Nicolet Avatar 370 GDTS» в интервале значений частот от 4000–450 см<sup>-1</sup> с использованием методики прессования образцов с бромидом калия.

**Обсуждение результатов.** Влажность и зольность диспергированных образцов растительного сырья, небеленых целлюлоз представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зольность и влажность диспергированных образцов растительного сырья и выделенных из них целлюлоз

Объект исследования	Влажность (W <sup>a</sup> ), %	Зольность (A <sup>a</sup> ), %
Солома пшеницы (СПд)	4,5	8,42
Шелуха фасоли (ШФд)	5,6	4,97
Шелуха риса (ШРд)	4,7	23,8
Целлюлоза из соломы пшеницы (ЦСПд)	5,4	2,75
Целлюлоза из шелухи фасоли (ЦШФд)	6,3	2,92
Целлюлоза из шелухи риса (ЦШРд)	5,6	3,25

Из данных таблицы видно, что влажность полученных целлюлозных образцов немного увеличилась по сравнению с исходным сырьем, что вполне объяснимо, так как процесс их выделения протекает из растворов. А вот зольность полученных образцов целлюлоз уменьшилась и довольно значительно, особенно в случае с шелухой риса. Таким образом, в процессе щелочной делигнификации сырья зольность выделенных целлюлоз снижается, что повышает качественную характеристику волокнистого материала.

Микрофотографии диспергированных образцов растительного сырья и выделенных из них целлюлоз приведены на рисунке 1. Видно, что диспергированный образец соломы пшеницы (СПд) представляет собой плоские частицы слоистой структуры удлиненной формы, продольный размер которых заметно превышает поперечный. Размеры частиц варьируются от 20 до 400 мкм в длину и от 5 до 100 мкм в ширину. Диспергированный образец шелухи фасоли (ШФд) представляет собой слоисто-чешуйчатые частицы с крупными неглубокими порами. Продольный размер частиц варьируется от 200 до 600 мкм, поперечный – от 20 до 200 мкм. Диспергированный образец шелухи риса (ШРд) представляет собой частицы осколочно-слоистой структуры с размерами от 50 до 400 мкм, или полые гладкие трубки конусовидной формы с длиной от 150 до 600 мкм и диаметром у основания 40 мкм.

Необходимо отметить, что во всех трех исходных образцах наблюдается наличие мелкодисперсных частиц неправильной формы с размерами не более 20 мкм, являющихся предположительно

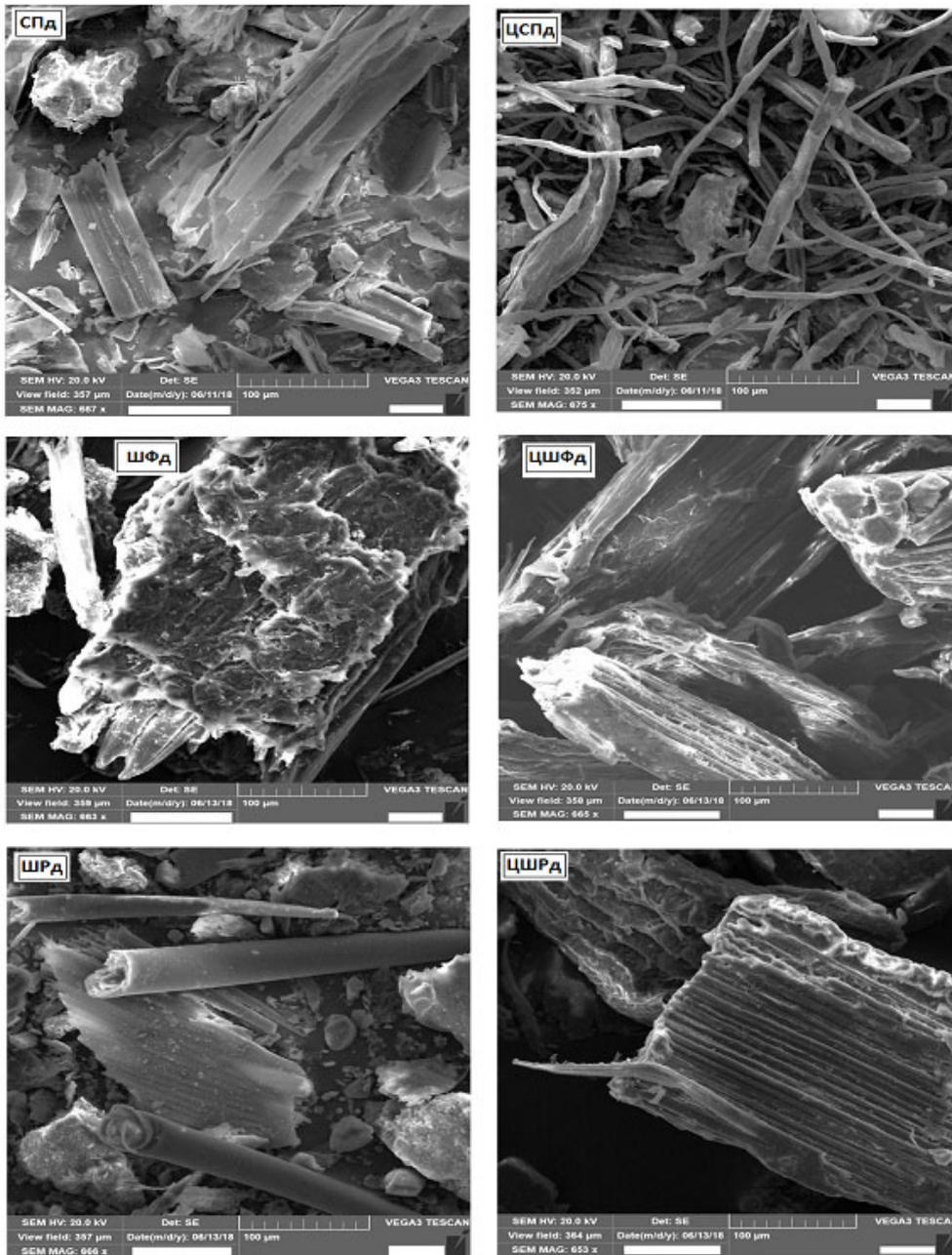


Рисунок 1 – Морфология поверхности диспергированных образцов растительного сырья и целлюлозы

неволокнистыми компонентами сырья (лигнин, зола). На рисунке 1 также видно, что диспергированный образец целлюлозы соломы пшеницы (ЦСПд) представляет собой гладкие волокна различной длины от 20 до 400 мкм, толщиной от 4 до 15 мкм. Наряду с отдельными волокнами наблюдаются их конгломераты. Диспергированный образец целлюлозы шелухи фасоли (ЦШФд) представляет собой как отдельные тонкие волокна различной длины с толщиной не более 5 мкм, так и не расщепившиеся ассоциаты волокон различной формы и размерами до 400 мкм. На микрофотографии диспергированного образца целлюлозы из шелухи риса (ЦШРд) не наблюдается отдельных волокон как в случае с целлюлозами из соломы пшеницы и шелухи фасоли.

На рисунке 2 представлены энергодисперсионные и ИК-спектры исследуемых образцов. Анализ спектров показывает небольшие различия в составе образцов сырья и выделенных целлюлоз по макроэлементам С, О, Si. Это связано, по всей видимости, с различиями в структуре исходного сырья, используемого для выделения целлюлозы,

а также с наличием в нем разного количества зольных элементов. Сопоставительный анализ ИК-спектров соломы пшеницы (СПд), шелухи фасоли (ШФд), шелухи риса (ШРд) с ИК-спектрами целлюлоз (ЦСПд, ЦШФд, ЦШРд) показал, что в спектрах всех образцов наблюдаются полосы, характерные для целлюлозы. Так, область 3700–3100 см<sup>-1</sup> – валентные колебания гидроксильных групп, вовлеченных во внутри- и межмолекулярные водородные связи; область 3000–2800 см<sup>-1</sup> – валентные колебания С-Н-связей в метиленовых и метиновых группах целлюлозы; область 1680–1630 см<sup>-1</sup> – поглощение молекул адсорбированной воды; область 1500–900 см<sup>-1</sup> – различные колебания С-Н-, С-О-, О-Н-связей, колебания гликозидной связи и глюкопиранозного кольца целлюлозы; область 900–700 см<sup>-1</sup> – маятниковые колебания связей С-Н и пиранозных звеньев (асимметричные колебания пиранозного кольца и колебания С<sub>1</sub> углеродного атома в гликозидной структуре).

Известно, что растительное сырье, помимо целлюлозы – основного компонента – содержит

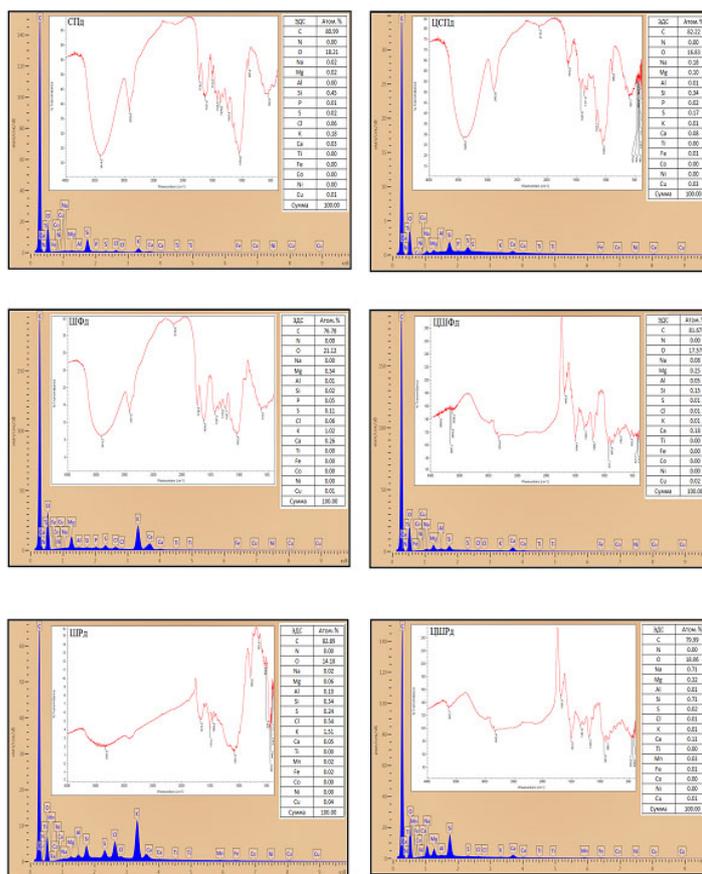


Рисунок 2 – Энергодисперсионные и ИК-спектры диспергированных образцов растительного сырья и целлюлоз

еще гемицеллюлозы, лигнин и зольные элементы [5–7]. Во всех спектрах исследуемых образцов сырья (СПд, ШФд, ШРд) наблюдаются полосы поглощения в области 1740–1700 см<sup>-1</sup>, характеризующие валентные колебания С = О в сложноэфирных группах уроновых кислот гемицеллюлоз и лигнина. В этой же области лежат полосы валентных колебаний групп с кратными связями С = С, С = О и C<sub>Ar</sub>-C<sub>Ar</sub> в насыщенных кетонах или сопряженных с ароматическим кольцом, характерные для лигнина. Пики в области 1514–1512 см<sup>-1</sup> относятся к скелетным колебаниям бензольного кольца и также характеризуют присутствие лигнина. Кроме того, в спектрах присутствуют полосы, характеризующие присутствие в исследуемых образцах неорганических компонентов. Пики в области 700–450 см<sup>-1</sup> обусловлены валентными колебаниями Si-O, деформационными колебаниями Si-O, Si-O-Me. Наибольшая интенсивность этих пиков наблюдается в ИК-спектре шелухи риса.

Спектры выделенных целлюлоз (ЦСПд, ЦШФд, ЦШРд) показывают, что по большинству характеристических полос они идентичны и соответствуют целлюлозе, выделенной из растительного сырья. Во всех указанных спектрах характеристические полосы неорганических компонентов практически отсутствуют, что хорошо согласуется с приведенными выше данными о зольности. Отсутствие в спектре целлюлозы соломы пшеницы (ЦСПд) полос поглощения, характеризующих ароматические структуры и уроновые кислоты, является дополнительным свидетельством возможности получения целлюлозы высокой чистоты из однолетних злаковых растений делигнификацией в водно-щелочной среде. Вместе с тем, в спектрах образцов ЦШФд, ЦШРд присутствуют полосы поглощения с пиками 1504 и 1510 см<sup>-1</sup>, характеризующие скелетные колебания бензольного кольца, что свидетельствует о содержании в образцах остаточных количеств лигнина.

На основании полученных результатов можно констатировать, что для обеспечения более высоких выходов и качества целлюлоз необходимо варьировать методику процесса делигнификации для различных видов растительного сырья, так как содержание лигнина в шелухе фасоли и шелухе риса больше, чем в соломе пшеницы.

Таким образом, показана пригодность исследуемых отходов растительного сырья Кыргызстана для получения целлюлоз. Выявлены определенные

различия в морфологической структуре исходного сырья (СПд, ШФд, ШРд) и выделенных из него образцов целлюлоз (ЦСПд, ЦШФд, ЦШРд). Во всех образцах исходного сырья (СПд, ШФд, ШРд) обнаружено присутствие неволокнистых компонентов. Обнаружено сходство ИК-спектров образцов сырья (СПд, ШФд, ШРд) и выделенных из него целлюлоз (ЦСПд, ЦШФд, ЦШРд). Незначительное отличие ИК-спектров целлюлоз, выделенных из шелухи риса и фасоли (ЦШФд, ЦШРд), связано с присутствием в них остаточного лигнина.

Работа выполнена в рамках гранта МОН КР 2018 года № 0007432.

#### Литература

1. Денисова М.Н. Характеристика образцов целлюлозы из соломы злаковых, полученных гидротропным способом, и результаты их исследования в качестве субстратов для ферментативного гидролиза / М.Н. Денисова // Ползуновский вестник. 2016. Т. 1. № 4. С. 176.
2. Subankulova D. Sorbents from vegetable raw materials / D. Subankulova, A. Osmonaliev, I. Lokshina, A. Kharchenko, S. Lugovskoy, I. Gainullina, S. Karabaev // Proceedings of the 10th International Conference MMT. 2018. Ariel Universiti. 2018. P. 60–68.
3. Пат. № 2448118 от 20.04.2012. Способ получения целлюлозы из недревесного растительного сырья с содержанием нативной целлюлозы не более 50 %, и способ получения из нее карбоксиметилцеллюлозы / М.В. Обрезкова, С.В. Сысолятин, В.Н. Золотухин, В.В. Будаева, Г.В. Сакович. Новосибирск: ИПХЭТ СО РАН. 3 с.
4. Будаева В.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии / В.В. Будаева, Р.Ю. Митрофанов, В.Н. Золотухин, Г.В. Сакович // Современные проблемы технической химии. 2009. С. 205–212.
5. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонич. М.: Экология, 1991. С. 71–84.
6. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных: учеб. пособие / Р.Г. Жбанков. Минск: Наука и техника, 1964. 338 с.
7. Базарнова Н.Г. Методы исследования древесины и ее производных: учеб. пособие / Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков и др. Барнаул: Алтайский госуд. ун-т, 2002. 160 с.