

УДК 661.728.7(575.2)
DOI: 10.36979/1694-500X-2023-23-8-52-57

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕЛЛЮЛОЗ
ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ КЫРГЫЗСТАНА**

*И.М. Локшина, С.О. Карабаев, А.В. Харченко,
Ю.В. Конопелько, К.А. Ядрышникова*

Аннотация. Показана возможность использования отходов сельского хозяйства Кыргызстана в качестве сырья для получения микрокристаллической целлюлозы, которая находит широкое применение в качестве наполнителя в фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности, стабилизатора водно-латексных красок и эмульсий, сорбента для хроматографии и очистки. Описаны этапы препаративного выделения микрокристаллической целлюлозы из соломы пшеницы, шелухи риса, шелухи фасоли, соответственно, включающие экстрагирование водно-органическими растворителями, щелочную делигнификацию растительного сырья и «мягкий» гидролиз полученных целлюлоз. Методом ИК-спектроскопии проведен сопоставительный анализ функционального состава, определены индексы и степени кристалличности, дана техническая характеристика полученных образцов микрокристаллической целлюлозы.

Ключевые слова: микрокристаллическая целлюлоза; функциональный анализ; влажность; зольность; насыпная плотность; индекс и степень кристалличности.

**КЫРГЫЗСТАНДЫН ӨСҮМДҮК ЧИЙКИ ЗАТЫНАН АЛЫНГАН
МИКРОКРИСТАЛЛДЫК ЦЕЛЛЮЛОЗАНЫН
ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫК МҮНӨЗДӨМӨСҮ**

*И.М. Локшина, С.О. Карабаев, А.В. Харченко,
Ю.В. Конопелько, К.А. Ядрышникова*

Аннотация. Макалада Кыргызстандын айыл чарба калдыктарын микрокристаллдык целлюлозаны алуу үчүн чийки зат катары колдонуу мүмкүнчүлүгү көрсөтүлдү, ал фармацевтика, тамак-аш жана парфюмерия өнөр жайында толтургуч, суу-латекс боектору жана эмульсиялар үчүн стабилизатор, хроматография жана тазалоо үчүн сорбент катары кеңири колдонулат. Буудай саманынан, күрүч кабыгынан, буурчак кабыгынан микрокристаллдык целлюлозаны даярдоо менен бөлүп алуу этаптары сүрөттөлгөн, алар суулуу органикалык эриткичтер менен экстракциялоону, өсүмдүк чийки затын щелочтук делигнификациялоону жана алынган целлюлоздун «жумшак» гидролизин камтыйт. ИК-спектроскопия методу менен функционалдык курамга салыштырма талдоо жүргүзүлгөн, кристаллдашуу индекси жана даражасы аныкталган, микрокристаллдык целлюлозанын алынган үлгүлөрүнө техникалык мүнөздөмө берилген.

Түйүндүү сөздөр: микрокристаллдык целлюлоза; функционалдык талдоо жүргүзүү; нымдуулук; күл; жапырт тыгыздык; кристаллдашуу индекси жана даражасы.

**PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS
OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSES
FROM VEGETABLE RAW MATERIALS OF KYRGYZSTAN**

*I.M. Lokshina, S.O. Karabaev, A.V. Kharchenko,
Yu. V. Konopelko, K.A. Yadryshnikova*

Abstract. The possibility of using agricultural waste in Kyrgyzstan as a raw material for the production of microcrystalline cellulose, which is widely used as a filler in the pharmaceutical, food and perfume industries, as a stabilizer for water-latex paints and emulsions, as a sorbent for chromatography and purification, is shown. The stages of preparative extraction of microcrystalline cellulose from wheat straw, rice husk, and bean husk, respectively, are described, including extraction with aqueous organic solvents, alkaline delignification of vegetable raw materials, and "soft" hydrolysis of the obtained celluloses. A comparative analysis of the functional composition was carried out by IR spectroscopy, the indices and degrees of crystallinity were determined, and the technical characteristics of the obtained microcrystalline cellulose samples were given.

Keywords: microcrystalline cellulose; functional analysis; moisture content; ash content; bulk density; index and degree of crystallinity.

Введение. В последнее время отмечается положительная тенденция в использовании недревесного растительного сырья, в том числе и растительных отходов сельского хозяйства для получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), которая находит широкое применение в различных сферах промышленности как загуститель, наполнитель или энтеросорбент [1–3]. Вместе с тем, микрокристаллическая целлюлоза из однолетних недревесных растений недостаточно изучена, поэтому настоящая работа может внести свой вклад в расширение сырьевой базы для ее получения, а также в решение проблемы рационального использования отходов сельского хозяйства страны.

1. Методика получения МКЦ из растительного сырья

Для получения микрокристаллической целлюлозы были использованы отходы растительного сырья высокогорных регионов Кыргызской Республики: солома пшеницы сорта «К10» Кочкорского района Нарынской области, шелуха риса сорта «Зрос» Кадамджайского района Баткенской области, шелуха фасоли сорта «Лопатка» Бакай-Атинского района Таласской области. Физико-химическая характеристика исходного сырья приведена в работе [4]. Препаративное выделение МКЦ, соответственно, из соломы пшеницы, шелухи риса, шелухи фасоли, проходило в три этапа [5–8].

Этап I. Получение небелёной целлюлозы

Экстрагирование сырья органическим растворителем (извлечение смол, жиров, восков). Навеску предварительно измельчённого воздушно-сухого сырья (соломы пшеницы, шелухи риса, шелухи фасоли) массой 5 г помещали в колбу $V = 500$ мл и заливали 150 мл этилового спирта (соотношение 1:30).

Экстрагирование продолжали с обратным холодильником в течение 6 ч для соломы пшеницы, и в течение 7 ч – для шелухи риса и шелухи фасоли при энергичном кипении растворителя ($t_{\text{кип}} = 78,4$ °С). По истечении времени содержимое колбы фильтровали через полотняный фильтр, фильтрат (экстракт) сливали. Целлюлозосодержащий материал (ЦСМ) на фильтре промывали дистиллированной водой до исчезновения запаха спирта, сушили в сушильном шкафу при температуре (103 ± 2) °С до постоянной массы.

Экстрагирование целлюлозосодержащего материала холодной водой (извлечение танинов, крахмалов, камедей, моносахаридов и гликозидов). Целлюлозосодержащий материал, полученный после экстрагирования этиловым спиртом, помещали в стеклянный стакан объёмом 1000 мл и заливали дистиллированной водой комнатной температуры (соотношение 1:150). Смесь выдерживали при этой температуре в течение 48 ч при периодическом перемешивании. Затем целлюлозосодержащий материал отфильтровывали на полотняном фильтре и сушили в сушильном шкафу при температуре (103 ± 2) °С до постоянной массы.

Экстрагирование целлюлозосодержащего материала горячей водой (извлечение пектиновых веществ и полисахаридов). Навеску целлюлозосодержащего материала (после экстрагирования холодной водой и сушки) помещали в коническую колбу объемом 500 мл и заливали горячей дистиллированной водой (соотношение 1:50). Колбу соединяли с обратным холодильником, и ставили установку на водяную баню. Экстрагирование проводили в течение 3 ч. По истечении времени содержимое колбы фильтровали через полотняный фильтр и сушили в сушильном шкафу при температуре $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Щелочная делигнификация целлюлозосодержащего материала (извлечение лигнина, арабинана и гемицеллюлоз, выделение целлюлозы). Навеску целлюлозосодержащего материала (после экстрагирования горячей водой) помещали в трёхгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл и заливали 1н раствором NaOH (соотношение 1:10). Колбу соединяли с обратным холодильником, и ставили установку на песчаную баню. Смесь нагревали до $95\text{--}98^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре в течение 6 ч для соломы пшеницы, и в течение 7 ч – для шелухи риса и шелухи фасоли. По истечении времени содержимое колбы охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через полотняный фильтр. Волокнистый продукт на фильтре промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Затем целлюлозу сушили в сушильном шкафу при температуре $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Химический состав растительного сырья представлен в таблице 1.

Этап II. Отбелка небелёной целлюлозы из соломы пшеницы

Навеску небелёной целлюлозы, полученной в процессе делигнификации, помещали в трёхгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл и заливали 1н раствором NaOH (соотношение 1:20). Затем колбу соединяли с обратным холодильником, и ставили установку на водяную баню. Смесь нагревали до 60°C и каждые 20 минут добавляли 10 мл 33 % H_2O_2 по каплям до визуального исчезновения пены. Отбелку проводили в течение 3 часов для соломы пшеницы, в течение 4 часов для шелухи фасоли и в течение 7 часов для шелухи риса. По истечении времени содержимое колбы охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через полотняный фильтр. Волокнистый продукт на фильтре промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушили в сушильном шкафу при температуре $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Этап III. Получение МКЦ «мягким» гидролизом белёной целлюлозы

Навеску белёной целлюлозы помещали в стакан объемом 500 мл и заливали 2,5М раствором HCl (соотношение 1:40), в стакан помещали термометр. Затем стакан ставили на водяную баню. Реакцию проводили в течение 3 ч при температуре 90°C , периодически помешивая смесь. Полученную МКЦ фильтровали на вакуумном насосе и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и отрицательной реакции на хлорид-ионы. Нейтральную реакцию проверяли при помощи индикаторной бумаги, а отрицательную реакцию на хлорид-ионы – при помощи реакции с нитратом серебра. Полученную микрокристаллическую целлюлозу переносили в чашку Петри, сушили в эксикаторе и взвешивали.

Выход целевого продукта, исходя из массы белёной целлюлозы, составлял для МКЦ из соломы пшеницы 73,5 %, для МКЦ из шелухи риса – 90 %, для МКЦ из шелухи фасоли – 75,4 %. Все полученные образцы МКЦ из растительного сырья после сушки просеивали через сито с диаметром отверстий

Таблица 1 – Химический состав растительного сырья, %

Сырье	Целлюлоза	Вещества, экстрагируемые			Зольность [4]
		$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	H_2O	NaOH	
Солома пшеницы	38,7	13,1	5,8	52,3	8,42
Шелуха фасоли	38,3	19,8	12,9	50,9	4,97
Шелуха риса	35,9	12,1	3,9	39,4	23,80

0,25 мм. Таким образом, аналитические пробы МКЦ из соломы пшеницы, шелухи риса, шелухи фасоли представляли собой рыхлые, сыпучие порошки с размерами частиц не более 60 меш.

2. Техническая характеристика МКЦ из растительного сырья

Влажность (W^a) полученных образцов МКЦ из соломы пшеницы (МКЦ СП), шелухи риса (МКЦ ШР) и фасоли (МКЦ ШФ) определяли по методикам [9,10]. Зольность (A^a) и насыпная плотность ($C_{н.п.}$) устанавливали по методикам [4] и [11, 12]. Результаты приведены в таблице 2.

Полученные результаты технической характеристики исследуемых образцов соответствовали предъявляемым требованиям для целлюлозы микрокристаллической [10].

3. ИК-спектроскопия МКЦ из растительного сырья

Для установления природы функциональных групп МКЦ из растительного сырья использовался ИК-Фурье спектрометр «Nikolet Avatar 370 GDTs». Подготовку образцов осуществляли методом растирания с KBr в соотношении 1:300 с последующим прессованием смеси в пресс-форме. Соответствующие ИК-спектры в диапазоне частот 4000–450 cm^{-1} приведены на рисунке 1.

Результаты и обсуждение. Анализ ИК-спектров исследуемых образцов МКЦ, приведенных на рисунке 1, и данные таблицы 3 показывают, что по большинству характеристических полос они идентичны. Различия лишь в интенсивности и в небольших сдвигах отдельных полос. Так, наличие в спектрах широких размытых полос в области 3406–3350 cm^{-1} свидетельствует о большом числе различных типов водородных связей, образованных группами –ОН, и обуславливающих стабилизацию определенных конформаций макромолекул. В области 2902–2900 cm^{-1} лежат полосы симметричных и ассиметричных валентных колебаний групп CH_2 . В области 1432–1324 cm^{-1} расположены частоты деформационных колебаний групп CH_2 и CH , а также углов C-O-H. Интенсивные полосы в области 1163–1060 cm^{-1} характерны для циклических моносахаридов и характеризуют валентные колебания

Таблица 2 – Техническая характеристика аналитических проб МКЦ из растительного сырья

Свойство	МКЦ СП	МКЦ ШР	МКЦ ШФ
Влажность W^a , %	6,8	6,2	6,9
Зольность A^a , %	0,32	0,50	0,20
Насыпная плотность $C_{н.п.}$, кг/м ³	251	151	256

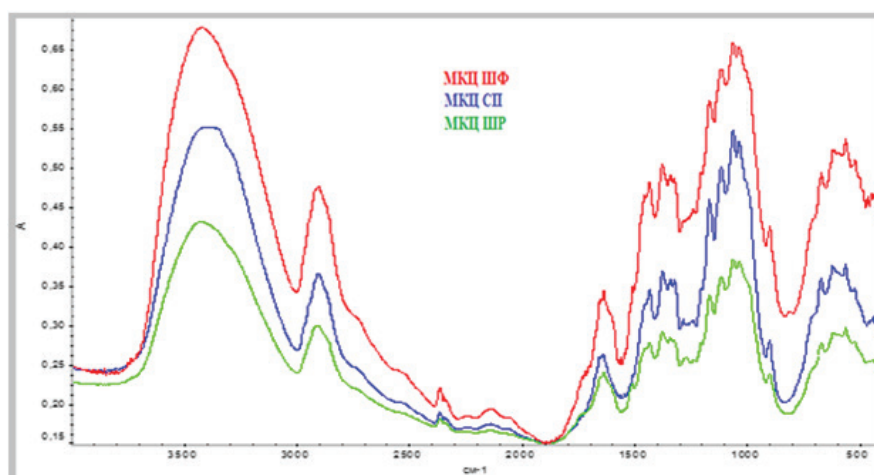


Рисунок 1 – ИК-спектры микрокристаллической целлюлозы из растительного сырья

Таблица 3 – Отнесение полос в ИК-спектрах белёных целлюлоз из соломы пшеницы, шелухи фасоли и риса

Отнесение полос поглощения [13, 14]	Положение полосы, см ⁻¹		
	МКЦ СП	МКЦ ШФ	МКЦ ШР
Валентные колебания -ОН групп, вовлечённых в межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи	3350	3417,1	3406
Валентные колебания С-Н связей в метиленовых (СН ₂) и метинных (СН) группировках	2900	2902	2901,4
Деформационные колебания Н-О-Н связей адсорбированной воды	1642,4	1641,7	1641,1
Деформационные плоскостные колебания С-ОН и ножничные колебания метиленовой группы (СН ₂)	1432,4	1430,4	1430,4
Деформационные колебания С-Н связи	1370,9	1370,7	1371,5
Деформационные колебания -ОН групп в плоскости	1325,2	1325,2	1324,3
Ассиметричные валентные колебания моста С-О-С и деформационные колебания О-Н в группе С-ОН	1163	1161,9	1161,7
Валентные колебания глюкопиранозного кольца	1112,9	1112,9	1112,9
Ассиметричные валентные колебания мостика С-О-С в глюкопиранозном кольце	1060	1060	1060,7
Ассиметричные валентные колебания глюкопиранозного кольца и деформационные колебания -ОН группы при С ₁ в β-гликозидной структуре	900	898,2	900
Внеплоскостные деформационные колебания гидроксильных групп	609,9	608	607,7

Таблица 4 – Характеристики надмолекулярной структуры микрокристаллической целлюлозы из соломы пшеницы

Образец	Индекс кристалличности A_{1430}/A_{900}	Степень кристалличности A_{1370}/A_{2900}
МКЦ СП	2,1	0,4
МКЦ ШР	1,9	0,3
МКЦ ШФ	1,7	0,3

С-О и С-С кольцевых структур. Полосы поглощения в области 900–898 см⁻¹ можно отнести как к пульсационным колебаниям пиранозного кольца, так и к деформационным колебаниям -ОН группы при С₁ в β-гликозидной структуре. Полосы при 610–607 см⁻¹ характеризуют внеплоскостные деформационные колебания -ОН групп [13, 14]. Отчетливые полосы в области 2900, 1430 и 1370 см⁻¹ свидетельствуют о том, что образцы характеризуются высокой степенью упорядоченности макромолекул. Таким образом, спектры всех трех образцов обнаруживают высокую степень подобия, что позволяет говорить о выделенных продуктах как о микрокристаллической целлюлозе.

Важными характеристиками микрокристаллической целлюлозы являются индекс и степень кристалличности. Отметим, что индекс кристалличности указывает на общий структурный порядок целлюлозы, а степень кристалличности – относительное содержание кристаллической части в целлюлозе [15]. ИК-спектроскопический метод (метод Нельсона и О'Коннора) очень удобен для определения индекса и степени кристалличности. Для расчетов этих величин у полученных образцов МКЦ из соломы пшеницы, шелухи риса и фасоли, соответственно, были использованы соотношение оптических плотностей A_{1430}/A_{900} и A_{1370}/A_{2900} [13–16]. Результаты расчетов приведены в таблице 4.

Заметим, что данные по индексу и степени кристалличности для МКЦ из соломы пшеницы, шелухи риса и фасоли, с учетом погрешности их определения довольно близки друг другу, но несколько меньше, чем аналогичные данные для МКЦ из хлопкового линта [17, 18].

Выводы. Выделены целлюлозы из соломы пшеницы, шелухи фасоли, шелухи риса. Определен химический состав исследованного растительного сырья. Гидролизом целлюлоз получены образцы микрокристаллических целлюлоз. Установлено, что ИК-спектры полученных микрокристаллических целлюлоз из соломы пшеницы, шелухи риса, шелухи фасоли по основным характеристическим частотам совпадают с хлопковой микрокристаллической целлюлозой, но имеют при этом более низкие значения степени и индекса кристалличности.

Поступила: 13.03.23; рецензирована: 28.03.23; принята: 31.03.23.

Литература

1. *Аутлов С.А.* Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства, получение и области применения (обзор) / С.А. Аутлов, Н.Г. Базарнова, Е.Ю. Кушнир // *Химия растительного сырья*. 2013. № 3. С. 33–41.
2. *Сизов А.* Инновационная технология получения микрокристаллической целлюлозы / А. Сизов, В. Васильев // *ЛесПромИнформ*. 2019. № 5 (143). С. 118–121.
3. *Топтунов Е.А.* Порошковые целлюлозные материалы: обзор, классификация, характеристики и области применения / Е.А. Топтунов, Ю.В. Севастьянова // *Химия растительного сырья*. 2021. № 4. С. 31–45. DOI: 10.14258/jcrpm.2021049186.
4. *Subankulova D.* Sorbents from vegetable raw materials / D. Subankulova, A. Osmonalieva, I. Lokshina, A. Kharchenko, S. Lugovskoy, I. Gainullina, S. Karabaev // *Proceedings of the 10th International Conference MMT-2018*. Israel: Ariel University. 2018. Pp. 60–67.
5. *Оболенская А.В.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. М.: Экология, 1991. 320 с.
6. *Минакова А.Р.* Получение целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом при переработке недревесного растительного сырья: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.Р. Минакова. Архангельск, 2008. 18 с.
7. *Тарабанько В.Е.* Исследование процесса переработки пшеничной соломы в ароматические альдегиды и левулиновую кислоту / В.Е., Тарабанько, Н.В. Коропачинская, А.В. Кудряшев, Е.П. Первышина, Б.Н. Кузнецов, С.В. Поляков, В.Н. Золотухин // *Химия растительного сырья*. 1998. № 3. С. 59–64.
8. *Хакимова Ф.Х.* Отбелка целлюлозы: учеб. пособие / Ф.Х. Хакимова, Т.Н. Ковтун. Пермь: Пермск. госуд. технич. ун-т, 2010. 182 с.
9. ГОСТ 27314–91 Топливо твёрдое минеральное. Методы определения влаги. М.: Стандартинформ, 2007. 11 с.
10. Целлюлоза микрокристаллическая (МКЦ) по ТУ 9199-001-07508109-2004. Свидетельство о государственной регистрации продукции № 77. 99. 23. 3 от 01. 02. 2005.
11. ГОСТ 8735–88 Насыпная плотность сыпучих материалов. М.: Межгосударственный стандарт, 1998. 18 с.
12. ГОСТ 8269.0–97 Насыпная плотность. М.: Межгосударственный стандарт, 2013. 16 с.
13. *Базарнова Н.Г.* Методы исследования древесины и ее производных: учебное пособие / Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков, В.И. Маркин, И.В. Микушина, Ю.А. Ольхов, С.В. Худенко; под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул: АГУ, 2002. 160 с.
14. Целлюлоза и ее производные / под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. М.: Мир, 1974. Т. 1. 500 с.
15. *Азаров В.И.* Микрокристаллическая целлюлоза. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов / В.И. Азаров, А.В. Буров. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.
16. Инфракрасная спектроскопия полимеров / под ред. И. Деханта. М.: Химия, 1976. 472 с.
17. *Lokshina I.* Supramolecular structure and sorption properties of microcrystalline cellulose from cotton lint / I. Lokshina, A. Kharchenko, S. Karabaev, D. Subankulova, S. Lugovskoy // *Proceedings of eighteenth “Bilateral workshop Israel – Russia”*. Ariel University Press. 2019. Pp. 208–216.
18. *Атаханов А.А.* Сравнительные исследования физико-химических свойств и структуры хлопковой целлюлозы и ее модифицированных форм / А.А. Атаханов, Б. Мамадиёров, М. Кузиева, С.М. Югай, С. Шахобутдинов, Н.Ш. Ашуров, М. Абдуразаков // *Химия растительного сырья*. 2019. № 3. С. 5–13.