



Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)
УДК 676.166

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.003



ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ

Наталья Юрьевна Демиденко ¹, Оксана Николаевна Еременко ²,
Вероника Валентиновна Тарнопольская ³

^{1, 2, 3} Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск Россия

¹ natalie.demid@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6245-8426>

² oks.eriomenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6294-7791>

³ veronichkat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1142-4488>

Аннотация. Предметом исследования служил растительный биополимер – твёрдый остаток после щелочной экстракции коры хвойных пород. Проведены работы по окислительной делигнификации его пероксидом водорода. Определены оптимальные параметры ведения процесса перекисного окисления. Установлено воздействие пероксида водорода на лигноцеллюлозный полимерный матрикс.

Ключевые слова: Растительный биополимер, кора хвойных, экстракция, делигнификация, перексид водорода, целлюлозные материалы, химический состав, оптимизация.

Для цитирования: Демиденко Н. Ю., Еременко О. Н., Тарнопольская В. В. Получение целлюлозных материалов из растительных биополимеров // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 19–23. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.003. EDN: <https://elibrary.ru/HJALKR>.

Original article

PRODUCTION OF CELLULOSIC MATERIALS FROM PLANT BIOPOLYMERS

Natalia Yu. Demidenko ¹, Oksana N. Eremenko ²,
Veronika V. Tarnopolskaya ³

^{1, 2, 3} Siberian State University of Science and Technology named after M.F. Reshetnev, Krasnoyarsk Russia

¹ natalie.demid@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6245-8426>

² oks.eriomenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6294-7791>

³ veronichkat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1142-4488>

Abstract. The subject of the study was a plant biopolymer - a solid residue after alkaline extraction of the bark of coniferous bark. Works on oxidative delignification with hydrogen peroxide have been carried out. The optimal parameters for conducting the peroxidation process have been determined. The effect of hydrogen peroxide on the lignocellulose polymer matrix has been established.

Keywords: Plant biopolymer, coniferous bark, extraction, delignification, hydrogen peroxide, cellulose materials, chemical composition, optimization.

For citation: Demidenko, N. Yu., Eremenko, O. N. & Tarnopolskaya, V. V. (2022). Production of cellulosic materials from plant biopolymers. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 19-23. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.003. EDN: <https://elibrary.ru/HJALKR>.

ВВЕДЕНИЕ

Растительные биополимеры, например, кора, является одним из многотонажных отходов при переработке древесины различных пород. Ежегодно на крупных деревоперерабатывающих предприятиях, в первую очередь, целлюлозно-бумажных, скапливаются огромное количество коры. Вопросы вовлечения отходов окорки в хозяйственный оборот тесно связаны с решением проблем комплексного использования древесного сырья и охраны окружающей среды.

На кафедре Химической технологии древесины Сибирского государственного университета им. М.Ф. Решетнева разработана технология переработки коры с целью получения таннидов. При этом в виде твёрдого остатка, так называемой одубины, остаётся от 40 до 60 % от биомассы коры [1].

Исследования химического состава одубины показали высокое содержание в ней полисахаридов, в частности целлюлозы. Наряду с полисахаридами в послеэкстракционном остатке сохраняется значительное содержание веществ лигниновой природы.

Разработка экологически чистых способов производства целлюлозных материалов является таким комплексом проблем, в которых переплетаются как экологические, так и экономические интересы. В разработке различных способов делигнификации растительных биополимеров центральное место занимает применение кислородсодержащих реагентов, таких как кислород, пероксид водорода, озон. Наибольший интерес представляет перексид водорода. Данное соединение, используемое в качестве окислителя, неограниченно растворяется в жидкой фазе и легко проникает внутрь растительного материала, при этом обладает небольшой рыночной стоимостью. Процесс окисления пероксидом водорода является более технологичным, так как может проходить при атмосферном или умеренно избыточном давлении, в связи с этим облегчается контроль за данным процессом.

Поэтому целью данной работы являлась разработка оптимального режима окислительной деструкции послеэкстракционного биополимера: одубины коры хвойных пород, в частности смеси хвойных пород (ели и пихты) и коры лиственницы пероксидом водорода с получением целлюлозного материала.

МЕТОДЫ

Исследование свойств исходного сырья и полученных целлюлозных материалов проводили по общепринятым в химии древесины методикам. Содержание полисахаридов

устанавливали с использованием метода Кизеля и Семигановского. Содержание веществ лигниновой природы определяли по методу Кенига с использованием 72 % серной кислоты. Целлюлозу определяли по Кюршнеру и Хофферу [8]. Среднюю степень полимеризации целлюлозы рассчитывали после определения характеристической вязкости ее раствора в железовиннонатриевом комплексе. Метод определения характеристической вязкости основан на определении времени истечения из капиллярного вискозиметра раствора целлюлозы и растворителя [8].

Редуцирующую способность целлюлозы определяли по медному числу. Кислотное число целлюлозы определяли методом прямого титрования 0,01 *n* раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Разработку оптимального режима пероксидного окисления проводили с использованием математических методов планирования эксперимента, в основу которого был положен ортогональный план главных эффектов 3 (план Бродского).

В качестве входных факторов выбраны следующие параметры: температура процесса X_1 , продолжительность ведения процесса X_2 , концентрация пероксида водорода X_3 , жидкостный модуль X_4 .

Обработку экспериментальных результатов проводили общепринятыми методами. Воспроизводимость опытов оценивали по критерию Кохрена, адекватность регрессионных моделей по критерию Фишера.

В качестве выходных параметров были выбраны:

- Y_1 – содержание полисахаридов, %;
- Y_2 – содержание веществ лигниновой природы, %;
- Y_3 – содержание экстрактивных веществ, %.

Выходные параметры процесса окисления одубины являются средними величинами двух–трех параллельных опытов.

Задача оптимизации сводилась к определению значений технологических параметров, обеспечивающих максимальный выход полисахаридов. При этом также минимизировался выход веществ лигниновой природы.

Для определения оптимального режима и установления влияния технологических параметров на содержание полисахаридов, лигнина и экстрактивных веществ с применением метода крутого восхождения.

Уравнения регрессии, адекватно отражающие процесс окисления одубины смеси хвойных пород, принимают вид:

$$Y_1 = 53,621 + 3,74x + 2,118x + 1,627x - 3,327x + 4,302x + 1,464x$$

$$Y_2 = 31,06 - 0,845x - 2,26x - 1,89x + 1,23x - 1,77x - 2,49x - 2,46x$$

$$Y_3 = 10,096 - 3,063x - 2,106x - 2,322x.$$

В качестве оптимальных условий окислительной делигнификации получили следующие значения основных технологических факторов: $X = 90$; $X = 4$; $X = 6$; $X = 8$. При этом выходные параметры имели такие теоретические значения: $Y = 60,29$, $Y = 24,35$, $Y = 6,6$.

Влияние технологических параметров на содержание полисахаридов, лигнина и экстрактивных веществ устанавливали путем изучения одномерных сечений поверхности отклика. Последние получали из уравнений регрессии. По результатам экспериментов можно сказать, что каждый из факторов оказывает влияние на конверсию полисахаридов, лигнина и экстрактивных веществ и, следовательно, их содержание в остатке после окисления. Вклад факторов на содержание этих компонентов неодинаков.

Таким образом, наибольшее содержание полисахаридов в остатке после окисления достигается при температуре около 90°C и продолжительности процесса 4 ч. Поскольку количество полисахаридов при 6 и 12 %-ном растворе пероксида водорода и жидкостном модуле, равном 8 и 12, практически одинаковое, то целесообразнее проводить процесс окисления при их наименьших значениях.

Количество веществ лигниновой природы с увеличением концентрации пероксида водорода и продолжительностью ведения процесса окисления достигает минимального значения (около 27 %). При жидкостном модуле, равном 8 и 12, содержание лигнина, также, как и содержание полисахаридов, одинаковое. А при гидромодуле 10 количество лигнина достаточно высокое. С повышением температуры процесса содержание веществ лигниновой природы плавно понижается, и наименьшего значения достигается при температуре около 85°C . Наименьшее содержание лигнина наблюдается в тех же условиях ведения процесса делигнификации, что и наибольшее содержание полисахаридов.

На содержание веществ, экстрагируемых водой, продолжительность процесса и жидкостный модуль не оказывают влияния, но при увеличении температуры количество экстрактивных веществ резко снижается. При температуре около 90°C их содержание будет сравнительно низкое (порядка 9 %). При

концентрациях пероксида водорода 6 и 12 % наблюдается одинаковое содержание экстрактивных веществ.

В результате проведенных экспериментов были установлены оптимальные условия окислительной делигнификации одубины смеси хвойных:

- температура процесса, $^\circ\text{C}$ – 90;
- продолжительность ведения процесса, ч – 4;
- концентрация пероксида водорода, % – 6;
- жидкостный модуль – 8.

В оптимальном режиме получена опытная партия продукта. В полученном образце определили содержание полисахаридов, лигнина, минеральных и экстрактивных веществ.

ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывает вид уравнения регрессии и значения поверхности отклика на содержание полисахаридов, существенное влияние оказывают температура процесса и концентрация пероксида водорода. При увеличении температуры до 85°C содержание полисахаридов резко возрастает, а затем снижается. С увеличением концентрации пероксида водорода до 9 % содержание полисахаридов уменьшается, однако при дальнейшем увеличении концентрации содержание их возрастает и достигает 59,5 %. При гидромодуле, равном 10, количество полисахаридов меньше, чем при модуле 8 и 12. С увеличением продолжительности процесса содержание полисахаридов равномерно возрастает.

По экспериментальным данным, содержание полисахаридов в остатке составляет 63,8 %, лигнина – 26,4 %, экстрактивных веществ – 8 %. Таким образом, теоретические значения этих показателей, рассчитанные по уравнениям регрессии, хорошо согласуются с экспериментальными, что ещё раз подтверждает адекватность математической модели процесса окисления.

По внешнему виду полученный в оптимальных условиях окисленный остаток отличается от исходной одубины желто-коричневым цветом и имеет более рыхлую структуру. Основными компонентами одубины и облагороженного остатка являются полисахариды, которые представлены легкогидролизуемыми (ЛГП) и трудногидролизуемыми (ТГП). На долю полисахаридов в облагороженном остатке приходится 63,8 %, а с учетом его выхода – 51,5 %. Основную их часть составляют трудногидролизуемые полисахариды. В одубине и облагороженном остатке содержание ТГП практически одинаковое, то есть процесс окисления

пероксидом водорода не оказал влияния на их содержание.

Большую часть трудногидролизуемых полисахаридов составляет целлюлоза. Она была выделена азотно-спиртовым методом. Так как содержание целлюлозы в одубине составляет 42,5 %, а в окисленном остатке – 42,6 %, то можно сказать, что окислительная деструкция также не оказала влияния на её содержание.

На долю ЛГП в одубине приходится 8,4 %, что несколько больше, чем в облагороженном остатке. В процессе делигнификации они подверглись незначительной деструкции и перешли в раствор.

Содержание веществ лигниновой природы в остатке составляет 21,3 %. В одубине же их содержание значительно выше (порядка 40 %). Поэтому можно сказать, что в результате обработки одубины пероксидом водорода количество лигнина уменьшилось почти в два раза.

Известно, что лигнин в растительном материале находится в двух видах: связанном и свободном. По-видимому, в процессе окисления одубины часть веществ лигниновой природы провзаимодействовала с пероксидом водорода и перешла в раствор, а часть веществ, находящаяся в связанном состоянии, в реакцию не вступила. Вероятно, для более полного удаления лигнина необходимо применять более жесткие условия делигнификации.

Наряду с основными компонентами (полисахаридами и лигнином) в одубине и облагороженном остатке содержатся минеральные и экстрактивные вещества. Как показали результаты исследований, в процессе деструкции пероксидом водорода содержание их практически не изменилось.

Таким образом, при окислении одубины шестипроцентным раствором пероксида водорода произошел процесс делигнификации, который привел к снижению выхода веществ лигниновой природы в 1,9 раза и обогащению облагороженного остатка целлюлозным материалом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований определены оптимальные условия ведения процесса перекисного окисления биополимера из коры хвойных пород. Оптимальные условия следующие: продолжительность процесса – 4 ч, температура реакционной среды – 90 °С, концентрация пероксида водорода – 9 %, жидкостный модуль – 10. Выделенный целлюлозный материал в оптимальных условиях содержит до 90 % целлюлозы, обладающей высокой степенью чистоты, так как выход D-глюкозы составляет 96–98 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рязанова, Т.В., Репях, С.М. Химия и технология коры хвойных : монография. – Красноярск : КГТА, 1996. – 302 с.
2. Воробейчик, Л.В., Свирин, Л.В. Промышленное использование коры. – ВНИПИЭИлеспром, 1992. – 44 с.
3. Еременко, О.Н., Рязанова, Т.В., Лоскутов, С.Р., Дубко, Е.И. Экстракция коры хвойных моноэтаноламином // Решетневские чтения. – 2017. – С. 132–133.
4. Пен, Р.З., Каретникова, Н.В., Шапиро, И.Л. Катализируемая делигнификация растительного сырья пероксидом водорода и перкислотами (обзор) // Химия растительного сырья. – 2020. – № 4. – С. 331–349.
5. Богомолов, Б.Д., Грошев, А.С. Делигнификация древесины органическими растворителями // Химия древесины. – 1980. – № 3. – С. 3–16.
6. Латош, М.В., Алексеев, А.Д., Резников, В.М. Механизм окисления древесины и её компонентов перекисью водорода. 1. Превращение перекиси водорода при окислении древесины в щелочной среде // Химия древесины. – 1980. – № 2. – С. 38–42.
7. Латош, М.В., Алексеев, А.Д., Резников, В.М. Механизм окисления древесины и её компонентов перекисью водорода. 2. Каталитическая делигнификация древесины перекисью водорода в кислой среде // Химия древесины. – 1980. – № 2. – С. 43–47.
8. Латош, М.В., Алексеев, А.Д., Резников, В.М. Механизм окисления древесины и её компонентов перекисью водорода. 3. Превращение перекиси водорода при окислении древесины в кислой среде // Химия древесины. – 1980. – № 5. – С. 41–46.
9. Оболенская, А.В., Ельницкая, З.П., Леонич, А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы : учеб. пособие для вузов. – М. : Экология, 1991. – 40 с.
10. Рязанова, Т.В., Чупрова, Н.А., Исаева, Е.В. Химия древесины. Ч. 1 : Строение и свойства древесины. Экстрактивные вещества : учеб. пособие для студентов вузов. – Красноярск : СибГТУ. 2011. – 159 с.
11. Рязанова, Т.В., Чупрова, Н.А., Исаева, Е.В. Химия древесины. Ч. 2 : Основные компоненты древесины : учеб. пособие для студентов вузов. – Красноярск : СибГТУ, 2011. – 229 с.

Информация об авторах

Н. Ю. Демиденко – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химической технологии древесины и биотехнологии» Сибирского государственного университета им. М. Ф. Решетнева.

О. Н. Еременко – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химической технологии древесины и биотехнологии» Сибирского государственного университета им. М. Ф. Решетнева.

В. В. Тарнопольская – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химической технологии древесины и биотехнологии» Сибирского государственного университета им. М. Ф. Решетнева.

REFERENCES

1. Ryazanova, T.V., Repyakh, S.M. (1996). Chemistry and technology of coniferous bark : Monograph. Krasnoyarsk : KGTA, 1996. (In Russ.).
2. Vorobeychik, L.V., Svirin, L.V. (1992). Industrial use of bark. Vniptiesprom. (In Russ.).
3. Eremenko, O.N., Ryazanova, T.V., Loskutov, S.R., Dubko, E.I. Extraction of coniferous bark with monoethanolamine (Reshetnev readings. Krasnoyarsk : SibGU.) (In Russ.).
4. Pen, R.Z., Karetnikova, N.V., Shapiro, I.L. (2020). Catalyzed delignification of plant raw materials with hydrogen peroxide and peracids (review) // Chemistry of plant raw materials. (No. 4). pp. 331-349. (In Russ.). doi: 10.14258/jcprm.2017011845.
5. Bogomolov, B.D., Groshev, A.S. (1980). Delignification of wood with organic solvents // Chemistry of wood. (No. 3). pp. 3-16. (In Russ.).
6. Latosh, M.V., Alekseev, A.D., Reznikov, V.M. (1980). The mechanism of oxidation of wood and its components by hydrogen peroxide. 1. The transformation of hydrogen peroxide during the oxidation of wood in an alkaline medium // Chemistry of wood. (No. 2). pp. 38-42. (In Russ.).
7. Latosh, M.V., Alekseev, A.D., Reznikov, V.M. (1980). Mechanism of oxidation of wood and its components by peroxide of hydrogen. 2. Catalytic delignification of wood with hydrogen peroxide in an acidic medium // Chemistry of wood. (No. 2). pp. 43-47. (In Russ.).
8. Latosh, M.V., Alekseev, A.D., Reznikov, V.M. (1980). The mechanism of oxidation of wood and its components by hydrogen peroxide. 3. The transformation of hydrogen peroxide during the oxidation of

wood in an acidic environment // Chemistry of wood. (No. 5). pp. 41-46. (In Russ.).

9. Obolenskaya, A.V., Yelnitskaya, Z.P., Leonovich, A.A. (1991). Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose: Textbook for universities. M. : Ecology. (In Russ.).

10. Ryazanova, T.V., Chuprova, N.A., Isaeva E.V. (2011). Chemistry of wood P. 1: Structure and properties of wood. Extractive substances : textbook for university students. Krasnoyarsk : SibGTU. (In Russ.).

11. Ryazanova, T.V., Chuprova, N.A., Isaeva, E.V. (2011). Chemistry of wood Ch. 2: The main components of wood : textbook for students of higher educational institutions. Krasnoyarsk : SibGTU. (In Russ.).

Information about the authors

N. Y. Demidenko - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of "Chemical Technology of Wood and Biotechnology" of the Siberian State University of Science and Technology named after M.F. Reshetnev.

O. N. Eremenko - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of "Chemical Technology of Wood and Biotechnology" of the Siberian State University of Science and Technology named after M.F. Reshetnev.

V. V. Tarnopolskaya - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of "Chemical Technology of Wood and Biotechnology" of the Siberian State University of Science and Technology named after M.F. Reshetnev.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.