

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ОПАВШИХ ЛИСТЬЕВ КАРАГАЧА

А.Т. Таурбеков^{1,2}, Б.Б. Қайдар^{1,2}, Т.В. Черноглазова², З.А. Мансуров^{1,2}

¹КазНУ им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай Батыра 172, Алматы, Казахстан

Дата поступления:
10 августа 2020

Принято на печать:
21 сентября 2020

Доступно онлайн:
29 сентября 2020

АННОТАЦИЯ

В настоящем исследовании представлен метод получения целлюлозных волокон из опавших листьев с помощью химико-термической обработки. Целью данной работы является исследование возможности использования опавших листьев в качестве альтернативного источника целлюлозы. Актуальность исследований заключается в утилизации отходного сырья в виде опавших листьев, которые являются ежегодным многотоннажным сырьем.

Ключевые слова: целлюлоза, лигнин, химико-термическая обработка, волокна.

Введение

Целлюлоза и ее производные являются наиболее распространенными в природе полимерами [1]. Широкий спектр продуктов, производимых из целлюлозы, определяет необходимость постоянного роста ее производства. Целлюлоза состоит из бета-1,4-связанных глюкопиранозных групп, которые образуют линейный гомополимер, где мономеры развернуты на 180° относительно друг друга (рисунок 1). Она является важным структурным компонентом клеточных стенок различных организмов растительного сырья [2]. Для экстракции целлюлозы из растительной биомассы необходимо освободить её от других веществ растительной ткани – гемицеллюлозы, смол и жиров путём химико-термической обработки [3]. Основным компонентом, от которого хотят освободиться при получении целлюлозы, является лигнин. Процесс удаления лигнина из измельченной древесины называется делигнификация [4]. В

зависимости от того, насколько полно в процессе химико – термической обработки будет растворён лигнин и гемицеллюлоза, меняются свойства целлюлозных волокон. Таким образом, показатели качества целлюлозы зависят как от выбора сырья, так и от методов и условий его обработки, позволяющих обеспечить разную степень удаления лигнина и других сопровождающих целлюлозу веществ.

Клеточные стенки растений построены главным образом из целлюлозы, поэтому растительное сырьё является единственным источником промышленного производства целлюлозы.

Настоящее время основным источником целлюлозы является древесина, переработка которой является энергоёмким и экологически небезопасным процессом в ходе которого образуется большое количество техногенных отходов [6]. Кроме того, в последнее время во всем мире наблюдается дефицит древесных ресурсов, поэтому с целью сбережения лесного массива и сохранения

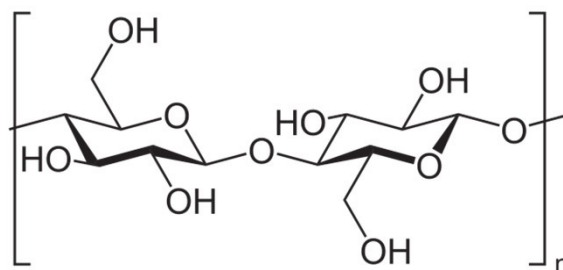


Рис. 1. Структура целлюлозы [5]

Таблица 1

Сравнительные показатели целлюлозы из недревесных видов сырья

Показатель	Солома ржи	Трава	Рисовая шелуха	Тростник	Хлопок
Содержание, масс. %:					
целлюлоза	56.9	60.1	50.3	59.4	65.8
лигнина	7.95	5.69	4.81	6.74	—
пентозанов	23.1	24.9	18.1	19.9	18.2
зола	7.21	5.05	10.5	6.68	3.79

окружающей среды необходимо частично или полностью заменить их на возобновляемую растительную биомассу. В последние годы резко повысился интерес к многотоннажным возобновляемым отходам сельского и городского хозяйства. Главным альтернативным и перспективным источником сырья для производства технической целлюлозы и целлюлозных волокон является недревесные однолетние растения, у которых клеточные стенки построены из целлюлозы. В таблице 1 приведены сравнительные показатели компонентов недревесных однолетних растений таких как: солома ржи, трава, рисовая шелуха, тростник и хлопок [6].

Другим ценным источником целлюлозного сырья является опавшие листья деревьев, который имеет ряд достоинств – широкое распространение, дешевизна и ежегодно возобновляемый природный ресурс [7]. Утилизация палой листвы в настоящее время является проблемой экологического характера, ведь эмиссия при сжигание листвы приводит к загрязнению атмосферы токсическими соединениями, либо путем вывоза и захоронения на полигонах ТБО. Переработка

и рациональное использование этого вида возобновляемого растительного сырья является актуальной проблемой. Согласно статистическим данным, на январь 2019 года в Алматы насчитано более 2,2 млн. зеленых насаждений, которые ежегодно производят около 55 000 тонн листвы [8]. Данные отходы имеют «нулевую» стоимость и их можно использовать для получения целлюлозных волокон.

Экспериментальная часть

В работе использовались опавшие листья карагача, отобранный в осенний период 2020 года на территории сквера им. Байтырсунуова в городе Алматы. Для выработки целлюлозы применялась химико-термическая обработка: промывка, размол, гомогенизация, щелочная варка, экстракция, промывка, ультразвуковая обработка, сушка.

2.1 Определение компонентного состава растительного сырья

Определение содержания альфа-целлюлозы в продукте до и после химико-

термической обработки опавших листьев карагача проводилось согласно ГОСТу 6840-78 (данные представлены в таблице 2). Настоящим стандарт распространяется на целлюлозу и устанавливает метод количественного определения содержания альфацеллюлозы. Сущность метода заключается в обработке целлюлозы 17.5%-ным раствором натрия гидроокиси и количественном определении нерастворившегося остатка после промывки 9,5%-ным раствором натрия гидроокиси водой и высушивания.

Определение содержания лигнина в продукте до и после химико-термической обработки опавших листьев карагача проводилось согласно ГОСТу 11960-79 (данные представлены в таблице 2). Метод основан на гидролизе смесью серной и фосфорной кислот волокнистых материалов и сырья, предварительно подвергнутых экстракции хлористым метилом.

Определение содержания золы в продукте до и после химико-термической обработки опавших листьев карагача проводилось согласно ГОСТу 18461-93 (данные представлены в таблице 2).

2.2 Механическая обработка материала

Для предварительной очистки исходного сырья от мелких механических примесей в виде грязи, пыли и других твердых отходов листва измельчалась до размерности (1-2 мм) и просеивалась на вибросите. Полученный материал массой 50 г диспергировался в дистиллированной воде объемом 2 л и гомогенизировался с помощью механического дробления на «шейкере» Silverson L5A при 6000 об/мин в течение 15 минут. Механическая обработка исходного сырья позволяет подготовить поверхность материала для образования межволоконных связей и усиления способности целлюлозных волокон связываться между собой. Данный эффект достигается за счет частичного разрушения и удаления наружных клеточных оболочек, придания волокнам гибкости и пластичности вследствие ослабления и разрушения межфибриллярных связей вторичной клеточной стенки

(фибрилляция волокна). Так же стоит отметить влияние механической обработки на разрыхление целлюлозных волокон и гемицеллюлозы в межфибриллярных пространствах и на поверхности фибрилл (то есть гидратация волокна при размоле).

2.3 Химико-термическое обработка измельченного материала

После подготовки сырья, 10 г предварительно гомогенизированного материала смешивали с 10, 20 и 30 % концентрированным раствором NaOH в объеме 100 мл. Соотношение твердого жидкому составляет 1:10. Образец тщательно перемешивали при различных температурах 50, 70 и 90 °С в течение различных интервалов времени (60, 90 и 120 минут) для определения оптимальной температуры и продолжительности делигнификации. Для перемешивания использовалась магнитная мешалка IKA RW 16 basic. В процессе химико-термической обработки происходило расщепление целлюлозы листьев до тонких волокон.

Завершающей стадией являлась очистка выделенной целлюлозы. Полученную целлюлозную массу промывали в дистиллированной воде до нейтрального pH с помощью ультразвуковой ванны. Обработка ультразвуком также позволяла проводить расщепление целлюлозы до более тонких волокон. Закономерности термодеструкции листвы оценивали с помощью микроскопа.

2.4 Исследование методом оптической и сканирующей электронной микроскопии

Полученные образцы были предварительно обезвожены в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течении 2-х часов. После сушки материал был зафиксирован на поверхности предметного стекла для исследования микроструктуры на оптическом микроскопе Digital Q1 Microscope (China) при увеличении в 200 раз. Детальный анализ внешней морфологической структуры полученных образцов проведены с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Quantum 3D 200i Dual System,

США) и растровым электронным микроскопом фирмы JEО JSM-6490LA. Для определения элементного состава полученных волокон был применен метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Снимки оптической и СЭМ микроскопии полученных целлюлозных волокон представлены на рисунках 2 и 4, соответственно.

Результаты и обсуждения

В таблице 2 представлены результаты исследования компонентного состава исходного растительного сырья (листья карагача). Преобладающим компонентом листвы является целлюлоза (клетчатка) – 55,1%. Содержание аморфного полимера лигнина составляет 37,2%. Такое соотношение лигнин/целлюлоза является типичным для однолетних растений.

После химико-термической обработки содержания целлюлозы составляет 84.5 %, а содержание аморфного лигнина снизилось до 14.8 %. В результате

при щелочной химико-термической обработки происходит разрушения межмолекулярных эфирных связей, которыми прошиты гемицеллюлозы и лигнин. Также, воздействие щелочи на микрофибриллы целлюлозы снижает степень полимеризации целлюлозы и происходит набухание целлюлозы, что приводит к увеличению её волокон.

На рисунке 2 приведены снимки оптического микроскопа структуры целлюлозных волокон исходного продукта и после различной химико-термической обработки. Хорошо видно существенное уменьшение размеров целлюлозных волокон после химико-термической обработки. Результаты термохимической обработки показывают существенное изменение структуры и диаметра целлюлозных волокон в сторону их уменьшения с увеличением концентрации щелочи от 2М до 7М и времени обработки, данные представлены в таблице 3.

В таблице 3 представлены результаты среднего диаметра полученных волокон до и после химико-термической обработки

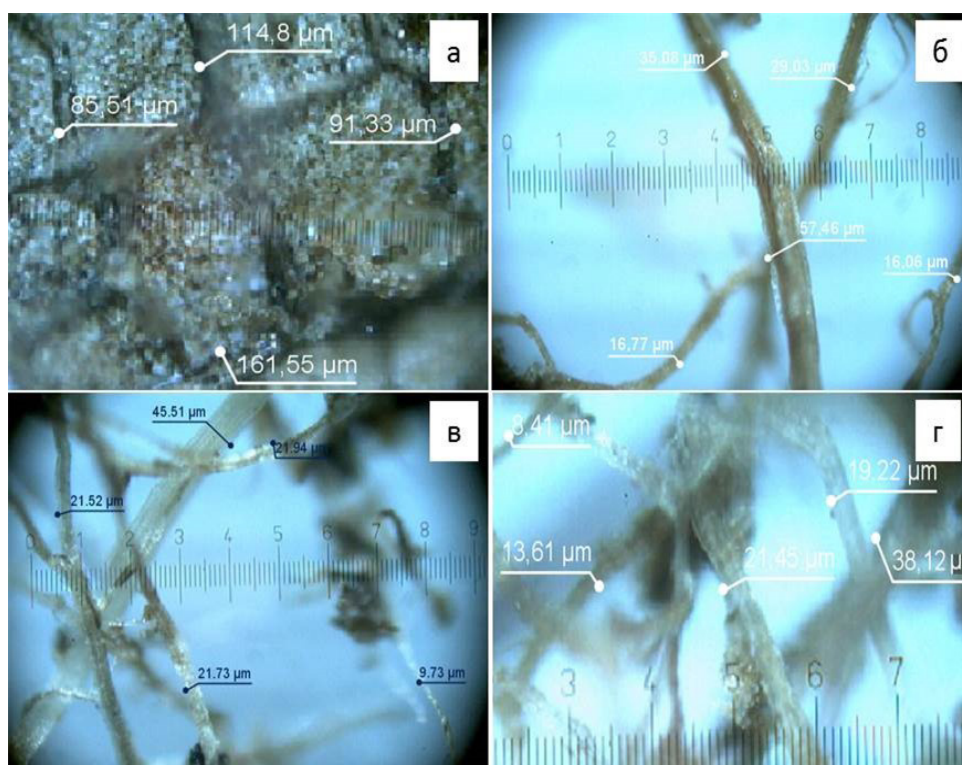


Рис. 2. Структура целлюлозных волокон после химико-термической обработки: (а) исходная листва; (б) 2М₉₀ °С_{2ч}; (в) 5М₉₀ °С_{2ч}; (г); 7М₉₀ °С_{2ч}

Таблица 2
Химический состав листьев

Компоненты	Содержание, %	
	До химико-термической обработки	После химико-термической обработки
Целлюлоза	55.1	84.5
Лигнин	37.2	14.8
Зола	7.1	6.3

Таблица 3
Изменение диаметра целлюлозных волокон при различной обработке

№	Химико-термическая обработка	Средний диаметр волокон, (μm)
1	Исходной опавший лист	113.31
2	2М_90 °С_2ч	30.88
3	5М_90 °С_2ч	24.08
4	7М_90 °С_2ч	20.16

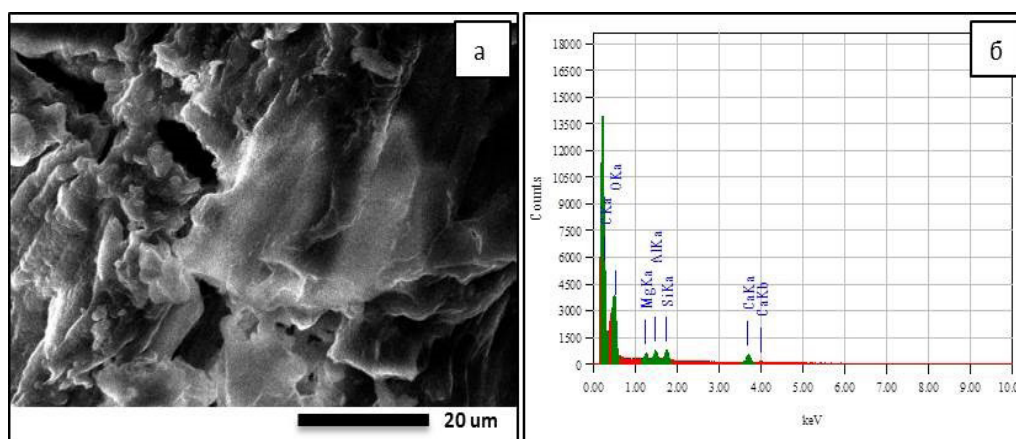


Рис. 3. Снимок СЭМ (а) и элементный анализ ЭДРС (б) образца после щелочной варки

исходного материала при различных условиях. В результате щелочной обработки наблюдается активное растворение органических веществ сырья присутствующих в составе исходного материала, которое начинается уже при низких температурах при соприкосновении сырья с щелочным раствором. В ходе реакции наблюдается активное окрашивание раствора в коричневый цвет, что характерно при растворении лигнина.

На рисунке 3 представлены снимки на СЭМ образцов целлюлозных волокон, где наблюдается шероховатая поверхность со множеством слоев целлюлозы, которая может свидетельствовать о интенсивном

эффекте щелочной обработки. Помимо делигнификации происходит разрушение полисахаридов (гемицеллюлозы, пектина, лигнина и других) присутствовавших в составе исходного сырья. В результате разрушения полисахаридов наблюдается потеря в массы конечного продукта. Снижение массы может достигать от 10 до 70 % исходной массы в зависимости от условия химико-термической обработки.

На рисунке 4 представлены результаты химико-термической обработки исходного продукта в зависимости температуры и времени обработки при концентрациях щелочи 2М (NaOH). Было установлено, что при обработке сырья при 50 °С, 2М (а)

выход продукта имеет средние значения в интервале 45 – 52 %, максимальный выход продукта был достигнут при обработке материаланаболее90минут. Приобработке сырья при 70 °С, 2М, 90 минут (б) был достигнут наивысший выход продукта по сравнениюсдругимиусловиямиобработки. Повышение температуры до 90 °С (в) негативно повлияло на выходе продукта в независимости от времени обработки. Минимальное значение выхода продукта составило 44.7 % при 90 °С, 2М, 90 минут.

В таблице 4 представлены детальные данные по влиянию режимов химико-термической обработки при различных концентрациях, температурах и времени на конечный выход продукта. С повышением температуры от 50 до 90 °С и времени обработки от 60 до 120 минут изменялся выход продукта от 45 до 67 %. Химико-термическая обработка исходного материала показывает, что увеличение временивыдержкицеллюлозосодержащего сырья привело к уменьшению выхода целлюлозы. Данное обстоятельство можно объяснить тем, что во время варки листвы целлюлоза защищена от воздействия щелочи лигнином, поэтому разрушающее действие среды проявлялось к концу варки: снижение степени полимеризации, частичное растворение целлюлозы и, следовательно, уменьшение выхода последней.

Заключение

В результате исследований установлен метод получения целлюлозных волокон из опавших листьев карагача с высокими качественными показателями. Определены основные факторы делигнификации для получения целлюлозных волокон (продолжительность 90 минут, температура обработки составляет 90 градусов по Цельсию при концентрации 5М NaOH), максимальный выход конечного продукта составил 66.8 %.

Список литературы

- [1]. Barbash V.A., Trembus I.V., Shevchenko V.M. Organosolv methods for obtaining fibrous semifinished products from wheat straw/ Barbash V.A., Trembus I.V., Shevchenko V.M. // Energy technologies and resource conservation. – 2009. – No. 1. – P. 37-41.
- [2]. Barmin M.I., Hrebenkin A.N., Boiko A.I. [and other] /Obtaining microcrystalline cellulose from waste products of flax production / News of Higher Educational Establishments. Chemistry and chemical technology. – 2004. – V. 47, N3. – P. 156 – 158. – ISSN 0579-2991.
- [3]. Klemm D., Heublein B., Fink H.P., Bohn A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. -Vol. 44. – P. 3358-3393.
- [4]. Nechyporchuk O., Belgacem M.N., Bras J. Production of cellulose nanofibrils: a review

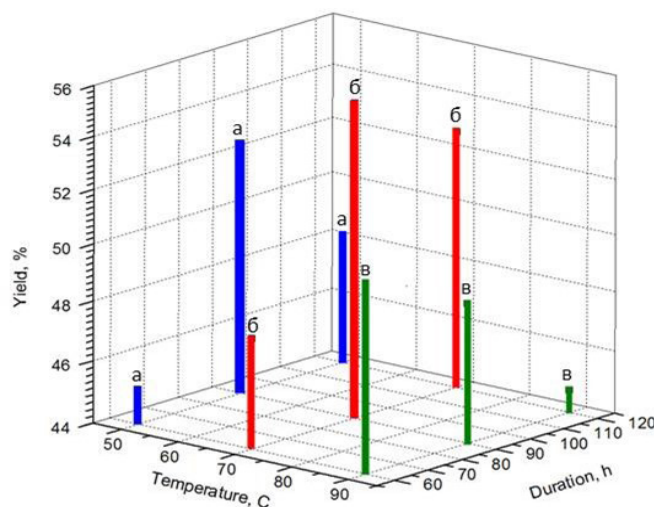


Рис. 4. Снимок СЭМ (а) и элементный анализ ЭДРС (б) образца после щелочной варки

Таблица 4

Выход продукта в зависимости от концентрациях щелочи, температуры и времени обработки

Концентрация щелочи (NaOH), моль	Температура (°C)	Продолжительность Варки (мин)	Выход, %
2М	50	60	45.1
		90	52.6
		120	48.2
	70	60	47.6
		90	55.1
		120	52.8
	90	60	50.4
		90	48.6
		120	44.7
5М	50	60	52.8
		90	57.4
		120	54.9
	70	60	55.9
		90	58.4
		120	53.7
	90	60	58.4
		90	66.8
		120	59.7
7М	50	60	48.3
		90	54.4
		120	49.9
	70	60	47.9
		90	58.2
		120	56.4
	90	60	51.4
		90	58.6

of recent advances // Ind. Crops. Prod. – 2016. – Vol.93. – P. 2-25.

- [5]. Serge Rebouillat, Fernand Pla. State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications // Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology. - 2013 - Vol 4 - P. 165-188.
- [6]. Flauzino Neto, W.P., Silvério, H.A., Dantas, N.O., Pasquini, D., 2013. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – soyhulls. Industrial Crops and Products 42, 480–488.
- [7]. А.С. Лушникова, Разработка технологии этикеточной бумаги на основе технической целлюлозы из соломы риса, УГЛТУ, Екатеринбург, 2014. 83 с.
- [8]. Azizi-Samir, M. A. S., Alloin, F., & Dufresne,

A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. Biomacromolecules, 6, 612–626.

Obtaining cellulose fibers from drop leaves of Karagach

A.T. Taurbekov^{1,2}, B.B. Kaidar^{1,2}, T.V. Chernoglazova², Z.A. Mansurov^{1,2}

¹al-Farabi Kazakh National University, al-Farabi ave., 71, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbay batyr st., Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

This study presents a method for obtaining cellulose fibers from fallen leaves using chemical-thermal treatment. The aim of this work is to study the possibility of using fallen leaves as an alternative source of cellulose. The relevance of research lies in the disposal of waste materials in the form of fallen leaves, which are an annual multi-tonnage raw material.

Key words: cellulose, lignin, chemical heat treatment, fibers.

Қараағаштың жапырақтарынан целлюлоза талшықтарын алу

А.Т. Таурбеков^{1,2}, Б.Б. Қайдар^{1,2}, Т.В. Черноглазова², З.А. Мансуров^{1,2}

¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық

университеті, әл-Фараби даң., 71, Алматы қ., Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көш., 172, Алматы қ., Қазақстан

АННОТАЦИЯ

Бұл зерттеуде химиялық-термиялық өңдеуді қолдану арқылы құлаған жапырақтардан целлюлоза талшықтарын алу әдісі келтірілген. Бұл жұмыстың мақсаты - целлюлозаның балама көзі ретінде құлаған жапырақтарды пайдалану мүмкіндігін зерттеу. Зерттеудің өзектілігі шикізатты қалдықтарды жылдық көп тонналы шикізат болып табылатын құлаған жапырақтар түрінде жоюда жатыр.

Түйінді сөздер: целлюлоза, лигнин, химиялық термиялық өңдеу, талшықтар.