

УДК 547.458.8

## КАЧЕСТВО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ АЗОТНОКИСЛЫМ СПОСОБОМ ИЗ МИСКАНТУСА УРОЖАЯ 2013 ГОДА

Гисматулина Ю.А.

*ФГБУН «Институт проблем химико-энергетических технологий» Сибирского отделения Российской академии наук, Бийск, e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru*

В данной работе представлен азотнокислый способ получения целлюлозы из российского мискантуса сорта Сорановский урожая 2013 года, заключающийся в последовательной обработке сырья разбавленными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия. Целлюлоза характеризуется высоким качеством, а именно: массовая доля  $\alpha$ -целлюлозы – 96,1%, степень полимеризации – 970, зольность и массовая доля лигнина составляют 0,11% и 0,65% соответственно, массовая доля пентозанов – 0,8%. Показано, что качество азотнокислой целлюлозы из мискантуса приближается к хлопковой целлюлозе. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности переработки мискантуса в целлюлозу высокого качества с использованием недорогих реагентов при атмосферном давлении и с применением стандартного оборудования. Установлено, что данная целлюлоза может быть использована для дальнейших химических модификаций, в том числе для нитрования.

**Ключевые слова:** мискантус сорта Сорановский, азотнокислый способ, целлюлоза, зольность, пентозаны, остаточный лигнин, альфа-целлюлоза, степень полимеризации, ИК спектр

## QUALITY OF PULP OBTAINED BY THE DILUTE NITRIC-ACID METHOD FROM MISCANTHUS HARVESTED IN 2013

Gismatulina Y.A.

*Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk, e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru*

The present study reports the dilute nitric-acid pulping of Russian Miscanthus var. Soranovskii harvested in 2013 (Biysk), wherein the raw material is treated sequentially with nitric acid and sodium hydroxide solutions under atmospheric pressure. The pulp has a good quality, that is: alpha cellulose content, 96,1%; degree of polymerization, 970; ash and lignin contents, 0,11 and 0,65% respectively, and pentosans content, 0,8%. The findings suggest that the process for converting Miscanthus into a high-quality pulp by using cheap reagents and standard equipment is advisable. This pulp can successfully be used for the synthesis of cellulose esters and other valuable products.

**Keywords:** Miscanthus var. Soranovskii, dilute nitric-acid process, pulp, ash content, pentosans, residual lignin, alpha cellulose, degree of polymerization, IR spectrum

Основным сырьем для получения целлюлозы являются хлопок и древесина. В последнее время из-за отсутствия на отечественном рынке целлюлозосодержащего сырья все больший интерес проявляется к дешевому и ежегодно возобновляемому растительному сырью, в том числе мискантусу – энергетической культуре с высоким приростом биомассы. Целлюлозу из растительного сырья выделяют различными способами, один из них – это азотнокислый способ, который был впервые открыт в 1838 году французским химиком Ансельмом Пайя. Ансельм Пайя получил прочный волокнистый композит – целлюлозу, обработкой различных растительных тканей поочередно растворами азотной кислоты и гидроксида натрия [1]. Русский химик В.М. Никитин считал, что данный способ подходит не только для лиственной древесины, но и для травянистых растений, в том числе для соломы злаков [6]. При азотнокислой варке происходит нитрация и окисление лигнина, а также удаление ча-

сти гемицеллюлоз за счет гидролиза. Продукты реакции удаляют действием слабой щелочи при температуре не выше 100 °С. В результате в остатке получается волокнистая целлюлоза с высоким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы.

Известно, что имеются работы по получению целлюлозы из лиственной древесины и однолетних растений обработкой 5–8%-ной азотной кислотой при атмосферном давлении и температуре не выше 100 °С в течение 1–3 ч с последующей промывкой и щелочной экстракцией разбавленной щелочью. Целлюлоза получается с относительно высоким выходом и малым остаточным содержанием лигнина и пентозанов [5].

Позднее авторы М.В. Шишонок и В.И. Шадрина [11] на примере ржаной соломы и ваты из льняных волокон показали, что при азотнокислом способе оптимальной концентрацией является 2% раствор азотной кислоты. В.И. Торгашов с коллегами [9] получили целлюлозу азотнокислым способом из стеблей ярового рапса, сои,

озимой ржи, позднее авторы [10] получили небеленую целлюлозу из стеблей ярового рапса и сои.

В ИПХЭТ СО РАН ведутся работы по получению целлюлозы различными способами из мискантуса, плодовых оболочек овса, соломы льна-межеумка.

**Целью данной работы** являлся анализ качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом из мискантуса урожая 2013 года и сравнение с хлопковой целлюлозой.

### Материалы и методы исследования

Сырьем для получения целлюлозы являлся российский мискантус сорта Сорановский (*Miscanthus sinensis Andersson*) урожая 2013 года, более подробная информация, о котором представлена в работе [3]. Целлюлозу из мискантуса получали азотнокислым способом, состоящим из двух последовательных стадий обработки измельченного сырья разбавленными растворами азотной кислоты, затем гидроксида натрия.

Для сравнения качества целлюлозы из мискантуса использовали хлопковую целлюлозу по ГОСТ 595-79 (Бийский химический комбинат, 2005 г.).

Анализ зольности, м.д. остаточного (кислотонерастворимого) лигнина, м.д. α-целлюлозы, м.д. пентозанов с использованием Fe-орсинового реактива и степени полимеризации (СП) вискозиметрическим методом в кадоксене в целлюлозе мискантуса и хлопковой целлюлозе проводили по стандартным методикам [8]. ИК-спектры поглощения образцов целлюлозы регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм-801» в диапазоне частот 4000–500 см<sup>-1</sup> в таблетке KBr.

### Результаты исследования и их обсуждения

Целлюлоза, полученная азотнокислым способ из мискантуса, характеризуется высоким качеством, а именно: м.д. α-целлюлозы составляет 96,1%, СП-970, сумма нецеллюлозных компонентов – менее 1,6%. Выход целлюлозы составляет 25,7% на сырье и 53,7% на нативную целлюлозу. Низкий выход целлюлозы может быть увеличен оптимизацией азотнокислой и щелочной варок продукта. Для сравнения были определены показатели качества хлопковой целлюлозы (ГОСТ-595-79) по стандартным методикам [8]. Показатели качества целлюлозы из мискантуса и хлопковой целлюлозы представлены в таблице.

Показатели качества целлюлозы из мискантуса близки к хлопковой целлюлозе,

уступая лишь в СП – 970 против 2000, что объясняется различной природой этих двух видов сырья.

На рисунке приведены ИК-спектры целлюлозы из мискантуса и хлопковой целлюлозы.

Сравнение ИК-спектров целлюлозы из мискантуса и хлопковой целлюлозы показало наличие всех пиков, характерных для целлюлозы по справочным данным [7]. Спектры характеризуются следующими частотами: 3570–3125 см<sup>-1</sup> – валентные колебания (ВК) НО-групп, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных Н-связях; 2940–2860 см<sup>-1</sup> – ВК связей в группах СН и СН<sub>2</sub>; 1650 см<sup>-1</sup> – деформационные колебания (ДК) связей Н–О–Н обусловлены присутствием прочно связанной воды; 1430 см<sup>-1</sup>, 1370 см<sup>-1</sup> – ДК групп СН<sub>2</sub>; 1340 см<sup>-1</sup>– ДК О–Н в СН<sub>2</sub>ОН; 1160 см<sup>-1</sup>, 1110 см<sup>-1</sup>, 1060 см<sup>-1</sup>– ВК связей С–О.

Интенсивная размытая полоса 3200–3600 см<sup>-1</sup> и менее интенсивная в области 2800–3000 см<sup>-1</sup> обусловлены соответственно валентными колебаниями гидроксильных групп, включенных в водородную связь, и групп СН, СН<sub>2</sub>.

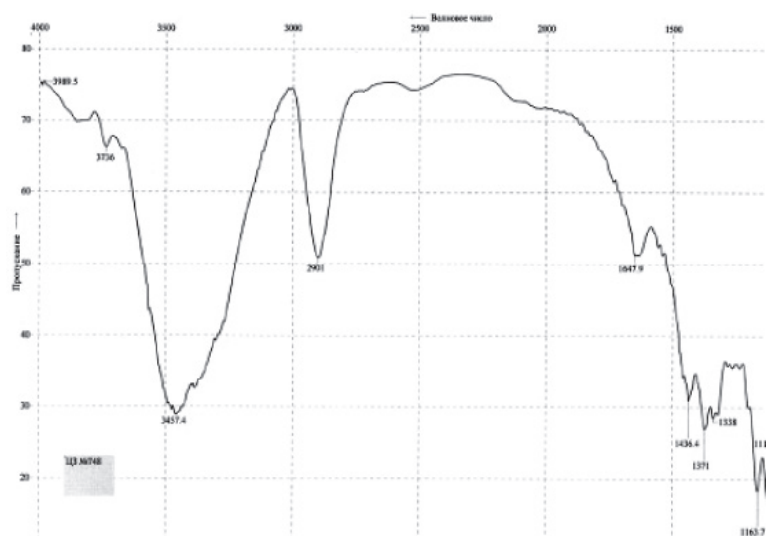
Следует отметить, что результаты по качеству целлюлозы, полученной в ходе данной работы, согласуются с ранее опубликованными данными о возможности получения качественной целлюлозы из молодого мискантуса [2], что свидетельствует о достоверности и воспроизводимости результатов. Известно, что целлюлоза с высоким содержанием высокополимерной части (α-целлюлоза не менее 90%) может быть успешно использована для синтеза простых и сложных эфиров, в частности нитратов целлюлозы [12], поэтому данный образец может быть пригодным для дальнейших химических модификаций, в том числе для нитрования.

Дополнительно образцы азотнокислой целлюлозы были исследованы в качестве субстрата для эффективного ферментолиза в глюкозу [14], полученные ферментативные водные гидролизаты использованы в качестве доброкачественной питательной среды для микробиологического синтеза биоэтанола [13] и бактериальной целлюлозы [4].

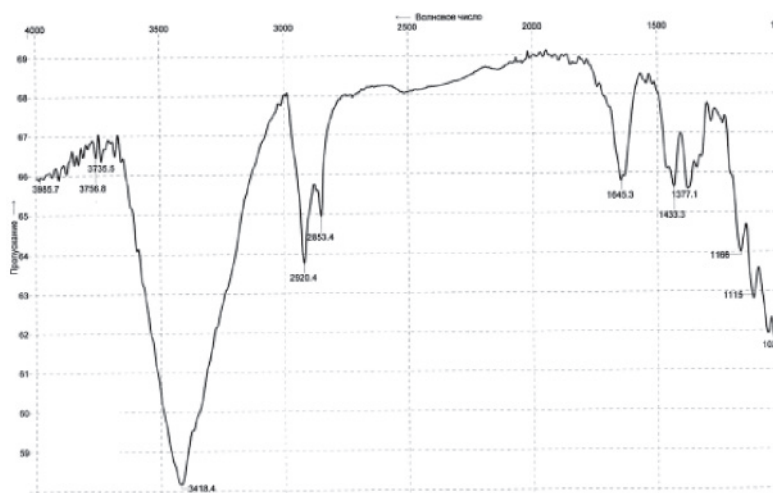
Показатели качества целлюлозы из мискантуса и хлопковой целлюлозы

Образец	α-целлюлоза*, %	Зольность*, %	Лигнин*, %	Пентозаны*, %	СП
Целлюлоза из мискантуса	96,1 ± 0,5	0,11 ± 0,05	0,65 ± 0,05	0,8 ± 0,5	970 ± 10
Хлопковая целлюлоза (ГОСТ 595-79)	99,3 ± 0,5	0,10 ± 0,05	0,50 ± 0,05	–	2000 ± 10

Примечание. \* – в пересчете на а.с.с.; СП – степень полимеризации.



а



б

*ИК-спектры целлюлозы из мискантуса и хлопковой целлюлозы*

По проделанной работе можно сделать вывод, что мискантус является перспективной целлюлозосодержащей энергетической культурой, из которой можно получить ряд ценных продуктов.

### Выводы

Целлюлоза, полученная азотнокислым способом из мискантуса, характеризуется высоким качеством, а именно: массовая доля  $\alpha$ -целлюлозы – 96,1%, степень полимеризации – 970, зольность и массовая доля лигнина составляют 0,11 и 0,65% соответственно, массовая доля пентозанов – 0,8%. Целлюлоза из мискантуса близка по показателям качества к хлопковой целлюлозе.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности переработки ми-

скантуса в целлюлозу высокого качества с использованием недорогих реагентов при атмосферном давлении и с применением стандартного оборудования. Данная целлюлоза может быть успешно использована для синтеза эфиров целлюлозы и других ценных продуктов.

### Список литературы

1. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / Под ред. Лонг Ю / пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. – 2013. – 464 с.
2. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Химический состав российского мискантуса и качество целлюлозы, полученной из него // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2013. – Т. 21. – № 5. – С. 539–544.
3. Гисматулина Ю.А. Исследование химического состава мискантуса сорта Сорановский урожая 2013 года // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 1–1. – С. 47–50.

4. Гладышева Е.К. Изучение биосинтеза бактериальной целлюлозы культурой *Medusomyces gisevii* J. Lindau на средах с различной начальной концентрацией глюкозы // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 2–1. – С. 13–17.
5. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. Том. 3. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы. – М.: Экология, 1994. – 592 с.
6. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы / Н.И. Никитин. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. – 711 с.
7. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007. – 1142 с.
8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – С. 73–75, 79–80, 106–107, 161–164.
9. Торгашов В.И., Герт Е.В., Зубец Ф.Н., Капущий Ф.Н. Сравнительное исследование условий выделения, морфологии и свойств целлюлозы из стеблей злаковых и масличных культур // *Химия растительного сырья*. – 2009. – № 4. – С. 45–54.
10. Торгашов В.И., Герт Е.В., Зубец Ф.Н., Капущий Ф.Н. Сравнительное исследование надмолекулярной структуры целлюлозы из лиственной древесины, стеблей ржи, рапса и сои // *Химия растительного сырья*. – 2012. – № 1. – С. 31–37.
11. Шишонков М.В., Шадрин В.И. Выделение ваты из льняных волокон посредством азотной кислоты // *Журнал прикладной химии*. – 2006. – Т. 79. – № 9. – С. 1558–1561.
12. Якушева А.А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 8–2. – С. 360–364.
13. Baibakova O. V., Skiba E. A. Biotechnological Aspects of Ethanol Biosynthesis from *Miscanthus* // *Russian Journal of Genetics: Applied Research*. – 2015. – Vol. 5, № 1. – P. 69–74.
14. Makarova E.I. Results of *Miscanthus* cellulose fermentation in the acetate buffer and in water medium // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2013. – № 2. – P. 209–214.

### References

1. Biorazlagaemye polimernye smesi i kompozity iz vozobnovljajemyh istochnikov / Pod red. Long Ju / Per. s angl. pod red. V.N. Kulezneva. 2013. 464 p.
2. Gismatulina Ju.A., Budaeva V.V. Himicheskij sostav rossijskogo miskantusa i kachestvo celljulozy, poluchennoj iz nego // *Himija v interesah ustojchivogo razvitija*. 2013. T. 21. no. 5. pp. 539–544.
3. Gismatulina Ju.A. Issledovanie himicheskogo sostava miskantusa sorta Soranovskij urozhaja 2013 goda // *Fundamentalnye issledovanija*. 2014. no. 1–1. pp. 47–50.

4. Gladysheva E.K. Izuchenie biosinteza bakterialnoj celljulozy kulturoj *Medusomyces gisevii* J. Lindau na sredah s razlichnoj nachalnoj koncentraciej gljukozy // *Fundamentalnye issledovanija*. 2015. no. 2–1. pp. 13–17.
5. Nepenin N.N. Tehnologija celljulozy. Tom. 3. Ochistka, sushka i otbelka celljulozy. Prochie sposoby proizvodstva celljulozy. M.: Jekologija, 1994. 592 p.
6. Nikitin N.I. Himija drevesiny i celljulozy / N.I. Nikitin. M.-L.: Izd-vo AN SSSR, 1962. 711 p.
7. Novyj spravocnik himika i tehnologa. Syre i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veshhestv. Ch. II. Spb.: ANO NPO «Professional», 2005, 2007. 1142 p.
8. Obolenskaja A.V., Elmickaja Z.P., Leonovich A.A. Laboratornye raboty po himii drevesiny i celljulozy. M.: Jekologija, 1991. pp. 73–75, 79–80, 106–107, 161–164.
9. Torgashov V.I., Gert E.V., Zubec F.N., Kapuckij F.N. Sravnitelnoe issledovanie uslovij vydelenija, morfologii i svojstv celljulozy iz steblej zlakovyh i maslichnyh kultur // *Himija rastitelnogo syrja*. 2009. no. 4. pp. 45–54.
10. Torgashov V.I., Gert E.V., Zubec F.N., Kapuckij F.N. Sravnitelnoe issledovanie nadmolekuljarnoj struktury celljulozy iz listvennoj drevesiny, steblej rzi, rapsa i soi // *Himija rastitelnogo syrja*. 2012. no. 1. pp. 31–37.
11. Shishonok M.V., Shadrina V.I. Vydelenie vaty iz lnjanyh volokon posredstvom azotnoj kisloty // *Zhurnal prikladnoj himii*. 2006. T. 79. no. 9. pp. 1558–1561.
12. Jakusheva A.A. Nitraty celljulozy iz novogo istochnika celljulozy plodovyh obolochek ovsa // *Fundamentalnye issledovanija*. 2014. no. 8–2. pp. 360–364.
13. Baibakova O.V., Skiba E.A. Biotechnological Aspects of Ethanol Biosynthesis from *Miscanthus* // *Russian Journal of Genetics: Applied Research*. 2015. Vol. 5, no. 1. pp. 69–74.
14. Makarova E.I. Results of *Miscanthus* cellulose fermentation in the acetate buffer and in water medium // *Chemistry for Sustainable Development*. 2013. no. 2. pp. 209–214.

### Рецензенты:

- Верещагин А.Л., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал), ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Бийск;
- Базарнова Н.Г., д.х.н., профессор, декан химического факультета, ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет», г. Барнаул.