

БАРБАШ В. А., к.х.н., доц.; НАГОРНА Ю. М., асп.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ОДЕРЖАННЯ МІКРОКРИСТАЛІЧНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Досліджено процес одержання мікрокристалічної целюлози із волокон технічних і стебел злакових рослин з використанням натронного варіння, кислотної обробки, вибілювання і гідролізу. Одержана мікрокристалічна целюлоза із досліджених рослин відповідає всім вимогам технічних умов і може бути використана у хімічній промисловості.

Ключові слова: рослинна сировина, натронне варіння, вибілювання, гідроліз, мікрокристалічна целюлоза.

© Барбаш В. А., Нагорна Ю. М., 2015.

Постановка проблеми. Основною сировиною для виробництва целюлози у світовій целюлозно-паперовій промисловості є деревина хвойних і листяних порід [1]. Для країн, що не мають вільних запасів деревини, науковою проблемою є пошук альтернативних джерел рослинної сировини для виробництва целюлозної продукції, зокрема мікрокристалічної целюлози (МКЦ). Зростання попиту на МКЦ і вимог до охорони навколишнього середовища потребують розроблення нових екологічно безпечних способів її одержання, зокрема зі стебел злакових і волокон технічних культур [2, 3].

Метою статті є розроблення ресурсозберігаючих технологій одержання МКЦ із волокон технічних і стебел злакових рослин.

Виклад основного матеріалу. Волокна і стебла рослинної сировини подрібнювали до 10 ± 5 мм і зберігали в ексикаторах для підтримання сталої вологості й хімічного складу. Властивості волокон технічних і стебел злакових рослин визначали за стандартом ТАРРІ [4] для різних компонентів за такими методиками: лігнін – Т-222; речовини, що екстрагуються водою, – Т-257, 1 % розчином NaOH – Т-212, спирто-бензолним розчином – Т-204; зола – Т211.

Делігніфікацію рослинної сировини проводили розчином гідроксиду натрію з використанням як каталізатора антрахінону в кількості 0,1 % від маси абсолютно сухої сировини (а.с.с.) за температури 160°C і гідромодуля 5:1. Для стебел злакових культур тривалість делігніфікації становила 90 хв. за концентрації NaOH 8 %; для волокон технічних рослин – 180 хв. за концентрації NaOH 20 %. Ці технологічні параметри визначено після попередніх лабораторних варінь недеревної рослинної сировини [5].

Кислотне оброблення натронної целюлози з дослідженої рослинної сировини вели розчином сульфатної кислоти концентрацією 0,5 % за гідромодуля 10:1, температури 98°C протягом 60 хв. Вибілювання й гідроліз целюлози зі стебел злакових культур здійснювали за схемою $Q_k - П - Г$ та $Q_k - П_1 - П_2 - Г$ для целюлози з волокон технічних культур, де Q_k – хелатуюче оброблення в кислому середовищі; $П_1$ і $П_2$ – пероксидне вибілювання в дві стадії; $Г$ – гідроліз. Хелатуюче оброблення вели в кислому середовищі (рН = 3) за витрати трилону Б 10 % від маси а.с.с., концентрації целюлозної маси 4 %, температури 50°C протягом 60 хв. Пероксидне вибілювання целюлози вели за умов, що визначено кращими під час попередніх досліджень [6]. Вибілювання целюлози зі стебел зернових рослин вели в одну стадію з витратою пероксиду водню 5 % від маси а.с.с. Для вибілювання целюлози, одержаної з волокон льону, витрата пероксиду водню на першій і другій стадіях становила 5 і 3 %, для конопель і кенафу – 3 і 2 % від маси а.с.с., відповідно. Пероксидне вибілювання досліджуваних рослин вели за температури 85°C протягом 60 хв. за концентрації целюлозної маси 10 % і з додаванням гідроксиду натрію з витратою 2 % від маси а.с.с. для створення лужного середовища (рН = 12). Гідроліз вибіленої целюлози вели за температури 98°C і гідромодуля 15:1 0,5 % розчином соляної кислоти для целюлози з волокон технічних рослин і 1 % розчином HCl для целюлози зі стебел злакових рослин.

Установлено, що порівняно з іншими представниками рослинної сировини волокна конопель, льону і кенафу містять більше целюлози й менше лігніну за невисокого вмісту мінеральних речовин (золи), тому є перспективною сировиною для одержання целюлози, зокрема МКЦ (табл. 1).

Таблиця 1 – Хімічний склад рослинної сировини, %

Сировина	Целюлоза	Лігнін	Розчинність у		Смоли, жири, воски	Пентозани	Зольність
			воді	NaOH			
Волокна конопель	67,4	5,76	3,8	20,8	3,9	15,6	1,8
льону	69,5	10,4	4,3	17,8	3,3	11,5	2,0
кенафу	54,2	14,3	7,0	21,3	2,7	18,6	3,5
Стебла пшениці	42,5	15,7	9,2	35,8	5,7	26,3	7,0
кукурудзи	41,6	17,9	10,1	19,6	3,5	25,6	6,2
міскантусу	41,2	23,6	7,0	22,3	2,8	24,1	2,2
Береза [7]	41,0	21,0	3,5	11,2	1,8	28,0	0,5

Сосна [7]	46,0	28,5	7,3	18,3	2,9	10,7	0,2
-----------	------	------	-----	------	-----	------	-----

Стебла пшениці, кукурудзи й міскантусу є близькими за хімічним складом до деревини листяних порід і за майже однакового вмісту вуглеводів містять менше лігніну, але більше мінеральних речовин що дає підстави розглядати їх як потенційні джерела сировини для одержання целюлози.

Лужна делігніфікація досліджених рослин (табл. 2) сприяла зменшенню вмісту залишкового лігніну для волокон технічних рослин на 4,6...12,4 %, стебел злакових рослин – на 13,4...20,9 %, зменшенню вмісту мінеральних речовин для волокон технічних рослин на 1,2...2,7 %, стебел злакових рослин – на 4,26...5,1 % порівняно з вихідною сировиною, що пов'язано з переходом продуктів деструкції лігніну, мінеральних речовин та вуглеводневої частини до варильного розчину

Таблиця 2 – Показники якості целюлози після натронного варіння, % від маси а.с.с.

Рослинна сировина	Вихід	Уміст лігніну	Зольність	Уміст сульфатної золи
Волокна конопель	61,0	1,12	0,52	0,66
льону	57,2	1,54	0,46	0,57
кенафу	44,9	1,87	0,79	1,10
Стебла пшениці	45,0	2,30	1,90	2,74
міскантусу	62,0	2,7	0,96	1,20
кукурудзи	54,8	3,1	2,30	3,47

Кислотне оброблення сульфатною кислотою натронної целюлози (табл. 3) зменшило вміст залишкового лігніну для волокон технічних рослин на 0,16...0,65 %, стебел злакових рослин – на 0,77...1,14 %, зменшило вміст мінеральних речовин для волокон технічних рослин на 0,17...0,29 %, стебел злакових рослин – на 0,46...1,6 % зі збереженням високого виходу целюлози, що підтверджується раніше отриманими даними [5].

Таблиця 3 – Показники якості натронної целюлози після кислотного оброблення, % від маси а.с.с.

Показники якості	Целюлоза з волокон			Целюлоза зі стебел		
	конопель	льону	кенафу	пшениці	міскантусу	кукурудзи
Вихід	94,2	91,5	90,3	87,0	86,2	85,9
Лігнін	0,96	1,07	1,22	1,53	1,70	1,96
Зольність	0,35	0,32	0,50	0,69	0,50	0,70
Сульфатна зола	0,47	0,40	0,75	0,98	0,71	1,03

Щоб надати целюлозі необхідної білості й додатково знизити вміст залишкового лігніну й мінеральних речовин, досліджені целюлози було вибілено. Цей процес здійснювали без використання шкідливих хлормістких речовин, застосовуючи пероксид водню. Для переведення з целюлози в розчин катіонів змінної валентності й стабілізації пероксиду водню на стадії хелатуючого оброблення використовували трилон Б, ефективність якого доведено раніше [5]. На заключній стадії одержання МКЦ проведено її кислотний гідроліз соляною кислотою за описаних вище умов.

Використання кислотного оброблення перед стадією хелатування дозволило досягнути показників якості целюлози (табл. 4), що відповідають отриманим раніше результатам [6], але за зменшеної удвічі витратитрилоу Б.

Таблиця 4 – Показники якості натронної целюлози після різних стадій обробки

Показники якості, % від маси а.с.с.	Целюлоза із волокон			Целюлоза із стебел		
	конопель	льону	кенафу	пшениці	міскантусу	кукурудзи
Хелатування						
Вихід	93,8	92,5	90,0	87,3	88,9	88,1
Зольність	0,22	0,16	0,29	0,35	0,27	0,31
Сульфатна зола	0,27	0,21	0,39	0,49	0,37	0,40
Вибілювання						
Вихід	83,5	77,0	76,1	79,4	80,0	80,9
Зольність	0,24	0,26	0,36	0,34	0,26	0,29
Сульфатна зола	0,30	0,28	0,49	0,50	0,40	0,42
Гідроліз						
Вихід	88,0	86,9	79,5	61,4	66,6	64,0
Лігнін	0,06	0,07	0,16	0,24	0,20	0,26
Зольність	0,06	0,06	0,08	0,04	0,05	0,04
Сульфатна зола	0,21	0,23	0,25	0,18	0,22	0,20

Таким чином, оброблення досліджуваної рослинної сировини за запропонованою схемою дозволяє отримати МКЦ (табл. 5), показники якої відповідають технічним умовам [9]. Таку МКЦ можна використовувати у виробництві пластичних мас і сорбентів, а також виготовленні косметичних масок.

Таблиця 5 – Показники якості мікрокристалічної целюлози з рослинної сировини

Сировина	Зовнішній вигляд і колір	Смак	Ступінь полімеризації	рН водневої витяжки	Масова частка, %, не більше	
					води	золи
Волокна конопель	відповідає	відповідає	182	5,2	3,0	0,06
льону	відповідає	відповідає	170	5,5	3,0	0,06
кенафу	відповідає	відповідає	193	5,7	3,5	0,08
Стебла пшениці	відповідає	відповідає	152	6,2	4,0	0,04
міскантусу	відповідає	відповідає	163	6,0	4,0	0,05
кукурудзи	відповідає	відповідає	158	5,5	3,8	0,04
Вимоги [9]	1	2	не більше 200	5,0...7,5	6,0	0,3

¹ Однорідний порошок білого чи злегка жовтувато-сіруватого кольору без сторонніх включень неволокнистого характеру

² Без смаку, під час розжовування не викликає неприємних відчуттів

Висновки. Використання запропонованого технологічного процесу перероблення волокон технічних і стебел злакових рослин дозволяє отримати мікрокристалічну целюлозу, що відповідає вимогам нормативних документів, і доводить можливість використання відходів сільського господарства для заміщення деревини й бавовни у виробництві мікрокристалічної целюлози.

Перспективи подальших досліджень. Планується розроблення рецептури лікарських пігулок із використанням як наповнювача мікрокристалічної целюлози, одержаної з рослинної сировини.

Список використаної літератури

1. *Технологія целюлозно-бумажного виробництва* : в 3 т. / [В. Г. Харазов и др.]. – СПб. : Политехника, 2003. – Т. 2 : Виробництво полуфабрикатів. – 633 с.
2. [Ohwoavworhua F. O.](#) Non-wood Fibre Production of Microcrystalline Cellulose from Sorghum caudatum: Characterisation and Tableting Properties / F. O. [Ohwoavworhua](#), T. A. [Adelakun](#) // Indian J. Pharm. Sci. – 2010. – 72(3). – P. 295–301.
3. Comparing microcrystalline with spherical nanocrystalline cellulose from waste cotton fabrics / R. Xiong, X. Zhang, D. Tian et al. // Cellulose. – 2012. – Vol. 19. – P. 1189–1198.
4. *Барбаш В. А.* Вплив попередньої обробки волокон льону на показники целюлози / В. А. Барбаш, Ю. М. Нагорна // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 4/6 (70). – С. 4–8.
5. *Барбаш В. А.* Розробка технології одержання мікрокристалічної целюлози із волокон льону / В. А. Барбаш, Ю. М. Нагорна // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 1/5(73). – С. 42–46.
6. *Примаков С. П.* Технологія паперу і картону / С. П. Примаков, В. А. Барбаш. – К. : ЕКМО, 2008. – 425 с.
7. *Barbash V.* Obtaining pulp from corn stalks / V. Barbash, I. Trembus, J. Nagorna // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – Vol. 1. – P. 83–87.

ТУ 9199-001-07508109-2004. Мікрокристалічна целюлоза.