

УДК 631.0.861.16

## Свойства энтеросорбентов, полученных из уксуснокислотных лигнинов древесины пихты, осины и березы

Н.В. Гарынцева<sup>а</sup>,  
И.Г. Судакова<sup>а</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>а,б\*</sup>

<sup>а</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42

<sup>б</sup> Сибирский федеральный университет,  
Россия 660041, Красноярск, Свободный, 79<sup>1</sup>

Received 3.06.2011, received in revised form 10.06.2011, accepted 17.06.2011

*Изучены свойства энтеросорбентов, полученных щелочной обработкой уксуснокислотных лигнинов, выделенных из древесины пихты, осины и березы. Показано, что оптимальным способом получения энтеросорбентов является обработка уксуснокислотных лигнинов 0,4 %-м раствором NaHCO<sub>3</sub>. Полученные энтеросорбенты имеют сорбционные характеристики, сопоставимые (по йоду – 34,7–39,0 %) или превышающие (по метиленовому синему – 88,4–89,2 мг/г и по желатину – 183,0–212,0 мг/г) характеристики промышленного энтеросорбента «Полифепана». Выход энтеросорбентов составляет 73,4–76,1 % мас., а содержание водорастворимых веществ – 1,2–4,4 % мас, что соответствует фармакологическим нормативам.*

*Ключевые слова: уксуснокислотные лигнины, щелочная обработка, адсорбционная активность, энтеросорбенты.*

### Введение

Основным направлением химической переработки древесины является получение технической целлюлозы для производства бумаги, картона и новых полимерных материалов [1]. При этом происходит накопление отходов производства в виде лигнинсодержащих материалов, преимущественно лигносульфонатов и сульфатного лигнина.

Лигнин, представляющий собой полимер ароматической природы, уже давно служит предметом исследований, направленных на изучение его состава и разработку способов использования [2]. Направления утилизации технических лигнинов в исходной форме основаны,

\* Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

главным образом, на их диспергирующих, адгезионных и поверхностно-активных свойствах. Их используют в качестве диспергаторов, эмульгаторов, стабилизаторов, наполнителей, связующих и клеящих веществ, частичных заменителей фенола, добавок к бурильным растворам, бетону, цементу, дубильным веществам, резинам, пластикам, а также как сорбционные материалы. Химической переработкой лигнина возможно получение низкомолекулярных органических продуктов, производимых нефтехимическим синтезом. Реакциями окисления лигнина получают ванилин, сиреневый альдегид, органические кислоты. Процессы пиролиза, терморастворения и гидрогенизации лигнина используются для получения жидких топлив [3].

Одним из востребованных направлений использования лигнина считается энтеросорбция [4]. Ранее был исследован функциональный состав и связующие свойства лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – сернокислотный катализатор» [5].

Целью данной работы стало исследование возможности получения энтеросорбентов щелочной активацией уксуснокислотных лигнинов, выделенных из древесины пихты, осины и березы.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали фракцию  $\leq 2,5$  мм высушенной древесины пихты (*Abies sibirica*), осины (*Populus tremula*) и березы (*Betula pendula*). Состав древесного сырья, определенный по общепринятым методикам [6] приведен в табл. 1.

Делигнификацию древесного сырья осуществляли в среде «уксусная кислота – вода – пероксид водорода – сернокислотный катализатор» в условиях, описанных в [5].

Для получения энтеросорбентов проводили щелочную обработку уксуснокислотных лигнинов (0,4 %-м раствором NaOH или 0,4 %-м раствором NaHCO<sub>3</sub>) при комнатной температуре в течение 15 минут, а также горячей водой. При изучении адсорбционной активности в качестве маркеров использовали вещества разной молекулярной массы и химической природы. Йод и метиленовый синий моделируют класс низкомолекулярных токсикантов, а желатин – белковосвязывающую активность в сорбции патологических агентов белковой природы (микроорганизмы и их токсины, «молекулы средней массы» и биоактивные кишечные полипептиды эндогенного происхождения).

Определение адсорбционной способности по йоду проводили согласно ГОСТу 6217–74, по метиленовому синему – фотометрическим методом по ГОСТу 4453–74, по желатину – колориметрическим методом, используя биуретовый реактив [7]. Оптическую плотность (D) измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК-56М при зеленом светофильтре с длиной волны ( $\lambda$ ) 540 нм.

Таблица 1. Химический состав и зольность древесного сырья (% от а.с.д.)

Вид древесины	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлоза	Зольность, A <sup>d</sup>
пихта	50,5	37,8	13,9	0,47
осина	47,3	22,9	16,6	0,45
береза	46,8	24,7	23,3	0,34

### Результаты и обсуждение

Уксуснокислотные лигнины представляют собой аморфные мелкодисперсные порошки, имеющие цвет от светло-коричневого (лигнин березы) до темно-коричневого (лигнин осины). Некоторые характеристики уксуснокислотных лигнинов приведены в табл. 2.

Результаты по определению адсорбционной способности сорбентов, полученных обработкой образцов уксуснокислотных лигнинов древесины пихты, осины и березы, представлены в табл. 3. В качестве образца сравнения был выбран промышленный препарат «Полифепан» (ЗАО «Сайнтек» г. Санкт-Петербург).

Полученные данные свидетельствуют о высокой сорбционной активности энтеросорбентов, полученных щелочной обработкой уксуснокислотных лигнинов древесины пихты, осины и березы.

При этом адсорбционная способность по йоду, характеризующая микропористую структуру сорбента, мало зависит от способа обработки лигнина и вида древесины и находится в пределах 32,7–43,1 %. Для промышленного образца «Полифепан» сорбция по йоду составляет 38,7 %.

Способ обработки образцов уксуснокислотных лигнинов оказывает существенное влияние на способность полученных сорбентов адсорбировать метиленовый синий (МС). Образцы

Таблица 2. Некоторые характеристики уксуснокислотных лигнинов

Уксуснокислотные лигнины	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Плотность, г/см <sup>3</sup>	T <sub>пл.</sub> , °C	Зольность, А <sup>d</sup> , %
Пихты	0,013	29,4	1,1–1,42	175–180	1,17
Осины	0,011	25,5			0,19
Березы	0,009	23,6			0,18

Таблица 3. Сорбционные характеристики образцов энтеросорбентов на основе уксуснокислотных лигнинов

Способ получения энтеросорбента	Адсорбция I <sub>2</sub> , %	Адсорбция МС, мг/г	Адсорбция желатина, мг/г
Лигнин пихты, обработанный 0,4 % раствором NaOH	36,7	97,7	362,5
Лигнин пихты, обработанный 0,4 % раствором NaHCO <sub>3</sub>	34,7	89,2	212,0
Лигнин пихты, обработанный H <sub>2</sub> O	35,4	64,2	187,0
Лигнин осины, обработанный 0,4 % раствором NaOH	37,9	99,0	237,5
Лигнин осины, обработанный 0,4 % раствором NaHCO <sub>3</sub>	38,8	88,4	200,0
Лигнин осины, обработанный H <sub>2</sub> O	32,7	67,2	137,5
Лигнин березы, обработанный 0,4 % раствором NaOH	34,8	92,1	257,0
Лигнин березы, обработанный 0,4% раствором NaHCO <sub>3</sub>	39,0	89,6	183,0
Лигнин березы, обработанный H <sub>2</sub> O	43,1	58,5	112,5
Промышленный энтеросорбент «Полифепан»	38,7	44,0	115,0

Таблица 4. Влияние способа обработки уксуснокислотных лигнинов на выход энтеросорбента и содержание водорастворимых и зольных веществ

Способ получения энтеросорбента	Зольность сорбента, %	Содержание водорастворимых веществ, %	Выход, %
Лигнин пихты, обработанный 0,4 % NaOH	1,12	6,7	59,8
Лигнин пихты, обработанный 0,4 % NaHCO <sub>3</sub>	1,15	1,2	73,4
Лигнин пихты, обработанный H <sub>2</sub> O	1,17	2,4	89,2
Лигнин осины, обработанный 0,4 % NaOH	0,29	8,8	63,7
Лигнин осины, обработанный 0,4 % NaHCO <sub>3</sub>	0,35	3,4	75,1
Лигнин осины, обработанный H <sub>2</sub> O	0,19	5,8	90,7
Лигнин березы, обработанный 0,4 % NaOH	0,22	7,2	54,9
Лигнин березы, обработанный 0,4 % NaHCO <sub>3</sub>	0,20	4,4	76,1
Лигнин березы, обработанный H <sub>2</sub> O	0,18	5,2	88,7

лигнина, обработанные 0,4 %-м раствором NaOH, имеют наиболее высокую адсорбционную способность по метиленовому синему.

В целом, адсорбционная способность по МС всех образцов уксуснокислотных лигнинов, подвергнутых щелочной обработке, в среднем в 2 раза превышает адсорбционную способность промышленного энтеросорбента «Полифепан».

Как уже отмечалось, в качестве маркера для определения активности энтеросорбентов в отношении адсорбции токсинов и патогенов белковой природы используют желатин.

Из данных, представленных в табл. 3, следует, что влияние способа обработки образцов уксуснокислотных лигнинов на способность полученных энтеросорбентов сорбировать желатин во многом аналогично наблюдаемому в случае адсорбции МС. Наибольшей адсорбционной способностью по желатину (362,5 мг/г) обладает энтеросорбент, полученный обработкой уксуснокислотного лигнина пихты 0,4 %-м раствором NaOH.

Полученные результаты по сорбции желатина свидетельствуют о высокой белковосвязывающей активности образцов энтеросорбентов из уксуснокислотных лигнинов. Это обусловлено наличием в уксуснокислотных лигнинах большого количества кислородсодержащих функциональных групп [4], способных сорбировать белковые молекулы.

Согласно фармакологическим нормативам содержание водорастворимых веществ в энтеросорбентах не должно превышать 5 %.

Отраженные в табл. 4 данные свидетельствуют о значительном влиянии способа обработки уксуснокислотных лигнинов на выход сорбента и содержание в нем водорастворимых веществ.

При обработке уксуснокислотных лигнинов 0,4 %-м раствором NaOH выход энтеросорбента является наименьшим (54,9–63,7 % от массы лигнина). Наиболее высокий выход энтеросорбентов (до 90,7 % от массы лигнина) получен при обработке лигнинов горячей водой.

Следует отметить, что лишь обработка 0,4 %-м раствором NaHCO<sub>3</sub> удовлетворяет требованиям фармакопеи на содержание водорастворимых веществ в энтеросорбентах. Содержание

золы в полученных образцах уксуснокислотных лигнинов в большей степени определяется видом древесины, чем способом их обработки.

### Выводы

Показана возможность получения энтеросорбентов щелочной обработкой в мягких условиях уксуснокислотных лигнинов из древесины пихты, осины и березы.

Установлено, что оптимальным способом получения энтеросорбентов является обработка уксуснокислотных лигнинов 0,4 %-м раствором  $\text{NaHCO}_3$ .

Полученные энтеросорбенты имеют сорбционные характеристики, сопоставимые (по йоду) или превышающие (по метиленовому синему и желатину) характеристики промышленного энтеросорбента «Полифепан».

Выход энтеросорбентов при обработке уксуснокислотных лигнинов 0,4 %-м раствором  $\text{NaHCO}_3$  составляет 73,4–76,1 % мас., а содержание водорастворимых веществ – 1,2–4,4% мас., что соответствует фармакологическим нормативам.

### Список литературы

1. Гелес И.С. Древесное сырье – стратегическая основа и резерв цивилизации. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. 500 с.
2. Физическая химия лигнина/ Под ред. К.Г. Боголицина и В.В. Лунина. Архангельск, 2009. 489 с.
3. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная пром-сть, 1983. 200 с.
4. Бабкин В.А., Леванова В.П., Исаева Л.В. Медицинские препараты из отходов гидролизного производства// Химия в интересах устойчивого развития. 1994. Т. 2. С. 559-581.
5. Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В., Королькова И.В. Состав и связующие свойства лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины пихты, осины и березы в среде уксусной кислоты// Химия растительного сырья. 2010. №3. С. 55-60.
6. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с.
7. Практикум по биохимии: учеб. пособие/ под ред. С.Е. Северина, Г.Л. Соловьевой. 2-е изд., перераб. и доп. М.: изд-во МГУ, 1989. 509 с.

## **Properties of Enterosorbents Obtained from Acetic Acid Lignins of Abies, Aspen and Birch Wood**

**Natalia V. Garyntseva<sup>a</sup>,**

**Irina G. Sudakova<sup>a</sup>, Boris N. Kuznetsov<sup>a,b</sup>.**

<sup>a</sup> *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
42 K. Marksa, Krasnoyarsk, 660049 Russia,*

<sup>b</sup> *Siberian Federal University,  
79 Svobodniy, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*The properties of enterosorbents obtained by alkaline treatment of acetic-acid lignins from abies, aspen and birch wood were studied. It was shown that the optimum method of enterosorbents obtaining includes the treatment of acetic-acid lignins by the 0,4 % solution of NaHCO<sub>3</sub>. The adsorption activity of obtained enterosorbents is similar (34,7-39,0 % for iodine, 88,4-89,2 mg/g for methylene blue and 183,0-212,0 mg/g for gelatin) to adsorption activity of commercial enterosorbent "Polyphepan". The yield of enterosorbents is 73,4 – 76,1 % or higher, and the quantity of water-soluble substances – 1,2-4,4 % of mas., that corresponds to pharmacological standards.*

*Keywords: acetic-acid lignins, alkaline processing, adsorption activity, enterosorbents.*

---