

EDN: CVODDC

УДК 676.1.022.6.001.5

Extraction-Catalytic Fractionation of Abies Wood for Obtaining Microcrystalline and Nanofibrillated Celluloses

**Boris N. Kuznetsov^{a, b},
Irina G. Sudakova^{*a}, Alexander S. Kazachenko^{a, b},
Sergey A. Vorobyev^a, Elena V. Mazurova^a,
Ivan P. Ivanov^a and Ekaterina A. Zhikhareva^{a, b}**

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation
^bSiberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 17.10.2023, received in revised form 01.11.2023, accepted 01.11.2023

Abstract. A new extraction-catalytic method for the production of microcrystalline cellulose (MCC) and nanofibrillated cellulose (NFC) has been proposed. The method integrates the next stages: isolation the cellulose product and ethanol lignin by treating wood with 60 % ethanol at 190 °C, obtaining MCC by treating the cellulose product with hydrogen peroxide in acetic acid-water medium at 100 °C in the presence of catalyst H₂MoO₄, obtaining NFC by sulfuric acid and ultrasonic treatments of MCC. Under optimal conditions of catalytic peroxide treatment of the cellulose product, MCC was obtained with an yield of 41.3 % of the wood mass, which contains 91.2 wt.% cellulose, 0.8 wt.% lignin and has a degree of polymerization of 340. NFC, obtained from MCC with an yield of 29.7 % by weight of wood, has a supramolecular structure of cellulose II, a crystallinity index of 0.67, a degree of polymerization of 117 and an average hydrodynamic diameter of particles of 24.9 nm. Ethanol lignin formed during the isolation of the cellulose product from abies wood has a high concentration of oxygen-containing functional groups, a specific surface area of 48 m²/g, an average pore size of 11.2 nm and it has a high sorption activity for J₂ (40.6 %) and methylene blue (70.1 mg/g).

Keywords: abies wood, water-alcohol extraction, catalytic peroxide treatment, sulfuric acid hydrolysis, microcrystalline and nanofibrillated celluloses.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: Sudakova_irina@mail.ru

Acknowledgments. The studies were funded by the Russian Science Foundation (Project 21–13–00250, <https://rscf.ru/project/21–13–00250>), using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

Citation: Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Kazachenko A. S., Vorobyev S. A., Mazurova E. V., Ivanov I. P., Zhikhareva E. A. Extraction-catalytic fractionation of abies wood for obtaining microcrystalline and nanofibrillated celluloses. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(4), 618–630. EDN: CVODDC



Экстракционно-каталитическое фракционирование древесины пихты с получением микрокристаллической и наночеллюлозы

Б. Н. Кузнецов^{а, б}, И. Г. Судакова^а,
А. С. Казаченко^{а, б}, С. А. Воробьев^а,
Е. В. Мазурова^а, И. П. Иванов^а, Е. А. Жихарева^{а, б}
*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Предложен новый экстракционно-каталитический метод получения микрокристаллической и наночеллюлозы из древесины пихты, включающий стадии выделения целлюлозного продукта и этанолигнина путем обработки древесины 60 % этанолом при 190 °С, получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) обработкой целлюлозного продукта пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора H_2MoO_4 , получение наночеллюлозы (НФЦ) с использованием сернокислотной и ультразвуковой обработок МКЦ. При оптимальных условиях каталитической пероксидной обработки целлюлозного продукта с выходом 41,3 % от массы древесины получена МКЦ, которая содержит 91,2 мас.% целлюлозы, 0,8 мас.% лигнина и имеет степень полимеризации 340. НФЦ, полученная из МКЦ с выходом 29,7 % от массы древесины, имеет надмолекулярную структуру целлюлозы II, индекс кристалличности 0,67, степень полимеризации 117 и средний гидродинамический диаметр частиц 24,9 нм. Этаноллигнин, образующийся при выделении из древесины пихты целлюлозного продукта, имеет высокую концентрацию кислородсодержащих функциональных групп, удельную поверхность 48 м²/г, средний размер пор 11,2 нм и отличается хорошей сорбционной активностью по отношению к I_2 (40,6 %) и метиленовому синему (70,1 мг/г).

Ключевые слова: древесина пихты, водно-спиртовая экстракция, каталитическая пероксидная обработка, сернокислотный гидролиз, микрокристаллическая и наночеллюлозы.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21–13–00250, <https://rscf.ru/project/21–13–00250>), при использовании оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Кузнецов Б. Н., Судакова И. Г., Казаченко А. С., Воробьев С. А., Мазурова Е. В., Иванов И. П., Жихарева Е. А. Экстракционно-каталитическое фракционирование древесины пихты с получением микрокристаллической и нанофибриллированной целлюлоз. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(4). С. 618–630. EDN: CVODDC

Введение

Перспективным направлением химической переработки древесных отходов является производство микрокристаллической целлюлозы и новых наноцеллюлозных материалов, таких как микрофибриллированная и нанофибриллированная целлюлозы [1]. Микрокристаллическая целлюлоза и наноцеллюлозы, благодаря своим уникальным свойствам – нетоксичности, способности к биологической деградации, высокой механической прочности, большой площади удельной поверхности и низкой плотности, находят широкое применение в медицине, фармацевтической, пищевой, химической, косметической и парфюмерной промышленности [2].

При получении наноматериалов широко используются кислотный гидролиз целлюлозы, который разрушает аморфные участки в микрофибриллах, оставляя кристаллические области нетронутыми, и ультразвуковая обработка, при которой разрушаются межфибриллярные водородные связи с образованием нановолокон [3, 4].

Для получения чистой целлюлозы необходимо удалить лигнин и гемицеллюлозы из древесины, поскольку они выступают в качестве защитных слоев для целлюлозных фибрилл и препятствуют их выделению [5].

Для удаления лигнина используют обработку древесины различными органическими растворителями (уксусная и муравьиная кислоты, ацетон, метанол, этанол и др.) [6]. Образующуюся при этом холоцеллюлозу подвергают щелочной и кислотной обработке с получением микрокристаллической целлюлозы.

При разработке экологически безопасных методов получения целлюлозы все шире применяются процессы каталитической окислительной делигнификации лигноцеллюлозной биомассы в растворах органических кислот [7, 8]. Так, в работе [9] предложен одностадийный процесс получения микрокристаллической целлюлозы, содержащей менее 1 мас.% остаточного лигнина из различных пород древесины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» в присутствии катализатора TiO_2 .

Процесс каталитической пероксидной делигнификации в среде «уксусная кислота – вода» был ключевым при фракционировании древесины лиственницы с получением микрокристаллической, микрофибриллированной и нанокристаллической целлюлоз [10].

В данной работе описан новый экстракционно-каталитический метод получения микрокристаллической и нанофибриллированной целлюлоз из древесины пихты, а также изучен состав и строение полученных продуктов с использованием химических и физико-химических методов анализа.

Экспериментальная часть

Материалы и методы

В качестве исходного сырья использовали древесные опилки (фракция 1,0–2,0 мм) пихты (*Abies sibirica L.*). Определение химического состава проводили по стандартным методикам [11]. Содержание основных компонентов древесины пихты (мас. %): целлюлоза – 45,7; лигнин – 27,4; гемицеллюлозы – 20,3; экстрактивные вещества – 6,2; зола – 0,4.

Экстракционное выделение целлюлозного продукта

Экстракцию древесных опилок проводили в реакторе автоклавного типа при рабочем давлении 3 МПа. В реактор загружали смесь пихтовых опилок и 60 % водного раствора этанола, нагревали до 190 °С и выдерживали в течение 5 ч. Раствор отделяли от твердого остатка фильтрованием. Твердый целлюлозный продукт сушили при температуре 105 °С до постоянной массы. Из фильтрата осаждали этаноллигнин 5-кратным объемом дистиллированной воды, охлажденной до +4 °С. Этаноллигнин сушили под вакуумом при температуре 25 °С до постоянной массы. Выход целлюлозного продукта и этаноллигнина рассчитывали на массу абс. сух. древесины.

Получение микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) пероксидной обработкой целлюлозного продукта

Обработку проэкстрагированной древесины смесью H_2O_2 - CH_3COOH - H_2O осуществляли в стеклянном реакторе при температуре 100 °С и продолжительности 4 ч. В реакционной смеси варьировали начальную концентрацию H_2O_2 от 4 до 6 мас.%, концентрацию CH_3COOH от 25 до 35 мас.%, гидромодуль от 15 до 25. Катализатор H_2MoO_4 добавляли в количестве 1 % от массы целлюлозного продукта. Целлюлозу отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы. Выход целлюлозы рассчитывали на массу абс. сух. древесины.

Получение нанофибриллированной целлюлозы (НФЦ)

Получение НФЦ проводили с использованием кислотной и ультразвуковой обработок целлюлозы. Гидролиз целлюлозы проводили раствором H_2SO_4 (64 мас.%) в течение 120 минут при температуре 25 °С. Затем к смеси добавляли 10-кратный объем холодной дистиллированной воды, полученную коллоидную суспензию центрифугировали и осадок отделяли от центрифугата декантированием. Осадок отмывали от H_2SO_4 и подвергали ультразвуковой обработке с целью разволокнения целлюлозы. Полученный образец НФЦ выдерживали при –18 °С в течение 24 ч, затем сушили в лиофильной сушке до постоянного веса. Выход НФЦ рассчитывали на массу абс. сух. древесины.

Анализ продуктов

Содержание лигнина определяли гидролизом образца 72 %-ной серной кислотой, содержание целлюлозы – методом Кюршнера, гемицеллюлоз гидролизом 2 %-ной соляной кислотой по методу Макэна и Шоорля [11].

Степень полимеризации целлюлозных образцов определяли путем измерения удельной вязкости медноаммиачных растворов с использованием капиллярного вискозиметра (ВПЖ-3) [12].

Регистрацию спектров в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 (фирма Bruker, Германия). Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0.

Рентгенограммы образцов целлюлозы получали с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert Pro с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154\text{ нм}$). Съемку дифрактограмм проводили в интервале углов Брэгга от 10 до 50° с шагом $0,01^\circ$.

Морфологию образцов целлюлозы характеризовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) TM-4000 (Hitachi, Япония), с ускоряющим напряжением 15 кV , разрешением 20 мкм .

Размер частиц в суспензиях МКЦ и НФЦ определяли методом динамического рассеяния света с использованием спектрометра Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Определение ζ -потенциала взвешенных частиц осуществляли по электрофоретической подвижности.

Характеристики пористой структуры этанолигнина рассчитывали из изотерм адсорбции и десорбции азота, измеренных при $-196\text{ }^\circ\text{C}$, с использованием адсорбционного автоматического анализатора ASAP 2020 (Micromeritics, США).

Определение содержания кислородсодержащих функциональных групп в этанолигнине проводили по методикам [13]. Фенольные гидроксильные группы определяли с использованием гидроксида бария, карбоксильные группы – с использованием ацетата кальция, алифатические гидроксильные группы – путем фталирования в бензоле.

Результаты и обсуждение

Схема экстракционно-каталитического фракционирования древесины пихты с получением микрокристаллической и нанофибриллированной целлюлозы и этанолигнина приведена на рис. 1.

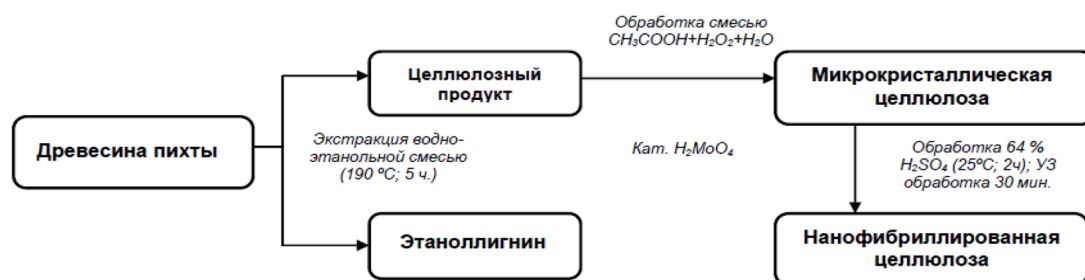


Рис. 1. Схема экстракционно-каталитического фракционирования древесины пихты

Fig. 1. Scheme of extraction-catalytic fractionation of abies wood

Экстракционное выделение этанолигнина из древесины пихты

Условия экстракционного выделения целлюлозного продукта и этанолигнина из древесины пихты: соотношение вода: этанол $40:60$, температура $190\text{ }^\circ\text{C}$, гидромодуль 10 и продол-

Таблица 1. Выход и состав продуктов водно-этанольной экстракции древесины пихты

Table 1. Yield and composition of products of water-ethanol extraction of abies wood

Образец	Выход целлюлозного продукта*, мас.%	Выход этанолигнина*, мас.%	Содержание в целлюлозном продукте**, мас.%		
			Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
Древесина пихты	62,7	14,3	69,6	12,7	17,3

* в расчете на а.с.д.; ** в расчете на а.с. целлюлозный продукт

жительность процесса 5 ч, ранее нами определенные как оптимальные для экстрактивного фракционирования биомассы древесины березы [8].

Данные о выходе и составе продуктов экстрактивного фракционирования древесины пихты приведены в табл. 1.

Получение целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина

Для определения оптимальных условий получения качественной целлюлозы из целлюлозного продукта, полученного при экстрактивном фракционировании древесины пихты, исследовано влияние условий процесса пероксидной обработки (концентрация уксусной кислоты и пероксида водорода, гидромодуль процесса) на выход и состав целлюлозы. Процесс осуществляли при температуре 100 °С, которая являлась оптимальной в случае использования катализатора TiO_2 [9]. Влияние концентрации уксусной кислоты, пероксида водорода и гидромодуля процесса пероксидной обработки целлюлозного продукта на выход и состав целлюлозы иллюстрируется на рис. 2 (А-С).

Наибольшее влияние на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте оказывает концентрация пероксида водорода в реакционной смеси (рис. 2А). Увеличение концентрации пероксида водорода от 4 до 5 мас.% (при содержании уксусной кислоты 30 мас.%) приводит к уменьшению содержания остаточного лигнина в целлюлозе от 11,9 до 0,8 мас.%, а содержания гемицеллюлозы до 7,2 мас.%. При концентрации уксусной кислоты 25 мас.% и пе-

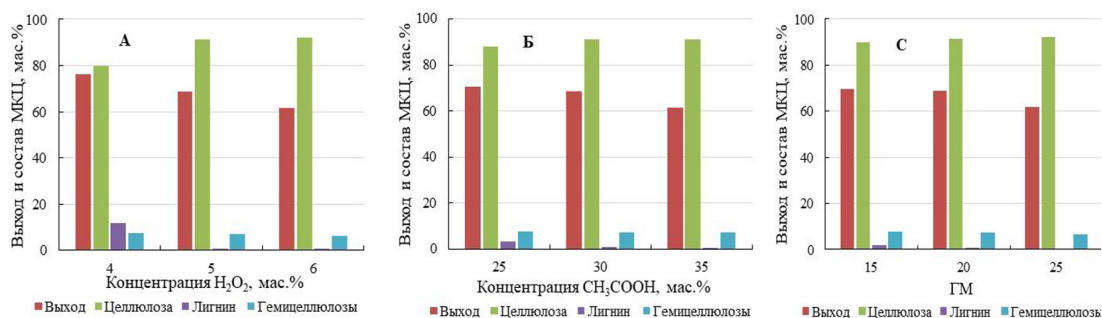


Рис. 2. Влияние концентрации H_2O_2 (А), CH_3COOH (Б) и ГМ (С) на выход и состав целлюлозы, полученной каталитической пероксидной обработкой древесины пихты при 100 °С

Fig. 2. Influence of the concentration of H_2O_2 (A), CH_3COOH (B) and LWR (C) on the yield and composition of cellulose obtained by catalytic peroxide treatment of abies wood at 100 °С

роксида водорода 5 мас.% получена целлюлоза с содержанием остаточного лигнина 3,8 мас.%. Увеличение концентрации уксусной кислоты до 30 мас.% приводит к снижению содержания остаточного лигнина в целлюлозе до 0,5 мас.% (рис. 2Б). При гидромодуле 15 (H_2O_2 5 мас.%, CH_3COOH 30 мас.%) получена целлюлоза с содержанием остаточного лигнина 3,1 мас.%. При увеличении гидромодуля до 20 и 25 содержание остаточного лигнина в целлюлозе снижается до 0,8 мас.%, а содержание гемицеллюлоз практически не меняется (7,2–7,0 мас.%). Во всех случаях увеличение концентрации H_2O_2 и CH_3COOH , а также величины гидромодуля приводит к снижению выхода целлюлозы.

С целью подбора условий процесса пероксидной обработки целлюлозного продукта, при которых происходит наиболее полное удаление лигнина при сохранении достаточно высокого выхода целлюлозы, была проведена математическая оптимизация, с использованием пакета прикладных программ *Statgraphics Centurion XVI*, блок *DOE (Design of Experiment)*.

В качестве выходного параметра был выбран обобщенный параметр (Wa), рассчитанный по уравнениям 1,2 (дополнительные материалы). В качестве независимых параметров использовали концентрацию H_2O_2 (X_1) и ГМ (X_2) процесса. Матрица планирования и результаты ее реализации представлены в табл. 1 (дополнительные материалы).

Графическое отображение зависимости выходного параметра (Wa) от переменных факторов X_1 и X_2 в виде поверхности отклика представлено на рис. 1 (дополнительные материалы).

Дисперсионный анализ показал, что в принятых условиях эксперимента существенный вклад в суммарную дисперсию вносит концентрация пероксида водорода в реакционной среде (X_1). На это указывает высокое значение дисперсионного отношения F (243 для X_1 и 25 для X_2), называемые также эффективностью влияния. При этом влияние обоих факторов X_1 и X_2 на обобщенный параметр оптимизации является статистически значимым (P -Value менее 0,05 и уровень достоверности 99,3 %).

Рассчитанные оптимальные условия процесса пероксидной обработки целлюлозного продукта из древесины пихты хорошо согласуются с экспериментальными данными и составляют: концентрация H_2O_2 –5,4 мас.% (экспериментальная 5,0 мас.%), гидромодуль 19,6 (экспериментальный 20). В оптимальных условиях процесса получена целлюлоза (с выходом 41,7 % от массы абс. сух. древесины), содержащая 91,2 мас.% целлюлозы, 0,8 мас.% остаточного лигнина. Степень полимеризации и индекс кристалличности целлюлозы составляют 340 и 0,72 соответственно.

Получение нанопибриллированной целлюлозы

Для получения нанопибриллированной целлюлозы были использованы кислотная и ультразвуковая обработки целлюлозы пихты. Данные по выходу целлюлозы и нанопибриллированной целлюлозы (НФЦ), их степени полимеризации и индексу кристалличности приведены в табл. 2.

Сернокислотная обработка целлюлозы в течение 2 ч с последующим УЗ воздействием снижает степень полимеризации целлюлозы с 340 до 117.

Характеристики целлюлозных образцов, полученных из древесины пихты

Образцы целлюлозного продукта, целлюлозы и разволокненной целлюлозы были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и динамического рассеивания света.

Таблица 2. Выход, степень полимеризации (СП) и индекс кристалличности (ИК) образцов целлюлозы и разволокненной целлюлозы

Table 2. Yield, degree of polymerization (DP), and crystallinity index (IC) of cellulose and defibrated cellulose samples

Образец	Выход*, %	СП	ИК
Целлюлоза	41,7	340	0,72
Разволокненная целлюлоза	29,7	117	0,67

* от массы абс. сух. древесины.

В ИК-спектрах всех образцов (рис. 3) присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозы [14]: в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания -OH групп, связанных водородными связями; при 2900 см^{-1} – валентные колебания -CH и -CH_2 групп; при 1431 см^{-1} – деформационные колебания -CH групп; при 1114 см^{-1} – асимметричные колебания C-O-C связей.

Полосы при 1431 и 1375 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям C-OH связей. Полоса поглощения при 1431 см^{-1} относится к кристаллической области целлюлозы, а при 897 см^{-1} – к аморфной области. В спектрах образцов целлюлозы и разволокненной целлюлозы отсутствуют полосы поглощения ($1605\text{--}1593$, $1515\text{--}1495$ и $1470\text{--}1460\text{ см}^{-1}$), характерные для фенилпропановых структур лигнина, что свидетельствует о его отсутствии в этих образцах. В спектре образца целлюлозного продукта отсутствует полоса поглощения при 1735 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи C=O в ацетильных или уроновых эфирных группах гемицеллюлоз. Появление полосы поглощения при 1735 см^{-1} в спектре образца целлюлозы указывает на ацетилирование целлюлозы в процессе пероксидной обработки в присутствии уксусной кислоты. Характерным признаком перехода целлюлозы I в целлюлозу II является заметное уменьшение в спектре образца разволокненной целлюлозы интенсивности полос при 1431 и 1114 см^{-1} , при одновременном росте интенсивности полос поглощения при 1375 , 1336

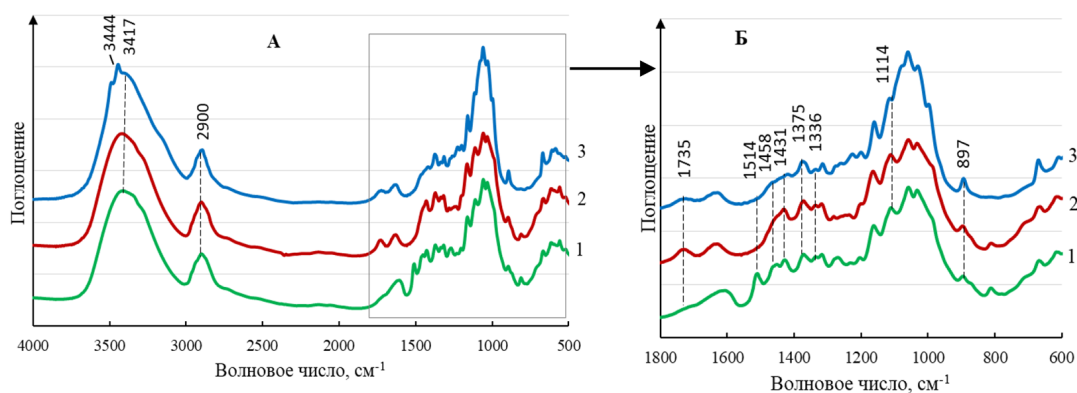


Рис. 3. ИК-спектры целлюлозного продукта (1), целлюлозы (2), разволокненной целлюлозы (3). А-полный спектр; Б-выделенный фрагмент

Fig. 3. FT-IR spectra of cellulose product (1), cellulose (2) and defibrated cellulose (3). A-full spectrum; B-selected fragment

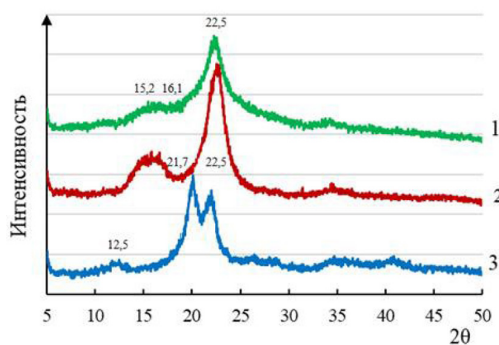


Рис. 4. Дифрактограммы образцов целлюлозного продукта (1), целлюлозы (2), разволокненной целлюлозы (3)
 Fig. 4. X-ray diffraction patterns of cellulose product (1), cellulose (2) and defibrated cellulose (3) samples

и 897 см^{-1} . Полоса аморфности при 897 см^{-1} в спектре образца разволокненной целлюлозы является более интенсивной по сравнению со спектром целлюлозного продукта и целлюлозы, что указывает на уменьшение степени ее кристалличности вследствие частичной аморфизации в процессе ультразвуковой обработки. Таким образом, при кислотном гидролизе и ультразвуковой обработке кристаллическая структура природной целлюлозы I переходит в модификацию, характерную для целлюлозы II. Этот вывод подтверждается данными, полученными с использованием метода РФА (рис. 4).

На дифрактограммах образцов целлюлозного продукта и МКЦ наблюдаются максимумы в области углов 2θ $15,2^\circ$; $16,1^\circ$ и $22,5^\circ$, относящиеся к отражению от плоскостей 1–01, 110, 200 кристаллической решетки целлюлозы I [15]. Рефлексы на дифрактограмме образца разволокненной целлюлозы в области углов 2θ $12,5^\circ$; $21,7^\circ$; $22,5^\circ$ относятся к отражению от плоскостей 1–10, 110, 200 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы II [15]. Авторы работ [16, 17] также отмечают изменение алломорфной модификации целлюлозы в процессе кислотного гидролиза, совмещенного с длительным размолотом в шаровой мельнице, либо с ТЕМПО-окислением. На дифрактограмме образца разволокненной целлюлозы заметно снижение интенсивности рефлекса в области $2\theta - 22,5^\circ$, что очевидно связано с разрушением кристаллической структуры целлюлозы I, приводящей к уменьшению индекса кристалличности. Так, по данным метода РФА индекс кристалличности образца целлюлозного продукта составляет 0,69, образца целлюлозы 0,72 и образца разволокненной целлюлозы 0,67. Таким образом, образец целлюлозы, полученный из древесины пихты, соответствует микрокристаллической целлюлозе (МКЦ). Морфология поверхности образцов МКЦ и разволокненной целлюлозы была изучена методом СЭМ (рис. 5).

МКЦ, полученная из древесины пихты, имеет рыхлую волокнистую структуру со множеством разрывов и макропор (рис. 5А), образующихся в результате удаления гемицеллюлоз и лигнина. Размер частиц МКЦ варьируется в широких пределах (от 30 до 300 мкм). Образец разволокненной целлюлозы (рис. 5Б) состоит из нановолокон, которые образуют сетчатую пространственную структуру и из тонких пленок.

Для оценки распределения волокон по размерам в водных суспензиях МКЦ и НФЦ измеряли гидродинамический диаметр частиц методом динамического рассеяния света. Для

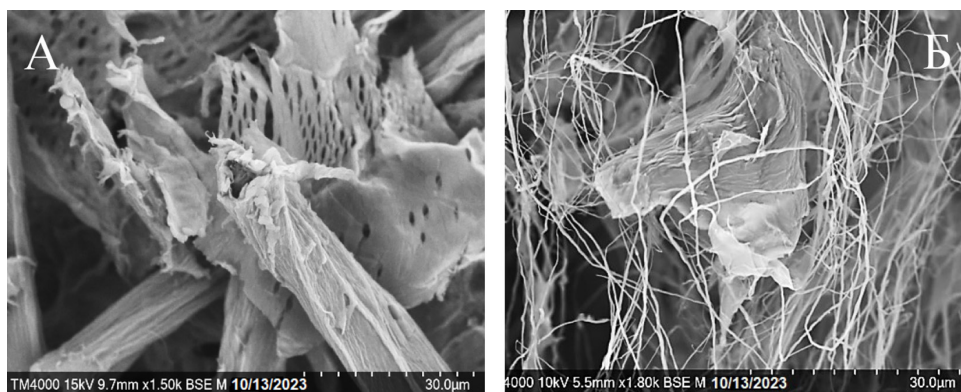


Рис. 5. СЭМ-изображения образцов МКЦ (А) и разволокненной целлюлозы (Б)

Fig. 5. SEM-images of samples of MCC (A) and defibrated cellulose (B) samples

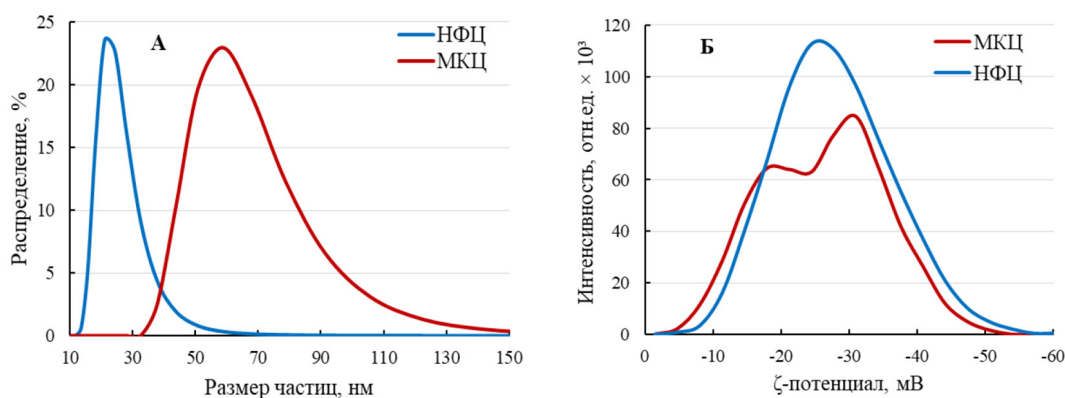


Рис. 6. Гидродинамический диаметр частиц (А) и ζ -потенциал взвешенных частиц (Б) образцов МКЦ (1) и разволокненной целлюлозы (2)

Fig. 6. Hydrodynamic diameter of particles (A) and ζ -potential of suspended particles (B) of MCC (1) and defibrated cellulose (2) samples

определения стабильности их суспензий определяли ζ -потенциал взвешенных частиц по их электрофоретической подвижности (рис. 6).

Для образца МКЦ характерен широкий диапазон размеров частиц (от 30 до 150 нм). Средний размер волокон микрокристаллической целлюлозы составляет 71,7 нм (рис. 6А). Для образца разволокненной целлюлозы наблюдается узкий диапазон распределения частиц по размерам и средний размер нановолокон равен 24,9 нм. Размер частиц разволокненной целлюлозы является характерным для наноприллированной целлюлозы (НФЦ) по классификации TAPPI Standard WI 3021.

Среднее значение ζ -потенциала, полученное для суспензии МКЦ, в воде составило $-26,3$ мВ, а $-31,8$ мВ для водной суспензии НФЦ (рис. 6Б). Отрицательное значение ζ -потенциала свидетельствует о хорошей стабильности суспензий. Для водной суспензии МКЦ наблюдаются два максимума на кривой интенсивности ζ -потенциала, что, по-видимому, связано с присутствием волокон различного размера.

Характеристики этаноллигнина

Выделенный из древесины пихты этаноллигнин представляет собой мелкодисперсный порошок коричневого цвета с плотностью 1,48 г/см³, средней молекулярной массой (M_w) 1809 г/моль.

Качественная информация о составе функциональных групп этаноллигнина получена методом ИК спектроскопии (рис. 2 дополнительные материалы). В ИК спектре этаноллигнина присутствуют полосы поглощения, при 1263 и 1033 см⁻¹ указывающие на наличие структур гваяцильного типа, которые преобладают в хвойной древесине [18]. В спектре этаноллигнина имеется широкая полоса поглощения при 3414 см⁻¹, соответствующая гидроксильным группам, вовлеченным в водородные связи. Полосы поглощения при 1600, 1512 и 1425 см⁻¹ характерны для скелетных колебаний ароматического кольца. Полоса поглощения при 1213 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям фенольных гидроксильных групп. В области 1155–1058 см⁻¹ проявляются валентные колебания С–О-связей, характерные для первичных и вторичных спиртовых гидроксильных групп. Методами химического анализа [13] количественно определено содержание кислородсодержащих функциональных групп в этаноллигнине пихты (мас.%): –ОН_{алиф} – 2,16; –ОН_{фен} – 3,52 и –СООН – 0,42.

Характеристики пористой структуры этаноллигнина были рассчитаны из изотермы адсорбции-десорбции азота при –196 °С (рис. 3 дополнительные материалы). Неширокая петля гистерезиса на изотерме сорбции-десорбции азота для этаноллигнина пихты и узкое распределение пор по объему указывают на то, что полученный этаноллигнин относится к мезопористым материалам. Этаноллигнин имеет удельную площадь поверхности 48 м²/г, суммарный объем пор – 1,1 см³/г и средний размер пор – 11,2 нм и отличается хорошей сорбционной активностью по отношению к J₂ (40,6 %) и метиленовому синему (70,1 мг/г).

Заключение

Разработан новый метод получения микрокристаллической и наноприллированной целлюлозы из древесины пихты, включающий стадии экстракционного выделения целлюлозного продукта и этаноллигнина, получение микрокристаллической целлюлозы путем обработки целлюлозного продукта пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора Н₂МоО₄, получение наноприллированной целлюлозы путем сернокислотной и ультразвуковой обработок МКЦ.

Экспериментальным и расчетным методами определены оптимальные условия процесса каталитической пероксидной обработки целлюлозного продукта (температура процесса 100 °С, продолжительность 4 ч, концентрация Н₂О₂ 5 мас.%, концентрация СН₃СООН 30 мас.% и ГМ 20). В этих условиях получена МКЦ с выходом 41,3 % от массы древесины, которая содержит 91,2 мас.% целлюлозы, 0,8 мас.% лигнина и имеет степень полимеризации 340.

Сернокислотным гидролизом МКЦ пихты с последующей обработкой ультразвуком получена НФЦ с выходом 29,7 % от массы древесины и средним гидродинамическим диаметром частиц 24,9 нм. Установлено, что НФЦ имеет надмолекулярную структуру, характерную для целлюлозы II, и индекс кристалличности 0,67.

Этаноллигнин, выделенный при водно-этанольной экстракции древесины пихты с выходом 14,3 % от массы древесины имеет высокое содержание кислородсодержащих функцио-

нальных групп, относится к мезопористым материалам с удельной поверхностью 48 м²/г и может использоваться в качестве сорбента.

Дополнительные материалы



Список литературы / References

[1] Marakana P.G., Dey A., Saini B. Isolation of nanocellulose from lignocellulosic biomass: Synthesis, characterization, modification, and potential applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6) 106606, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106606>.

[2] Dhali K., Ghasemlou M., Daver F., Cass P., Adhikari, B. A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability. *Science of The Total Environment*, 2021. 775, 145871. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145871>

[3] Kargarzadeh H., Ahmad I., Abdullah I., Dufresne A., Zainudin S. Y., Sheltami R. M. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose*. 2012, 19, 855–866. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9684-6>

[4] Guo J., Guo X., Wang S., Yin Y. Effects of ultrasonic treatment during acid hydrolysis on the yield, particle size and structure of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers* 2016, 135, 248–255, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.068>.

[5] Sirviö. J.A., Mikola M., Ahola J., Heiskanen J.P., Filonenko S., Ämmälä A. Highly effective fractionation chemistry to overcome the recalcitrance of softwood lignocellulose. *Carbohydrate Polymers* 2023, 312, 120815 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120815>.

[6] Rabelo S. C., Nakasu P. Y.S., Scopel E., Araújo M. F., Cardoso L. H., da Costa A. C. Organosolv pretreatment for biorefineries: Current status, perspectives, and challenges, *Bioresource Technology* 2023, 369, 128331, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128331>.

[7] Thoresen P.P., Lange H., Rova U., Christakopoulos P., Matsakas L. Role and importance of solvents for the fractionation of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology* 2023, 369, 128447, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128447>.

[8] Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Chudina A. I., Garyntseva N. V., Kazachenko A. S., Skripnikov A. M., Malyar Yu. N., Ivanov I. P. Fractionation of Birch Wood Biomass into Valuable Chemicals by the Extraction and Catalytic Processes. *Biomass Conv Bioref.* 2022, <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02498-x>

[9] Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Yatsenkova O. V., Garyntseva N. V., Ratabole F., Dyakovich L. Optimizing Single-Stage Processes of Microcrystalline Cellulose Production via the Peroxide Delignification of Wood in the Presence of a Titania Catalyst *Catalysis in industry*, 2018. 10(4), 360–367 <https://doi.org/10.1134/S2070050418040116>

[10] Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Tarabanko V. E., Yatsenkova O. V., Djakovitch L., Rataboul F. Processes of catalytic oxidation for the production of chemicals from softwood biomass, *Catalysis Today*. 2021, 375 132–144. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.044>

[11] Ayeni A.O., Adeeyo O.A., Oresegun O.M., Oladimeji T.E. Compositional analysis of lignocellulosic materials: Evaluation of an economically viable method suitable for woody and non-woody biomass. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 2015, 4(4) 14–19

[12] ASTM D 1795 Standard Test method for intrinsic viscosity of cellulose. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, 6.

[13] El Mansouri N.-E., Salvadó J. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. *Industrial Crops and Products*, 2007, 26(2), 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.02>.

[14] Nascimento S.A., Rezende C.A. Combined approaches to obtain cellulose nanocrystals, nanofibrils and fermentable sugars from elephant grass. *Carbohydr. Polym.* 2018. 180 38–45 <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09>

[15] Shankar Sh., Rhim J.-W. Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: The effect on the performance and properties of agar based composite films. *Carbohydrate Polymers*. 2016. 135. 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.082>.

[16] Яценкова О.В., Скрипников А.М., Карачаров А.А., Мазурова Е.В., Воробьев С.А., Кузнецов Б.Н. Новый метод получения микрофибриллированной целлюлозы из древесины ели. *Химия растительного сырья*. 2020, 1, 303–314 [Yatsenkova O.V., Skripnikov A.M., Karacharov A.A., Mazurova E.V., Vorobyov S.A., Kuznetsov B.N. A new method for producing microfibrillated cellulose from spruce wood. *Chemistry of plant raw materials*. 2020, 1. 303–314 (in Rus.)] <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020016105>.

[17] De Souza A. G., Junqueira M. T., de Lima G. F., Rangari V. K., Rosa D. S. A New Proposal of Preparation of Different Polymorphs of Nanocellulose from Eucalyptus citriodora. *Journal of Polymers and the Environment*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01672-4>

[18] Huang Y., Wang L., Chao Y., Nawawi D. S., Akiyama T., Yokoyama T., Matsumoto Y. Analysis of Lignin Aromatic Structure in Wood Based on the IR Spectrum. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2012, 32(4), 294–303. <https://doi.org/10.1080/02773813.2012.666316>