https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-56-64
УДК 542.06. 542.8

БИОМАССАДАН НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Л. Е. Абдрахманова[1*], Б. У. Рахимова[2], Е. А. Алтынов[1], Ұ. Е. Жантикеев[1], К. С. Бексейтова[1,2], С. Азат[1], К. К. Құдайбергенов[1], А. Дәулетбай[2], М. Нажипкызы[2], К. Мохаммад[3]

[1] Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы, Қазақстан
[2] Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
[3] Инженерлік және технология мектебі, Санвей университеті, Селангор, Малайзия

**Байланыс үшін E-mail: yessenleila@bk.ru*

Бұл жұмыста H_2SO_4 катализаторы қатысында пероксидті әдіспен биомассадан лигнинді жою арқылы наноцеллюлозаны алу және оның физика-химиялық қасиеттерін зерттеу сипатталған. Целлюлоза мен модификацияланған наноцеллюлозаның құрылымы Раман спектроскопиясы, ИҚ (инфрақызыл) спектроскопиясы, РФА (рентгенофазалық анализ), СЭМ (сканерлеуші электрондық микроскопия) әдістерімен зерттелінді. Алынған НТЦ-ның (наноталшықты целлюлоза) кристалдығының жоғарылағаны РФА анализімен расталды. Ол целлюллоза құрамындағы аморфты бөліктердің жойылуына байланысты болғанын көрсетеді. РФА нәтижесінде НТЦ рентгенограммаларындағы қабаттасу тіпті қарқынды сызықтар аймағында да орын алды. ИҚ спектроскопия арқылы алынған үлгіде НТЦ сипатына сай топтардың (3413,12 $см^{-1}$; 2918,34 $см^{-1}$; 1373,30 $см^{-1}$; 617,52 $см^{-1}$) бар екендігі анықталды. КМЦ (карбоксилметилцеллюлоза) спектрінде 1429,8 $см^{-1}$ кезіндегі күшті жұтылу целлюлозаның сәтті карбоксильденгенін көрсететін –COOH топтары анықталды. Үлгілердің морфологиялық беті мен орташа бөлшек өлшемдері және құрылымы зерттелді. Морфологиялық құрылыстары салыстырмалы анализ нәтижесінде наноталшықты целлюлозаның талшықтарға тән реттелген жіп тәрізді құрылымы және КМЦ-ның беті өзгеріске ұшырағаны, талшықтары ретсіз кеуекті құрылымы анықталды.
Биомассадан модификацияланған целлюлозаны алудың әзірленген әдісі дәстүрлі әдістермен салыстырғанда көп сатылы өңдеуді қажет етпейді және қоршаған орта үшін қауіпсіз. Құрамында күкірт пен хлоры бар реагенттерді, жоғары қысымды, жоғары су шығындарын пайдаланбай, жоғары сапалы целлюлозаны бір сатылы алуға болатынын көрсетеді.

Түйінді сөздер: *биомасса, күріш қауызы, қарағай ағашының қалдығы, күкірт қышқылының катализаторы, целлюлоза, қышқыл гидролизі, модификацияланған наноцеллюлоза.*

КІРІСПЕ

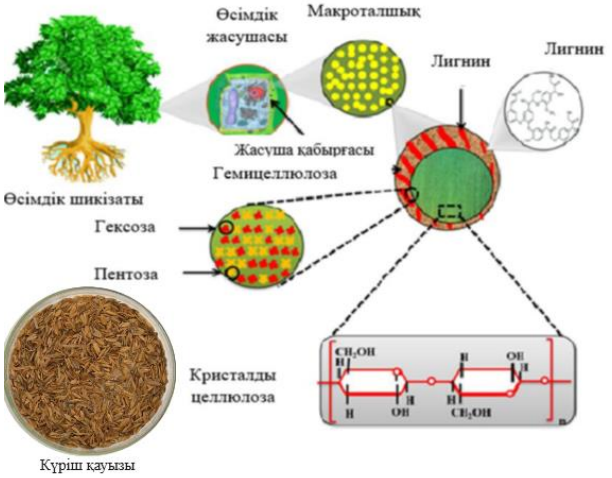
Биомассаны (БМ) дайындау және өңдеу кезінде қоқысқа тастауды қажет ететін үгінділер мен жоңқалар түрінде үлкен көлемдегі қалдықтар түзіледі. Биомассаны пайдаланудың перспективті бағыты: қалдықтардан целлюлозаны және оның негізіндегі жаңа функционалдық материалдарды химиялық өңдеу арқылы алу болып табылады [1]. Алдын ала және кейінгі өңдеудің әртүрлі комбинацияларында целлюлоза талшықтарының ыдырауы целлюлоза наноматериалдарының дамуына алып келді. Мысалы, наноталшықты және микроталшықты целлюлозалар. Бұл целлюлоза наноматериалдарының меншікті бетінің үлкендігі, жартылай кристалды реті және көп функционалдығының бар болуында [2].

Соңғы жылдары целлюлоза наноматериалдарына деген қызығушылық айтарлықтай өсті [3]. Өзінің бірегей қасиеттеріне, яғни меншікті беттік ауданының үлкендігіне, жоғары кеуектілігіне, уыттылығы жоқтығына, биоүйлесімділігіне және биологиялық ыдырауына байланысты қазіргі таңда аэрогель немесе гель [4] биокомпозиттер, биологиялық ыдырайтын материалдар, медициналық имплантар [5] өндірісінде, полимерлер негізінде армирленген материалдар құруда [6] үлкен сұранысқа ие.

Қазіргі уақытта нано және микроталшықты целлюлозаны алудағы негізгі проблемалардың бірі, оны алу кезінде көп сатылы өңдеуінде және шығындарының көптігінде. Сондықтан ағаш шикізатынан немесе күріш қауызынан наноталшықты целлюлоза өндірісінде өңдеу сатысын мен шығындарын төмендетуді қамтамасыз ететін әдістерді әзірлеу өзекті мәселе болып табылады [7]. Биомассадан нано және микроталшықты алудың негізгі кезеңі, одан лигнинді жою үрдісі. Дәстүрлі әдістерде күкіртті және хлорлы қауіпті дезинфекциялық реагенттер, сонымен қатар жоғары қысым және суды көп мөлшерде қолданылады. Целлюлозаны өндірудің жаңа әдістерінің бірі сутегі асқын тотығы және оттегі сияқты «жасыл» тотықтырғыштарды пайдалана отырып, құрамында лигнині бар целлюлоза шикізатын органоеріткіштік каталитикалық лигнинді жою үдерістеріне негізделген [8]. Бұрын массалық үлесі 2% құрайтын H_2SO_4 катализаторының қатысуымен «сірке қышқылы – су» ортасында пероксидті лигнинді жоюға негізделген қайың ағашынан сапалы целлюлоза алудың бір сатылы процесі әзірленген. Алынған целлюлоза I целлюлозаның кристалдық құрылымын сақтайды және құрамында шамамен массалық үлесі 1% құрайтын қалдық лигнин бар [9].

Өсімдік шикізатының басқа түрлерімен салыстырғанда қылқан жапырақты ағаштарға тән қасиет лигнин құрамының көп болуында [10], ол негізінен гваяцил түріндегі фенилпропан бірліктерінен тұрады, яғни оксифенилпропан мономерлері эфирлік және С-С байланыстармен байланысқан табиғи фенолдық полимер. Лигнинінде сирингил типті құрылым басым болғандықтан жапырақты ағашпен салыстырғанда лигнин бөліп алушы химиялық заттарға төзімді болады. Кәдімгі қарағай (лат. *Pinus sylvestris L.*) – басқа қылқан жапырақты ағаштар арасында танымал ағаштардың бір түрі. Бұл қарағай тұқымдасының ағашы Еуразияның кең таралған түрі. Біздің еліміздегі ең құнды қылқан жапырақты ағаштардың бірі.

Бұл жұмыста модификацияланған наноцеллюлоза (МНЦ) алудың дәстүрлі әдісіне қарағанда жаңа, аз сатылы және экологиялық таза әдісті жасау үшін бастапқы материал ретінде биомасса таңдалды. Әзірленген әдіс күкірт қышқылы катализаторының қатысуымен пероксид-су ортасында биомассаны лигнинен жою мен қышқылдық гидролиздеуді қамтиды.



Сурет 1 – Целлюлозаның табиғи талшықтарының иерархиялық құрылымын көрсететін сызбанұсқасы [11]

ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ

Тәжірибелерді орындау үшін қарағай ағашынан жасалған көкөніс жәшігінің жоңқалары, күріш қауызы, өлшемдері 0,315–0,63 мм, күкірт қышқылы (H_2SO_4) 98% (МемСт 4204-77, ρ=1,84 г/см^3), сутек асқын тотығы (H_2O_2) 15% (МемСт Т 177-88), мұзды сірке қышқылы (CH_3COOH) ≥55% (МемСт 61-75), натрий гидроксиді (NaOH) 1М (МемСт 4328-77), этанол 96% (C_2H_5OH) (МемСт 17299-78), монохлорсіркеқышқылы ($ClCH_2COOH$) (МемСт 5836-51), сүзгі қағазы (МемСТ 12026-76), дистилденген су (МемСт 6709-72) қолданылды.

Бастапқы шикізат ретінде күріш қауызы мен қарағай ағашынан жасалған көкөніс жәшігінің қалдықтары қолданылды. Қарағай ағашының химиялық құрамын [12] зерттеу кезінде оның құрамында целлюлоза – 42,6%, лигнин – 20,4% анықталған. Әртүрлі қалдықтардан арылу үшін алынған шикізат үгіндісі жуылып 60 °С (±5 °С) температурада 6 сағат кептірілді. Биомассадан лигнинді жою механикалық араластырғышпен және кері тоңазытқышпен жабдықталған шыны реакторда жүргізілді. Лигнинді жоюға арналған пероксисірке қышқылы (ПСҚ) сутегі асқын тотығынан, мұзды сірке қышқылынан және тазартылған судан дайындалды. Реакция ерітіндісіндегі сірке қышқылының массалық үлесі 58%, сутегі асқын тотығының массалық үлесі 15% болды. Катализатор ретінде массалық үлесі 2% H_2SO_4 пайдаланылды. Гидромодуль (ГМ) мөлшері 1/15-ке тең. Қоспа бөлме температурасында 24 сағат тұрды. Лигнинді жою үрдісі 100 °С температурада және 3–5 сағат бойы тұрақты араластыру кезінде жүргізілді. Алынған целлюлоза Бюхнер воронкасында сүзу арқылы реакциялық ерітіндіден бөлініп, жуу суының pH ортасы 6–7 болғанша дистилденген сумен жуылды.

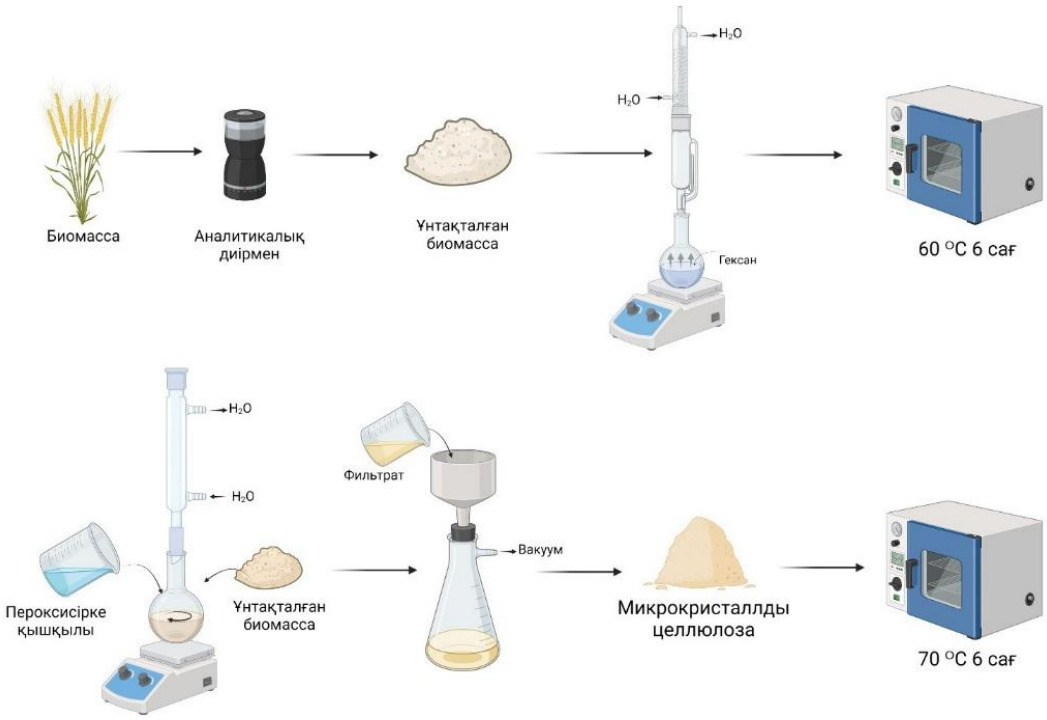
Целлюлоза шығымы келесі формуламен анықталады:

$$Шығымы = \frac{m}{m_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

мұнда m_0 – биомассаның массасы, мас.%; m – целлюлозаның массасы, мас.%.

Микрокристалды целлюлозаны (МКЦ) алу үшін біз пероксидті каталитикалық лигнинді жоюдың оңтайлы жағдайында биомассадан бөлінген целлюлозаны қолдандық. Жуып, кептіргеннен кейін целлюлоза зертханалық електер жиынтығының көмегімен фракцияларға бөлінді. Жұмыста ≤ 0,5 мм фракциясы қолданылды. Целлюлоза қышқылдық гидролизі әдіс бойынша жүргізілді [13]. МКЦ алу үшін шикізат/ПСҚ(г/мл) сәйкесінше: 1/14 қатынасында, яғни 5/70 алынды. МКЦ алу үшін айналмалы суытқышы бар колбада шикізат пен ПСҚ-ын (пероксисірке қышқылы) 90 °С температурада 2 сағат бойы магнитті араластырғышта араластырып, қайнады. Ерітіндіге 5 мл 1М NaOH, 10 мл этанол қосылып, тағы 1 сағат қыздыра отырып араластырылды. Алынған қоспа жуу суының pH ортасы 6–7 болғанша дистилденген сумен жуылды және массасы тұрақталғанша кептірілді.

Наноцеллюлоза (НЦ) алу үшін МКЦ/H_2SO_4 (г/мл) 1 г/10 мл алынып, күкірт қышқылы (64%) біртіндеп қосылады, қышқыл толық араласқанда 25 мл дистелденген су қосып, 40 °С температурада су моншасында 1 сағат интенсивті түрде аралыстыра отырып, қыздырады. Алынған суспензиядан НЦ-ны бөліп алу үшін айналу жылдамдығы 1500 айн/мин жағдайында 5 мин. pH ортасы 6–7 болғанша центрифугаланады.



Сурет 2 – Биомассадан лигнинді жою арқылы микрокристалды целлюлозаны алудың сызбанұсқасы



Сурет 3 – Биомассадан модификацияланған наноцеллюлоза алу үдерісінің сызбанұсқасы

Алынған қоспа бөлме температурасына дейін салқындатылып, реакцияны тоқтату мақсатында изопропил спирті қосылды. Қышқыл қалдықтары NaOH-пен pH 6–8 ге дейін келтірілді. Алынған масса сүзіліп, 60 °C-та 12 сағат кептіргіш шкафта кептіріледі (3-сурет).

Целлюлоза мен МКЦ-ның ИҚ спектрлері Mattson UR – 20 IR Furier спектрометрінде (Америка) 4000–400 $см^{-1}$ диапазонында тіркелді. ИҚ жұтылу спектрлерін жазуға арналған үлгілер калий бромиді матрицасында 2 мг үлгіні қамтитын таблеткалар түрінде дайындалды.

Раман спектрлерін зерттеу үшін ntegra Spectra конфокальды Раман спектрометрі қолданылды. Құрылғының келесі параметрлері бар: лазерлік сәулеленудің толқын ұзындығы λ = 473 нм, ажыратымдылығы 1–3 $см^{-1}$, кеңістіктік ажыратымдылығы 1 мкм. 500–3500 $см^{-1}$ толқындық сандар аралығындағы шашыраудың тек Стокс компоненті өлшенді. Барлық өлшеулер лазердің тұрақты қуатымен орындалады. Сынама зертханалық шыныға, содан кейін спектрометр камерасына енгізілді.

Үлгілердің рентгендік дифракциялық нәтижелері Cu-K α-сәулеленуімен (λ = 0,154 нм) DRON-3M дифрактометрінің көмегімен алынды. Дифракциялық үлгілер 2θ бұрыш диапазонында 10-нан 60°-қа дейінгі аралықта 0,02° қадаммен және 4 секундтық нүктеде импульстің жиналу уақытымен жазылды. Алынған ұнтақ үлгілері вазелинмен майланған шыны кюветалар қолданылды. [14–16].

Целлюлоза үлгілерінің беткі морфологиясын зерттеу үдеткіш кернеуі 0,2–30 кВ-та 12 нм ажыратымдылығы және вольфрамдық катодты микроскопы бар энергодисперсиялық анализатор (EDAX) қосым-

ша қондырғысы бар және электронды жинау бұрышы айнымалы, үдеткіш кернеуі 30 кВ-та екіншілік электрондарда 4 нм ажыратымдылығы бар STEM (SED, LF-GSED және GSED) детекторымен жабдықталған Quanta 3D 200i сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) (Ametek Inc., АҚШ) арқылы зерттелді.

НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛҚЫЛАУ

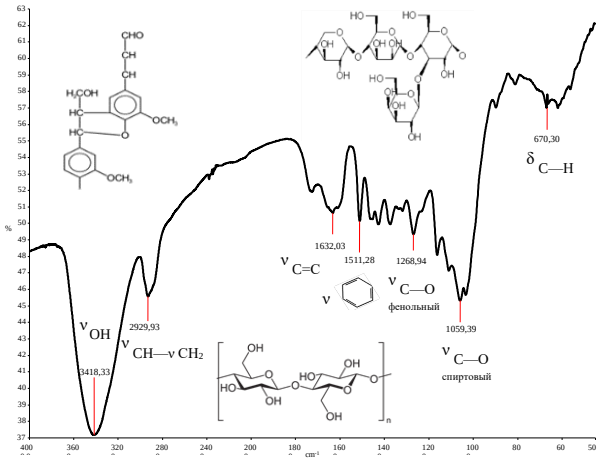
Күкірт қышқылы катализаторының қатысуымен биомассаны тотықтыру үдерісінде, ағаштан лигниннің толықтай дерлік жойылуы 100 °С температурада, H_2SO_4 массалық үлесі 2% болды [9]. Органосольвенттік тотықтыру әдісінің күріш қауызынан целлюлоза алудағы оптималды гидромодуль мөлшері, шикізат:еріткіш қатынастары 1/15 екендігі және бұл жағдайда целлюлозаның шығымы 42,8% лигнинның мөлшері 21,1% екендігі анықталды. МКЦ алу үшін БМ/ПСҚ тиімді қатынасы 1/14=5/70 (г/мл) дайындалды. Өңдеу уақыты 2 сағат кері тоңазытқышта БМ лигнин жойылады. Түзілген МКЦ-ға NaOH пен C_2H_5OH қалдықтардан қосымша тазарту мақсатында қосылады. Өнімнің шығымы 39,72%-ды құрады. НКЦ-ны алу үшін МКЦ÷H_2SO_4=1÷10 (г/мл) қатынасында алынды. Жалпы гидролиз уақыты 1 сағатты құрады және қышқылды біртіндеп жою үшін дистильденген су қосылып, қызған су моншасында тағы 1 сағаттай ұсталды. Өнімнің шығымы сәйкесінше 31,7%. КМЦ алу үшін НКЦ NaOH өңдеуімен қосымша сілтіленеді. NaOH-мен байланысты наноцеллюлоза талшықтары монохлор сірке қышқылымен әрекеттесіп, карбоксиметилцеллюлозасын түзеді.

Функционалдық COO-тобының целлюлозамен байланысынан түзілген карбоксиметиклюлоза оны суда ерігіштігін және реакцияға қабілеттілігін арттырады. Ал қасиеттері жағынан салыстырсақ, КМЦ-ның ерігіштігі жоғары және НТЦ-ға қарағанда көптеген сұйықтықтарда ериді. Оның себебі CH_2COOH топтарында, бұл топтар гидроксилдерге қарағанда әлдеқайда көлемді. Сондықтан полимердің физика-химиялық қасиеттері бастапқы целлюлозамен салыстырғанда өзгереді. Оның үлкен мөлшері ішкі сутегі байланыстарының пайда болуына жол бермейді. Демек, ОН-тың CH_2COOH-пен алмастырылу дәрежесі неғұрлым жоғары болса, алынған целлюлозаның гидрофильді сипаты соғұрлым жоғары болады. Микроскопиялық тұрғыдан алғанда, бұл айырмашылық өте айқын болмауы мүмкін, бірақ макроскопиялық масштабта егер мұндай алмастыру орнында болса, БМ бір бөлігін су ыдысында еріту сияқты болар еді. Сонымен, алдында қолданылған формуланы КМЦ-ға қатысты есептесек, 48% нәтижені аламыз, яғни шығымы жоғары.

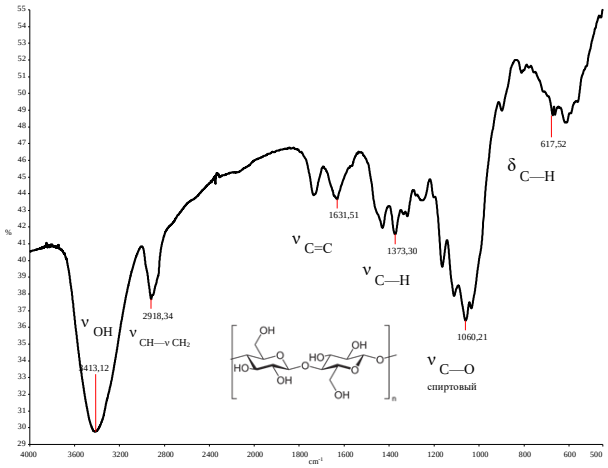
Целлюлоза мен БМ ИҚ спектроскопиясы, Раман спекроскопиясы, рентгендік фазалық анализ, СЭМ арқылы зерттелді.

Целлюлозаның ИҚ-спектрінде (4ә-сурет) целлюлозаға тән жұтылу жолақтары бар [17]: 3600–3000 $см^{-1}$ аймағында сутегі байланыстарымен байланысқан –ОН топтарының созылу тербелісі; 2900 $см^{-1}$ жолағы целлюлоза макромолекуласының -CH және -CH_2 топтарының созылу тербелістері; 1430 $см^{-1}$ CH-топтарының деформациялық тербелістері; 1170 $см^{-1}$ жолағы C-O-C ацетилдік топтар байланыстарының асимметриялық тербелістері; 1108 $см^{-1}$ жолағы глюкоза сақинасының асимметриялық тербелістері; 897 $см^{-1}$ жолағы β-1,4 гликозидтік байланыстардың тербелісі бар екенін растайды. Бастапқы шикізат ИҚ спектрлерінде лигниннің фенилпропан құрылымдарына тән жұтылу жолақтарын байқауға болады (1605–1593, 1515–1495 және 1470–1460 $см^{-1}$) [18]. Келесі 1511,28 $см^{-1}$ жолақтарында, лигниннің гваяцил және сирингил фрагменттерінің ароматты сақиналарының C=C байланыстарының құрылымдық тербелістеріне байланысты қарқындылық максимумы анықталды (3а-сурет). 1700–1740 $см^{-1}$ аймағындағы жұтылу жолақтары гемицеллюлозаның ацетил топтарындағы C=O байланысының валенттік тербелістеріне жатады [19], яғни НТЦ-ның 1746 $см^{-1}$-де жұтылу жолағының болуы биомассадағы лигнинді жою үдерісінде гемицеллюлозаның толық жойылмағанын дәлелдейді. НТЦ спектрлерінде лигниннің фенилпропан құрылымдарына тән жұтылу жолақтары жоқ (1605–1593, 1515–1495 және 1470–1460 $см^{-1}$), бұл биомассадағы каталитикалық лигнинді жою үдерісінде оның толығымен жойылуын көрсетеді (4ә-сурет). 1429,82 $см^{-1}$ шыңынан CH_2-, CH_2COO- топтар тербелісі байқалады, ол целлюлоза түрлерінің құрылымына тән шың (4б-сурет). Спектрде 1583 $см^{-1}$ және 1410 $см^{-1}$ кезіндегі күшті жұтылу C=O созылуымен түсіндірілді және -COOH топтарының болуын растайды [20, 21]. Гидролизден кейін біз тек CH- байланысының пайда болғанын байқаймыз. НТЦ-ның екінші шыңы (4ә-сурет) 2918,34 $см^{-1}$ метил, метилен және метиндегі C–H тербелісіне сәйкес келеді. БМ-мен салыстырғанда –CH_2 тобының азаюын байқауға болады.

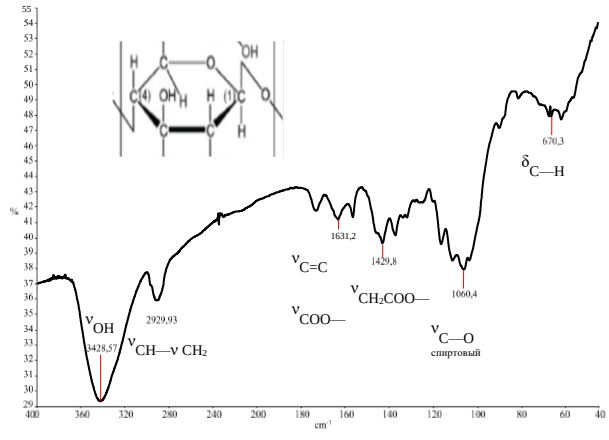
Целлюлоза наноматериалдарының құрылымын (целлюлоза наноталшықтары және целлюлоза нанокристалдары) талдауда Раман спектроскопиясы бірегей әдіс болып табылады. Раман спектроскопиясы ИҚ спектроскопиялық әдісіне ұқсас, тіпті құрамында су бар үлгілер үшін де құрылымдық ерекшеліктер туралы қосымша ақпарат бере алады. Сонымен қатар, Раман спектроскопиясы арқылы ИҚ-ға қарағанда көбірек жұтылу жолақтары табылды [22]. Жалпы алғанда, жарықтың комбинациялық шашырау спектрлеріндегі жұтылу жолақтарының таралуы ИҚ спектрлеріне ұқсас. 5-суретте бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) наноцеллюлоза раман спектрлері келтірілген. Тек ағаш қалдығынан алынған наноцеллюлоза спектрлеріне қарап, құрылымды өзгеріске ұшырағанын көруге болады.



а)

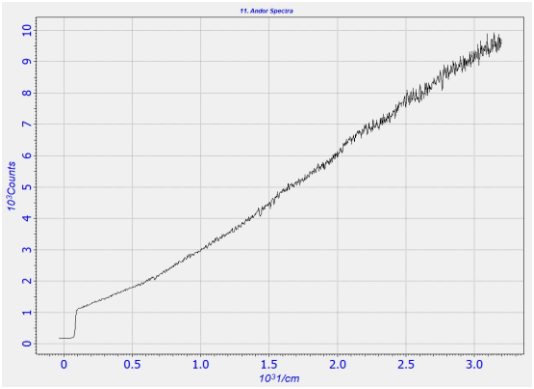


ә)

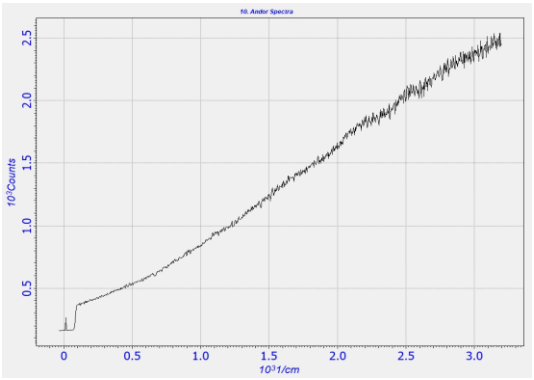


б)

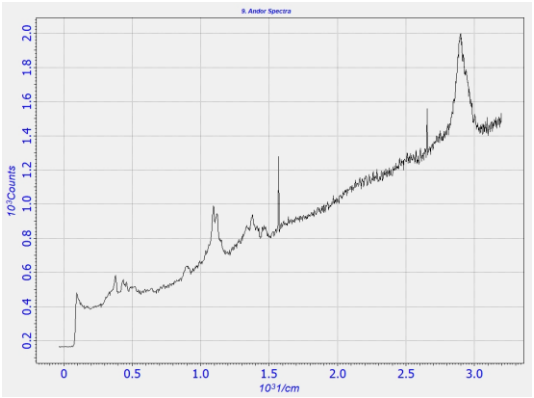
Сурет 4 – Бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) наноцеллюлоза ИҚ спектрлері



а)



ә)

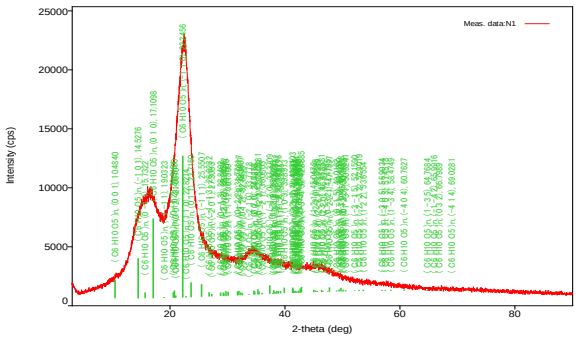


б)

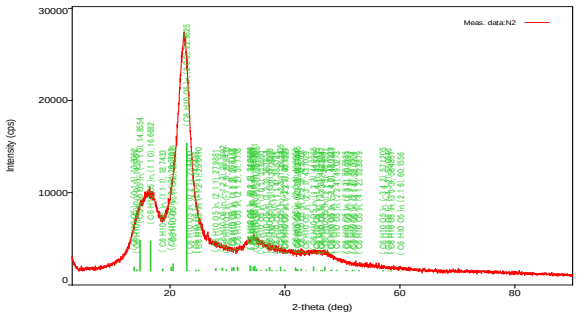
Сурет 5 – Бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) целлюлоза раман спектрлері

Үлгілердің құрылымы мен құрамы жайлы ақпаратты рентгенофазалық анализ толықтырады. 6-суретте бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) наноцеллюлоза РФА спектрлері келтірілген. Целлюлоза үлгісінің дифрактограммасында 2θ 12,6°, 19,8°, 21,8° бұрыштар аймағында байқалған дифракциялық шыңдар II целлюлозаның құрылымдық модификациясына тән кристалдық тордың 110, 110, 020 жазықтықтарынан шағылысуды білдіреді [23, 24]. НТЦ кристалдылығы сәйкесінше 36,11%, 61,32% құрады. НТЦ шыңы

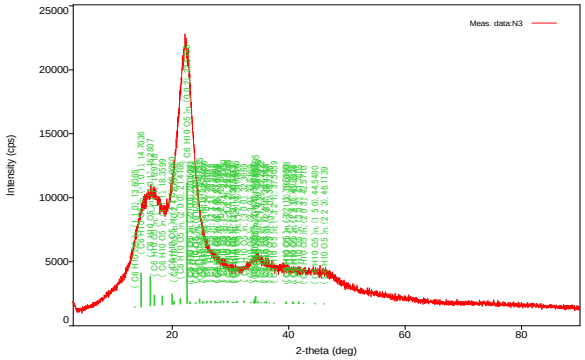
жіңішке және БМ салыстырғанда жоғары қарқындылыққа ие екендігі байқалады. Бұл аморфты гемицеллюлозалар мен лигнинді компоненттерінің жойылуына байланысты. Шыңдардың ұзарып, жіңішкеруі кристалдықтың жоғарылағанын білдіреді, сәйкесінше НТЦ аморфты бөлігі аз және кристалдығы жоғары материал. Ал целлюлоза дифрактограммалары келесі шыңдарды көрсетеді: 2θ = 15,98° (1–10 жазықтық үшін), 2θ = 22,398° (200 жазықтық үшін), 2θ = 34,86° (004 жазықтық үшін жартылай кристалды морфологиясын сипаттайды. Целлюлоза қышқылды гидролизге ұшырағаннан кейін кристалдылық жоғарылайды және гидролизден кейін азаяды, бұл аморфты құрылымға әкелетін кристалды аймақтардың күрт бұзылуын көрсетеді.



а)



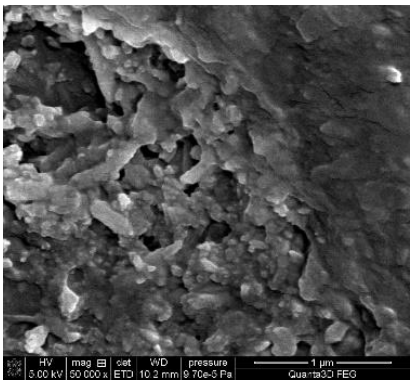
ә)



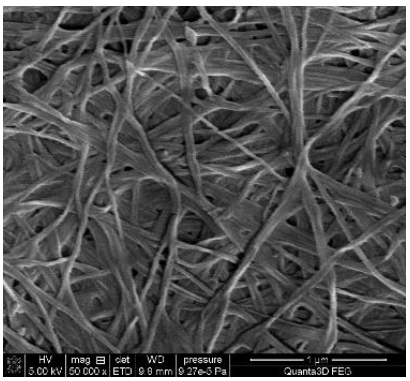
б)

Сурет 6 – Бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) целлюлозаның рентгендік дифрактограммасы

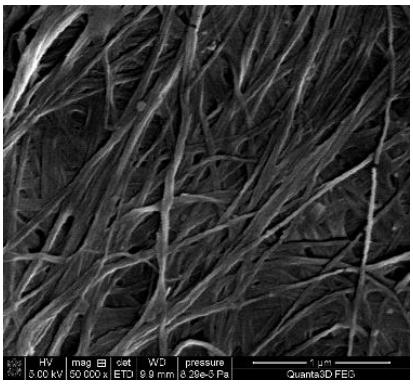
БМ алынған целлюлоза өнімдерінің үлгілерінің беткі морфологиясы СЭМ арқылы зерттелді. 7-суретте бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) наноцеллюлозаның құрылымдық микросуреттері көрсетілген. СЭМ суреттерінде беттік морфологиясының өзгешілігі НТЦ-ның реттелген талшықты құрылымында. НТЦ ені 100-150 нм және ұзындығы бірнеше мкм болатын целлюлоза наноталшықтарынан тұрады (7ә,б-сурет). Сонымен қатар, микроталшықтар «желілік» типті кеңістіктік құрылымды құрайды. Алынған НТЦ бөлшектерінің өлшемдері, сондай-ақ бөлшектердің ұзындығының еніне қатынасы (50–100) деректеріне сәйкес келеді [25-26].



а)



ә)



б)

Сурет 7 – Бастапқы шикізат (а), күріш қауызынан (ә) және ағаш қалдығынан алынған (б) целлюлозаның құрылымдық микросуреттері

Қорытынды

Күріш қауызынан тотықтыру әдісімен алынған МКЦ-дан күкірт қышқылдық гидролиз арқылы целлюлоза наноталшықты 42,8% шығыммен синтезделді.

Алынған модификацияланған наноцеллюлоза үлгілерінің құрылымы ИҚ, Раман спектроскопия, рентген фазалық анализ және СЭМ әдістерін қолдану арқылы зерттелді. Алынған НТЦ-ның кристалдығының жоғарылағаны рентген фазалық анализімен расталды. Ол целлюллоза құрамындағы аморфты бөліктердің жойылуына байланысты болды. ИК-спектроскопия арқылы алынған үлгіде НТЦ сипатына сай функционалдық топтардың (3413,12 $см^{-1}$; 2918,34 $см^{-1}$; 1373,30 $см^{-1}$; 617,52 $см^{-1}$) бар екендігі анықталды. Үлгілердің морфологиялық беті мен орташа бөлшек өлшемдері анықталып, химиялық өңдеуден кейін құрылымдық өзгеріске ұшырағаны расталды.

Модификацияланған целлюлозаны алудың әзірленген әдісі дәстүрлі әдістермен салыстырғанда синтездеу кезінде жоғары қысымсыз және ағарту процесі сияқты бірнеше этаптардың болмауына байланысты тиімділігі жағынан жоғары болып саналады.

Алғыс

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің гранттық қаржыландыруымен жүргізілді. ИРН AP19679937 – 2023–2025 жж.

Пайдаланылған әдебиеттер / References

1. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites // Chem Soc Rev. 2011. Vol. 40. P. 3941–3994. https://doi.org/10.1039/C0CS00108B
2. Kargarzadeh H., Mariano M., Gopakumar D., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A., Huang J., Lin N.. Advances in cellulose nanomaterials // Cellulose. – 2018. – Vol. 25. – P. 2151–2189. https://doi.org/10.1007/s10570-018-1723-5
3. Charreau H., Foresti M.L., Va´zquez A. Nanocellulose patents trends: a comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose // Recent Pat Nanotechnol. – 2013. – Vol. 7(1). – P. 56–80. https://doi.org/10.2174/1872210511307010056
4. Zhou S., Liu P., Wang M., Zhao H., Yang J., Xu F. Sustainable, reusable, and superhydrophobic aerogels from micro-fibrillated cellulose for highly effective oil/water separation // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2016. – Vol. 4 (12). – P. 6409–6416. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01075
5. Du H., Liu W., Zhang M., Si Ch., Zhang X., Li B. Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications // Carbohydrate Polymers. – 2019. – Vol. 209. – P. 130–144. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.020
6. 6. Lepetit A., Drolet R., Tolnai B., Montplaisir D., Lucas R., Zerrouki R. Microfibrillated cellulose with sizing for rein-forcing composites with LDPE // Cellulose. – 2017. – Vol. 24. – No. 10. – P. 4303–4312. https://doi.org/10.1007/s10570-017-1429-0
7. Qing Y., Sabo R., Zhu J.Y., Agarwal U., Cai Z., Wu Y. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches // Carbohydrate Polymers. 2013. Vol. 97(1). – P. 226–234. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.04.086
8. Akatan K, Kabdrakhmanova S, Kuanyshbekov T. Highly-efficient isolation of microcrystalline cellulose and nanocellulose from sunflower seed waste via environmentally benign method // Cellulose. – 2022. – Vol. 29. – No. 7. – P. 3787–3802. https://doi.org/10.1007/s10570-022-04527-4
9. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Levdansky V.A., Levdansky A.V., Vasil'eva N.Yu., Chesnokov N.V., Ivanchenko N.M., Djakovitch L., Pinel C. Optimized methods for obtaining cellulose and cellulose sulfates from birch wood // Wood Science and Technology. – 2015. – Vol. 49. – No. 4. – P. 825–843. https://doi.org/10.1007/500226-015-0723-y
10. Wadenbäck J., Clapham D.H, Gellerstedt G., Arnold S. Variation in content and composition of lignin in young wood of Norway spruce // Holzforschung. – 2004. – Vol. 58(2). – P. 107–115. https://doi.org/10.1515/HF.2004.015
11. Farooq A., Patoary M. K., Zhang M., Mussana H., Li M., Naeem M. A., … Liu L. Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials // International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. Vol. 154. – P. 1050–1073. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.163
12. Федотова Н.Н., Ёлкин В.А. Химический состав исходного сырья (древесной сосны), целлолигнина и гидролизата, полученного от спиртовой варки // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2018. – № 222 . – С. 254–262. [Fedotova N.N., Elkin V.A. Khimicheskiy sostav iskhodnogo syr'ya (drevesnoy sosny), tsellolignina i gidrolizata, poluchennogo ot spirtovoy varki // Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii. – 2018. – No. 222 . – P. 254-262. (In Russ.)] https://doi.org/10.21266/2079-4304.2018.222.254-262
13. Nascimento S.A., Rezende C.A. Combined approaches to obtain cellulose nanocrystals, nanofibrils and fermentable sugars from elephant grass // Carbohydrate Polymers. – 2018. –Vol. 180. – P. 38–45. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.099
14. Sjöström E., Alen R. Analytical methods of wood chemistry. Pulping and papermaking. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 318 p.
15. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on integrating cellulose performance // Biotechnology and Biofuels. – 2010. – Vol. 3. – P. 10. https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10
16. Elazzouzi-Hafraou S., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose // Biomacromolecules. – 2008. – Vol. 9 (1). – P. 57–65. https://doi.org/10.1021/bm700769p
17. Xu F., Yu J., Tesso T., Dowell F., Wang D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review // Applied Energy. – 2013. – Vol. 104. – P. 801–809. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.019

18. Ghaffar S.H., Fan M. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw // Biomass and Bioenergy. – 2013. – Vol. 57. – P. 264–279. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.07.015
19. Carrillo I., Mendonça R.T., Ago M., Rojas O.J. Comparative study of cellulosic components isolated from different Eucalyptus species // Cellulose. – 2018. – Vol. 25. – P.1011–1029. https://doi.org/10.1007/s10570-018-1653-2.
20. J. Chumee and D. Seeburin, Cellulose extraction from Pomelo peel: synthesis of carboxymethyl cellulose // International Journal of Metallurgical and Materials Engineering. – 2014. – Vol. 8. – No. 5. – P. 435–437.
21. M. F. N. Sunardi and B. J. Ahmad. Preparation of carboxymethyl cellulose produced from purun tikus (Eleocharis dulcis) // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1868. – Article ID 020008.
22. Wesełucha-Birczy´nska, A.; Kołodziej, A.; Swi¸etek, M.; Moskal, P.; Skalniak, Ł.; Długo´n, E.; Bła´zewicz, M. Does 2D correlation ˙Raman spectroscopy distinguish polymer nanomaterials due to the nanoaddition? // J. Mol. Struct. – 2020. – Vol. 1217. P. 128342.
23. Ago M., Endo T., Hirotsu T. Crystalline transformation of native cellulose from cellulose I to cellulose II polymorph by a ball-milling method with a specific amount of water // Cellulose. – 2004. – Vol. 11. – P. 163–167. https://doi.org/10.1023/B:CELL.0000025423.32330.fa
24. Li X., Li J., Gong J., Kuang Y., Mo L., Song T. Cellulose nanocrystals (CNCs) with different crystalline allomorph for oil in water Pickering emulsions // Carbohydrate Polymers. – 2018. – Vol. 183. – P. 303–310. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.085
25. Osong S.H., Norgren S., Engstrand P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review // Cellulose. – 2016. – Vol. 23. – P. 93–123. https://doi.org/10.1007/s10570-015-0798-5
26. Santos, D. M., Bukzem, A. L., Ascheri, D. P. R., Signini, R. Gilberto Lucio Benedito Aquino, D. L. B. Microwave assisted carboxymethylation of cellulose extracted from brewer's spentт grain // Carbohydrate Polymers, – 2015. – Vol. 131. P. 125–133.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ БИОМАССЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Л. Е. Абдрахманова[1*], Б. У. Рахимова[2], Е. А. Алтынов[1], У. Е. Жантикеев[1], К. С. Бексейтова[1,2], С. Азат[1], К. К. Кудайбергенов[1], А. Даулетбай[2], М. Нажипкызы[2], К. Мохаммад[3]

[1] Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан
[2] Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан
[3] Школа инженерии и технологий, Университет Санвей, Селангор, Малайзия

**E-mail для контактов: yessenleila@bk.ru*

В данной работе описывается получение наноцеллюлозы путем удаления лигнина из биомассы пероксидным методом в присутствии катализатора H_2SO_4 и изучение ее физико-химических свойств. Структура целлюлозы и модифицированной наноцеллюлозы изучалась методами Рамановской спектроскопии, ИК (инфракрасной) спектроскопии, РФА (рентгенофазный анализ), СЭМ (сканирующая электронная микроскопия). Полученное повышение кристалличности НТЦ (нановолокнистая целлюлоза) было подтверждено анализом РФА. Это указывает на то, что целлюлоза была связана с удалением аморфных частей. В результате РФА перекрытие на рентгенограммах НТЦ происходило даже в области интенсивных линий. В образце, полученном методом ИК спектроскопии, обнаружено наличие групп (3413,12 $см^{-1}$; 2918,34 $см^{-1}$; 1373,30 $см^{-1}$; 617,52 $см^{-1}$), соответствующих природе НТЦ. Сильное поглощение при 1429,8 $см^{-1}$ в спектре КМЦ (карбоксилметилцеллюлозы) выявило группы -COOH, что указывает на успешное карбоксилирование целлюлозы. Изучены морфологическая поверхность, средний размер частиц и структура образцов. В результате сравнительного анализа морфологических структур выявлена характерная для волокон упорядоченная нитевидная структура нановолокнистой целлюлозы и пористая структура КМЦ с измененной поверхностью и неравномерными волокнами.
Разработанный способ получения модифицированной целлюлозы из биомассы не требует многостадийной обработки по сравнению с традиционными методами и безопасен для окружающей среды. Показано, что можно получить качественную целлюлозу в одну стадию без использования реагентов, содержащих серу и хлор, высокого давления и больших затрат воды.

Ключевые слова: *биомасса, рисовая шелуха, остатки древесины сосны, сернокислотный катализатор, целлюлоза, кислотный гидролиз, модифицированная наноцеллюлоза.*

OBTAINING NANOCELLULOSE FROM BIOMASS AND STUDY OF THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

L. E. Abdrakhmanova[1*], B. U. Rakhimova[2], Y. A. Altynov[1], U. Ye. Zhantikeyev[1], K. S. Bexeitova, S. Azat[1], K. K. Kudaibergenov[1], A. Dauletbay[2], M. Nazhipkyzy[2], K. Mohammad[3]

[1] Satbayev University, Almaty, Kazakhstan
[2] Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
[3] School of Engineering and Technology, Sunway University, Selangor, Malaysia

**E-mail for contacts: yessenleila@bk.ru*

This work describes the production of nanocellulose by removing lignin from biomass by the peroxide method in the presence of an H2SO4 catalyst and the study of its physicochemical properties. The structure of cellulose and modified nanocellulose was studied using Raman spectroscopy, IR (infrared) spectroscopy, X-ray diffraction, and SEM (scanning electron microscopy). The resulting increase in the crystallinity of NFC (nanofibrous cellulose) was confirmed by X-ray diffraction analysis. This indicates that cellulose was associated with the removal of amorphous parts. As a result of X-ray diffraction, overlap on NFC radiographs occurred even in the area of intense lines. In the sample obtained by IR spectroscopy, the presence of groups (3413.12 cm^{-1}; 2918.34 cm^{-1}; 1373.30 cm^{-1}; 617.52 cm^{-1}) corresponding to the nature of NFC was detected. Strong absorption at 1429.8 cm^{-1} in the spectrum of CMC (carboxylmethylcellulose) revealed –COOH groups, indicating successful carboxylation of cellulose. The morphological surface, average particle size and structure of the samples were studied. As a result of a comparative analysis of morphological structures, an ordered filamentous structure of nanofibrous cellulose characteristic of fibers and a porous structure of CMC with a modified surface and uneven fibers were revealed. The developed method for producing modified cellulose from biomass does not require multi-stage processing compared to traditional methods and is safe for the environment. It has been shown that it is possible to obtain high-quality cellulose in one stage without the use of reagents containing sulfur and chlorine, high pressure and high water consumption.

Keywords: *biomass, rice husk, pine wood residues, sulfuric acid catalyst, cellulose, acid hydrolysis, modified nano-cellulose.*