

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 676.18

В.А. Барбаш, І.В. Трембус

ОБҐРУНТУВАННЯ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ХОЛОЦЕЛЮЛОЗИ В НЕДЕРЕВНІЙ РОСЛИННІЙ СИРОВИНІ

Method of determination of holocellulose contents in non-wood plant raw materials with taking into account the peculiarities of their anatomical structure and chemical composition was proposed. It was shown that the sustainable level of concentration peracetic acid and hydrogen peroxide determined after seven days of saturation of the solution. The dependences of the holocellulose contents on the duration of treatment different representatives of annual plants were established. It was recommended to process non-wood holocellulose contents plant material by peracetic acid solution for 30 minutes. Holocellulose contents in non-wood plant materials, which were determined by the proposed method with literature data for different plant materials, were compared. Application of the proposed method will unify the determination of holocellulose contents and more accurately determine its contents in various representatives of non-wood plant materials.

Вступ

Для розуміння процесів, які відбуваються під час одержання целюлози із рослинної сировини різними способами делігніфікації, і проведення їх за оптимальних умов необхідно знати хімічний склад компонентів, що входять до цієї сировини. При цьому оптимальні значення основних технологічних параметрів залежно від необхідної якості волокнистих напівфабрикатів визначаються вмістом основних компонентів рослинної сировини, зокрема холоцелюлози. Під холоцелюлозою розуміють вуглеводний комплекс рослинної сировини, що складається із полісахаридів – целюлози і геміцелюлоз (пентозанів, гексозанів та уронових кислот). Її отримують у вигляді волокнистого залишку після видалення лігніну й екстрактивних речовин відповідними органічними розчинниками із рослинної сировини.

Холоцелюлоза використовується як вихідна речовина для отримання препаратів геміцелюлоз. Геміцелюлози, які входять до холоцелюлози, містять карбоксильні та ацетальні групи, а також вуглеводні метоксили, що відрізняє їх від целюлози і тієї частини геміцелюлоз, які виділяються лужною обробкою рослинної сировини [1]. Геміцелюлози у волокнистих напівфабрикатах збільшують вихід продукту, поліпшують розмелювання целюлозної маси, покращують фізико-механічні властивості паперу і картону. За кількістю холоцелюлози можна непрямим методом визначити вміст лігніну в рослинній сировині з урахуванням кількості в ній екстрактивних речовин.

У промисловості отримання холоцелюлози розглядається як перспективний спосіб вилучення полісахаридів для подальшої їх перероб-

ки на целюлозно-паперових і гідролізних підприємствах. Значення вмісту холоцелюлози також необхідне для побудови діаграми делігніфікації рослинної сировини та оцінювання ефективності різних способів делігніфікації [2].

Існують різні методи визначення вмісту холоцелюлози: Шмідта, TAPPI, хлористий, над-оцтовий, хлорування з вилученням лігніну диоксановим розчином моноетаноламіну [3–5]. Кожен із них має свої переваги і недоліки з економічної та екологічної точок зору. Вони розроблялися і застосовуються в основному для визначення вмісту холоцелюлози у хвойній і листяній деревині. До того ж за методикою [3], яку найбільше використовують нині на практиці, тривалість обробки деревини варіюється від 15 до 60 хв без зазначення якогось конкретного критерію припинення процесу. Систематизовані дані щодо вмісту холоцелюлози у різних представниках недревної рослинної сировини (НДРС) та їх аналіз практично відсутні в літературі. При цьому слід зазначити, що НДРС мають особливості морфологічної будови та відмінності хімічного складу порівняно з деревиною, і тому методи визначення в них вмісту основних компонентів рослинної сировини, зокрема холоцелюлози, потребують уточнення.

Постановка задачі

Метою статті є розроблення методики визначення вмісту холоцелюлози у недревній рослинній сировині. Для досягнення цієї мети поставлено задачу провести дослідження зміни в часі концентрації компонентів розчинів, що використовуються для визначення вмісту холоцелюлози, та визначити вміст холоцелюлози

впродовж різної тривалості обробки різних представників НДРС.

Методики дослідження

У роботі досліджено таких представників однорічних і багаторічних рослин: стебла зернових (пшениця), технічних (коноплі, кенаф, сорго цукрове), дикорослих (амарант, трава Колумба), енергетичних (міскантус) культур і рослин, що вирощуються на корм крупній рогатій худобі (кукурудза).

Стебла рослин подрібнювали на дисковому млині, тирсу відсортували на ситі і зберігали в колбах з герметичними пробками для подальших досліджень відповідно до прийнятих методик [6].

Перед проведенням досліджень на вміст холоцелюлози тирсу рослин екстрагували спирто-бензольною сумішшю для видалення смол, жирів, восків, що входять до складу рослинної сировини [6].

Для видалення лігніну використовували розчин пероцтової кислоти (ПОК). Для його приготування рівні частини попередньо охолодженого пероксиду водню концентрацією 30 % і льодяної оцтової кислоти змішували у скляній ємності, обережно вливаючи оцтову кислоту в пероксид водню. Цю суміш залишали на холоді у темному місці на кілька діб для стабілізації розчину пероцтової кислоти зі щодобовим визначенням концентрації пероцтової кислоти і пероксиду водню.

Аналіз розчину пероцтової кислоти виконували за поданою далі методикою. В мірну колбу ємністю 100 мл вносили піпеткою 1 мл приготованого розчину і дистильованою водою доводили об'єм розчину до мітки. Для визначення концентрації компонентів розчину піпеткою відбирали 15 мл розчину в колбу для титрування і додавали 10 мл 1 %-ної сірчаної кислоти. Отриману суміш титрували розчином KMnO_4 концентрацією 0,1 моль/л до слабо-рожевого забарвлення, потім у цю ж колбу додавали 15 мл 2 %-ного розчину KI і титрували суміш розчином тіосульфату натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) концентрацією 0,1 моль/л до слабо-жовтого кольору. В процесі титрування додавали 2-3 краплі розчину крохмалю і продовжували титрування розчином тіосульфату натрію до переходу кольору від темно-синього до прозорого.

Концентрацію H_2O_2 і ПОК визначали за такими формулами:

$$\text{H}_2\text{O}_2 = \frac{V_1 \cdot 0,0017 \cdot 100}{15} \cdot 100, \% \quad (1)$$

$$\text{ПОК} = \frac{V_2 \cdot 0,0038 \cdot 100}{15} \cdot 100, \% \quad (2)$$

де V_1 – об'єм розчину KMnO_4 , мл, який використовували на титрування; V_2 – витрата розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл, який використовували на титрування; 0,0017 – маса пероксиду водню, яка відповідає 1 мл розчину KMnO_4 концентрацією 0,1 моль/л; 0,0038 – маса оцтової кислоти, яка відповідає 1 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ концентрацією 0,1 моль/л.

Для визначення вмісту холоцелюлози в досліджених представниках НДРС 1 г тирси, попередньо проекстрагованої спирто-бензольною сумішшю, завантажували в конічну колбу і заливали 50 мл пероцтової кислоти концентрацією близько 10 %. Колбу з'єднували зі зворотнім холодильником і витримували на водяній бані за температури 90 °С необхідний час (від 10 до 60 хв). Потім вміст колби розбавляли гарячою водою (50–70 °С) у 3 рази і фільтрували суміш через два врівноважені фільтри. Холоцелюлозу спочатку промивали гарячою водою до нейтральної реакції промивних вод на наявність пероксиду водню, а потім обробляли 30 мл суміші спирту і ацетону у співвідношенні 1:1 за кімнатної температури. Фільтри сушилися до постійної ваги за температури 105 °С.

Вміст холоцелюлози у рослинній сировині визначали за формулою

$$\text{ХЦ} = \frac{P_2 \cdot 100}{P_1 \cdot K_{\text{сyx}}} , \% \quad (3)$$

де P_1 – наважка повітряно-сухої рослинної сировини; P_2 – вага абсолютно-сухої холоцелюлози; $K_{\text{сyx}}$ – коефіцієнт сухості рослинної сировини.

Аналіз отриманих результатів

Особливості морфологічної будови і хімічного складу НДРС порівняно з деревиною зумовлюють те, що стебла НДРС значно легше підлягають фізичній та хімічній переробці. Це пояснюється тим, що на відміну від більш однорідної за будовою деревини хвойних порід, у якій 90–95 % клітин складаються з трахеїд, та деревини листяних порід, основна механічна тканина яких складається з волокон лібрифор-

му і волокнистих трахеїд, НДРС мають більш складну будову. До анатомічних елементів стебел НДРС належать трахеїди і склеренхімні волокна, судини трьох видів (пористі, зі спіральними і кільцевими потовщеннями), епідерміальні та паренхімні (епітеліальні) клітини різних форм і розмірів. Завдяки таким особливостям анатомічної будови стебел НДРС і меншій їх лігніфікації вони більш легко, ніж деревина, підлягають впливу хімічних реагентів. До того ж стебла НДРС практично не містять смол, і тому переробка цієї сировини на волокнисті напівфабрикати потребує менших витрат хімікатів та має більшу екологічну чистоту. Основними складовими всіх рослинних тканин є полісахариди (целюлоза і геміцелюлози) та лігнін. Менш цінну для целюлозно-паперової промисловості частину рослини становлять мінеральні та екстрактивні речовини. Целюлоза усіх рослинних матеріалів побудована з лінійного гомополісахариду, елементарною ланкою якого є β -D-глюкопіраноза. Геміцелюлози (гексозани, пентозани, уронові кислоти) мають менш однорідну будову, ніж целюлоза, і відрізняються масовою часткою для різних представників рослинної сировини. Так, вміст геміцелюлоз у хвойних породах деревини становить 15–22 %, у листяних – 22–28 %, а в НДРС – 20–35 %. Тому, відповідно, за майже однакового вмісту целюлози в деревині хвойних і листяних порід (50 ± 5 %) вміст холоцелюлози в деревині хвойних порід становить 70 ± 5 %, а в листяній деревині – 75 ± 5 % [5]. Тому вміст холоцелюлози в різних представниках НДРС можна очікувати в більш широких діапазонах.

У тісній асоціації з полісахаридами перебуває лігнін, який не просто відкладається між полісахаридами в клітинній стінці, а утворює з полісахаридами так званий лігнін-вуглеводний комплекс. Вміст гідрофобного лігніну в представниках НДРС дещо нижчий, ніж у деревині хвойних і листяних порід, і тому процеси делігніфікації НДРС проходять порівняно з деревиною дещо легше. Особливості анатомічної і хімічної будови кожного виду рослинної сировини потрібно враховувати при застосуванні існуючих методик визначення вмісту холоцелюлози, а у випадку їх застосування для однорічних і багаторічних рослин ці методики потребують уточнення.

Для вивчення дії розчину ПОК на рослинну масу важливою є стабільність його показників у часі. В роботі проведено дослідження зміни концентрації компонентів розчину для

визначення вмісту холоцелюлози в НДРС. Аналіз наведених на рис. 1 даних свідчить про те, що розчини ПОК і H_2O_2 після семи діб насичення виходять на відносно стабільний стан (в зимовий період – до 45 діб без зменшення їх концентрацій). Тому в подальших дослідженнях використовували розчин ПОК після вказаного терміну насичення (7 діб). Основні хімічні реакції, що відбуваються під впливом розчину ПОК, пов'язані з дією його на лігнін. Молекули ПОК за рахунок своєї хімічної структури можуть реагувати як неклеофіли і як електрофіли. При цьому ПОК має більш високий окиснювальний потенціал порівняно з такими вибілювальними реагентами, як кисень і діоксид хлору. ПОК здатна впливати на ароматичні кільця молекул лігніну і реагує з карбонільними групами лігніну з деструкцією хромофорних груп, що призводить до збільшення білості целюлози. Окиснення сполук лігніну пероцетовою кислотою в кислому середовищі відбувається за рахунок іона гідроксонію, який утворюється під час гетеролітичного розпаду пероксидного зв'язку в молекулі окисника. Численні гідроксильні групи полісахаридів практично не взаємодіють з іонами гідроксонію, що уберігає від деструкції вуглеводи рослинної сировини [7].

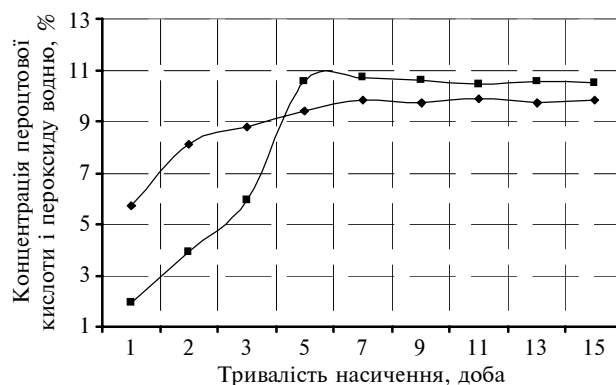


Рис. 1. Залежність концентрації пероцтової кислоти (■) і пероксиду водню (◆) від тривалості насичення розчину

Критерієм закінчення процесу окиснення (делігніфікації) лігніну рослинної сировини може служити стабільний вміст залишкового лігніну під час тривалої її обробки розчином ПОК. Із наведеної на рис. 2 залежності вмісту залишкового лігніну в недеревній рослинній сировині від тривалості обробки розчином пероцтової кислоти видно, що різкий спад вмісту лігніну в досліджених представниках НДРС відбувається впродовж перших 30 хв їх оброб-

ки. Потрібно також відзначити зміну в часі кольору рослинної сировини, що обробляється розчином ПОК. Починаючи з 30-ї хвилини обробки колір холоцелюлози змінюється з жовтого на білий, що підтверджує практичну відсутність у холоцелюлозі лігніну. Як відомо, колір матеріалу свідчить про наявність у ньому хромофорних груп (карбонільних, карбоксильних, ароматичних кілець), які входять і до складу лігніну [7].

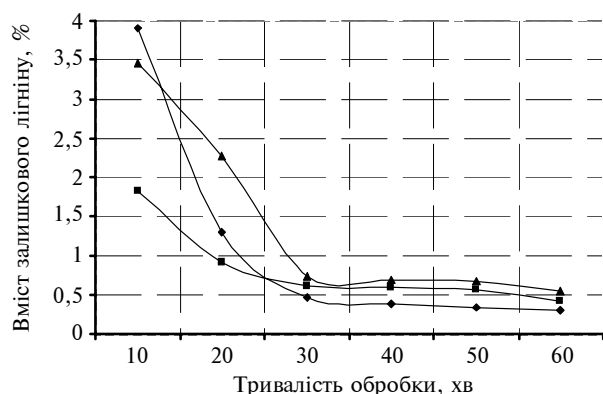


Рис. 2. Залежність вмісту залишкового лігніну від тривалості обробки розчином пероцтової кислоти соломи (♦), амаранту (■) і кукурудзи (▲)

Подальша обробка НДРС істотно не зменшує вміст залишкового лігніну в рослинній сировині, але зменшує вміст холоцелюлози (рис. 3). Зменшення вмісту холоцелюлози після 30 хв обробки НДРС розчинами пероцтової кислоти пов'язане з частковим продовженням видалення лігніну із рослинної сировини і переважаним процесом гідролізу полісахаридів під дією ПОК.

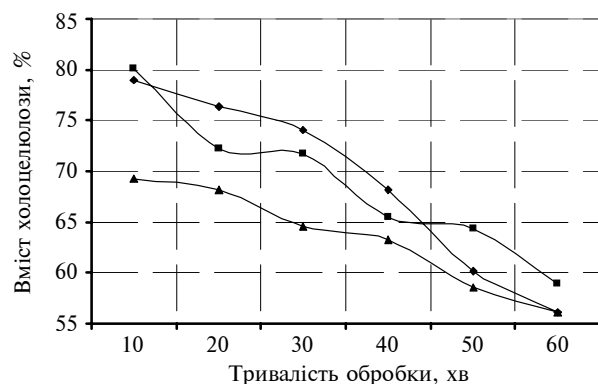


Рис. 3. Залежність вмісту холоцелюлози від тривалості обробки розчином пероцтової кислоти соломи (♦), амаранту (■) і кукурудзи (▲)

У таблиці подано вміст холоцелюлози в представниках НДРС, визначених за даною методикою за тривалості обробки розчином пероцтової кислоти 30 хв, та для порівняння – літературні дані, одержані за іншими методами [8].

Таблиця. Вміст холоцелюлози в рослинній сировині

Рослинна сировина	Вміст холоцелюлози, %
Солома пшенична	74,1; 74,5*
Трава Колумба	78,8
Міскантус	74,2
Коноплі (волокна)	72,6; 77,5*
Амарант	72,5
Сорго цукрове	67,4
Кукурудза	64,5; 65,1*
Кенаф	60,0
Береза	72,2*
Ялина	66,5*

* – літературні дані [8].

Отримані результати відповідають літературним даним, що свідчить про адекватність запропонованої методики визначення холоцелюлози в рослинній сировині іншим методом [3, 8]. Широкий діапазон вмісту холоцелюлози в різних представниках НДРС пояснюється більшою різницею кількості в них полісахаридів (целюлози, геміцелюлоз, уронових кислот) порівняно з деревиною (65–80 %) [5].

Висновки

Обґрунтовано методику визначення вмісту холоцелюлози в недеревній рослинній сировині, яка враховує особливості анатомічної будови і хімічного складу представників однорічних і багаторічних рослин. Рекомендовано проводити обробку недеревної рослинної сировини розчином пероцтової кислоти впродовж 30 хв. Порівняно вміст холоцелюлози у недеревній рослинній сировині, який визначено за запропонованою методикою, з літературними даними для різної рослинної сировини. Застосування запропонованої методики дасть можливість уніфікувати визначення вмісту холоцелюлози і більш точно встановлювати її вміст у різних представниках недеревної рослинної сировини.

1. *Гемицеллюлозы* / М.С. Дудкин, В.С. Громов, Н.А. Ведерников и др. — Рига: Зинатие, 1991. — 488 с.
2. *Барбаш В.А.* Обґрунтування методології оцінювання ефективності процесів делігніфікації рослинної сировини // Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2011. — № 5. — С. 146–151.
3. *Базарнова Н.Г.* Химия древесины и ее основных компонентов: Метод. пособие. — Барнаул: Алтайский гос. ун-т, 2002. — 50 с.
4. *Фенгел Д., Вегенер Г.* Древесина. Химия, ультраструктура, реакции / Пер. с англ. — М.: Лесная промышленность, 1988. — 512 с.
5. *Технология целлюлозно-бумажного производства.* В 3 т. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. — СПб.: Политехника, 2003. — 634 с.
6. *Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В.* Химия древесины и синтетических полимеров. — СПб.: СПбЛТА, 1999. — 628 с.
7. *Пазухина Г.А., Аввакумова А.В.* Реагенты для отбелки целлюлозы. — СПб.: Комплит-с, 2002. — 110 с.
8. *Potucek F., Milichovsky M.* Rapeseed straw as a possible source of non-wood fibre materials // *Cellulose Chem. Technol.* — 2011. — **45**, N 1-2. — P. 23–28.

Рекомендована Радою
інженерно-хімічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
27 лютого 2012 року