

УДК 54.05

**МАЙЛЫ ДАҚЫЛ ҚАЛДЫҒЫНАН ОРГАНСОЛЬВЕНТТІК ӘДІСПЕН
ЦЕЛЛЮЛОЗА АЛУ МҮМКІНШІЛІГІН ЗЕРТТЕУ**¹⁾ А.А. Имашева, ^{2,3)} С.Қ. Қабдрахманова, ²⁾ Ж.Е. Ибраева,
^{2,3)} С.Е. Құдайбергенов, ¹⁾ Қ. Ақатан, ¹⁾ М. Б. Абилов¹⁾ С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан Мемлекеттік университеті, Өскемен, Қазақстан²⁾ Полимерлік материалдар және технологиялар Институты, Алматы, Қазақстан³⁾ Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

Зерттеуде күнбағыс тұқымы қауызынан органосольвенттік әдіспен целлюлоза алу мүмкіншілігі зерттелді, атап айтқанда шикізат пен пероксисірке қышқылының (ПСК) тиімді қатынасын анықтайтын гидромодулі, целлюлоза шығымы мен α -целлюлоза және қалдық лигниннің мөлшері анықталды. Алынған целлюлозаның химиялық құрылысы инфрақызыл-спектроскопия әдісімен, морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскопта, кристаллдық құрылымы рентгендік дифрактометрде зерттелді.

КІРІСПЕ

Қазіргі кезде биомасса қалдықтарын энергия көзі ретінде ғана емес, сонымен қатар целлюлозалық талшық алу мүмкіншіліктерін қолдану жыл өткен сайын артып отыр, атап айтқанда жылына 75 миллион тоннадан астам целлюлозалық талшық ағаш түріне жатпайтын өсімдіктерден алынады [1–3].

Қазақстанда ауылшаруашылық өнімдерінің түрінен күнбағыс өсіру жақсы жолға қойылған. Оның ішінде майлы дақылдар өсірілетін егіс алқабы жыл сайын артып келеді [4]. [5, 6] Зерттеулерде күнбағыс тұқымы қауызындағы целлюлоза мөлшері 50%-ға дейін екендігі келтірілген. Сондықтан, күнбағыс тұқымының қауызын целлюлозалық талшық алу көзі ретінде қолдану қазіргі таңдағы өзекті мәселе болып отыр. Осы орайдағы зерттеу нәтижесі қышқылдық гидролиз әдісімен күнбағыс тұқымы қауызынан алынған целлюлоза шығымы – 32–49% аралығында болатындығын анықтады [7, 8]. Біржылдық өсімдіктер түрлеріне, өсу жағдайына және целлюлоза алуға қолданылатын әдіске байланысты соңғы өнім шығымы әр түрлі болуы мүмкін. Сондықтан, бір жылдық өсімдік, соның ішінде майлы дақыл қалдығынан целлюлоза алу жағдайын, тиімді әдістерін зерттеу әлі де ғылым саласындағы тың дүние болып табылады.

Аталмыш жұмыста күнбағыс тұқымы қауызынан органосольвенттік әдіспен алынған целлюлозаның химиялық құрамы, морфологиясы мен кристаллдық құрылымы зерттеліп, целлюлоза шығымының шикізат пен пероксисірке қышқылының (ПСК) тиімді гидромодуліне тәуелділігі анықталды.

ЗЕРТТЕУ БӨЛІМІ

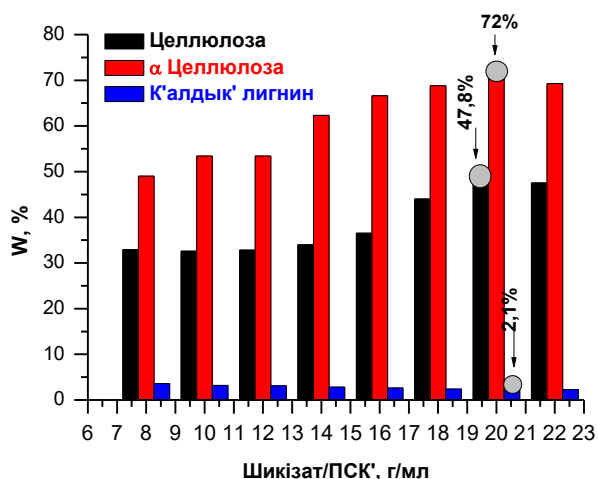
Целлюлоза алу үшін Шығыс Қазақстан облысында өсірілген күнбағыс тұқымының қауызы 50 °С тұрақты массаға дейін кептірілді. Делигнификациялаушы еріткіш ПСК-ты дайындау үшін мұзды сірке қышқылы мен сутек пероксидін сәйкесінше 1,5:1 ($V_{\text{мл}}/V_{\text{мл}}$) қатынаста алып, күкірт қышқылы катализатор ретінде қолданылды [9]. Тиімді делигнификациялаушы қатынасты (гидромодуль) анықтау үшін 10 г

күнбағыс қауызы (шикізат)/ПСК г/мл өлшеммен сәйкесінше: 1/8, 1/10, 1/12, 1/14, 1/16, 1/18, 1/20, 1/22 қатынастары алынды. Целлюлоза алу барысы айналмалы суытқышы бар үш мойынды колбада күнбағыс қауызы мен ПСК-ын үздіксіз интенсивті араластыра отырып, 90 °С температурада 120 минут қайнатылды. Алынған целлюлозаны 25 °С дейін суытып, сүзгі қағаз көмегімен сүзіп, дистилденген сумен рН=7 болғанша жуылды. Бейтарапталған целлюлоза массасы тұрақталғанша бөлме температурасында кептірілді. Толық кептірілген целлюлоза құрамындағы α -целлюлозаның мөлшері МЕМСТ-6840, қалдық лигниннің мөлшері МЕМСТ-11960 бойынша анықталды. Simex FT-801 ИҚ спектрометрінде целлюлоза/КВr 1/9 г/г болатын таблеткада целлюлозаның химиялық құрылысы анықталды. Сондай-ақ, морфологиясы мен кристаллдық құрылымы JSM-6390LV сканерлеуші электрондық микроскопта және Panalytical X'PertPro рентгендік дифрактометрінде зерттелді.

ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІН ТАЛҚЫЛАУ

1-суретте күнбағыс тұқымынан алынған целлюлозаның сәйкесінше шикізат/ПСК гидромодуліне тәуелді графигі берілген. Зерттеудің нәтижесіне сәйкес шикізаттың 1 г массасына 20 мл ПСК қолданылған жағдайда целлюлоза шығымы максималды, яғни 47,8 % болатындығы және ПСК-ы көлемін арттыру барысында целлюлоза шығымы тұрақталатындығы белгілі болды (1-сурет). [10–11] зерттеулерде қышқылдық гидролизбен бір жылдық өсімдіктерден алынған целлюлозаның шығымы 45–49 % аралығында болатындығын анықтаған. Ал, шикізат/ПСК сәйкесінше 1:20 қатынастағы α -целлюлозаның мөлшері 72%-ға тең болды. Бұл басқа қатынастармен салыстырғанда жоғары болып, қалдық лигниннің мөлшері 2,1%-ға дейін азайғандығы зерттелді. Бұл ауылшаруашық қалдығынан алынған целлюлоза құрамындағы анықталған лигниннің жоғарғы деңгейінен (3,8%) төмендегенін (2,1%) көрсетіп отыр [12–14]. Бұдан органосольвенттік тотықтыру әдісімен алынған целлюлозадағы

қалдық лигнин мөлшері бір жылдық өсімдіктен алынған целлюлозадағы қалдық мөлшері аралығында жатқандығын көруге болады. Бұл көрсеткіш майлы дақыл қалдығы, оның ішінде күнбағыс тұқымы қауызынан целлюлоза алу үшін органосольвенттік тотықтыру әдісі тиімді екендігін көрсетіп отыр. Және де, алынған нәтиже осыған дейін орындалған зерттеу жұмысы көрсеткіштеріне сай екендігі анықталды [14].



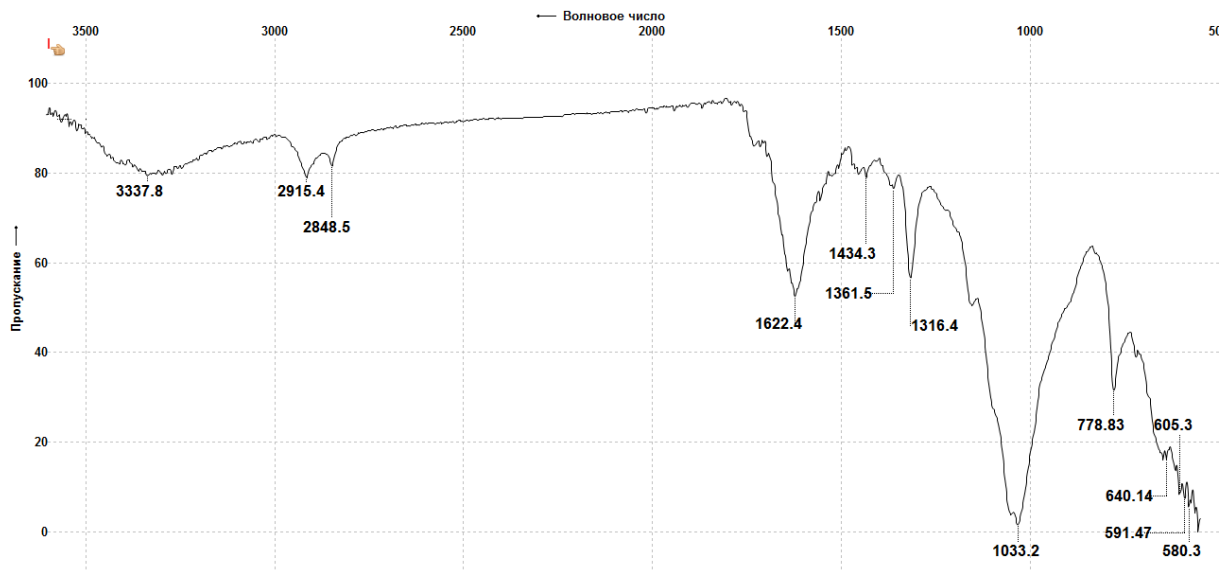
1-Сурет. Күнбағыс тұқымы қауызынан алынған целлюлоза шығымы және α-целлюлоза мен қалдық лигнин мөлшері

2-Суретте берілген ИҚ-спектрінде күнбағыс тұқымы қауызынан алынған целлюлоза молекула-

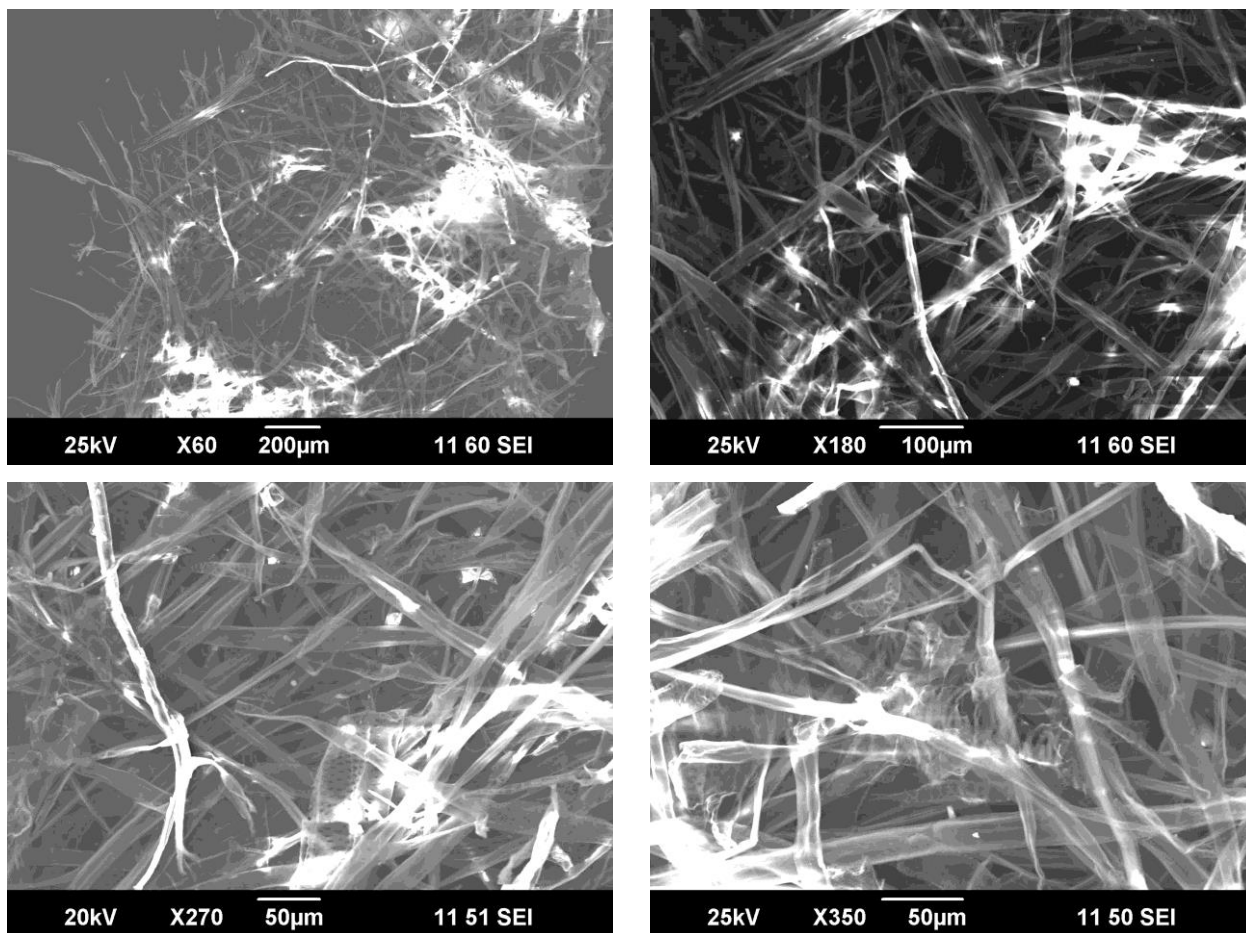
сындағы функционалдық топтардың жұтылу сигналдары мен интенсивтіліктері [12–16] зерттеулердегі бір жылдық өсімдік биомассаларынан алынған целлюлозаның құрылысымен ұқсас екендігі анықталды. Жұтылу аралығы $3337,8\text{ см}^{-1}$ және $2848,5\text{--}2915,4\text{ см}^{-1}$ ОН тобы мен С–Н байланыстың валенттік тербелістің жұтылу сигналдарын көрсетеді. $1622,4\text{ см}^{-1}$ С=C қос байланыстың валенттік тербелісін көрсетсе, $1434,3\text{--}1361,5\text{ см}^{-1}$ CH₂ тобының деформациялық қозғалысын, $1033,2\text{ см}^{-1}\text{--}1316,4\text{ см}^{-1}$ аралығында сақинадағы С–О, С–С байланыстарын көрсетеді [17].

Күнбағыс тұқымы қауызынан алынған целлюлозаның морфологиясы жіңішке таспа талшықтар тәрізді екендігі анықталды (3-сурет). Бұл органосольвенттік өңдеу барысында гемичеселлюлоза, лигнин және басқа да қоспалар тотығу әсерінен еріткішпен бірге ертіндіге өтіп кетуінің себебінен, целлюлоза талшықтары жіңішкеріп, беттік құрылымы қатайып дефибриляция барысы сәтті орындалғандығын білдіреді [18, 19].

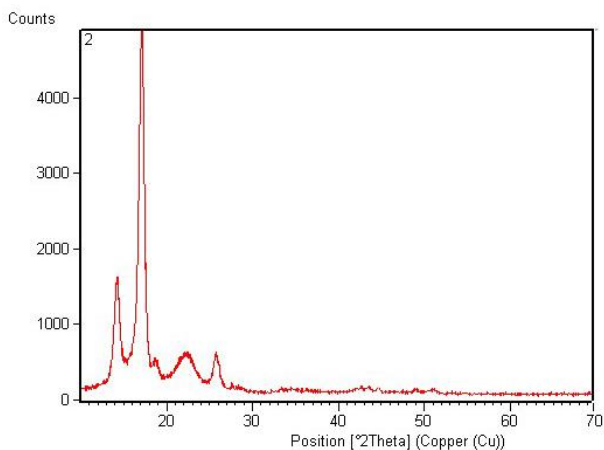
4-Суретте шикізат/ПСҚ сәйкесінше 1:20 қатынаста алынған целлюлозаның рентгендік дифрактограммасы көрсетілген. Дифрактограммадан 2θ мәніндегі $13,96^\circ$, $17,04^\circ$, $25,68^\circ$, $27,67^\circ$ интенсивті шыңдар целлюлозаның кристаллдық құрылысы екендігін белгілейді [20–22]. Бұл, органосольвенттік тотықтыру барысында целлюлозаның құрылысындағы глюкозиттік байланыстардың үзіліп [20], аморфты құрлымның бұзылып, кристаллдық құрлым интенсивтілігі артқанын дәлелдейді.



2-Сурет. Тиімді гидромодульде (1/20 г/мл) алынған целлюлозаның ИҚ спектрі



3-Сурет. Шикізат/ПСҚ сәйкесінше 1:20 қатынастағы гидромодуль бойынша алынған целлюлозаның микросуреттері



4-Сурет. Шикізат/ПСҚ сәйкесінше 1:20 қатынастағы гидромодуль бойынша алынған целлюлозаның рентгендік дифрактограммасы

ҚОРЫТЫНДЫ

Қорыта келгенде, зерттеу нәтижелеріне сүйене отырып, күнбағыс тұқымы қаузынан органосольвенттік әдіспен целлюлоза алудың тиімді гидромодулі 1/20 болатындығы анықталды. Сондай-ақ, целлюлозаның шығымы 47,8%, α -целлюлоза мөлшері 72% және қалдық лигниннің мөлшері 2,1% екендігі белгілі болды. Алынған целлюлозаның химиялық құрылысын целлюлозаға сәйкес екендігі, морфологиясы жіңішке таспа талшық тәрізді болатындығы және кристаллдық құрылысы синтез барысында өзгеріске ұшырамайтындығы белгілі болды.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Zhu H., Luo W., Ciesielski P.N., Fang Z., Zhu J.Y., Henriksson G., Himmel M.E., Hu L. Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices and Energy Applications. *Chem. Rev.*, 2016, 116 (16), 9305–9374.
2. Huda S, Reddy N, Karst D, Xu W, Yang, W, Yang Y. Non-traditional biofibers for a new textile industry. *J. Biobased Mater. Bioenergy* 2007; 1 (2): 177–190.
3. Raclavska H, Juchelkova D, Roubicek V, et al. Energy utilisation of bio waste-Sunflower-seed hulls for co-firing with coal [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(1): 13–20.

4. Анализ отрасли растениеводства РК. Аналитическая служба Рейтингового Агентства РФЦА. – Алматы, 2013, 57 С. Duan Lindong, Wang Xiuqun. Extraction and antibiotic effect of chlorogenic acid from sunflower shell mea [J]. Journal of Southwest Agricultural University: Natural Science, 2006, 28(1): P.124–126. (in Chinese with English abstract)
5. Zhu Hong mei, Yu Yan, Meng Na. A preliminary study on water-soluble dietary fiber of melon seed skins [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2013, 29(3): P. 209–214. (in Chinese with English abstract).
6. Johann F O, Ver'onica S, Jos'e L, et al. Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(3): P.900–905.
7. Thinakaran N, Baskaralingam P, Pulikesi M, et al. Removal of acid violet 17 from aqueous solutions by adsorption on to activated carbon prepared from sunflower seed hull [J]. Journal of Hazardous Material, 2008, 151(2/3): P.316-322.
8. Zhang Hai yue, Wang Lei. Extraction and stability of pigment from sunflower shell [J]. China Brewing, 2009, 208(7): P.72–74. (in Chinese with English abstract)
9. Вураско, А. В. Целлюлоза из однолетних растений. Окислительно-органосольвентные варки. / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер. Издательство LAP LAMBERT Academic Publishing, Германия, 2014. – 130 с.
10. Chen Shan Shan, Tao Hong jiang, Wang Ya jing, Ma Zhong su, Zhang Li ping. Process optimization of nanocrystalline cellulose from sunflower seed hull and its characterization. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering. Vol.31 No.15, Aug. 2015, 302–308.
11. Duan Lindong, Wang Xiuqun. Extraction and antibiotic effect of chlorogenic acid from sunflower shell mea [J]. Journal of Southwest Agricultural University: Natural Science, 2006, 28(1): P.124–126. (in Chinese with English abstract).
12. M. L. Hassan, M. El-Sakhawy. Physical and Mechanical Properties of Microcrystalline Cellulose Prepared from Local Agricultural Residues. 8th ARAB INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY, 27–30 November 2005, P. 1–17.
13. V. U. Ambalkar, Dr. M. I.Talib. Determining the kinetics of sunflower husks using dilute acid hydrolysis in the production of furfural. International Journal of Creative Research Thoughts (IJCRT). Dec 2017. P. 252–259. DOI: <http://doi.one/10.1727/IJCRT.17154>
14. А. Р. Ивлева; З.А. Канарская, А.В. Канарский, А. В. Вураско. Влияние химического состава целлюлозы, полученной окислительно-органосольвентным способом из однолетних растений, на ее адсорбционные свойства // Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Международной научно-технической конференции, 18–20 ноября 2015 г. / Белорусский государственный технологический университет; [редкол.: И. М. Жарский (гл. ред.)]. – Минск: БГТУ, 2015. С. 358–362.
15. Е.Ю. Кушнир, С.А. Ауглов, Н.Г. Базарнова. Получение микрокристаллической целлюлозы непосредственно из древесины под воздействием микроволнового излучения. Химия растительного сырья 2014. №2. С.41-50.
16. Oleg V. Surov, Nataliya Kochkina, Yulia A. Gismatulina, Vera Budaeva. Properties of Nanocrystalline Cellulose Obtained from Celluloses of Annual Plants. Liq. Cryst. and their Appl., 2017, 17 (4), 97–105.
17. Ю.А. Гисматулина, В.В. Будаева, Сравнение целлюлоз, выделенных из мискантуса, с хлопковой целлюлозой методом ИК-Фурье спектроскопии. ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2014. С. 177-181.
18. Oleg V. Surov, Nataliya Kochkina, Yulia A. Gismatulina, Vera Budaeva. Properties of Nanocrystalline Cellulose Obtained From Celluloses of Annual Plants. Liq. Cryst. and their Appl., 2017, 17 (4), 97–105.
19. Ю.А. Гисматулина, В.В. Будаева, Сравнение целлюлоз, выделенных из мискантуса, с хлопковой целлюлозой методом ИК-Фурье спектроскопии. ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2014. С. 177–181.
20. Piyaporn KAMPEERAPAPPUN. Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid Hydrolysis from Corn Husk. Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.25 No.1, 2015 pp.19–26.
21. Fortunati, E., Puglia, D., Monti, M., Peponi, L., Santulli, C., Kenny, J.M. and Torre, L. Extraction of cellulose nanocrystals from Phormium tenax fibres. J. Polym Environ. 21(2) (2013). pp. 319–328.
22. Md. Ziaul Karim, Zaira Zaman Chowdhury, Sharifah Bee Abd Hamid, Md. Eaqub Ali. Statistical Optimization for Acid Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose and Its Physiochemical Characterization by Using Metal Ion Catalyst. *Materials* 2014, 7, pp. 6982–6999.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОТХОДОВ МАСЛЯЧНЫХ КУЛЬТУР ОРГАНСОЛЬВЕНТНЫМ МЕТОДОМ

¹⁾ Имашева А.А., ^{2,3)} Кабдрахманова С.К., ²⁾ Ибраева Ж.Е.,
^{2,3)} Кудайбергенов С.Е., ¹⁾ Акатан К., ¹⁾ Абилев М.Б.

¹⁾ Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова,
Усть-Каменогорск, Казахстан

²⁾ Институт полимерных материалов и технологий, Алматы, Казахстан

³⁾ Казахский Национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева,
Алматы, Казахстан

В исследовании изучена возможность получения целлюлозы из шелухи семян подсолнечника. Установлены оптимальные соотношения гидромодулей (сырье: ПУК), выход целлюлозы и содержания α-целлюлозы и остаточного лигнина. Химическая структура полученной целлюлозы изучена ИК-спектроскопическим методом, морфология и кристалличность была установлена на сканирующем электронном микроскопе и на рентгеновском дифрактометре соответственно.

**CONDITIONS FOR PRODUCING CELLULOSE FROM WASTES OF OILY CULTURES,
RESEARCH OF MORPHOLOGY AND PROPERTIES**

¹⁾ A.A. Imasheva, ²⁾ S.K. Kabardhamova, ²⁾ Zh.Ye. Ibraeva,
²⁾ S.Ye. Kudaibergenov, ¹⁾ K. Akatan, ¹⁾ M.B. Abilev

¹⁾ *East Kazakhstan State University named after S. Amanzholov, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan*

²⁾ *Institute of Polymer Materials and Technologies, Almaty, Kazakhstan*

³⁾ *Technopark of KazNRTU named after Satpayev, Almaty, Kazakhstan*

The study determined the physico-chemical parameters for the production of cellulose from the husk of sunflower seeds. The yield and chemical composition of the obtained cellulose were determined, the chemical structure was studied with IR spectroscopic method, the morphology of a scanning electron microscope, and the crystal structure was studied with X-ray diffractometer.