

А. А. Имашева¹✉, К. Акатан¹, А. В. Троеглазова², С. К. Кабдрахманова³

Качественная характеристика подсолнечной лузги – потенциального сырья для получения целлюлозы

¹Восточно-Казахстанский университет имени С. Аманжолова,
г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

²Сибирский государственный университет геосистем и технологий,
г. Новосибирск, Российская Федерация

³Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К. И. Сатпаева, г. Алматы, Республика Казахстан
e-mail: Aidanaimash16@mail.ru

Аннотация. Среди отходов сельского хозяйства лузга семян подсолнечника является доступным, экономически выгодным сырьем для производства целлюлозы, требующим целевого использования. Однако установлено, что наличие в ее составе дополнительных углеводов, таких как фитомеланин, лигнин и гемицеллюлоза, напрямую влияет на выход и физико-химические свойства получаемых целлюлозных волокон. Поэтому важным условием при получении более качественной целлюлозы из лузги семян подсолнечника является применение эффективной предварительной химической обработки. В статье рассматриваются сравнительные исследования физико-химических свойств исходной, обработанной водой, обработанной 5%-ным раствором гидроксида натрия лузги семян подсолнечника. Выявлено, что исходная лузга семян подсолнечника имеет более высокую зольность (2,2%), чем образцы лузги с предварительной водной (1,7%) и щелочной (1,2%) обработкой. Данные ИК-спектроскопии и XRD-дифрактометрии показывают, что с помощью предварительной водной и щелочной обработки можно снизить количество аморфных веществ в исходной лузге семян подсолнечника. В результате, предварительная химическая обработка может способствовать получению более качественной целлюлозы из лузги семян подсолнечника и облегчить процесс гидролиза целлюлозы.

Ключевые слова: лузга семян подсолнечника, целлюлоза, химическая предварительная обработка, лигнин, аморфные вещества

A. A. Imasheva¹✉, K. Akatan¹, A. V. Troeglazova², S. K. Kabdrakhmanova³

Qualitative characteristics of sunflower husks – potential raw material for obtaining cellulose

¹S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan

²Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk, Russian Federation

³Satbayev University, Almaty, Republic of Kazakhstan
e-mail: Aidanaimash16@mail.ru

Abstract. Among agricultural waste, sunflower seed husk is an accessible, cost-effective raw material for the production of cellulose, requiring targeted use. However, it has been established that the presence of additional carbohydrates in its composition, such as phytomelanin, lignin and hemicellulose, directly affects the yield and physicochemical properties of the resulting cellulose fibers. Therefore, an important condition for obtaining higher quality cellulose from sunflower seed husk is the use of effective preliminary chemical treatment. The article considers comparative studies of the

physicochemical properties of the original, water-treated, and 5% sodium hydroxide solution of sunflower seed husk. It was revealed that the original sunflower seed husk has a higher ash content (2,2%) than husk samples with preliminary water (1,7%) and alkaline (1,2%) treatment. IR spectroscopy and XRD diffractometry data show that the amount of amorphous substances in the original sunflower seed husk can be reduced by pre-treatment with water and alkali. As a result, pre-treatment with chemicals can help to obtain higher-quality cellulose from sunflower seed husk and facilitate the process of cellulose hydrolysis.

Keywords: sunflower seed husk, cellulose, chemical pretreatment, lignin, amorphous substances

Введение

Мировое загрязнение нашей планеты привело к необходимости достижения Целей в области устойчивого развития [1], что подразумевает эффективную утилизацию отходов, уменьшение вредного воздействия на окружающую среду. Из ряда сельскохозяйственных отходов [2], лузга семян подсолнечника является отходами, основная часть которых не используется и скапливается в большом объеме на территории маслоэкстракционных цехов [3]. В Казахстане, в частности, восточный регион является лидером по возделыванию подсолнечника в стране [4]. Тем не менее, эффективное использование отходов маслоэкстракционной промышленности все еще не предусмотрено [5]. Так как основным источником сырья для получения бумажных материалов все еще является древесина [6], использование быстровозобновляемых источников целлюлозы, таких как отходы растительного происхождения, могут значительно уменьшить вырубку деревьев. На фоне древесины, сельскохозяйственные отходы не уступают по содержанию целлюлозной массы и требуют менее щадящих методов обработки [7], так как содержат меньшее количество аморфных веществ. Например, по данным авторов [7-8], содержание целлюлозы в лузге семян подсолнечника может достигать 50%, тогда как древесина также содержит 50% целлюлозы [6]. Экономическая доступность, быстрая возобновляемость, достаточное содержание целлюлозы делают лузгу подсолнечника потенциальным источником для получения целлюлозы. Однако, получение целлюлозы из отходов растительного происхождения предусматривает поиск эффективных методов предварительной обработки сырья, гидролиза целлюлозы, использование других органических растворителей. Основным препятствием при получении целлюлозы из лузги подсолнечника являются содержание в ней лигнина, диоксида серы [9], фитомеланина [10]. Последние два из указанных веществ плохо растворяются в органических растворителях. Поэтому, при получении целлюлозы из лузги семян подсолнечника требуется эффективная предварительная обработка для удаления аморфных веществ [7]. Авторами [10] получен фитомеланин, и определена оптимальная концентрация гидроксида натрия (4%). При варке большая часть фитомеланина переходит в варочный раствор, и использованная шелуха остается. В связи с целью ресурсосбережения, в работе сравнительно изучены эффективность предварительной водной и щелочной обработки (гидроксид натрия 5%) лузги семян подсолнечника для использования при дальнейшем гидролизе целлюлозы.

Материалы

Объектами исследования являются следующие образцы: исходная необработанная шелуха семян подсолнечника (указана как SFH), обработанная дистиллированной водой шелуха семян подсолнечника ($\text{SFH}_{\text{H}_2\text{O}}$), шелуха семян подсолнечника, обработанная дистиллированной водой с дальнейшей обработкой гидроксидом натрия (SFH_{NaOH}). В ходе работы использованы следующие реагенты и оборудование: дистиллированная вода (ASTM, NCCLS, ISO 3696, CAP), гидроксид натрия (NaOH , $\geq 98\%$ pellets), сушильный шкаф (ШС-80-01-СПУ), муфельная печь (SNOL 8,2/1100 LSM). Все реагенты использовались без дополнительной очистки.

Методы исследования

Определение физико-химических характеристик – влажности и зольности лузги семян подсолнечника производилось по ГОСТ 13586.5-2015 и 10847-74.

ИК-Фурье-анализ

ИК-Фурье-анализ химических структур образцов SFH, $\text{SFH}_{\text{H}_2\text{O}}$ и SFH_{NaOH} проводился на ИК-спектрометре FT-801 (Simex, Russian), при разрешении 1 см^{-1} и длине волны $450\text{--}4700\text{ см}^{-1}$ по стандартной методике с использованием универсальной приставки однократного нарушенного полного внутреннего отражения и зеркально-диффузного отражения с верхним расположением образца, при температуре $25,2^\circ\text{C}$ и количество сканов 100.

Были сравнительно исследованы ИК-спектры: 1) лузги семян подсолнечника без обработки (исходное сырье); 2) обработанной водой лузги семян подсолнечника; 3) обработанной водой с дальнейшей обработкой щелочью лузги семян подсолнечника.

XRD анализ

Кристаллическую структуру SFH, $\text{SFH}_{\text{H}_2\text{O}}$ и SFH_{NaOH} изучали методом рентгеновской дифракции на спектрометре X'PertPRO (PANanalytical, Нидерланды) с использованием монохроматизированного медного излучения с шагом сканирования $0,02^\circ$. Угол измерения составлял $10\text{--}40^\circ$, напряжение рентгеновской трубки 40 кВ, ток 45 мА, время измерения в одной точке 0,5 с.

Результаты и обсуждение

В результате исследований влажность исходной шелухи SFH составила 2,6%. Было определено, что содержание золы в SFH, $\text{SFH}_{\text{H}_2\text{O}}$ и SFH_{NaOH} равно, соответственно, 2,2%, 1,7% и 1,2%. По литературным данным, зольность лузги семян подсолнечника равна 2,4% [11]. Относительно высокая зольность указывает на большее содержание диоксида серы, лигнина в SFH и меньшее на 0,5 и 1% в $\text{SFH}_{\text{H}_2\text{O}}$ и SFH_{NaOH} соответственно, так как обработка дистиллированной водой приводит к растворению низкомолекулярных соединений, водорастворимых лигнинов [12-13] и полисахаридов [9]. При щелочной обработке растворяются щелочнорастворимые

лигнины [12-13] и диоксид серы [9], которые являются аморфными веществами в составе целлюлозного сырья.

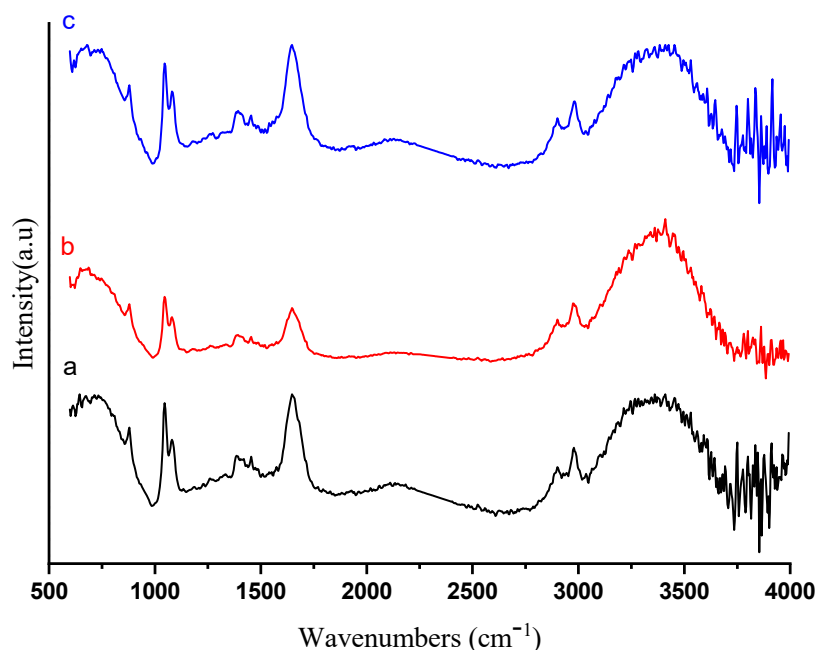


Рис. 1. ИК-спектры: а) лузга семян подсолнечника без обработки (исходное сырье); б) лузга семян подсолнечника, предварительно обработанная дистиллированной водой; с) лузга семян подсолнечника, предварительно обработанная водой и щелочью

Из рис. 1, видно, что в ИК-спектрах всех образцов присутствуют плоскостные скелетные колебания фенольного ароматического кольца при длине волны $1505\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, что объясняется наличием лигнина [14]. Тем не менее, полосы при 1125 см^{-1} и $1510, 1600, 1659, 1726\text{ см}^{-1}$ имеют разную интенсивность, что может быть связано с типичными моделями лигнина, содержащегося в образце. Полоса кристалличности при 1430 см^{-1} более интенсивна в SFH и SFH_{NaOH}, однако наличие усиленных пиков при длине волны 900 см^{-1} показывает наличие аморфного лигнина. В связи с этим можно сказать, что SFH_{H₂O} имеет менее выраженный пик лигнина и, соответственно, менее интенсивную полосу кристалличности. Это может быть связано с большим скоплением лигнина на поверхности целлюлозного сырья в результате водной обработки [15].

Между тем, сигнал валентных колебаний группы —OH и связи C—H наблюдается между интервалами поглощения $3337,8\text{ см}^{-1}$ и $2848,5\text{--}2915,4\text{ см}^{-1}$. Колебательный сигнал валентной двойной связи C=C углерода наблюдается на длине волны $1622,4\text{ см}^{-1}$, а деформационное движение группы CH_2 можно увидеть в диапазоне $1434,3\text{--}1361,5\text{ см}^{-1}$. Из данных ИК-спектров, видно, что все образцы

имеют полукристаллическую структуру и полосы поглощения, интенсивности функциональных групп молекулы соответствуют целлюлозному сырью [16].

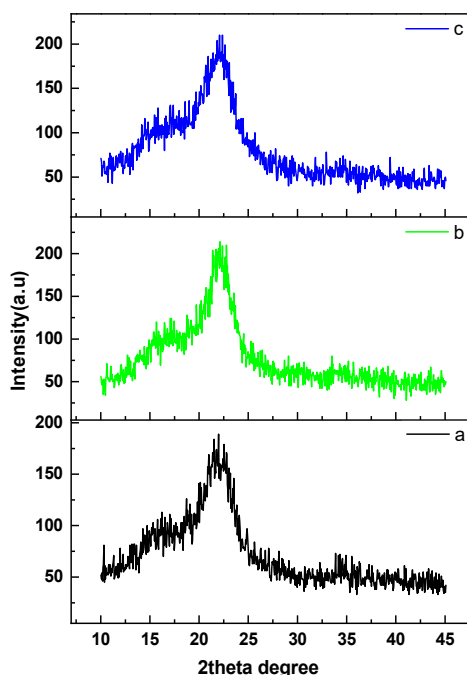


Рис. 2. XRD дифрактограммы: а) лузга семян подсолнечника без обработки (исходное сырье); б) лузга семян подсолнечника, предварительно обработанная дистиллированной водой; с) лузга семян подсолнечника, предварительно обработанная водой и щелочью

На рис. 2 видны интенсивные дифракционные пики $16,81^{\circ}$, $22,25^{\circ}$ и $35,78^{\circ}$ при значениях 20 на рентгенограмме. Они свидетельствуют о том, что образцы SFH, SFH_{H₂O} и SFH_{NaOH} имеют кристаллическую структуру [17,18]. Однако, пики дифрактограмм образцов SFH_{H₂O} и SFH_{NaOH} намного выше относительно спектра SFH, что свидетельствует о частичном удалении аморфных веществ из сырья при химической предварительной обработке.

По литературным данным, щелочная обработка является более эффективной для удаления аморфного лигнина, фитомеланина, диоксида кремния. Относительно невысокий дифракционный пик образца SFH_{NaOH} может быть связан с набуханием [19] целлюлозного сырья при щелочной обработке. Менее интенсивный пик после щелочной обработки, авторы [20] связывают с растворением некоторых полисахаридов, которые могут участвовать в гидролизе целлюлозы.

Результаты данных ИК- и XRD- анализов показывают, что образцы лузги семян подсолнечника, обработанные водой и щелочью, содержат больше кристаллических областей, чем исходная лузга семян подсолнечника.

Заключение

В результате сравнительного исследования установлено, что водная и щелочная обработка способствуют уменьшению зольности лузги семян подсолнечника на 22,7% и 54,5% относительно исходного сырья.

По данным ИК- и XRD анализов, выявлено, что водная и щелочная химическая обработка не разрушают химическую структуру целлюлозы, но удаляют часть аморфных веществ. Все три образца лузги семян подсолнечника имеют кристаллическую структуру.

Водная обработка является преимущественно «зеленым» методом, но удаляет относительно меньшую часть аморфных веществ. Щелочная обработка сырья удаляет больше аморфных веществ, в том числе диоксида серы, фитомеланина. Выбор вида предварительной обработки зависит от целей применения получаемых целлюлозных материалов.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19175733).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Цели в области устойчивого развития [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/ru/sustainable-development-goals/>.
2. Подсолнечник превзошел пшеницу по рентабельности в Казахстане [Электронный ресурс]. – URL: <https://eldala.kz/specproekty/17608-podsolnechnik-prevzoshel-pshenicu-po-rentabelnosti-v-kazahstane>.
3. KazOil 2018: тренд позитивный (АПК-Информ: ИТОГИ №1 (55)) [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.apk-inform.com/ru/events/1105655>.
4. Общая посевная площадь в 2023 году составит более 23 млн га – МСХ РК [Электронный ресурс]. – URL: <https://primeminister.kz/ru/news/obshchaya-posevnaya-ploshchad-v-2023-godu-sostavit-bolee-23-mln-ga-mskh-rk-23132>.
5. Сей-Нап. Производство [Электронный ресурс]. – URL: <https://seynar.kz/activities/production/#sunflower-cake>.
6. Waliszewska. B., Mleczek. M., Zborowska. M. et al. Changes in the chemical composition and the structure of cellulose and lignin in elm wood exposed to various forms of arsenic// Cellulose 26, 6303–6315 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02511-z>.
7. Akatan K., Kabdrakhmanova S., Kuanyshbekov T., Ibraeva Z., Battalova A., Joshy KS., Thomas Sabu. Highly-efficient isolation of microcrystalline cellulose and nanocellulose from sunflower seed waste via environmentally benign method // Cellulose 29(7), May 2022. DOI:10.1007/s10570-022-04527-4.
8. Chen Shanshan, Tao Hongjiang, Wang Yajing, Ma Zhongsu, Zhang Liping. Process optimization of nanocrystalline cellulose from sunflower seed hull and its characterization[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(15): 302-308. DOI: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.15.041.
9. Romruen O., Karbowiak T., Tongdeesoontorn W., Shiekh K.A., Rawdkuen S. Extraction and Characterization of Cellulose from Agricultural By-Products of Chiang Rai Province, Thailand. Polymers 2022, 14, 1830. <https://doi.org/10.3390/polym14091830>.

10. Иванова Л.А., Фоменко И.А., Сергеева А., Чурмасова Л.А., & Кабаржан Ж.К. Разработка технологий получения фитомеланинов на отходах масличного производства// Health, Food & Biotechnology. –2019. –Т.1. –№2. –С. 245, <https://doi.org/10.36107/hfb.2019.i2.s245>.
11. Филипенко Н.А., Броднева А.В., Тунцев Д.В. Исследование физико-химических свойств лузги подсолнечника // Сборник научных статей 7-й Международной научной конференции студентов и молодых ученых. –Курск, 2022. –Т.5. С.291–293.
12. Guan W., Xu G., Duan J., & Shi S. (2018). Acetone–Butanol–Ethanol Production from Fermentation of Hot-Water-Extracted Hemicellulose Hydrolysate of Pulping Woods. Industrial & Engineering Chemistry Research. – V. 57. – №2. – Pp.775–783.
13. Коринова В.Ю., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А. Влияние щелочной обработки на изменение структуры древесины // Химия растительного сырья, №4(2003). – С. 17–24.
14. Имашева А.А., Кабдрахманова С.К., Ибраева Ж.Е., Кудайбергенов С.Е., Акатан К., Абилов М.Б. Изучение возможности извлечения целлюлозы из остатков масличных культур органосольвентным методом // Вестник НЯЦ РК, выпуск 1, март 2020, с. 35–39.
15. Zhang L., Yan L., Wang Z. et al. Characterization of lignin derived from water-only and dilute acid flowthrough pretreatment of poplar wood at elevated temperatures// Biotechnol Biofuels 8, 203 (2015). <https://doi.org/10.1186/s13068-015-0377-x>].
16. Battalova A.K., Kabdrakhmanova S.K., Akatan K., Beisebekov M.M., Kantay N., Ibraeva Zh.E., Mausumbayeva A.M., Merck L.B. Features of microcrystalline cellulose produced from sunflower seeds of different oil content // International Journal of Biology and Chemistry 16, № 1 (2023), <https://doi.org/10.26577/ijbch.2023.v16.i1.08>.
17. Ye D., Rongpipi S., Kiemle S.N. et al. Preferred crystallographic orientation of cellulose in plant primary cell walls. Nat Commun 11, 4720 (2020). <https://doi.org/10.1155/2023/5037027>.
18. Шипина О.Т., Валишина З.Т., Косточко А.В., Рентгенодифракционный анализ различных видов целлюлозы // Вестник технологического университета. – 2015. –Т.18. – №7.
19. Straw Heru Suryanto, Eko Marsyaho, Yudy Surya Irawan, and Rudy Soenoko. Effect of Alkali Treatment on Crystalline Structure of Cellulose Fiber From Mendong (Fimbristylis globulosa) Key Engineering Materials Vols. 594-595 (2014), pp 720–724.
20. Raspolli Galletti, Anna Maria and Antonetti, Claudia. "5 Biomass pretreatment: separation of cellulose, hemicellulose, and lignin – existing technologies and perspectives". Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels: From Biomass to Chemicals and Fuels, edited by Michele Aresta, Angela Dibenedetto and Franck Dumeignil, Berlin, Boston: De Gruyter, 2012, pp. 101–122. <https://doi.org/10.1515/9783110260281.101>.

© А. А. Имашева, К. Акатан, А. В. Троеглазова, С. К. Кабдрахманова, 2025