

## Изучение процесса одновременного извлечения ксилозы, наноцеллюлозы, лигнина, кремнезема из рисовой шелухи

Н.Х. Нгия<sup>a</sup>, Л.А. Зенитова<sup>b</sup>, Д.Б. Просвирников<sup>c</sup>, Р.Г. Сафин<sup>d</sup>

Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, Россия

<sup>a,b</sup>ngohongnghia@gmail.com, <sup>c</sup>prosvirnikov\_dmi@mail.ru, <sup>d</sup>safin@kstu.ru

<sup>a</sup>id ORCID 0000-0001-5014-7746,

<sup>b</sup>id ORCID 0000-0003-2579-8277,

<sup>c</sup>id ORCID 0000-0002-6736-8788

<sup>d</sup>idORCID0000-0001-6036-1885

Статья поступила 10.08.2019, принята 20.08.2019

*Изучена переработка рисовой шелухи с целью одновременного получения из нее ксилозы, наноцеллюлозы, кремнезема и лигнина. Гемичеселлюлозу в рисовой шелухе обрабатывают разбавленным раствором кислоты для получения раствора ксилозного сахара. Лигнин и диоксид кремния отделяли от рисовой шелухи методом щелочной варки, затем осаждали 15%-ным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученный кремнезем существует в аморфной форме. Для получения волокнистой наноцеллюлозы используются отбеливание и гидролиз. Общий выход полученных продуктов составил 60,5% от исходного материала.*

**Ключевые слова:** рисовая шелуха; гемичеселлюлоза; наноцеллюлоза; аморфный кремнезем; лигнин.

## Study of the process of simultaneous extraction of xylose, nanocellulose, lignin and silica from rice husk

N.Kh. Ngia<sup>a</sup>, L.A. Zenitova<sup>b</sup>, D.B. Prosvirnikov<sup>c</sup>, R.G. Safin<sup>d</sup>

Kazan National Technological University; 68, K. Marx St., Kazan, Russia

<sup>a,b</sup>ngohongnghia@gmail.com, <sup>c</sup>prosvirnikov\_dmi@mail.ru, <sup>d</sup>safin@kstu.ru

<sup>a</sup>id ORCID 0000-0001-5014-7746,

<sup>b</sup>id ORCID 0000-0003-2579-8277,

<sup>c</sup>id ORCID 0000-0002-6736-8788

<sup>d</sup>idORCID0000-0001-6036-1885

Received 10.08.2019, accepted 20.08.2019

*Rice husk processing has been studied with the aim of simultaneously producing xylose, nanocellulose, silica and lignin from rice husk. Hemicellulose in rice husk is treated with a dilute acid solution to obtain a xylose sugar solution. Lignin and silicon dioxide were separated from rice husks by alkaline cooking, then precipitated with a 15% solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the resulting silica exists in an amorphous structure. The bleaching and hydrolysis process is used to produce fibrous nanocellulose. The total yield of products obtained is 60,5% of the starting material.*

**Keywords:** rice husk; hemicellulose; nanocellulose; amorphous silica; lignin.

### Введение

В 21-м веке, когда люди начинают осознавать необходимость сохранения окружающей среды, применение возобновляемых ресурсов становится все более важным в повседневной жизни. Лигноцеллюлозные биомассы стали потенциальными ресурсами благодаря их ежегодной возобновляемости и большому запасу [1]. Среди сельскохозяйственных остатков рисовая шелуха (внешний слой рисового зерна) наиболее интересна с этой точки зрения [2]. Рисовая шелуха составляет около 20% от веса риса и является одним из основных сельскохозяйственных побочных продуктов. Это соот-

ношение эквивалентно примерно 80 млн т рисовой шелухи, производимой ежегодно в мире [3].

Многие исследования сосредоточены на извлечении потенциально ценных продуктов из лигноцеллюлозных биомасс, таких как лигнин [4], нанокристаллы целлюлозы [5–7], кремнезем [8] и сбраживаемый сахар для производства биоэтанола [9].

Наноцеллюлоза вызывает большой интерес благодаря своим свойствам, включая наноразмерность, высокую площадь поверхности, уникальную морфологию, низкую плотность и механическую прочность, а также большую доступность, полную возобновляемость, биоразлагаемость и низкую токсичность [10].

Гемицеллюлозы представляют собой полисахариды в клеточных стенках растений и включают ксиланоглюканы, ксиланы, маннаны и глюкоманнаны [11]. Детальная структура гемицеллюлоз и их численность варьируются у разных видов и типов клеток. Наиболее важной биологической ролью гемицеллюлоз является их вклад в укрепление клеточной стенки путем взаимодействия с целлюлозой и лигнином.

Лигнин представляет собой сложную крупную молекулярную структуру, содержащую сшитые полимеры фенольных мономеров. Он присутствует в первичной клеточной стенке, придавая структурную прочность, непроницаемость и устойчивость против микробной атаки (12). В настоящее время лигнин в основном получается как побочный продукт бумагоделательной промышленности и часто напрямую сжигается как горючий материал для получения тепловой энергии.

Рисовая шелуха содержит большое количество кремния, который представляет собой экономически выгодное сырье для производства силикагелей и порошков, а также растворимых силикатов [13; 14].

В этом исследовании с целью получения полезных ингредиентов из рисовой шелухи выбран способ варки, который считается распространенным методом обработки недревесных и древесных материалов.

**Материалы и эксперименты.** *Материалы.* Рисовая шелуха собрана с рисовой фабрики Тхайбинь (Вьетнам). Рисовую шелуху промывают от примесей, сушат и хранят при комнатной температуре. Химикаты и растворители, используемые на работе, закупаются у компании Sigma-Aldrich.

В работе использованы следующие методы исследования: ИК-спектроскопия (*Thermo Scientific Nicoletti S10*); сканирующая электронная микроскопия на растровом микроскопе (*JEOL JSM-7600F FESEM*); рентгеновская дифракция; анализ размеров частиц (*Zetasizer Nano-ZS, Malvern Instruments*) для определения состава, структуры и размера образцов.

*Экспериментальный метод.* Процесс обработки рисовой шелухи для одновременного получения продуктов приведен на рис. 1.

**Предварительный гидролиз.** Эксперимент проводился с 100 г рисовой шелухи с 1%-ным раствором  $H_2SO_4$  при соотношении «твердое вещество/жидкость» 1:10, температуре кипения раствора, в течение 30 мин. Содержание ксилозы в полученном растворе определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

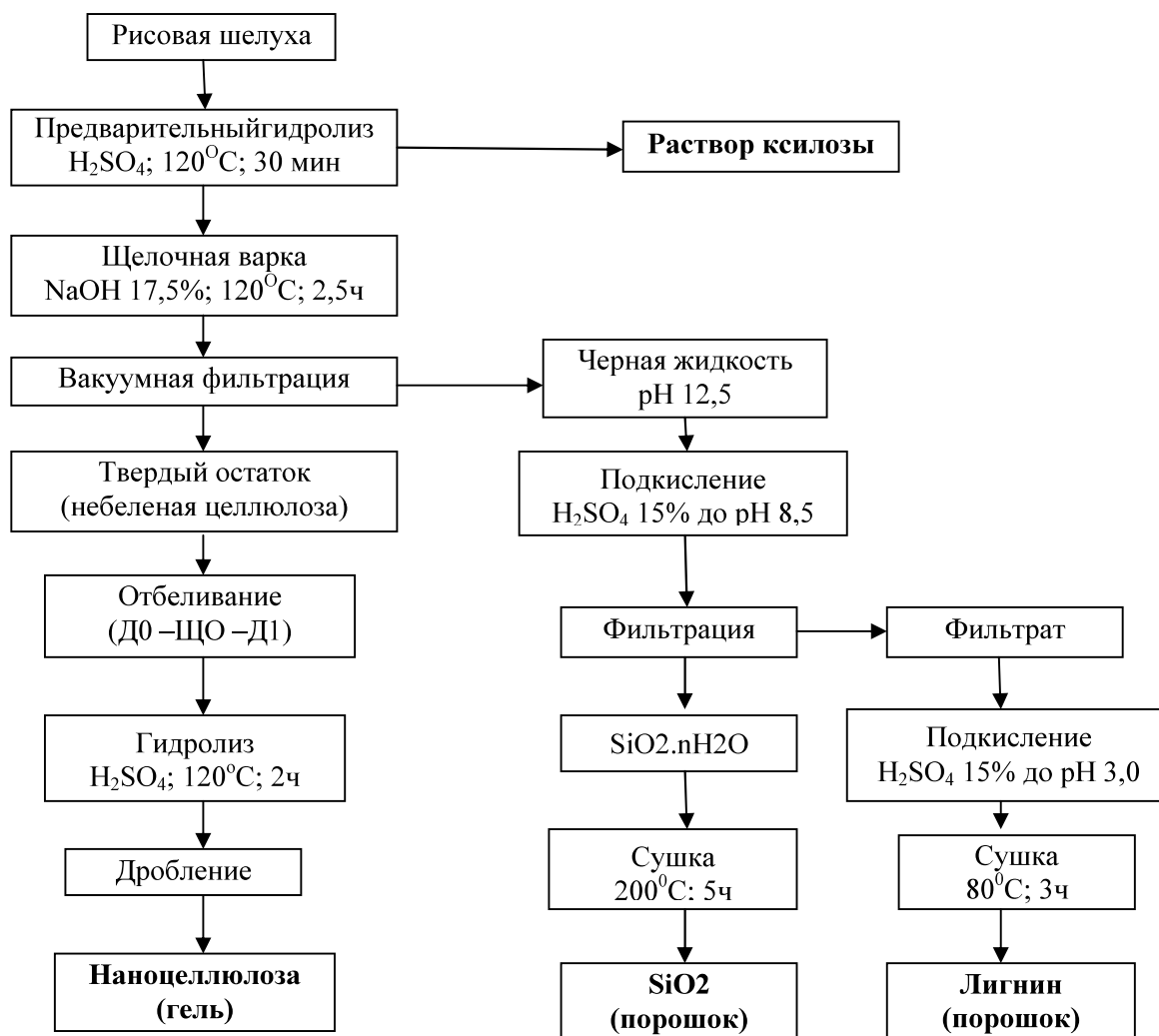


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема производства целевых продуктов из рисовой шелухи

**Щелочная варка.** Рисовую шелуху после предварительного гидролиза обрабатывают щелочным раствором с расходом щелочи 17,5% при температуре кипения раствора (120 °С) в течение 2,5 ч, соотношение «сырье/ раствор» 1:10. После этого проводят процесс фильтрации для отделения черной жидкости (содержит растворенный лигнин и диоксид кремния) от твердого остатка (небеленая целлюлоза).

**Извлечение кремнезема и лигнина.** Черный раствор обрабатывают 15%-ным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до pH 8,5 для осаждения диоксида кремния. Затем проводят вакуумную фильтрацию для получения кремнезема. pH фильтрат довели до 3,0 для полного осаждения лигнина. Затем проводят сушку для получения порошка кремнезема и лигнина.

**Отбеливание целлюлозы.** Процесс отбеливания осуществляется по схеме Д0 –Щ0 –Д1. На стадиях Д0 и Д1 в качестве окислителя использовался ClO<sub>2</sub> с общим расходом ClO<sub>2</sub> 8% по сравнению с исходным материалом. На этапе Щ0 используются NaOH и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с расходом 1% по сравнению с исходным материалом. Время обработки 50–60 мин при температуре 60–65 °С для каждой стадии.

**Гидролиз целлюлозы.** Отбеленную целлюлозу гидролизуют разбавленным раствором кислоты. Условия процесса: соотношение «исходный материал/раствор» равно 1:10 (10г материала в 100 мл раствора); расход H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 15% по отношению к белой целлюлозе (эквивалентно концентрации 1,5 г на 100 мл раствора); температура обработки: 120<sup>0</sup> С, время обработки 2 ч. После гидролиза проводятся фильтрация, промывка 300 мл дистиллированной воды и дробление в течение 5 мин для получения наноцеллюлозного геля.

Для определения выхода целлюлозы центрифугируют 1мл геля наноцеллюлозы (НЦ) при 10 тыс.об./мин

для отделения воды, затем проводят сушку и взвешивание.

Выход НЦ (М) рассчитывают по формуле:

$$M = \frac{V \times B \times 100}{A},$$

где V —объем наноцеллюлозного геля, полученного после измельчения, мл; B— масса НЦ, полученной из 1мл геля НЦ после сушки, г; A —масса используемой целлюлозы, г.

Кристалличность целлюлозы рассчитывается с помощью рентгеновского спектра по формуле[15]:

$$CrI (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100,$$

где I<sub>002</sub>—интенсивность пика под углом 2 тета = 22,6; I<sub>am</sub>—интенсивность пика под углом = 18,7.

**Результаты и их обсуждение.** В составе рисовой шелухи содержится значительное количество гемицеллюлозы, для выделения которой применялся метод гидролиза разбавленным раствором кислоты. В настоящее время гидролиз разбавленной кислотой считается эффективным методом отделения гемицеллюлозы от биомассы. Под действием разбавленной кислоты гемицеллюлоза превращается в растворимый сахар. ВЭЖХ-анализ спектра ксилозы из рисовой шелухи показан на рис. 2. Выход ксилозы составляет 11,3% по сравнению с исходным материалом. Полученная ксилоза может быть использована для синтеза фурфурола, который является одним из основных химических веществ для производства синтетических полимеров и присадок к топливу. Ксилозу также можно использовать при ферментации.

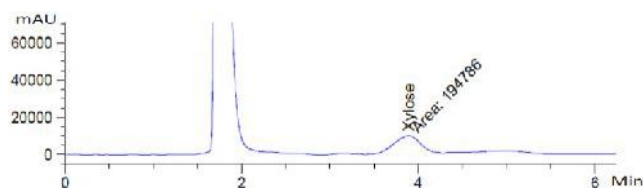


Рис. 2. ВЭЖХ-спектр ксилозы из рисовой шелухи

Целлюлоза в рисовой шелухе перерабатывается в направлении производства наноразмерных продуктов, которые широко применяются во многих областях промышленности. Процесс обработки основан на сочетании химических и механических методов для снижения затрат энергии в процессе измельчения. На стадии

отбеливания использовались окислители (ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в щелочной среде) для удаления лигнина и хромофора в целлюлозных волокнах. Результаты показали, что процесс отбеливания значительно изменил состав соединений (см. таблицу 1) и структуру целлюлозных волокон (рис. 3).

Таблица 1

Свойства целлюлозы до и после отбеливания, %

Свойства	Небеленая целлюлоза	Отбеленная целлюлоза
Содержание целлюлозы	57,3	65,0
Содержание лигнина	12,72	1,42
Зольность	2,35	2,10
Белизна	—	82,5
Выход	55	45

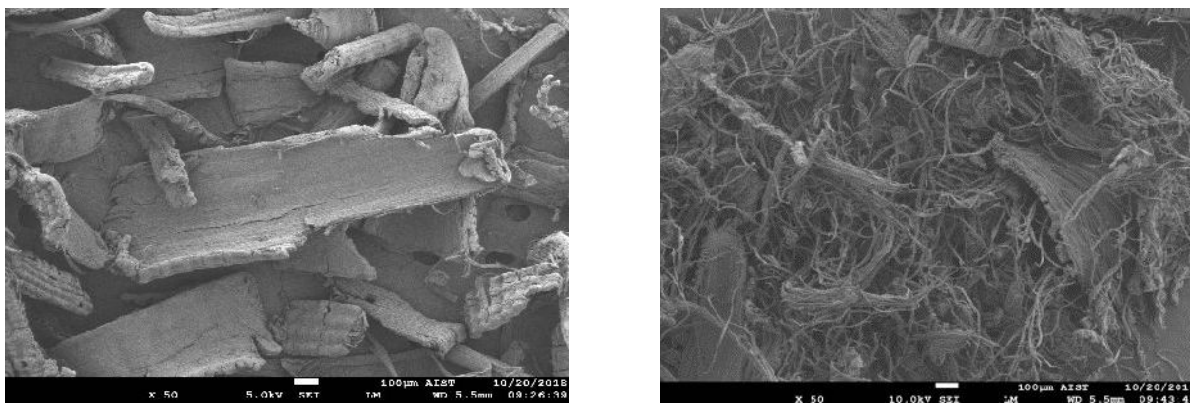


Рис. 3. СЭМ-изображения небеленой (а) и белой целлюлозы (б)

На стадии кислотного гидролиза при высоких температурах под действием радикалов  $SO_3^-$  происходит разложение гликозидовых связей в аморфной области,

что приводит к укорочению целлюлозных волокон. Анализ кристалличности наноцеллюлозы с помощью рентгеновских спектров (рис. 4) показал, что ее уровень кристалличности 65,2%.

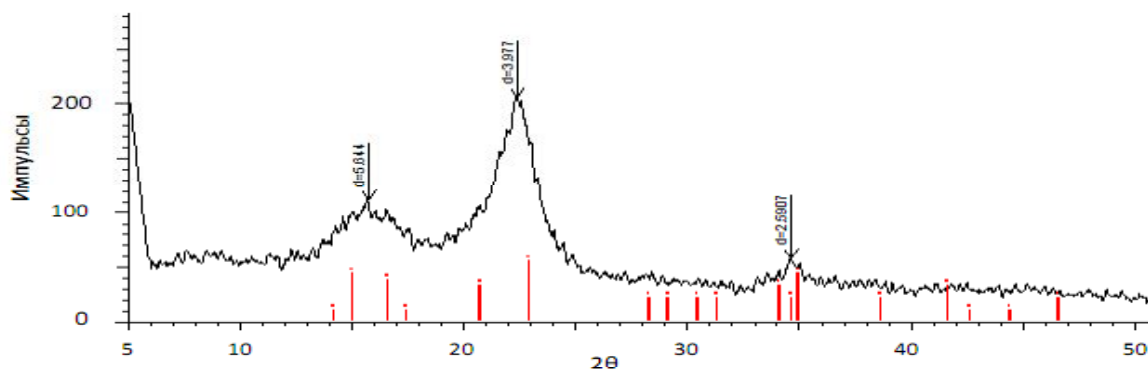


Рис. 4. Рентгеновский спектр наноцеллюлозы

На стадии гидролиза на свойства волокна и выход наноцеллюлозы влияет температура. Повышение температуры может привести к лучшему разделению волокон, однако при высоких температурах происходит превращение целлюлозы в пентозу и глюкозу, что снижает выход продукта. Температура 120°C, расход  $H_2SO_4$  15% по сравнению с сырьем, соотношение «сырье/раствор» 1:10, время гидролиза 2 ч считаются оптимальным условием для гидролиза. Из 100 г исход-

ного материала в результате получается 30,71 г наноцеллюлозы.

Анализ инфракрасных спектров (рис. 5) показывает наличие всех наиболее характерных полос поглощения целлюлозы: полосы поглощения 1429 и 2900  $cm^{-1}$  характерны для изменения деформации и валентных колебаний звена  $-CH-$ , полоса поглощения 1163  $cm^{-1}$  характерна для эфирной связи, полоса поглощения 3 379  $cm^{-1}$  характеризует валентное колебание гидроксильной группы.

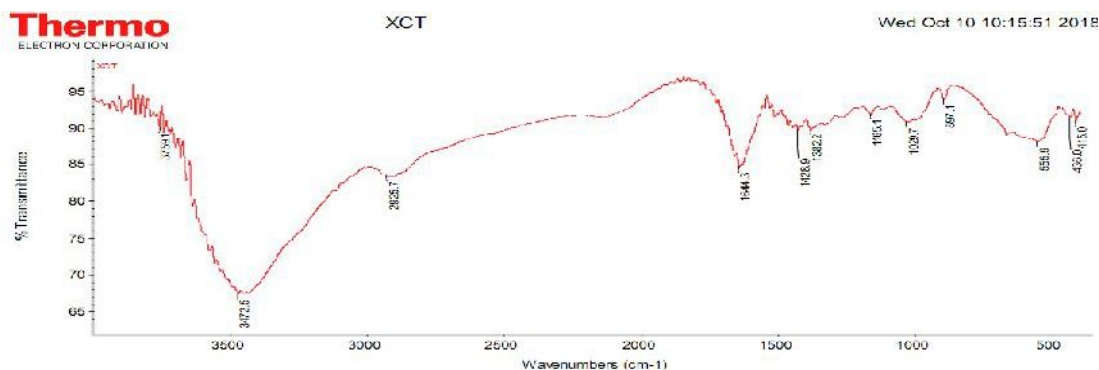


Рис. 5. ИК-спектр наноцеллюлозы

СЭМ-анализ (рис. 6) показал, что целлюлозные волокна разделены, диаметр волокон менее 100 нм, длина

волокон в пределах микрометра. По классификации [16] получена наноцеллюлоза в форме волокон.

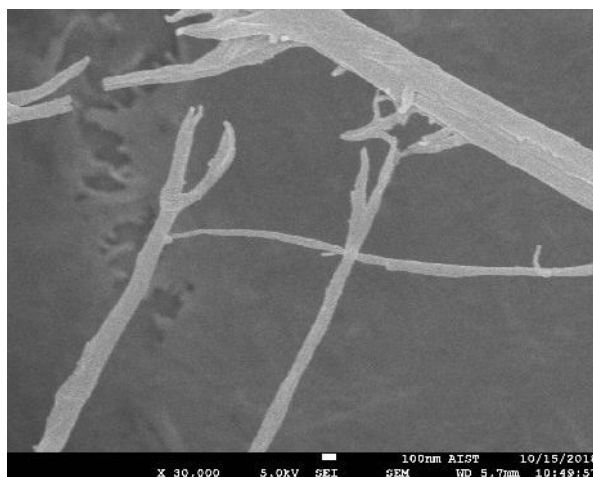
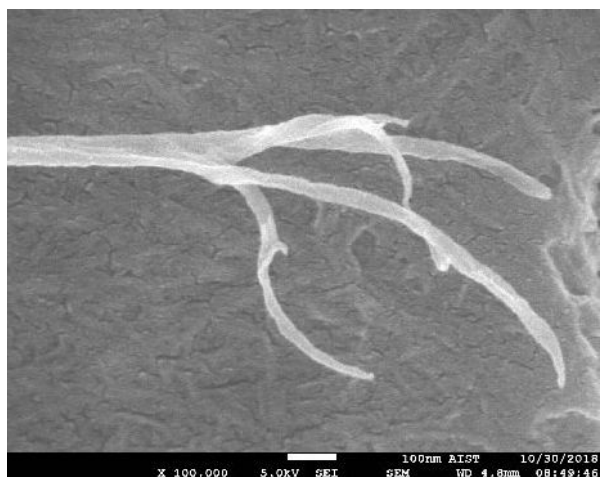


Рис. 6. СЭМ-изображения МКЦ

Растворенный кремнезем в черной жидкости осаждают 15%-ной кислотой  $H_2SO_4$ . Спектрограмма диоксида кремния, полученная методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 7), показала, что диоксид кремния состоит из частиц размером менее 100 нанометров, морфология его зернистая, частицы имеют тенденцию к агломерации.

Анализ ИК-спектров (рис. 8) показал наличие характерных пиков при  $3459$ ,  $1101$ ,  $800$  и  $468$   $cm^{-1}$ . Пик при  $3459$   $cm^{-1}$  характеризует натяжение группы O-H в свободной силанольной группе (Si-O-H). Пик на  $1101$   $cm^{-1}$  характеризует валентное колебание силоксановой группы (Si-O-Si). Пик при  $800$   $cm^{-1}$  характерен для колебаний группы SiOH. Пик в  $468$   $cm^{-1}$  характерен для угловой деформации в силоксановой группе (Si-O-Si).

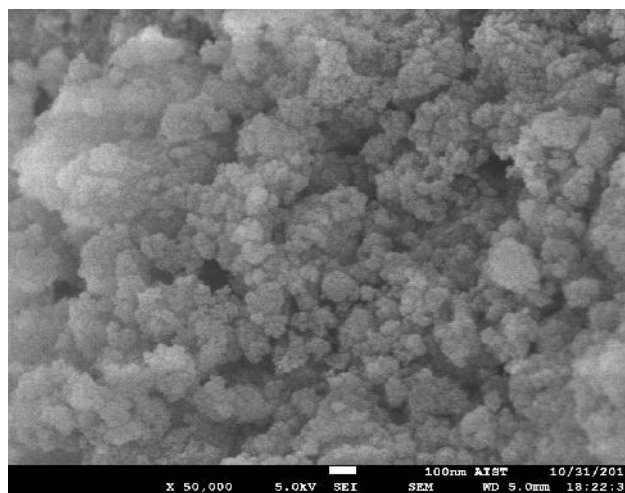


Рис. 7. SEM-изображение частиц диоксида кремния

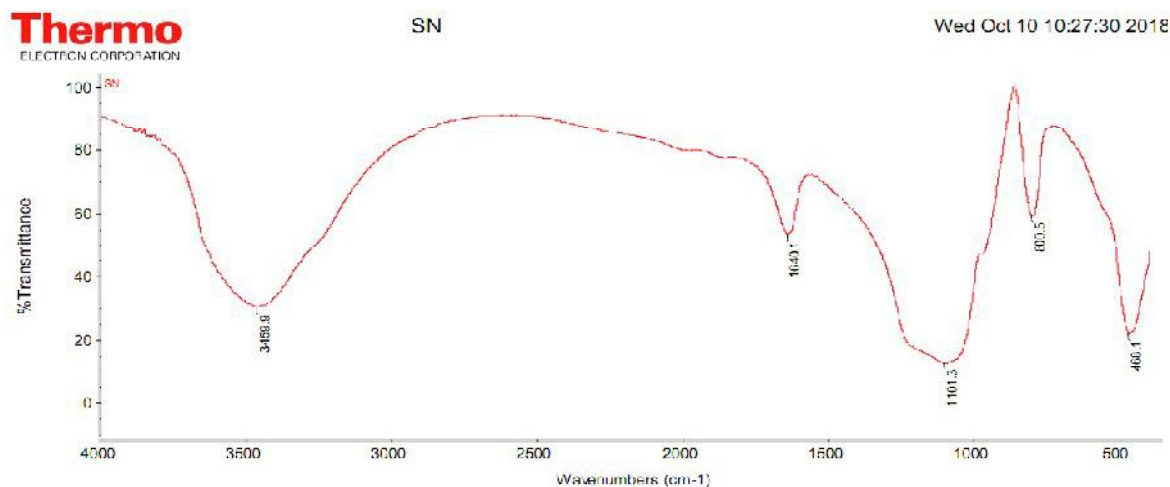


Рис. 8. ИК-спектр полученного диоксида кремния

Рентгеновская дифрактограмма диоксида кремния (рис. 9) характеризуется широким полуспектральным

дифракционным пиком с углом  $2\theta$ , что указывает на преимущественно аморфную форму диоксида кремния.

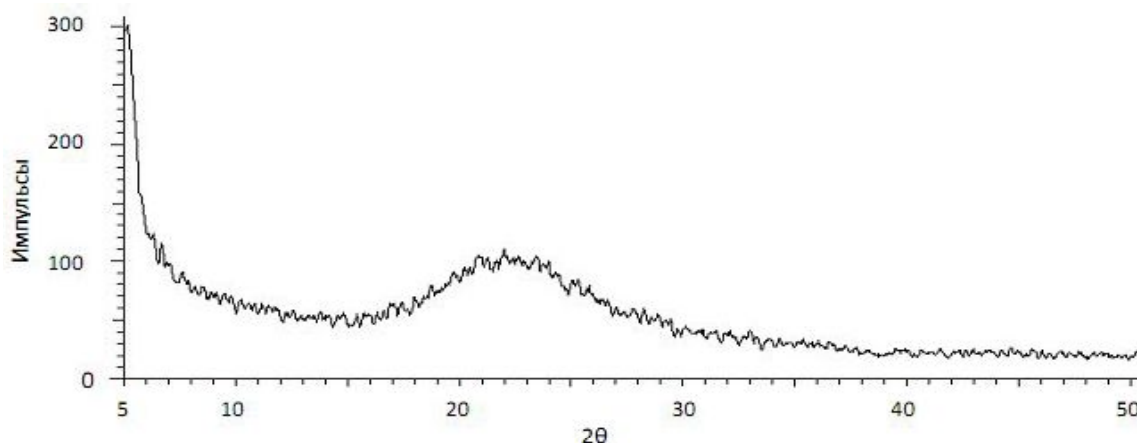


Рис. 9. Рентгеновская дифрактограмма диоксида кремния, полученного из рисовой шелухи

Выход диоксида кремния — 65% от содержания золы (15,7%) в исходном материале. Высокая эффективность получения кремнезема и экологичность процесса с меньшим выбросом загрязняющих газов в окружающую среду доказывает преимущество процесса его получения методом осаждения.

Фильтрат, оставшийся после стадии осаждения кремнезема, обрабатывают кислотой  $H_2SO_4$  до pH 3,0 для осаждения лигнина. Выход лигнина составил 8,5% от 100г исходной рисовой шелухи, что эквивалентно 37 % от общего количества лигнина в сырье. Низкий выход лигнина объясняется осаждением значительной доли лигнина при щелочной варке и на стадии осаждения диоксида кремния. Анализ СЭМ-изображений образцов лигнина (рис. 10), полученных в виде порошков,

показывает их пористую структуру, что считается преимуществом для изготовления адсорбирующих материалов из лигнина.

На рис. 11 приведен инфракрасный спектр лигнина, полученного из рисовой шелухи. Пик поглощения при  $3373\text{ см}^{-1}$  характеризует валентные колебания гидроксильной группы в фенольных и алифатических структурах, пик при  $2933\text{ см}^{-1}$  характеризует изменение деформации связи  $C-H$  в ароматических метоксильных группах, пик поглощения при  $1595$  и  $1647\text{ см}^{-1}$  характеризует деформацию олефинового цикла и связей  $C=C$ , пик поглощения при  $1506\text{ см}^{-1}$  характерен для ароматических колец, а при  $1261\text{ см}^{-1}$  представляет собой деформацию связи  $C-O$  сложного ароматического эфира или простого эфирного кислорода.

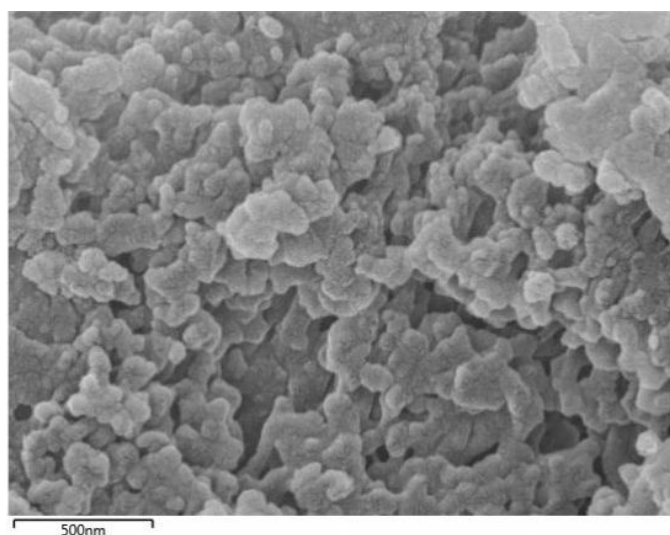


Рис. 10. СЭМ-изображения лигнина, полученного из рисовой шелухи

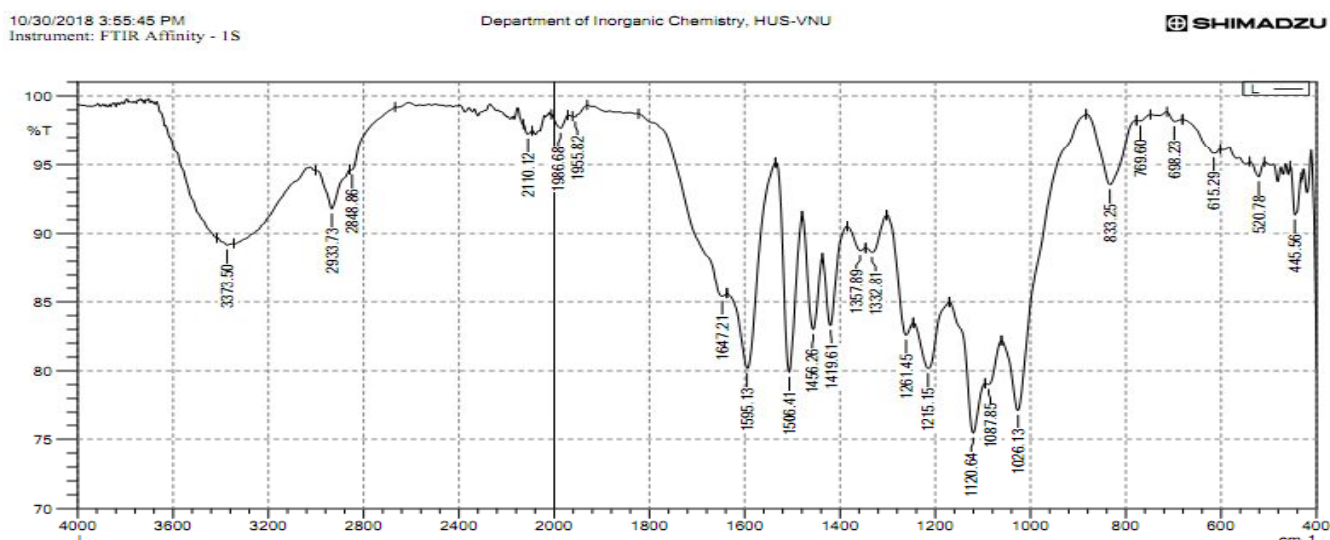


Рис. 11. Инфракрасный спектр лигнина

### Заключение

В исследовании предлагается эффективный метод выделения полезных ингредиентов из рисовой шелухи, включая лигнин, ксилозу, наноцеллюлозу и кремнезем. Сочетание простых фаз и высокий выход продукта считаются преимуществами метода. Результаты исследования могут быть применены к биомассе других растений, что создает экономическую эффективность и снижает нагрузку на окружающую среду в виде сельскохозяйственных отходов.

### Литература

- Vishnu Menon, Mala Rao. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*. Volume 38, Issue 4, August 2012, Pages 522-550.
- Anika Salanti, Luca Zoia, Marco Orlandi, Fabiana Zanini, Graziano Elegir. Structural Characterization and Antioxidant Activity Evaluation of Lignins from Rice Husk. *J. Agric. Food Chem.* 2010. 58, 18, 10049-10055.
- Yao Lu, Xian Yong, Wei Jing Pei, Cao Peng. Characterization of a bio-oil from pyrolysis of rice husk by detailed compositional analysis and structural investigation of lignin. *Bioresource Technology*. Volume 116, July 2012, Pages 114-119.
- K. Minua, K. Kurian, N.Kishore. Isolation and purification of lignin and silica from the black liquor generated during the production of bioethanol from rice straw. *Biomass and Bioenergy* Volume 39, April 2012, Pages 210-217.
- Nurain Joharab, Ishak Ahmadab, Alain Dufresnec. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*. Volume 37, Issue 1, May 2012, Pages 93-99.
- Prosvirnikov D. B., Safin R. G., Zakirov S. R. Microcrystalline Cellulose Based on Cellulose Containing Raw Material Modified by Steam Explosion Treatment // *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications, 2018. T. 284. C. 773-778.
- Prosvirnikov D. B., Timerbaev N. F., Safin R. G. Microcrystalline Cellulose from Lignocellulosic Material Activated by Steam Explosion Treatment and Mathematical Modeling of the Processes Accompanying its Preparation // *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, 2019. T. 945. C. 911-918.
- Van Hai Le, Chi Nhan Ha Thuc & Huy Ha Thuc. Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method. *Nanoscale Research Letters*. 2013. volume 8, Article number: 58.
- Parveen Kumar, Diane M. Barrett, Michael J. Delwiche, Pieter Stroeve. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009 48 3713-3729.
- Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas. Cellulose nano-crystals chemistry, self-assembly, and applications. *Chem. Rev.* 2010. 110, 3479-3500.
- H.V. Scheller. P. Ulyskov. Hemicelluloses. *Annual Rev. Plant Biol.* 2010. 61, 263-289.
- F.M. Girio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L.C. Duarte, S. Marques, R. Bogel-Lukasik. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. *Bioresour. Technol.* 101 (2010)4775-4800.
- Н.Х. Нгия, Способ получения аморфного наноразмерного диоксида кремния из отходов рисового опроизводства / Н.Х. Нгия, Л.А. Зенитова, Л.К. Зиен, Д.Н. Чуен // *Экология и промышленность России*. 2019. Т. 20. № 4. С. 30-35.
- N. Yalsin, V. Sevin. Studies on silica obtained from rice husk. *Ceramics International*. 2001. Volume 27, Issue 2, Pages 219-224.
- Segal, L. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer / L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin Jr, and C. M. Conrad // *Text. Res. J.* 1959. Vol. 29. No. 10. P. 786-794.
- Tanaka, A. Nanocellulose characterization with mechanical fractionation / A. Tanaka, V. Seppänen, J. Houni, A. Sneek, and P. Pirkonen // *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2012. Vol. 27. No. 4. P. 689-694.