

УДК 677.014.82

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ МАКУЛАТУРЫ. I. ОТ ОТХОДОВ БУМАГИ И КАРТОНА К ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫМ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ ВОЛОКНАМ

© А.М. Михаилиди<sup>1\*</sup>, Sh. Karim Saurov<sup>2</sup>, В.И. Маркин<sup>3</sup>, Н.Е. Котельникова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Б. Морская, 18, Санкт-Петербург, 191186 (Россия), e-mail: amikhailidi@yahoo.com

<sup>2</sup>Department of Physics, University of Helsinki, P.O. Box 64, Helsinki, FI-00014 (Finland), e-mail: shahriar.karimsaurov@helsinki.fi

<sup>3</sup>Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: markin@chemwood.asu.ru

<sup>4</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия), e-mail: nkotel@mail.ru

Использование макулатурной массы как источника лигноцеллюлозных продуктов для получения низковолокнистых порошковых целлюлоз перспективно как с экономической, так и с экологической точки зрения. Настоящая работа посвящена изучению процесса получения низковолокнистых порошковых целлюлоз из макулатурной массы (отходы газетной бумаги и картона) для дальнейшего их применения в качестве функциональных материалов. Процесс переработки макулатуры состоял из предварительной обработки и кислотного гидролиза. Предварительную обработку проводили путем терморазволокнения макулатурной массы в воде, затем мацерации раствором NaOH с концентрацией от 0.03 до 1.00 М и отбелики раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с концентрацией от 0.8 до 2.6 М. В результате кислотного гидролиза преобразованных образцов в 1.5 и 3.0 М растворах HNO<sub>3</sub> получены порошковые образцы, структура которых по данным рентгенофазового анализа соответствовала структуре целлюлозы I. Выделенные порошковые целлюлозы имели высокую степень чистоты, что было подтверждено с помощью энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа. Методом стереоскопической микроскопии показано влияние обработок на размеры волокон. Сорбционная способность порошковых целлюлоз из макулатурной массы картона и бумаги по отношению к метиленовому голубому составляла 6.67 мг·г<sup>-1</sup> и 8.75 мг·г<sup>-1</sup> соответственно.

*Ключевые слова:* макулатура, отходы, газетная бумага, картон, разволокнение, кислотный гидролиз, порошковая целлюлоза.

### Введение

Высококачественные материалы на основе целлюлозных волокон широко востребованы в различных отраслях промышленности и медицине. Источником этих волокон является воспроизводимое в природе сырье (древесина, хлопок и другие растительные ресурсы). Однако производство волокон сопряжено с использованием дорогостоящего оборудования, затратами водных ресурсов и приводит к непрекращающемуся загрязнению окружающей среды. В последние десятилетия значительно возрос интерес к использованию производящихся в промышленности коротковолокнистых порошковых целлюлоз (ПЦ), в том числе микрокристаллической (МКЦ), наночеллюлозы (НФЦ) или наноцеллю-

---

Михаилиди Александра Михайловна – доцент кафедры технологии полиграфического производства, кандидат химических наук, e-mail: amikhailidi@yahoo.com;

Shahriar Karim Saurov – post-graduate student, e-mail: shahriar.karimsaurov@helsinki.fi

Котельникова Нина Ефимовна – ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, e-mail: nkotel@mail.ru

Маркин Вадим Иванович – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, e-mail: markin@chemwood.asu.ru

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

лозы (НЦ), которые нашли широкое применение в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности [1, 2]. Выделение порошковых целлюлоз из натуральных целлюлозных волокон осуществляется из различного растительного сырья как путем механической дезинтеграции нативного целлюлозного материала, так и путем сочетания механической обработки с кислотным гидролизом [3]. МКЦ получают методом мягкого кислотного гидролиза нативной целлюлозы до «предельной» СП [4]. Для получения тонкодисперсных порошков НФС и НЦ необходимо проведение дополнительного гидролиза низкомолекулярной целлюлозы в концентрированной серной кислоте с последующей фильтрацией и центрифугированием [1]. Таким образом, выделение различных видов ПЦ из нативного сырья требует, во-первых, наличия целлюлозного материала, получение которого является трудоемким и химически затратным, а также значительных дополнительных ресурсов и времени. В последние годы активно развивается новое направление использования альтернативных источников, таких, как отходы сельскохозяйственного и бумагоделательного производства, для получения порошковых целлюлоз [5].

Переработка отходов бумаги и картона в материалы, представляющая практический интерес, является важной проблемой в современном обществе. Значительный рост объема переработки макулатуры в последние годы объясняется тем, что 1 т макулатуры заменяет 3–4 м<sup>3</sup> древесины, а макулатурная масса (ММ) почти в два раза дешевле древесной массы и целлюлозы [6], поэтому ее использование является выгодным как с экономической точки зрения, так и для сохранения природного экологического баланса. Суммарные ресурсы макулатуры в России составляют около 2 млн т, а объем использования – около 500 тыс. т. В результате переработки макулатуры получают значительный ассортимент материалов, большую часть которых составляют различные виды бумажной продукции. Кроме переработки макулатуры в бумажную продукцию в литературе появились исследования по получению конкурентных продуктов волокнистого типа [7]. В работе [8] описано использование отходов бумажного шлама для получения нанофибриллярной целлюлозы. Процесс являлся трудоемким и энергозатратным и состоял из обработки шлама смесью ледяной уксусной кислоты и перекиси водорода, последующего размола в дисковой мельнице и дефибрилляции. Для получения геля НФЦ проводили дополнительную ультразвуковую и гомогенизирующую обработки. В статье [9] три вида отходов бумажного производства использовали для обработки бумажной массы в многоступенчатом процессе варки отходов при повышенной температуре и давлении в смеси NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaClO и удаления краски. Для получения МКЦ массу затем подвергали растворению в растворе фосфорной кислоты и регенерации при добавлении ДМСО. Выделенную целлюлозу после тщательной промывки подвергали деполимеризации с помощью кислотного гидролиза в растворе 15% серной кислоты, сушке и измельчению. В зависимости от источника отходов и экспериментальных условий выход МКЦ составлял от 10 до 80%. В работе [10] для выделения нанокристаллов целлюлозы из бумажных отходов предварительно использовали длительное кипячение, размельчение до образования влажной однородной массы, щелочную обработку 5% раствором NaOH и отбелку 2% раствором NaClO, после чего образовавшуюся массу фильтровали и промывали. Нанокристаллическую целлюлозу с выходом 19% выделяли из массы после гидролиза 60% раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 45 °С, центрифугирования и диализа для удаления кислоты.

Приведенные выше исследования показывают, что использование отходов бумажного производства для получения порошковых целлюлоз требует многоступенчатой обработки макулатурной массы и являются трудоемкими, энергетически и экономически затратными, а выход порошковых целлюлоз в большинстве случаев не является высоким. Поэтому поиск простых и экономически эффективных альтернативных путей переработки отходов бумажного производства с получением продуктов, которые можно использовать как функциональные материалы, является важной задачей. Именно этому посвящено данное исследование.

Цель данного исследования – изучение получения низковолокнистых порошковых целлюлоз из макулатурной массы отходов газетной бумаги и картона (далее – ММ бумаги или картона), их первичная характеристика и изучение сорбционных свойств с целью использования порошковых целлюлоз в качестве функциональных материалов.

В последующей части работы будут представлены результаты исследования порошковых образцов физическими методами.

### *Экспериментальная часть*

В качестве сырья использовали макулатуру двух марок: МС-8В/2 и МС-13В по классификации ГОСТ 10700-97, которые представляли собой отходы газетной бумаги с преимущественно черно-белой печатью и многоцветно окрашенного картона.

Поскольку переработка макулатуры является многоступенчатым процессом, состоящим из нескольких этапов, первым из которых является предварительная обработка исходных образцов, а вторым – кислотный гидролиз предобработанных образцов, план нашего исследования предусматривал анализ продуктов, выделяемых на каждой стадии, и оценку влияния каждой из стадий на их физико-химические свойства. Для получения характеристик образцов на каждом этапе проводили сушку образцов, что в принципе в последовательном процессе не является обязательным. В общем виде план исследования начиная с предварительной обработки и последующего гидролиза образцов представлен на рисунке 1.

*Предварительная обработка макулатурной массы.* Измельченные до размеров  $\sim 7 \times 7$  мм образцы бумаги (Б) и до  $\sim 2 \times 2$  мм образцы картона (К) выдерживали в течение суток в дистиллированной воде, после чего в течение 2 ч проводили разволокнение массы при комнатной температуре или при нагревании при температуре  $90\text{--}100$  °С. Мацерацию полученной волокнистой суспензии проводили при обработке водным раствором NaOH при постоянном перемешивании, варьируя концентрацию раствора щелочи от 0.03 до 1.00 М, при  $90\text{--}100$  °С в течение 2 ч, после чего промывали дистиллированной водой до нейтральной pH. Отбеливание проводили троекратно при обработке раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , изменяя концентрацию раствора от 0.8 до 2.6 М, в течение 20 мин при  $25$  °С, затем образцы промывали дистиллированной водой до полного удаления  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Из полученной массы отливали бумажные листы с использованием специальной сетки и сушили при комнатной температуре [11].

*Кислотный гидролиз.* После предварительной обработки проводили кислотный гидролиз образцов в 1.5 и 3.0 М растворах  $\text{HNO}_3$  при гидромодуле 1 : 30 и температуре  $90\text{--}100$  °С в течение 2 ч. По истечении времени гидролиза суспензию образцов отфильтровывали на фильтре Шотта и промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH, на последней стадии промывки – этиловым спиртом, после чего образцы сушили в вакууме при температуре  $40$  °С.

*Анализ образцов на различных этапах исследования с помощью физико-химических и физических методов.* Для визуального анализа исходных и полученных образцов использовали стереоскопический микроскоп МСП-1 (АО «ЛОМО», Россия). Гистограммы распределения волокон по поперечным размерам получали, исследуя не менее 50 волокон каждого из образцов при увеличении  $\times 80$ .

### I. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА



### II. КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ



Рис. 1. Схематический процесс выделения порошковых целлюлоз из макулатурной массы (на примере ММ картона). В ряде случаев в изображение не включена стадия промывки образцов водой

Для изучения возможности использования порошковых образцов из ММ бумаги и картона, полученных в результате гидролиза, в качестве функциональных материалов исследовали их сорбционную способность по отношению к красителю метиленовому голубому (МГ), применяя методики, описанные в работах [12, 13]. Навеску образца помещали в плоскодонную колбу на 100 мл и заливали 50 мл раствора МГ с концентрацией 40 мг·л<sup>-1</sup>. Продолжительность сорбции составляла от 10 мин до 48 ч при температуре 20 °С, затем раствор МГ отфильтровали на фильтре Шотта. Измеряли оптическую плотность отработанного раствора при длине волны 590 нм и толщине поглощающего слоя 3 мм на фотоколориметре ФЭК (ОКБ «Спектр» СФ-2000 «Россия»). В качестве референтного раствора использовали дистиллированную воду. Для определения концентрации МГ в растворе предварительно строили калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации МГ ( $C$ , мг·л<sup>-1</sup>). Максимальную адсорбционную способность  $A_{\max}$ , мг·г<sup>-1</sup> вычисляли как разницу концентрации МГ до адсорбции и после достижения равновесия по уравнению [14]:

$$A_{\max} = (c_0 - c_{\text{eq}}) \cdot V / m_s,$$

где  $c_0$  и  $c_{\text{eq}}$  – концентрации растворов МГ, исходного и после достижения равновесия соответственно, мг·л<sup>-1</sup>,  $V$  – объем раствора МГ, использованного для адсорбции, л,  $m_s$  – масса образца, г.

Удельную поверхность образцов ( $S$ , м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) определяли как полную поверхность, которая находится в контакте с раствором МГ.  $S$  вычисляли по уравнению [13]:

$$S = N_g \cdot a_{\text{МГ}} \cdot N / M,$$

где  $N_g$  – это число молекул метиленового голубого, адсорбированных на монослой сорбента, г г<sup>-1</sup>, ( $N_g = N_m \cdot M$ );  $N_m$  – это число молей МГ на грамм сорбента, требуемое для создания монослоя, моль г<sup>-1</sup>;  $a_{\text{МГ}}$  – площадь, занимаемая одной молекулой МГ, равная 197.2 Å<sup>2</sup>;  $N$  – число Авогадро, 6.02·10<sup>23</sup> моль<sup>-1</sup>;  $M$  – молекулярная масса МГ, 320 г моль<sup>-1</sup>.

Кристаллическую структуру порошковых образцов определяли с помощью широкоугольного рентгеновского рассеяния на широкоугольном рентгеновском дифрактометре с применением монохроматизированного  $\text{CuK}_\alpha$  излучения ( $\lambda=1.541$  Å). Для детектирования использовали двумерную пластину MAR345 (Marresearch GmbH, Germany). Порошковые образцы размельчали и помещали в алюминиевые кольца для измерений.

Энергодисперсионный микрорентгеновский анализ (ЭДСА) проводили для определения элементного состава образцов с помощью системы микроанализа INCA Energy с детектором X-Max 80 (JEOL Ltd. Oxford Instr., Germany), интегрированным в сканирующий электронный микроскоп SUPRA 55VP (ZEISS, Германия).

Использовали следующие реагенты: натрия гидроксид NaOH и перекись водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (оба – ЗАО ЛенРеактив, Россия), азотная кислота HNO<sub>3</sub>, концентрация 56% (ОАО Реактив, Россия). Все реактивы имели классификацию ч или ч.д.а.

Дигитальные фотографии исходных и экспериментальных образцов получены с помощью фотокамеры Canon EOS 1100D.

### **Обсуждение результатов**

#### *Предварительная обработка ММ бумаги и картона и гидролиз предобработанных образцов*

В результате предварительных обработок (терморазволокнение, обработка щелочью и отбеливание) ММ бумаги и картона были получены образцы полупродуктов (ПП), которые имели цвет от белого до светло-желтого (рис. 2а и в), на некоторых волокнах оставались вкрапления печатной краски. Выход образцов после каждой стадии предварительной обработки представлен в таблице 1.

Полученные результаты показывают, что результате каждой стадии предварительной обработки выход продуктов уменьшается. После проведения всех стадий уменьшение массы исходных образцов ММ бумаги и картона составляет 13.2 и 16.5 масс. % соответственно.

Таблица 1. Выход продуктов на стадиях предварительной обработки ММ и гидролиза предобработанных образцов

Макулатур- ная масса	Выход продуктов, масс. %					
	Разволокнение в воде		Мацерация 1.0 М раствором NaOH	Отбеливание 2.6 М раствором H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	После гидролиза 1 М раствором HNO <sub>3</sub>	
	при температуре 25 °С	при температуре 90 °С			1*	2*
Бумага	99.4	98.6	86.1	86.8	62.9	46.7
Картон	99.0	97.8	92.0	83.5	64.3	48.9

\*Выход при гидролизе предобработанных образцов (1) и рассчитанный от исходной навески ММ (2).

Кислотный гидролиз предобработанных образцов ММ проводили при концентрациях водных растворов HNO<sub>3</sub> 1.5 и 3.0 М и было показано, что эффективность гидролиза существенно выше при использовании 3.0 М раствора. Гидролиз приводит к получению порошковых образцов, которые имели цвет от светло-желтого до светло-зеленого в зависимости от вида ММ и времени гидролиза. Выход порошковых образцов после гидролиза ММ бумаги составлял 46.7 масс.%, ММ картона – 48.9 масс. % по отношению к навескам исходных образцов.

*Анализ исходных волокон и образцов после предварительных обработок и гидролиза с помощью стереоскопической микроскопии*

Для характеристики морфологии волокон после предварительных обработок проводили анализ не менее 50 волокон каждого из образцов. На рисунке 2 представлены дигитальные фотографии образцов и стереоскопические фотографии волокон.

Предобработка бумажной массы приводит к разрыхлению поверхности структуры волокон и к появлению большого количества разветвлений, состоящих из более мелких и тонких волокон. Поверхность предобработанного картона является менее разрыхленной, что объясняется более высокой плотностью картона по сравнению с бумажной массой.

На рисунке 3 представлены гистограммы распределения по поперечным размерам волокон ММ бумаги и картона после щелочной обработки и волокон ММ бумаги после гидролиза, в таблице 2 – поперечные размеры (ширина) волокон и их количество.

Результаты анализа волокон с помощью стереоскопической микроскопии показали следующее:

1) волокна ММ бумаги после щелочной обработки имеют более широкое распределение по поперечным размерам, чем волокна ММ картона;

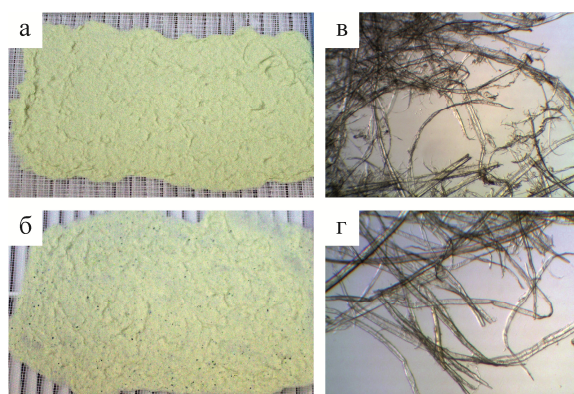


Рис. 2. Дигитальные и стереоскопические фотографии образцов макулатурной массы бумаги (а и в) и картона (б и г) после предварительных обработок

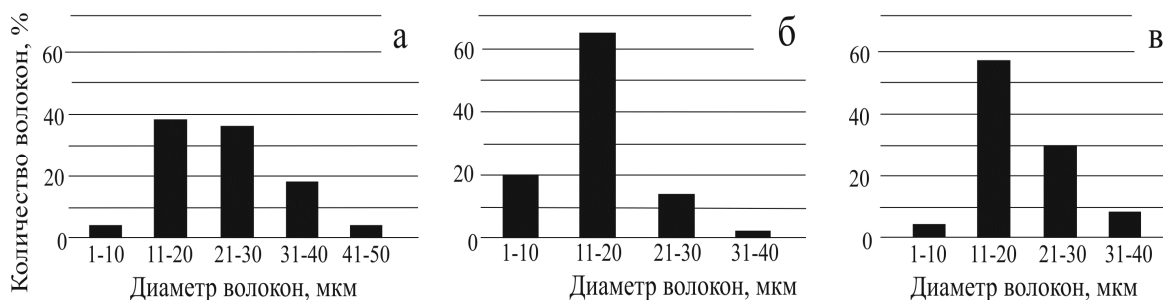


Рис. 3. Гистограммы распределения по поперечным размерам волокон ММ бумаги (а) и картона (б) после щелочной обработки и волокон ММ бумаги после гидролиза (в)

Таблица 2. Поперечные размеры волокон ММ бумаги и картона и их количество после щелочной обработки (1) и гидролиза (2)

Количество волокон ММ, %			
бумаги		картона	
1	2	1	2
4	5	20	16
38	58	64	68
36	30	14	15

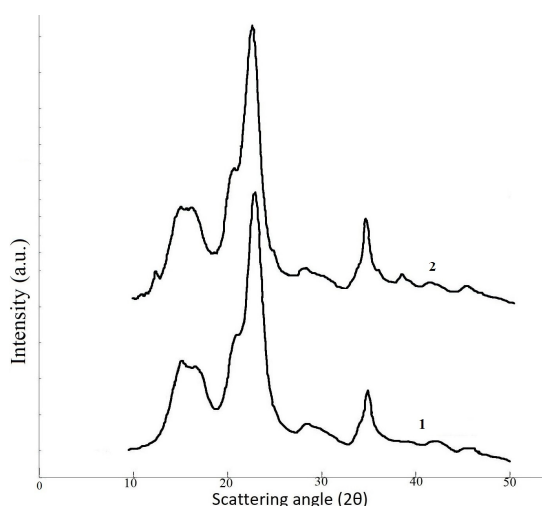


Рис. 4. Кривые рентгеновского рассеяния порошковых образцов, полученных из ММ бумаги (1) и картона (2)

[004]), характерные для целлюлозы модификации I. Дифрактограммы свидетельствуют о том, что в результате предварительных обработок и гидролиза получены порошковые целлюлозы, надмолекулярная структура которых соответствует структуре целлюлозы I. Отметим также, что на дифрактограммах отсутствуют рефлексы, не относящиеся к целлюлозной структуре, что свидетельствует о том, что порошковые целлюлозы не содержат примесей кристаллического характера.

#### Сорбционные свойства порошковых целлюлоз

На рисунке 5 представлены кинетические зависимости количества сорбированного МГ ( $A$ ,  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) образцами после гидролиза от времени сорбции. Сорбционное равновесие достигается в течение 10 мин сорбции на волокнах, гидролизованных ММ бумаги, и за 15 мин – на волокнах ММ картона. Максимальная величина сорбции ( $A_{\text{max}}$ ) составляет  $6.67 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  для порошковой целлюлозы из ММ картона и  $8.75 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  для порошкового образца из ММ бумаги. Величины сорбционной способности являются достаточно высокими по сравнению с аналогичными величинами, полученными для отходов ряда сельскохозяйственных растений – стеблей ржи, овса, пшеницы ( $3.5, 4.5, 4.2 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  соответственно) [15], а также выделенных из древесины пальмы *Howea*, кустарника *Dracaena Sanderiana*, кактуса *Cereus Peruvians* и ( $3.5, 4.6, 6.4 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  соответственно) [16], для фильтровальной бумаги ( $3.5 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) [17], для хлопка ( $1.1 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ). Тем не менее, они существенно ниже, чем для МКЦ ( $12.7 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) [18] и кожуры банана, лимона, апельсина ( $17.2, 15.8, 95.0 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  соответственно) [19].

Полулогарифмические анаморфозы сорбции свидетельствуют о двустадийности процесса, при этом первая стадия проходит с высокой скоростью, на второй стадии процесс резко замедляется. Кажущиеся константы скорости ( $K_c$ ) первой стадии сорбции, рассчитанные по уравнению реакции псевдопервого порядка из значений сорбционной способности, составляют  $K_c = 5.63 \text{ мин}^{-2}$  и  $7.16 \text{ мин}^{-2}$  для порошковых целлюлоз ММ картона и бумаги соответственно (табл. 3).

2) волокна ММ бумаги разрыхляются в большей степени, чем волокна картона; поперечные размеры 88% волокон после гидролиза предобработанной ММ бумаги находятся в диапазоне от 11 до 30 мкм, при этом распределение волокон более равномерно, чем после предобработки;

3) поперечные размеры 80% волокон после гидролиза предобработанной ММ картона находятся в диапазоне от 1 до 20 мкм и 16% волокон – в диапазоне 21–40 мкм, при этом значительных изменений в распределении волокон после гидролиза по сравнению с распределением после щелочной обработки не наблюдается.

*Характеристика структуры образцов после гидролиза методом рентгеновского фазового анализа (РФА) (широкоугольного рентгеновского рассеяния)*

На рисунке 4 представлены кривые интенсивности рентгеновского рассеяния (КИРР) порошковых образцов, полученных из ММ бумаги (а) и картона (б).

Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния образцов, полученных в результате гидролиза, содержат интенсивные рефлексы в области  $2\theta$   $15^\circ$  и  $17^\circ$  (протяженности кристаллитов по направлениям  $[1-10]$  и  $[110]$ ),  $22^\circ 30'$  (протяженность кристаллитов по направлению  $[200]$ ), и  $34^\circ$  (протяженность кристаллитов по направлению

Величины удельной поверхности порошковых образцов из ММ картона составляют  $4.86 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и из ММ бумаги  $6.03 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , что свидетельствует о более высокой сорбционной способности порошковой целлюлозы из ММ бумаги.

*Элементный состав исходных образцов ММ, полупродуктов и порошковых целлюлоз*

Элементный состав ММ газетной бумаги и картона, полупродуктов и порошковых целлюлоз анализировали с помощью метода ЭДСА. Полученные значения содержания элементов являются усредненными, поскольку анализ произведен в различных точках образцов (табл. 4).

В составе исходных образцов кроме углерода и кислорода присутствуют неорганические элементы: кремний, калий, натрий, кальций, хлор, сера, медь и другие элементы. Указанные элементы входят в состав красителей и вспомогательных материалов, используемых при изготовлении и печати газет и упаковочного картона. Содержание этих элементов в исследуемых ММ отходов различно: так, в ММ исходного многоцветного картона оно существенно выше, чем в ММ черно-белой газеты. Особенно велико содержание Na, Ca, Al и Cu. Кроме того, присутствуют N и F, отсутствующие в исходной ММ бумаги. В полупродуктах содержание углерода увеличивается по сравнению с исходными образцами, а содержание неорганических компонентов уменьшается. Порошковые целлюлозы содержат преимущественно C и O, при этом незначительные примеси Al и Si содержатся в образце из ММ картона. Указанные данные свидетельствуют о том, что в результате предварительной обработки и гидролиза ММ отходов газетной бумаги и картона получены порошковые целлюлозы высокой степени очистки.

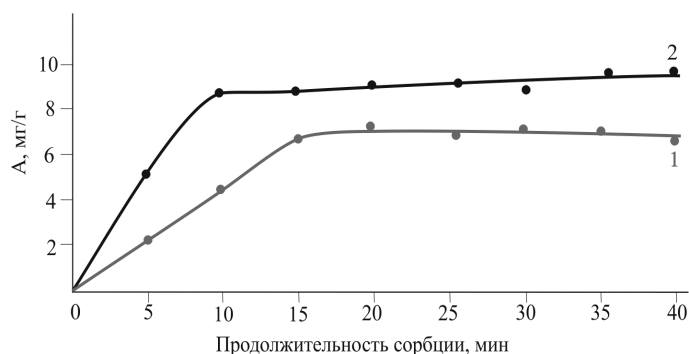


Рис. 5. Кинетические зависимости сорбции МГ порошковыми целлюлозами из ММ картона (1) и бумаги (2) от продолжительности сорбции

Таблица 3. Сорбционные свойства порошковых целлюлоз, полученных после гидролиза предобработанных ММ

Образец ПЦ из ММ	Время достижения равновесия, мин	$A_{\text{max}}, \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$	$K_c \cdot 10^2, \text{ мин}$	$S \cdot 10^{-3}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
Картона	15	6.67	7.16	4.86
Бумаги	10	8.75	5.63	6.03

Таблица 4. Элементный состав ММ бумаги и картона, полупродуктов и порошковых целлюлоз, вес. %

Образец	C	O	N	F	Na	Mg	S	Cl	K	Ca	Al	Si	Cu	Fe
<b>ММ бумаги</b>														
Исходный	66.67	27.73	-	-	0.03	0.01	0.31	0.16	0.08	4.65	0.01	0.05	0.28	0
ПП	69.52	24.75	-	-	0	0	0.05	0.05	0.03	0.65	0.04	0.01	0	4.11
ПЦ	75.25	24.69	-	-	0.02	0	0	0	0	0.03	0	0	0	0
<b>ММ картона</b>														
Исходный	53.85	14.36	1.50	1.98	2.36	0.01	0.39	0.43	0.69	4.02	2.89	0.71	8.68	0.07
ПЦ	71.06	26.36	0	0	0.02	0	0	0	0	0.08	0.38	0.49	0	0

**Выводы**

1. Разработан метод получения порошковых целлюлоз из макулатурной массы отходов газетной бумаги и картона.
2. Предварительная обработка макулатурной массы приводит к разволокнению и уменьшению поперечных размеров исходных волокон.
3. Порошковые образцы выделены при кислотном гидролизе предобработанных образцов раствором  $\text{HNO}_3$  с выходами 46.7 масс. % из ММ бумаги и 48.9 масс. % из ММ картона.



4. В результате гидролиза предобработанных образцов получены порошковые целлюлозы, кристаллографическая структура которых соответствует структуре целлюлозы I.

5. Сорбционная способность порошковых целлюлоз по отношению к красителю метиленовому голубому составляет  $6.67 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$  для целлюлозы из ММ картона и  $8.75 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$  для целлюлозы газетной бумаги.

6. В результате предварительной обработки и гидролиза ММ отходов газетной бумаги и картона получены порошковые целлюлозы высокой степени очистки, что подтверждено методом ЭДСА.

### **Благодарность**

*Авторы выражают благодарность магистранту В.М. Белькович (СПбУПТД, Санкт-Петербург) за участие в экспериментальной работе и к.х.н., ст.н.с. Н.Н. Сапрыкиной (ИВС РАН, Санкт-Петербург) за предоставление результатов анализа, полученных методом ЭДСА.*

### **Список литературы**

1. Abitbol T., Rivkin A., Cao Y., Nevo Y., Abraham E. et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications // Current Opinion in Biotechnology. 2016. Vol. 39. Pp. 76–88.
2. Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerförs M., et al. Reviews nanocelluloses: a new family of nature-based materials // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50. Pp. 5438–5466.
3. Kotelnikova N.E. Effect of thermal and mechanochemical degradation on the structure and morphology of cellulose // Struktur und Reaktivität der Cellulose: Thes. VII Internat. Arbeitseminar. Reinhardsbrunn, DDR. 1988. S. 91–110.
4. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е., Васильева В.В., Волкова В.А. О некоторых эффектах структуры целлюлозы // Cellulose Chem. Technol. 1971. Vol. 2, N5. Pp. 105–116.
5. Ejikeme P.M. Investigation of the physicochemical properties of microcrystalline cellulose from agricultural wastes I: orange mesocarp // Cellulose. 2008. Vol. 15. Pp. 141–147.
6. Вураско А.В., Агеев А.Я., Агеев М.А. Технология получения, обработки и переработки бумаги и картона: учеб. пособие. Екатеринбург, 2011. 272 с.
7. Lim Y.H., Leng Chew I.M., Choong Th.Sh.Y., Tan M.C., Tan K.W. Nanocrystalline cellulose isolated from oil palm empty fruit bunch and its potential in cadmium metal removal. MATEC Web of Conferences 59, 04002. 2016. ICFST 2016.
8. Chen N., Zhu J.Y., Tong Z. Fabrication of microfibrillated cellulose gel from waste pulp sludge via mild maceration combined with mechanical shearing // Cellulose. 2016. Vol. 23. Pp. 2573–2583.
9. Uyigue L., Okwonna O.O. Conversion of Post-Consumer (Or Waste) Printers' Paper Grades Into Microcrystalline Cellulose Powder // J. Emerging Trends Engin Applied Sci. (JETEAS). 2013. Vol. 4(1). Pp. 126–132.
10. Wan Hazman D., Zaiton A.M., Mohd Nazlan M.M., Sugeng T., Mohd Bakri B., Zainab R. The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals // Carbohydrate Polymers. 2015. N118. Pp. 165.
11. Белькович В.В., Михаилиди А.М., Котельникова Н.Е., Власова Е.Н. Физико-химические и морфологические свойства волокон, выделенных из макулатурной массы бумаги и картона // Вестник СПбУПТД. Серия 1. Естественные и технические науки. 2017. №1. С. 60–65.
12. Ягодин В.И., Антонов В.Н. Методика определения удельной поверхности измельченной древесной зелени // Изучение химического состава древесной зелени: методич. основы. Рига, 1983. С. 33–38.
13. Kaewprasit Ch., Hequet E., Abidi N., Goulot J.P. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology // J. Cotton Sci. 1998. Vol. 2. Pp. 164–173.
14. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption surface area and porosity. Academic Press, Inc., Ltd., London, 1967, 371 p.
15. Броварова О.В. Получение и исследование свойств сорбционных материалов на основе растительных биополимеров: дис. ... канд. хим. наук. Сыктывкар, 2006. 157 с.
16. Михаилиди А.М., Котельникова Н.Е., Генъш К.В., Кушнир Е.Ю., Базарнова Н.Г. Состав и свойства древесины и целлюлозы тропических пород растений // Химия растительного сырья. 2013. №1. С. 15–28.
17. Paria S., Manohar C., Khilar K.C. Adsorption of anionic and non-ionic surfactants on a cellulosic surface // Colloid and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects. 2005. Vol. 252. Iss. 2-3. Pp. 221–229.
18. Калюта Е.В. Молекулярно-массовые характеристики эфиров целлюлозы, полученные при карбоксиметилировании и нитровании древесины: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2007. 141 с.
19. Kucic D., Miljanic S., Rozic M. Sorption of methylene blue onto orange and lemon peel // The Holistic Approach to Environment. 2011. Vol. 1. N2. Pp. 39–49.

*Поступило в редакцию 10 января 2018 г.*

*После переработки 6 февраля 2018 г.*

**Для цитирования:** Михаилиди А.М., Saurov Sh. Karim, Маркин В.И., Котельникова Н.Е. Функциональные материалы, полученные из макулатуры. I. От отходов бумаги и картона к высококачественным целлюлозным волокнам // Химия растительного сырья. 2018. №2. С. 27–35. DOI: 10.14258/ICPRM.2018023693



Mikhailidi A.M.<sup>1\*</sup>, Saurov Karim Sh.<sup>2</sup>, Markin V.I.<sup>3</sup>, Kotelnikova N.E.<sup>4</sup> FUNCTIONAL MATERIALS FROM PAPER WASTES. I. FROM WASTE NEWSPRINT PAPER AND CARDBOARD TO HIGH-GRADE CELLULOSE FIBERS

<sup>1</sup>St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, ul. Bolshaya Morskaya, St. Petersburg, 191186 (Russia), e-mail: amikhailidi@yahoo.com

<sup>2</sup>Department of Physics, University of Helsinki, P.O. Box 64, Helsinki, FI-00014 (Finland),

e-mail: shahriar.karimsaurov@helsinki.fi

<sup>3</sup>Altai State University, pr. Lenina, 61, Barnaul, 656049 (Russia), e-mail: markin@chemwood.asu.ru

<sup>4</sup>Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bolshoy pr., 31, St. Petersburg, 199004 (Russia), e-mail: nkotel@mail.ru

Utilization of paper wastes as renewable resource of lignocellulosic constituents has the opportunity to promote a cleaner environment and to prepare valuable materials. This paper describes our study on an isolation of low-fiber powder cellulose from two grades of wastes as feedstocks: waste newsprint paper and cardboard wrapper through recycling including a thermal defibration, an alkali treatment with a solution of NaOH with a concentration from 0.03 to 1.00 M, a bleaching with a solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with a concentration from 0.8 to 2.6 M followed with an acid hydrolysis of the pretreated species with a solution of HNO<sub>3</sub> of 1.5 and 3.0 M. An impact of the pretreatment on sizes of fibers was evaluated with a stereoscopic microscopy. The powder celluloses obtained as a result of the acid hydrolysis exhibited the structure of cellulose I revealed with a WAXS method and were of a high-grade purity, according to EDXA. Sorption capacities of the powder celluloses from the waste cardboard and newsprint towards a dye methylene blue were 6.67 mg·g<sup>-1</sup> and 8.75 mg·g<sup>-1</sup> correspondingly.

**Keywords:** paper wastes, newsprint paper, cardboard, defibration, acis hydrolysis, powder cellulose.

## References

1. Abitbol T., Rivkin A., Cao Y., Nevo Y., Abraham E. et al. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016, vol. 39, pp. 76–88.
2. Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfors M., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, vol. 50, pp. 5438–5466.
3. Kotelnikova N.E. *Struktur und Reaktivitat der Cellulose: Thes. VII Internat. Arbeitseminar*. Reinhardbrunn, DDR, 1988. S. 91–110.
4. Petropavlovskii G.A., Kotel'nikova N.E., Vasil'eva V.V., Volkova V.A. *Cellulose Chem. Technol.*, 1971, vol. 2, no. 5, pp. 105–116.
5. Ejikeme P.M. *Cellulose*, 2008, vol. 15, pp. 141–147.
6. Vurasko A.V., Ageev A.Ia., Ageev M.A. *Tekhnologiya polucheniia, obrabotki i pererabotki bumagi i kartona*. [Technology of production, processing and processing of paper and paperboard]. Ekaterinburg, 2011, 272 p. (in Russ.).
7. Lim Y.H., Leng Chew I.M., Choong Th.Sh.Y., Tan M.C., Tan K.W. Nanocrystalline cellulose isolated from oil palm empty fruit bunch and its potential in cadmium metal removal. MATEC Web of Conferences 59, 04002. 2016. ICFST 2016.
8. Chen N., Zhu J.Y., Tong Z. *Cellulose*, 2016, vol. 23, pp. 2573–2583.
9. Uyigüe L., Okwonna O.O. *J. Emerging Trends Engin Applied Sci. (JETEAS)*, 2013, vol. 4(1), pp. 126–132.
10. Wan Hazman D., Zaiton A.M., Mohd Nazlan M.M., Sugeng T., Mohd Bakri B., Zainab R. *Carbohydrate Polymers*, 2015, no. 118, pp. 165.
11. Bel'kovich V.V., Mikhailidi A.M., Kotel'nikova N.E., Vlasova E.N. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i dizaina. Seriya 1. Estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2017, no. 1, pp. 60–65. (in Russ.).
12. Iagodin V.I., Antonov V.N. *Izuchenie khimicheskogo sostava drevesnoi zeleni: metodich. osnovy*. [The study of the chemical composition of woody greens: the methodological basis]. Riga, 1983, pp. 33–38. (in Russ.).
13. Kaewprasit Ch., Hequet E., Abidi N., Gourlot J.P. *J. Cotton Sci.*, 1998, vol. 2, pp. 164–173.
14. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption surface area and porosity. Academic Press, Inc., Ltd., London, 1967, 371 p.
15. Brovarova O.V. *Poluchenie i issledovanie svoystv sorbtionnykh materialov na osnove rastitel'nykh biopolimerov: dis. ... kand. khim. nauk*. [Reception and research of properties of sorption materials on the basis of plant biopolymers: the dissertation of Candidate of Chemical Sciences]. Syktyvkar, 2006, 157 p. (in Russ.).
16. Mikhailidi A.M., Kotel'nikova N.E., Gen'sh K.V., Kushnir E.Iu., Bazarnova N.G. *Khimiya rastitel'nogo syr'ia*, 2013, no. 1, pp. 15–28. (in Russ.).
17. Paria S., Manohar C., Khilar K.C. *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects*, 2005, vol. 252, iss. 2-3, pp. 221–229.
18. Kaliuta E.V. *Molekuliarno-massovye kharakteristiki efirov tselliulozy, poluchennye pri karboksimetilirovanii i nitrovanii drevesiny: dis. ... kand. khim. nauk*. [Molecular-mass characteristics of cellulose esters obtained by carboxymethylation and nitration of wood: the dissertation of Candidate of Chemical Sciences]. Krasnoyarsk, 2007, 141 p. (in Russ.).
19. Kucic D., Miljanic S., Rozic M. *The Holistic Approach to Environment*, 2011, vol. 1, no. 2, pp. 39–49.

Received January 10, 2018

Revised February 6, 2018

**For citing:** Mikhailidi A.M., Saurov Karim Sh., Markin V.I., Kotelnikova N.E. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 2, pp. 27–35. (in Russ.). DOI: 10.14258/JCPRM.2018023693

