

УДК 647.033/547.458.81

## СОСТАВ И СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ТРОПИЧЕСКИХ ПОРОД РАСТЕНИЙ

© А.М. Михаириди<sup>1\*</sup>, Н.Е. Котельникова<sup>2</sup>, К.В. Генши<sup>3</sup>, Е.Ю. Кушнир<sup>3</sup>, Н.Г. Базарнова<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, пр. Большой, 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия)

<sup>3</sup>Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)

Изучен компонентный, химический и морфологический составы древесины пальмы *Howea fosteriana*, кактуса *Cereus Peruvians* и стволовой части драцены *Dracaena Sanderiana*. С помощью методов широкоугольного рентгеновского рассеяния, ИК-Фурье спектроскопии, <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе и сканирующей электронной микроскопии исследованы надмолекулярная структура и физико-химические свойства выделенных из древесины образцов целлюлозы.

Ключевые слова: древесина, целлюлоза, лигнин, кактус, пальма.

### Введение

Древесина представляет собой постоянно возобновляемый источник сырья, значение которого непрерывно возрастает, поскольку комплексная химическая переработка растительной биомассы является актуальной не только с экономической, но и экологической точки зрения. В связи с этим поиск новых источников растительной биомассы, в том числе получаемой из нетрадиционных растительных ресурсов, постоянно продолжается.

Наиболее важная отрасль химической переработки растительного сырья – производство технической целлюлозы, лигнина и волокнистых полуфабрикатов. В странах Африки, Азиатского и Тихоокеанского регионов, а также в США проводятся исследования по использованию в качестве источников сырья нетрадиционных видов древесины. Одна из тем публикаций, посвященных древесине тропических растений, – это возможные пути утилизации огромного количества промышленных отходов из этих пород [1–3]. Так, например, в начале данного столетия в мире ежегодно перерабатывалось около 2 млн т растительного сырья, предназначенного только для получения пальмового масла [2]. Чаще всего отходы брикетируют и используют в качестве

Михаириди Александра Михайловна – младший научный сотрудник, кандидат химических наук, тел.: (812) 341-38-15, e-mail: amikhailidi@yahoo.com

Котельникова Нина Ефимовна – ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, тел.: (812) 328-85-63, e-mail: nkotel@mail.ru

Генши Константин Викторович – старший преподаватель кафедры безопасности жизнедеятельности в техносфере, кандидат химических наук, e-mail: gensh632@gmail.com

Кушнир Евгений Юрьевич – аспирант

Базарнова Наталья Григорьевна – заведующая кафедрой органической химии, профессор, доктор химических наук, тел.: (3852) 36-95-37, e-mail: bazarnova@chem.asu.ru

топлива [4, 5], в ряде случаев они находят применение в производстве биомасел [6], для выделения сахаров [2], в производстве метана [2, 3], текстильных и медицинских изделий, пищевой упаковки [7, 8]. Известны работы, в которых изучался фракционный состав полисахаридов и физико-химические характеристики пектиновых веществ плодов [9], а также экстракты эфирных масел из древесины растений тропических пород [10].

Более глубокие научные исследования по получению волокон, целлюлозы, выделению лиг-

\* Автор, с которым следует вести переписку.

нина из древесины тропических пород и изучению их физико-химических свойств современными методами посвящены в основном таким растениям, как пальма и бамбук [4, 11, 12]. В США, например, издается журнал американского общества бамбука (The Journal of the American Bamboo Society) BAMBOO SCIENCE & CULTURE. В Азии и Тихоокеанском регионе проводятся международные конференции, посвященные изучению и применению бамбука и материалов из него [13]. Остановимся на некоторых из них. В диссертации Mansur [14] подробно изучены физические свойства древесины *Calcutta bamboo (Dendrocalamus strictus)*. Показано, что ее свойства не уступают многим применяемым видам древесины; кроме того, были получены структурно-композитные материалы, перспективность которых весьма высока. В работе Ma et al. [11] при исследовании влияния условий предгидролиза древесины *Green bamboo (Dendrocalamopsis oldhami)* на получение лигноцеллюлозных материалов отмечено, что при высоком выходе целлюлозы из древесины (80 масс. %) надмолекулярная структура целлюлозы I не изменяется при предгидролизе, а ее индекс кристалличности увеличивается. Содержание целлюлозы в древесине составляло 49 и 50 масс. %, лигнина – 23 и 18 масс. % до и после предгидролиза соответственно. Морфологическая структура древесины в результате удаления гемицеллюлоз при предгидролизе становилась более лабильной, т.е. менее плотной и жесткой. В работе Sun et al. [15] методами широкоугольного рентгеновского рассеяния, ИК-Фурье спектроскопии и <sup>13</sup>C ЯМР в твердой фазе были изучены свойства беленой сульфитной целлюлозы бамбука после обработки муравьиной кислотой и проведено их сравнение со стандартным образцом микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). Показано, что кристалличность МКЦ не менялась при гидролизе муравьиной кислотой, в то время как кристалличность целлюлозы бамбука заметно уменьшалась, что свидетельствовало, по мнению авторов, о более лабильной структуре последней и о растворении аморфной части целлюлозы. В работе Yang et al. [12] проведено сравнительное изучение волокна, полученного из целлюлозы бамбука по технологии Lyocell и других регенерированных целлюлозных волокон методами широкоугольного рентгеновского рассеяния, оптической и сканирующей микроскопии и показано, что свойства волокна из целлюлозы бамбука не уступали аналогичным свойствам волокон древесных целлюлоз. Более того, они превосходили последние по антибактериальным свойствам. В работе [16] исследована структура волокон бамбука с целью определения пригодности их для текстильных материалов. Было установлено, что химический состав и структура волокон близки к таковым волокон хлопка, льна и рами. Однако ввиду более низкой молекулярной массы они, вероятно, будут обладать большей хрупкостью. Тем не менее морфологическое строение волокон бамбука предопределяет их высокие сорбционные свойства. При сравнении потребительских свойств одежды из волокон хлопка, вискозы и бамбука было показано, что одежда из волокон бамбука не уступает по комфортности и другим потребительским свойствам одежде из других волокон [7, 8]. В работах [14, 17] сообщается о получении КМЦ, обладающей положительными свойствами, из целлюлозы, выделенной из бамбука *Dendrocalamus strictus*. При получении ацетатов целлюлозы из волокон бамбука *Cizhu (Dendrocalamus affinis)* показано, что свойства ацетатов не уступали по качеству волокнам, полученным из волокон древесных целлюлоз [18]. Перспективным направлением является также получение структурно-композитных волокон и материалов с использованием волокон бамбука [19].

Известно также растение драцена Сандера (*Dracaena Sanderiana*), называемое еще *Lucky Bamboo*, которое представляет собой кустарник, происходящий из Камеруна и распространенный в странах указанных выше регионов [20]. Структура стволовой части драцены Сандера имеет строение, аналогичное стволу бамбука, а одревесневшая часть этого растения отличается прочностью, близкой к стволу бамбука. В литературе не описано использование древесной части драцены Сандера для получения целлюлозы и других продуктов. Ввиду сходства стволовой части драцена и бамбука далее проведем сравнение именно этих двух видов растений.

Опубликовано также значительное количество работ по исследованию древесины пальмы и выделенной из нее целлюлозы [1, 4, 5, 21, 22]. При исследовании компонентного состава лигноцеллюлозных волокон, полученных делигнификацией щелочью и соляной кислотой из древесины масличной пальмы, установлено, что они содержали 59,6% холоцеллюлозы, 28,5% лигнина и другие компоненты. Они легко подвергались энзиматическому гидролизу под действием *Trichoderma viride* (до 90%), а при полном гидролизе серной кислотой давали высокий выход ксилозы [4]. В работе [21] сердцевина древесины масличной пальмы, являющаяся отходом масличного производства в Малайзии, предварительно обработанная горячей водой, подвергалась окислительной делигнификации при атмосферном давлении при 60 °C помощью 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Выход целлюлозы был высоким (до 85%). Методом ИК-Фурье-спектроскопии было подтверждено, что получена чистая целлюлоза. Описано также получение КМЦ из биомассы пальмы с содержанием альфа-целлюлозы (>90%) и низким содержанием гемицеллюлоз и золы [23]. В работах [24, 25] при ис-

следовании химического состава древесины пальмы *Elaeis guineense* было найдено, что в ней содержится 35,4% целлюлозы, 15,5% гемицеллюлоз, 19,1% лигнина, 2,4% фенолсодержащих соединений и прочие продукты. Показано, что она может быть успешно использована в качестве корма для овец [24, 25]. Перспективным в настоящее время направлением является переработка растительного сырья, в том числе волокон масличной пальмы, для получения биотоплива и использования в составе армированных волокнами композитов [26, 27]. Несмотря на значительное количество публикаций, структурные исследования целлюлозы пальмы недостаточны.

Малоизученной областью остается также исследование и применение кактусов различных видов, несмотря на то, что они являются широко распространенными тропическими растениями. Одним из наиболее популярных видов кактусов является *Cereus Peruvianus*, часто встречающийся в Южной Америке и достаточно часто в Средиземноморской Европе. Для исследования используют в основном зелень кактусов с целью экстракции биологически активных веществ и их применения в медицине, фармакологии и пищевой промышленности. Так, известны работы по ферментации волокнистой части кактусов *Cereus Peruvianus* и *Opuntia Ficus Indica* после удаления экстрактивных веществ с помощью *Aspergillus niger*, приводящей к получению глюкоамилазы и целлюлазы [28]. В работе [29] дан подробный анализ ряда наиболее известных кактусов, в том числе *Cereus Peruvianus*, с точки зрения их пищевой, фармацевтической ценности, а также возможности применения этих растений в биотехнологии, в том числе в генной и тканевой инженерии (tissue engineering).

Работ по исследованию волокнистой части кактусов очень мало. Как известно, многие виды кактусов подвергаются одревеснению, поэтому утилизация отходов в виде древесных образований кактусов может найти практическое применение.

Представляло интерес также исследовать сорбционные свойства целлюлозы, выделенной из этих пород древесины. Известно, что сорбционная способность (СС) целлюлозы разных пород растений существенно различается. Так, нами было показано, что при определении сорбционной способности образцов целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из различных пород древесины, хлопка, льна и нетрадиционных видов растительного сырья (оболочка зерен риса, стебли конопли, иголки ели и сосны) методом сорбции паров воды величины удельной поверхности (УП) целлюлозы были очень высокими, причем наиболее высокая УП была у целлюлозы и МКЦ льна (490 и 510 м<sup>2</sup>/г соответственно) [30, 31]. Одним из простых методов оценки сорбционных свойств и УП волокон, целлюлозы и различных образцов нерастительного происхождения, не требующим специального оборудования, по-прежнему является определение сорбционной способности по отношению к различным красителям. Один из широко применяемых красителей для этих целей – метиленовый голубой (МГ) [32–47]. Отметим при этом, что значения СС и УП, определяемые методом сорбции МГ, на несколько порядков ниже, чем приведенные выше значения, поскольку механизмы сорбции паров воды и МГ образцами растительного происхождения различны. Несмотря на то, что существуют более современные методы определения СС, применение этого метода оправдано, поскольку дает возможность сравнения большого массива образцов, описанных в литературе. Из многочисленных публикаций по сорбции МГ на различных образцах можно сделать вывод о том, что СС образцов целлюлозы и волокон существенно зависит от их вида и природного происхождения растений.

Исходя из приведенных выше сведений следует отметить, что многообразие пород бамбука, пальмы и кактуса делает проблематичным сравнение образцов даже в рамках одной породы.

Цель данной работы – изучение компонентного, химического и морфологического составов древесины следующих тропических растений, наиболее распространенных в восточно- и южноевропейской части Европы: пальмы *Howea fosteriana*, кактуса *Cereus Peruvians* и стволовой части драцены Сандера (далее *Howea*, *Cereus Peruvians* и *Dracaena Sanderiana* соответственно), и исследование физико-химических свойств выделенных из них образцов целлюлозы.

### Экспериментальная часть

Подготовку древесины осуществляли следующим образом. Воздушно-сухую древесину пальмы после удаления чешуи с поверхности ствола, древесную часть драцены и одревесневшую часть кактуса, предварительно освобожденную от колючек, разрезали на куски размером 1 см и измельчали в размельчителе тканей, после чего с помощью набора сит отделяли фракцию размером 0,315–1,000 мм. Влажность всех древесных образцов, определенная по стандартной методике [48], была близка и составляла 5,3–5,9%.

Выделение целлюлозы проводили следующим образом: древесину кипятили в течение 1 ч с водным раствором 15%-ной надуксусной кислоты (НУК)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Осадок промывали 70%-ным раствором этанола до отсутствия реакции на активную перекись, затем – горячей смесью этанол – ацетон [49].

Определение холоцеллюлозы с надуксусной кислотой, содержание  $\alpha$ -целлюлозы в холоцеллюлозе, содержание лигнина в модификации Комарова проводили по методикам, описанным в [48]. Средневязкостную степень полимеризации ( $\text{СП}_v$ ) целлюлозы определяли вискозиметрически в растворе кадмийэтилендиаминового комплекса [48].

Сорбционную способность образцов древесины и целлюлозы определяли по сорбции красителя метиленового голубого в водном растворе по методикам, предложенным в работах [50, 51]. Концентрацию сорбированного метиленового голубого находили по оптической плотности отработанного раствора, измеряя ее при длине волны 607 нм и толщине поглощающего слоя 3 мм на приборе ФЭК ОКБ «Спектр» СФ-2000 (Россия). В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду.

Кристаллическую структуру образцов целлюлозы характеризовали методом широкоугольного рентгеновского рассеяния. Образцы использовали без дополнительных обработок после прессования в виде таблеток. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния образцов целлюлоз снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, излучение  $\text{CuK}_\alpha$  1,54 Å, в диапазоне углов  $2\theta = 4\text{--}40^\circ$ . Изменение индекса кристалличности ( $K_p$ ) по рентгенографическим данным оценивали методом Сегала [52]. При оценке индекса кристалличности целлюлозы методом Сегала, который применяют уже на протяжении более 50 лет, используют соотношение рефлексов на кривых интенсивности рентгеновского рассеяния, обусловленных рассеянием от кристаллических областей, и размытого аморфного гало. Этот метод не раз критиковали в публикациях по многим причинам, в том числе потому, что в целлюлозе нет строгого разделения на две фазы. Существует множество других более современных методов расчета. Однако, поскольку он применяется многими исследователями до настоящего времени, для получения сравнительных характеристик мы приводим результаты расчетов индексов кристалличности, полученных этим методом.

Функциональный состав образцов древесины и выделенных целлюлозы и лигнина определяли методом ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-спектры на пропускание регистрировались на спектрометре «Инфралюм ФТ-801» в диапазоне частот 4000–550  $\text{см}^{-1}$ . Для съемки спектров прессовали таблетки с бромидом калия.

Структуру, функциональный состав и конформационные особенности полученных образцов исследовали методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР высокого разрешения в твердой фазе. Спектры регистрировали на спектрометре AVANCE-II-500WB (BRUKER, Германия) на частоте 125 МГц. Образцы упаковывали в циркониевые роторы диаметром 4 мм, спектры получали при 20 °С с вращением образца под магическим углом со скоростью 5–8 кГц и использованием методики кросс-поляризации. Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана (ТМС).

Морфологическую структуру поверхности образцов выделенной целлюлозы характеризовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе «Jeol JSM-35 CF». Съемку выполняли при увеличении в 600–2000 раз при напряжении 15 кВт.

Использовали все реактивы квалификации ч или ч.д.а.

### Результаты и обсуждение

*Состав древесины.* Элементный и компонентный составы древесины образцов *Dracaena Sanderiana*, *Howea* и *Cereus Peruvians* представлены в таблице 1.

Содержание основных элементов углерода и водорода в древесине *Howea* (44,6 и 6,4 масс. % соответственно), за исключением золы, близко к содержанию таковых для наиболее химически «чистого» образца хлопковой микрокристаллической целлюлозы (44,4 и 6,2 масс. % соответственно, зола отсутствует) [30]. Содержание этих элементов и золы в древесине *Dracaena Sanderiana* (40,9; 6,9 и 1,4 масс. % соответственно) близко к содержанию таковых в древесине бамбука, произрастающего в Индии (42,9; 6,7 и 1,1 масс. %), по данным работы [53]. Аналогичных данных для древесины кактуса *Cereus Peruvians* не имеется. Сравнивая результаты элементного анализа древесины *Cereus Peruvians* с данными для других нетрадиционных видов растительного сырья (оболочка зерен риса – 41,9; 5,8, и 12,0 масс. % соответственно; стебли конопли – 42,3; 6,6 и 5,9 масс.% соответственно; иголки ели – 47,3; 7,2 и 5,9 масс. % соответственно) [31], полученными нами и другими авторами, можно сделать вывод о том, что содержание основных элементов в древесине кактуса значительно отличается от них. Так, содержание углерода

(37,5 масс. %) существенно ниже, а золы – существенно выше (10,1 масс. %) (за исключением оболочки зерен риса, содержание золы в которой превышает содержание золы в древесине кактуса).

Содержание основных компонентов (за исключением лигнина), выделенных из древесины *Dracaena Sanderiana* и *Cereus Peruvians*, очень близко. Содержание  $\alpha$ -целлюлозы и целлюлозы, выделенных из древесины исследуемых растений, составляет 19,2–40,2 и 32,6–45,5% соответственно. Согласно данным, опубликованным в [12], содержание  $\alpha$ -целлюлозы в образцах бамбука составляло 90,2%, что существенно выше, чем в образцах древесины изучаемых растений. Значительно ниже содержание холоцеллюлозы, целлюлозы и  $\alpha$ -целлюлозы (в 2 раза) в древесине пальмы *Howea*. Однако в работе [26] было найдено, что в масличных пальмах *Mesocarp* и *EFB* содержание целлюлозы составляло 60–65%, лигнина 11–19% соответственно. Следует отметить, что в других работах представлены значительно более низкие значения содержания  $\alpha$ -целлюлозы и целлюлозы. Так, в [11, 24] показано, что содержание целлюлозы в бамбуке *Green bamboo (Dendrocalamopsis oldhami)* [11] составляло 49,6%, а в пальме *Elaeis guineense* [25] – 35,4%, что близко к исследуемым нами соответствующим образцам.

Содержание лигнина в образцах *Dracaena Sanderiana* и *Howea* было существенно ниже содержания лигнина в образцах бамбука *Dendrocalamopsis Oldhami* [2] (23,2%) и пальмы *Elaeis Guineenses* [11, 25] (19,1 и 28,5% соответственно). По-видимому, в выбранных нами условиях делигнификация прошла не полностью, и часть лигнина осталась в образцах целлюлозы, что подтвердилось при анализе  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров.

Наибольшее количество гемицеллюлоз выделено из пальмы *Howea* (27,0 масс.%), причем оно было выше, чем в образцах пальмы *Elaeis Guineenses* [11, 25] (15,5 и 20,8 масс.% соответственно).

*Физико-химические свойства образцов целлюлозы, выделенных из древесины.* В таблице 2 представлены некоторые свойства образцов целлюлозы, выделенных из древесины *Dracaena Sanderiana*, *Howea* и *Cereus Peruvians*.

Элементный состав образцов целлюлозы, выделенных из древесины, изменился. Так, содержание углерода увеличилось в образцах целлюлозы *Dracaena Sanderiana* и *Cereus Peruvians* и уменьшилось в образце целлюлозы *Howea*. Содержание водорода уменьшилось в целлюлозах *Dracaena Sanderiana* и *Howea* и несколько возросло в целлюлозе *Cereus Peruvians*. Образцы целлюлозы являются более «химически чистыми», так как зола в них или отсутствует или ее количество заметно уменьшается по сравнению с древесиной.

Таблица 1. Содержание элементов и основных компонентов древесины *Dracaena Sanderiana*, *Howea* и *Cereus Peruvians*

Содержание, %	<i>Dracaena Sanderiana</i>			<i>Howea</i>			<i>Cereus Peruvians</i>		
	С	Н	зола	С	Н	зола	С	Н	зола
Элементный состав	40,9	6,9	1,4	44,6	6,4	1,9	37,5	5,8	10,1
Холоцеллюлоза	63,1			57,4			64,1		
Гемицеллюлозы	19,1			27,0			21,3		
Целлюлоза	45,2			32,6			45,5		
$\alpha$ -целлюлоза	40,2			19,2			38,3		
Лигнин	14,4			13,1			9,7		

Таблица 2. Свойства целлюлозы, выделенной из древесины *Dracaena Sanderiana*, *Howea* и *Cereus Peruvians*

Характеристики целлюлозы и $\alpha$ -целлюлозы	<i>Dracaena Sanderiana</i>			<i>Howea</i>			<i>Cereus Peruvians</i>		
	С	Н	зола	С	Н	зола	С	Н	зола
Элементный состав	42,3	6,1	0,5	42,5	6,2	Нет	42,7	6,1	Нет
СП <sub>v</sub> (целлюлоза получена при гидролизе НУК)	575			265			220		
СП <sub>v</sub> ( $\alpha$ -целлюлоза)	860			955			835		
Индекс кристалличности K <sub>p</sub>	0,61			0,62			0,66		
Вид фибрилл (по данным СЭМ)	параллельные, с большими порами			жгутообразные, с высокой пористостью			жесткие, с разрушенным каркасом		
Сорбционная способность									
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г*	4,6/33,8			3,5/32,3			6,4/35,6		
Сорбционная способность, мг/г образца	4,4			3,3			6,1		

\*Значения удельной поверхности для образцов целлюлозы/древесины.

Целлюлоза, выделенная из древесины *Dracaena Sanderiana*, имела  $SP_v$ , равную 575, существенно превышающую соответствующие величины для других образцов. Эта величина близка к величине СП целлюлозы, выделенной из бамбука в работе [12], значение которой составляло 515. СП  $\alpha$ -целлюлозы для всех растений существенно выше, чем целлюлозы, выделенной с помощью гидролиза 15%-ным раствором НУК, что, по-видимому, связано с более интенсивным гидролизом макромолекул целлюлозы в кислой среде раствора НУК.

Величины удельной поверхности полученных целлюлоз составляли 3,5–6,4 м<sup>2</sup>/г, при этом для образца целлюлозы из древесины *Cereus Peruvians* эта величина в 1,4–1,8 раза превышала соответствующие значения для других образцов. Отметим, что величины УП для образцов древесины в 5–9 раз превышают значения УП для образцов целлюлозы, что, по-видимому, объясняет высокую выживаемость этих растений в тропических условиях. В литературе не найдено сведений о сорбционной способности образцов целлюлозы, выделенных из исследуемых нами растений. Полученные величины сорбционной способности близки таковым для отходов ряда сельскохозяйственных растений – стеблей ржи, овса, пшеницы (3,5; 4,5; 4,2 мг/г соответственно) [33], для фильтровальной бумаги (3,5 мг/г) [32]. Однако они выше, чем для хлопка (1,1 мг/г) [40, 51], и существенно ниже, чем для МКЦ (12,7 мг/г) [51] и кожуры растений (банана и цитрусовых – лимона, апельсина – 17,2; 15,8; 95,0 мг/г соответственно) [37, 41]. В то же время зерна овса и пшеницы имеют более высокую СС (17,54 и 8,34 мг/г соответственно) [36].

Для характеристики надмолекулярной структуры полученных образцов применяли метод широкоугольного рентгеновского рассеяния. На рисунке 1 представлены кривые интенсивности рентгеновского рассеяния (КИРР) образцов целлюлозы, а в таблице 3 – характеристики дифракционных максимумов. Во всех образцах присутствуют рефлексы с максимумами в области углов  $2\theta$  15°, 17°, 22,5° и 35°, характерные для отражения от плоскостей целлюлозы I, однако разрешение дифракционных рефлексов не является столь совершенным, как в случае целлюлозы I. Особенно это относится к рефлексам в области 15–17° образца целлюлозы *Cereus Peruvians*, которые не имеют четкого разделения, а представляют собой один многокомпонентный рефлекс, состоящий минимум из трех полос (15, 16 и 17°), но в определенной степени это относится и к образцам других целлюлоз. Отметим также, что наиболее интенсивные рефлексы в области 20–23° не симметричны, т.е., по-видимому, являются суперпозициями нескольких рефлексов: в области 20°, характерных для отражения от плоскостей 200 ячейки целлюлозы II, и 22,5°. Таким образом, образцы не являлись однокомпонентными кристаллическими системами и состояли, по-видимому, из целлюлозы как структурной модификации I, так и структурной модификации II. Исходя из литературных данных можно заключить, что вид рентгеновских дифрактограмм исследованных целлюлоз ближе всего к виду дифрактограмм так называемой целлюлозы  $\chi$ , получаемой обычно при обработке образцов концентрированными соляной или фосфорной кислотами [52].

Как видно из таблицы 3, все образцы целлюлозы имели близкие значения индекса кристалличности, причем наиболее высокий индекс кристалличности был у целлюлозы *Cereus Peruvians*. При сравнении с литературными данными можно отметить, что в работе [15] кристалличность целлюлозы бамбука ( $K_p=0,58$ ), рассчитанная по методу, приведенному в публикациях [54, 55], была близка к значению  $K_p$  целлюлозы *Dracaena Sanderiana*. В работе [11] при использовании другого метода расчета кристалличности было получено более низкое значение  $K_p$  (0,47) для целлюлозы бамбука. Несимметричность рефлекса в области  $2\theta$  20–23° не позволила рассчитать ширину кристаллитов целлюлозы. Данных по кристалличности для образцов целлюлозы *Howea* и *Cereus Peruvians* не найдено.

Таблица 3. Характеристики дифракционных максимумов и индексы кристалличности образцов целлюлозы *Dracaena Sanderiana*, *Howea* и *Cereus Peruvians*

Образец целлюлозы	Плоскости кристаллической ячейки	Брэгговский угол, $2\theta^\circ$	Интенсивность, Срс	$K_p$
<i>Dracaena Sanderiana</i>	110	14,95	242	0,61
	110	17,05	224	
	200	22,45	330	
	004	34,90	151	
<i>Howea</i>	110	15,12	128	0,62
	110	17,21	126	
	200	22,55	170	
	004	34,62	72	
<i>Cereus Peruvians</i>	110	15,01	293	0,66
	110	17,16	275	
	200	22,58	475	
	004	34,80	223	

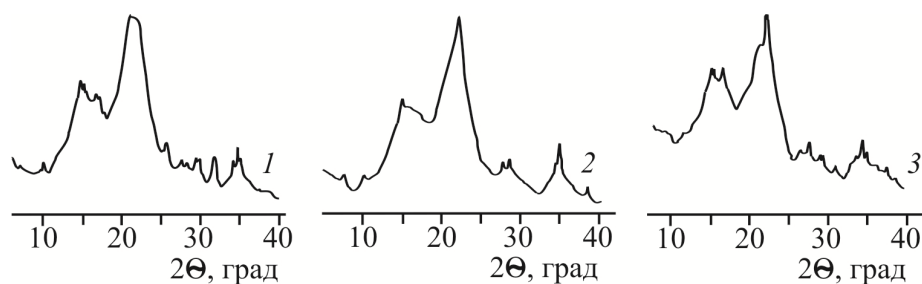


Рис. 1. Кривые интенсивности широкоугольного рентгеновского рассеяния образцов целлюлозы, выделенной из: 1 – *Dracaena Sanderiana*, 2 – *Cereus Peruvians*, 3 – *Howea*

ИК-спектры образцов древесины, целлюлозы и лигнина приведены на рисунке 2. Интенсивные полосы поглощения в спектрах образцов древесины и лигнина находятся в области  $1200\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ ,  $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  и  $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ . Поглощение в области  $1220\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  относится к вибрации следующих связей в лигнине: мостичных эфирных связей в области  $1250\text{ см}^{-1}$ , деформационных C–H алифатических связей  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ -групп в области  $1460\text{ см}^{-1}$ , к скелетным вибрациям ароматических фенилпропановых групп в области  $1420$  и  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ . В спектрах лигнина (рис. 2, спектры 3) полосы поглощения высокой интенсивности в спектральной области  $800\text{--}1330\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям синригидовых структур: валентные колебания C–O-групп ( $1330\text{ см}^{-1}$ ); деформационные колебания C–H групп ( $1110\text{ см}^{-1}$ ); внеплоскостные крутильные C–H колебания ( $830\text{ см}^{-1}$ ); гваяциловых структур: валентные колебания C–O ( $1250\text{ см}^{-1}$ ), крутильные плоскостные колебания ароматических колец ( $1050\text{ см}^{-1}$ ), внеплоскостные крутильные C–H колебания ( $860\text{ см}^{-1}$ ), а также *n*-гидроксифениловых структур [15, 21, 56–60].

Интенсивное поглощение в области  $1650\text{--}1600$  и  $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$  связано с валентными колебаниями карбоксильных  $\text{COO}^-$  и карбонильных C=O групп. Известно, что положение полос поглощения этих групп зависит от их конъюгации с бензольными кольцами. В случае конъюгации положение максимума располагается ниже  $1700\text{ см}^{-1}$ , а в ее отсутствие – выше  $1700\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, адсорбированная вода проявляется полосой поглощения в области  $1630\text{--}1640\text{ см}^{-1}$  [61].

Валентные колебания C–H-связей в метиленовых и метиновых группах целлюлозы и лигнина находятся в области  $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  с максимумами в области  $2853$  и  $2945\text{ см}^{-1}$  и характеризуют соответственно симметричные и асимметричные валентные колебания C–H-связей в  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ - и CH-группах.

Широкие полосы поглощения в спектрах всех образцов в области  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям гидроксильных групп [57–63].

Интенсивность полос поглощения в области  $1100\text{--}1330\text{ см}^{-1}$  особенно велика в спектре лигнина, выделенного из древесины пальмы: она превышает по интенсивности полосу поглощения гидроксильных групп в области  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ . Для образцов лигнинов из древесины бамбука и кактуса эти полосы соизмеримы с полосой OH-групп, однако для образца лигнина из древесины бамбука полосы поглощения в области  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям C–H-групп в  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и CH, имеют интенсивность, превышающую интенсивность полосы OH-групп, а также этих полос в спектрах других лигнинов.

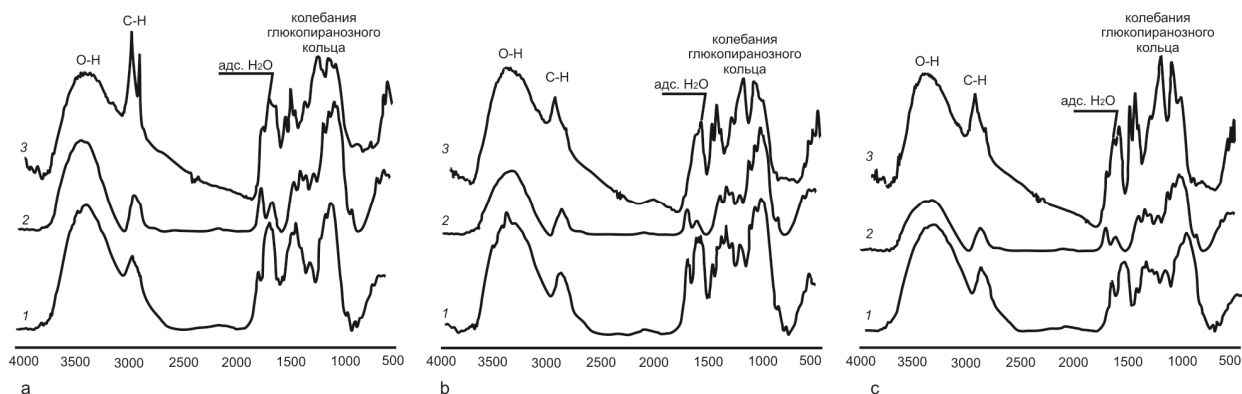


Рис. 2. ИК-спектры древесины (1), целлюлозы (2) и лигнина (3) растений *Dracaena Sanderiana* (a), *Cereus Peruvians* (b) и *Howea* (c)



Делигнификация древесных образцов приводила к уменьшению или исчезновению в спектрах полос поглощения, относящихся к колебаниям функциональных групп лигнина. Так, в спектрах древесины и лигнина полосы поглощения в области  $700\text{--}500\text{ см}^{-1}$  (С–О–С и С–О–Н связей вне плоскости кольца) были более интенсивными, чем в спектрах целлюлозы. В области  $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$  в спектрах целлюлозы отсутствует поглощение, а в спектрах лигнина выделяется интенсивная полоса  $\sim 1160\text{ см}^{-1}$ , соответствующая атомам С–О–С в  $\beta$ -(1,4)-гликозидных связях [61]. Интенсивные полосы поглощения в области  $1510$  и  $1530\text{ см}^{-1}$ , присутствующие в спектрах лигнина и древесины, не наблюдались в спектрах целлюлозы. Полоса, характеризующая поглощение адсорбированной воды в спектрах целлюлозы, имела значительно более низкую интенсивность по сравнению со спектрами древесины и лигнина. Содержание С–Н связей, судя по полосе  $2900\text{ см}^{-1}$ , в лигнине существенно выше, чем в древесине и целлюлозе.

В спектрах образцов целлюлозы (рис. 2, спектры 2) полосы поглощения ОН-групп в области  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  являлись достаточно симметричными. Как известно, ОН-группы связаны внутри- и межмолекулярными водородными связями в целлюлозной цепи. Симметрия этой полосы характеризует тот факт, что в данных образцах количество внутримолекулярных О(3)Н...О(6) и О(2)Н...О(6) и межмолекулярных О(6)Н...О(3) Н-связей примерно одинаково.

Таким образом, полученные с помощью ИК-спектроскопии данные свидетельствовали о том, что образцы целлюлозы являлись достаточно химически «чистыми». Сравнение ИК-спектров исследуемых образцов со спектрами целлюлозных волокон, выделенных как из традиционных древесных пород [64–66], так и нетрадиционных [15, 21, 59, 60], показало, что исследуемые целлюлозы по функциональному составу близки описанным в литературе. Как исследуемые, так и ранее описанные образцы содержали значительное количество карбонильных и карбоксильных групп [66, 67]. В других спектральных областях существенных различий не выявлено.

$^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры высокого разрешения в твердой фазе для образцов древесины и целлюлозы *Dracaena Sanderiana*, *Howea* и *Cereus Peruvians* представлены на рисунке 3. Химические сдвиги (х.с.) в спектрах образцов целлюлозы, в соответствии с литературными данными [15, 16, 59, 67–72], находились в области 105 м.д. (ppm) для атома  $\text{C}_1$ ; 84 и 89 м.д. для атома  $\text{C}_4$ ; 72 и 75 м.д. для атомов  $\text{C}_{2,3,5}$ ; 63 и 65 м.д. для атома  $\text{C}_6$  (табл. 4).

Сравнение спектров ЯМР образцов древесины и целлюлозы показало, что во всех случаях спектры целлюлозы отличались по разрешению сигналов и по их количеству. Так, в спектрах целлюлозы отсутствовали х.с. в областях 21, 33 и 56 м.д., а также 150 и 170 м.д. Первая группа сигналов соответствует сигналам углеродных атомов в  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -группах. Сигналы в области 150 и 170 м.д. относятся к атомам углерода, связанным двойной связью. Таким образом, при делигнификации происходило удаление основного количества этих групп, принадлежащих лигнину.

Особенно заметно изменение х.с. атомов  $\text{C}_4$  и  $\text{C}_6$ . Последние характеризуют изменение поворотно-изомерного состава оксиметильных групп, и этот сдвиг наиболее чувствителен к структурным изменениям. Так, во всех образцах целлюлозы преимущественно присутствует изомер в более низкополюной области ( $\sigma = 63$  м.д.), что характерно для целлюлозы II [72]. В образцах *Dracaena Sanderiana* и *Howea* присутствовал также изомер в более высокополюной области ( $\sigma = 65$  м.д.), что чаще встречается в образцах целлюлозы I.

Соотношение интенсивностей х.с. атомов  $\text{C}_4$  в области 84 и 88–89 м.д., связанного с углом поворота звеньев целлюлозы вокруг связи  $\text{C}_4\text{--O}_1$  [72], принято в литературе в качестве относительной характеристики степени кристалличности целлюлозы и обычно сравнивается с индексом кристалличности, определенном из рентгенографических данных [15, 59]. Оценка этих соотношений для полученных образцов целлюлозы показала, что их относительная кристалличность не превышает 45%.

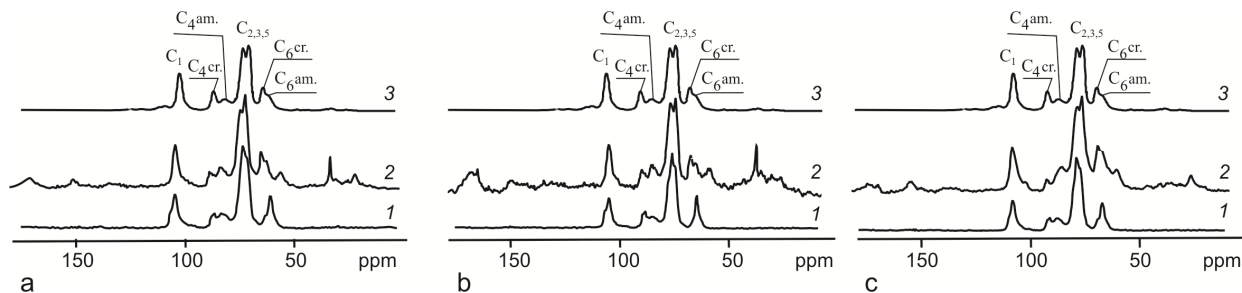


Рис. 3.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры целлюлозы (1), древесины (2) и модельный спектр природной целлюлозы I (3) растений: а – *Dracaena Sanderiana*, б – *Cereus Peruvians*, в – *Howea*



Таблица 4. Химические сдвиги в спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР образцов целлюлозы *Dracaena Sanderiana*, *Howea*, *Cereus Peruvians* и некоторых видов бамбука [15, 59]

Образец	Химические сдвиги, м.д				$I_{\text{кр}}$ (по соотношению сигналов 88/84 м.д.)
	$\text{C}_1$	$\text{C}_4$	$\text{C}_{2,3,5}$	$\text{C}_6$	
<i>Dracaena Sanderiana</i>	105,29	88,30; 84,29	75,08; 73,0	65,3; 63,0	0,45
<i>Howea</i>	105,29	88,03; 84,29	74,80; 73,0	65,4; 63,0	0,40
<i>Cereus Peruvians</i>	105,58	88,03; 84,00	75,08; 73,0	62,7	0,48
Бамбук <i>Maozhu bamboo – Phyllostachys edulis Riv.</i> [59]	105,2; 104,8	89,0; 84,0	–	65,4; 63,5	0,73
Отбеленное волокно бамбука [15]	105,85	89,68; 84,37	75,90; 73,30	65,8; 63,4	0,30

В работе [15] при сравнении методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР МКЦ и отбеленных волокон бамбука, полученных сульфитной варкой, показано, что, несмотря на то, что кристалличность последних была ниже, чем МКЦ, положение и интенсивность основных сигналов в спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР у них совпадали. В работе [59] авторы также сравнивали основные структурные характеристики, включая полученные из  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров, образцов волокон бамбука (*Maozhu bamboo – Phyllostachys edulis Riv.*), хлопка, льна и рами. Сходство положения основных сигналов зафиксировано для всех образцов, однако рассчитанные структурные характеристики были более близкими для волокон бамбука и рами, чем бамбука, хлопка и льна. Сравнение спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР образца целлюлозы *Dracaena Sanderiana* и образцов волокон бамбука (табл. 4, образцы 1, 4 и 5 соответственно), цитированных выше, показало, что положения основных сигналов х.с. близки, однако величины кристалличности, вычисленные согласно соотношению интенсивностей сигналов 88 и 84 м.д., заметно отличаются. Так, отбеленное волокно бамбука имело кристалличность ниже [15], а волокно бамбука *Phyllostachys edulis Riv.* – выше [59], чем у исследованных образцов. Очевидно, это объясняется различными условиями выделения целлюлозы из исходного сырья, а также различными методами расчета указанной величины.

Образцы волокон исследуемых целлюлоз имели фибриллярную структуру (рис. 4). Однако фибриллы этих целлюлоз были существенно разрушены в процессе делигнификации и гидролиза. Фибриллы образцов целлюлозы, выделенных из *Dracaena Sanderiana* (рис. 4, 1 и 2) и *Howea* (рис. 4, 5 и 6), имели вытянутую или жгутообразную форму с большими, регулярно расположенными сквозными порами-каналами, которые были хорошо видны с торцов волокон (рис. 4, 2 и 6). На ряде электронных фотографий фибрилл целлюлозы *Howea* и *Cereus Peruvians* видны сохранившиеся при делигнификации стенки сосудов древесины с порами близких размеров ( $1,7\text{--}2,0 \times 2,9\text{--}3,0$  мкм и  $1,5\text{--}1,8 \times 3,2\text{--}3,5$  мкм соответственно) (рис. 4, 5а).

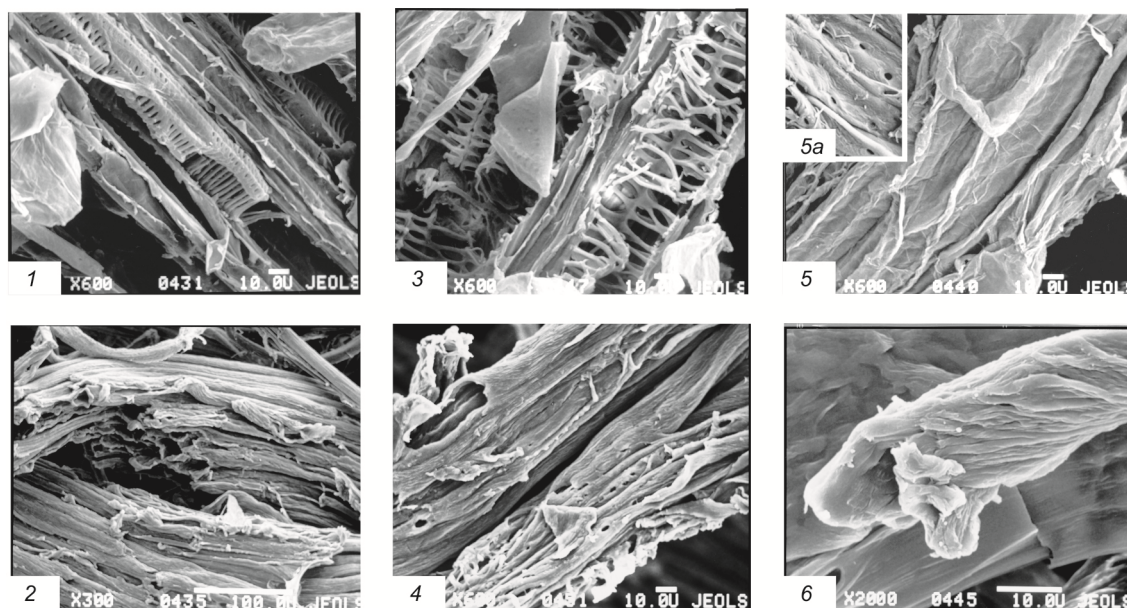


Рис. 4. Сканирующие электронные микрофотографии образцов целлюлозы *Dracaena Sanderiana* (1), *Cereus Peruvians* (3), *Howea* (5 и 5а), выделенных с помощью НУК, и  $\alpha$ -целлюлозы *Dracaena Sanderiana* (2), *Cereus Peruvians* (4), *Howea* (6)

Отметим, что в упомянутых выше необработанных волокнах *Green bamboo* фибриллы более компактны, сквозные поры, являющиеся васкулярными элементами, однородные по размерам и видны на кросс-секциях волокон [11]. В случае волокон фибрилл целлюлозы *Howea* и *Cereus Peruvians* они хорошо видны не только на срезах, но и вдоль фибрилл (рис. 4, 5а). Волокна целлюлозы из *Cereus Peruvians* (рис. 4, 3 и 4) имели вид жестких палочкообразных частиц, каркас которых существенно разрушен. Особенностью фибрилл являлось то, что даже при значительных разрушениях, которым подверглись волокна целлюлозы в процессе выделения, основной остов каркаса был не полностью разрушен и представлял собой регулярную реброобразную сетку, части которой соединены по типу «гребенки», хорошо видимой в микроскоп. Особенно это заметно для образцов целлюлозы *Dracaena Sanderiana* (рис. 4, 1 и 2) и *Cereus Peruvians* (рис. 4, 3 и 4). Как видно из микрофотографий,  $\alpha$ -целлюлоза менее деструктурирована по сравнению с целлюлозой, выделенной с помощью НУК. Это подтверждает значения СП  $\alpha$ -целлюлозы, значительно превышающие СП целлюлозы, полученной кислотным методом (табл. 2).

### Выводы

Изучены компонентный и химический составы древесины растений *Dracaena Sanderiana* и пальмы *Howea*, а также впервые охарактеризована одревесневшая часть кактуса *Cereus Peruvians*. При переработке древесины получены полисахариды с высоким выходом, в том числе образцы целлюлозы, структура и морфология которых были изучены методами широкоугольного рентгеновского рассеяния, ИК-Фурье-спектроскопии, спектроскопии  $^{13}\text{C}$  ЯМР высокого разрешения в твердой фазе и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что выделенные целлюлозы *Dracaena Sanderiana* и *Howea* по компонентному и функциональному составу близки аналогичным образцам различных видов бамбука, пальмы, а также лубяных волокон. Целлюлоза, выделенная из древесины *Cereus Peruvians*, сравнима по этим показателям с целлюлозами *Dracaena Sanderiana* и *Howea*. Структурная организация волокон целлюлозы *Dracaena Sanderiana*, *Howea* и *Cereus Peruvians* не является совершенной и представляет собой сочетание целлюлозы I и II, что существенно отличает полученные образцы от исследованных ранее. Удовлетворительная сорбционная способность указанных целлюлоз может представлять интерес для комплексной переработки и получения перспективных композиционных материалов и сорбентов.

*Авторы выражают благодарность Н.Н. Сапрыкиной за съемку образцов на сканирующем электронном микроскопе, В.К. Лаврентьеву – за получение рентгеновских дифрактограмм образцов, Е.Н. Власовой – за регистрацию ИК-Фурье-спектров и М.В. Мокееву – за регистрацию  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров.*

### Список литературы

1. Alriols M.G., Tejado A., Blanco M., Mondragon I., Labidi J. Agricultural palm oil tree residues as raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process // Chem. Eng. J. 2009. Vol. 148, N1. Pp. 106–114.
2. Mielke S. Present and future position of palm and palm kernel oils in world supply and trade // J. Am. Oil Chem. Soc. 1985. N62. Pp. 193–197.
3. Kobayashi F., Take H., Asada Ch., Nakamura Y. Methane production from steam-exploded bamboo // J. of Biosci. And Bioengineering. 2004. Vol. 97, N6. Pp. 426–428.
4. Koba Y., Ishizaki A. Chemical composition of palm fiber and its feasibility as cellulosic raw material for sugar production // Agric. Biol. Chem. 1990. Vol. 54, N5. Pp. 1183–1187.
5. Nasrin A.B., Ma A.N., Choo Y.M., Mohamad S., Rohaya M.H., Azali A., Zainal Z. Oil palm biomass as potential substitution raw materials for commercial biomass briquettes production // Amer. J. Appl. Sci. 2008. Vol. 5, N3. Pp. 179–183.
6. Junga S.-H., Kanga B.-S., Kim J.-S. Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2008. Vol. 82, N2. Pp. 240–247.
7. Gericke A., Van der Pol Y. A comparative study of regenerated bamboo, cotton and viscose rayon fabrics. Part 1. Selected comfort properties // J. Family Ecol. Consumer Sci. 2010. Vol. 38. Pp. 63–73.
8. Wu H.Y., Zhang W.Y., Li J. Study on improving the thermal-wet comfort of clothing during exercise with an assembly of fabrics // Fibres & Textiles in Eastern Europe. 2009. Vol. 17, N4(75). Pp. 46–51.
9. Силагадзе М.А., Карчава М.С., Ардеманашвили Т.В., Джинджолия Ш.Р. Полисахаридный комплекс плодов кокосовой пальмы *Butia capitata* // Хранение и переработка сельхозсырья. 2009. №10. С. 11–12.
10. Силагадзе М., Иобидзе А. Использование плодов и продуктов переработки пальмы в пищевой промышленности // Пищевая промышленность. 2008. №2. С. 64–66.

11. Ma X., Huang L., Chen Y., Cao Sh., Chen L. Preparation of bamboo dissolving pulp for textile production. Part 1. Study on prehydrolysis of green bamboo for producing dissolving pulp // *BioResources*. 2011. N6(2). Pp. 1428–1439.
12. Yang G., Zhang Y., Shao H., Hu X. A comparative study of bamboo lyocell fiber and other regenerated cellulose fibers // *Holzforschung*. 2009. Vol. 63, N1. Pp. 18–22.
13. Aminuddin M., Latif M.A. Bamboo in Malaysia: Past, present and future research // *Bamboo in Asia and the Pacific: Proceedings 4<sup>th</sup> Int. Bamboo Workshop*. Chiangmai, Thailand. 1991. Pp. 349–354.
14. Mansur A. Analysis of Calcutta bamboo for structural composite materials // PhD thesis. Department of Wood Science and Forest Products. 2000. USA. URL: <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-08212000-10440027/>.
15. Sun Y., Lin L., Deng H., Li Y., He B., Sun R., Ouyang P. Structural changes of bamboo cellulose in formic acid // *BioResources*. 2008. N3(2). Pp. 297–315.
16. Wang Y., Wang G., Cheng H., Tian G., Liu Zh., Xiao Q.F., Zhou X., Han X., Gao X. Structures of Bamboo fiber for textiles // *Textile Res. J.* 2010. Vol. 80, N4. Pp. 334–343.
17. Khullar R., Varshney V.K., Heinze Th. Carboxymethylation of cellulose isolated from Bamboo (*Dendrocalamus strictus*) // *Cell. Chem. Tech.* 2006. Vol. 40, N7. Pp. 545–552.
18. He J., Cui Sh., Wang Sh.-y. Preparation and crystalline analysis of high-grade Bamboo dissolving pulp for cellulose acetate // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 107. Pp. 1029–1038.
19. Tanaka C., Okubo K., Fujii T. Effective degree of fibrillation of micro-fibrillated Bamboo fiber processed by stone mill for improving mechanical properties of PLA composite // *J. Soc. Materials Sci.* 2009. Vol. 58, N5. Pp. 368–372.
20. *Dracaena sanderiana* information from NPGS/GRIN. URL: <http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/npgs/html/taxon.pl?449327/>
21. Yan F.Y., Krishnian D., Rajin M., Bono A. Cellulose extraction from palm kernel cake using liquid phase oxidation // *J. Engin. Sci. Tech.* 2009. Vol. 4, N1. Pp. 57–68.
22. Wan Daud W.R., Law K.-N. Oil palm fibers as papermaking material: potentials and challenges // *BioResource*. 2011. Vol. 6, N1. Pp. 901–917.
23. Wan Daud W.R., Zainuddin Z., Munawar R.F. Waste to gold – from oil palm biomass to EcoPalm CMC // *Technology News*. 2005. URL: <http://www.researchsea.com/html/article.php/aid/280/cid/2?PHPSESSID=5dfmq6coimvh0e84pgg26c2hp2>
24. Osakwel I., Steingass H. Effect of dried *Elaeis Guineense* supplementation to basal hay diet on energy and protein metabolism of West African dwarf sheep // *Tropentag 2010. Conf. Intern. Research Food Security, Natural Resource Management and Rural Development*. ETH Zurich, Switzerland, 2010.
25. Osakwel I., Steingass H., Drochner W. Effect of dried *Elaeis guineense* supplementation on nitrogen and energy partitioning of WAD sheep fed a basal hay diet // *Animal Feed Sci. Technol.* 2004. Vol. 117, Iss. 1–2. Pp. 75–83.
26. Taj S., Munawar M.A., Khan Sh. Natural fiber-reinforced polymer composites // *Proc. Pakistan Acad. Sci.* 2007. Vol. 44, N2. Pp. 129–144.
27. Sghaier S., Zbidi F., Zidi M. Characterization of Doum palm fibers after chemical treatment // *Textile Res. J.* 2009. Vol. 79, N12. Pp. 1108–1114.
28. Oliveira M.A., Rodrigues C., dos Reis E.M., Nozaki J. Production of fungal protein by solid substrate fermentation of cactus *Cereus Peruvianus* and *Opuntia Ficus Indica* // *Quim. Nova*. 2001. Vol. 24, N3. Pp. 307–310.
29. Shedbalkar U.U., Adki V.S., Jadhav J.P., Bapat V.A. Cacti: applications and biotechnological insights // *Tropical Plant Biol.* 2010. Vol. 3. Pp.136–150.
30. Leppanen K., Andersson S., Torkkeli M., Knaapila M., Kotelnikova N. Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering // *Cellulose*. 2009. Vol. 16, N6. Pp. 999–1015.
31. Virtanen T., Leppanen K., Andersson S., Heiskanen L., Torkkeli M., Knaapila M., Kotelnikova N., Maunu S.L., Serimaa R. A physico-chemical characterisation of new raw materials for microcrystalline cellulose manufacturing // *Cellulose*. 2012. Vol. 19, N1. Pp. 219–235.
32. 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.
33. Броварова О.В. Получение и исследование свойств сорбционных материалов на основе растительных биополимеров : дис. ... канд. хим. наук. Сыктывкар, 2006. 157 с.
34. Neale S.M. The absorption of dyes by cellulose – Part X. The absorption of cationic dyes // *Trans. Faraday Soc.* 1947. Vol. 43. Pp. 338–342.
35. Yan H., Zhang W., Kan X., Dong L., Jiang Z., Li H., Yang H. Sorption of methylene blue by carboxymethyl cellulose and reuse process in a secondary sorption star // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. Vol. 380, Iss. 1–3. Pp. 143–151.
36. Abdulhamid S.A., Asil A.A. The effect of soaking process of agricultural wastes on the adsorption of methylene blue dye // *Inter. Food Res. J.* 2011. Vol. 18, N3. Pp. 977–981.
37. Annadurai G., Juang R.-Sh., Lee D.-J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions // *J. Hazardous Mater.* 2002. B92. Pp. 263–274.
38. Yu X., Atalla R.H. A staining technique for evaluating the pore structure variations of microcrystalline cellulose powders // *Powder Technol.* 1998. N2. Pp. 135–138.
39. Husseien M., Amer A.A., El-Maghraby A., Taha N.A. Utilization of barley straw as a source of a activated carbon for removal of methylene blue from aqueous solution // *J. Appl. Sci. Res.* 2007. Vol. 3, N11. Pp. 1352–1358.
40. Koltai L., Baksay M., Rohrsetzer S. Determinations of the colloidal structure of pulp fibres by adsorption in liquid medium. The role of pulping process // *Acta Polytechn. Hungarica*. 2008. Vol. 5, N3. Pp. 87–92.

41. 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.
42. Mathew Th., Madhu G. Adsorption of methylene blue on coconut cake // *A Kinetic Approach*. 08-20.
43. Morales A., Bordallo E., Leon V., Rieumont J. Adsorption and releasing properties of bead cellulose // *Chinese J. Polym. Sci.* 2004. Vol. 22, N5. Pp. 417–423.
44. Nwabanne J.T., Mordi M.I. Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye using bamboo // *African J. Biotechnol.* 2009. Vol. 8, N8. Pp. 1555–1559.
45. Prasad R.N., Viswanathan S., Devi J.R., Rajkumar J., Parthasarathy N. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of CBB by coir pith // *American-Eurasian J. Sci. Res.* 2008. Vol. 3, N2. Pp. 123–127.
46. Samarghandi M.R., Hadi M., Moayedi S., Askari F.B. Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon // *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.* 2009. Vol. 6, N4. Pp. 285–294.
47. Durala M.U., Cavasa L., Papageorgiou S.K., Katsaros F.K. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies // *Chem. Engineer. J.* 2011. Vol. 168, Iss. 1. Pp. 77–85.
48. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
49. Калюта Е.В. Молекулярно-массовые характеристики эфиров целлюлозы, полученные при карбоксиметилировании и нитровании древесины : дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2007. 141 с.
50. Ягодин В.И., Антонов В.Н. Методика определения удельной поверхности измельченной древесной зелени // Изучение химического состава древесной зелени: методические основы. Рига, 1983. С. 33–38.
51. Kaewprasit Ch., Hequet E., Abidi N., Gourlot 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.
52. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. М., 1974. Т. 1. 249 с.
53. Ganesh A. Bamboo Characterization for thermochemical conversion and feasibility study of Bamboo based gasification and charcoal making // PhD thesis, Energy Systems Engineering of Indian Institute of Technology, Mumbai, India. 2003.
54. Zhou D., Zhang L., Guo S. Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads // *Water Res.* 2005. Vol. 39, N16. Pp. 3755–3762.
55. Focher B., Palma M., Canetti T., Torri M., Cosentino G.C., Gastaldi G. Structural differences between non-wood plant celluloses: Evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry // *Industr. Crops and Prod.* 2001. Vol. 13, N3. Pp. 193–208.
56. Garcia A., Amendola D., González M., Spigno G., Labidi J. Lignin as natural radical scavenger. Study of the antioxidant capacity of apple tree pruning lignin obtained by different methods // *Chem. Engineering Transactions*. 2011. Vol. 24. Pp. 925–931.
57. Jia Ya.-D., Zhou X.-F. Mechanism of co-salen biomimetic catalysis bleaching of Bamboo pulp // *Adv. Biomimetics*. Part 14. Pp. 297–302.
58. Kondo T. The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose // *Cellulose*. 1997. Vol. 4, N4. Pp. 281–292.
59. He J., Tang Yu., Wang Sh.-Yu. Differences in morphological characteristics of Bamboo fibres and other natural cellulose fibres: Studies on X-ray diffraction, solid state <sup>13</sup>C-CP/MAS NMR, and second derivative FTIR spectroscopy data // *Iranian Polym. J.* 2007. Vol. 16, N12. Pp. 807–818.
60. Liu C.F., Xu F., Sun J.X., Ren J.L., Curling S., Sun R.C., Fowler P., Baird M.S. Physicochemical characterization of cellulose from perennial ryegrass leaves (*Lolium perenne*) // *Carbohydrate Research*. 2006. Vol. 341, N16. Pp. 2677–2687.
61. Cao Y., Tan H. Structural characterization of cellulose with enzymatic treatment // *J. Molecular Structure*. 2004. Vol. 705, N1–3. Pp. 189–193.
62. Wang L., Han G., Zhang Y. Comparative study of composition, structure and properties of *Apocynum venetum* fibers under different pretreatments // *Carbohydr. Polym.* 2007. Vol. 69, N2. Pp. 391–397.
63. Pandey K.K. Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood // *Polym. Degrad. Stability*. 2005. Vol. 90, N1. Pp. 9–20.
64. Morais S.A.L., Nascimento E.A., Queiroz C.R.A.A., Piló-Veloso D., Drumond M.G. Studies on polyphenols and lignin of *astronium urundeuva* wood // *J. Braz. Chem. Soc.* 1999. Vol. 10, N6. Pp. 447–452.
65. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М., 1988. 511 с.
66. Лигнины (структуры, свойства, реакции) / под ред. К.В. Саркацена, К.Х. Людвига. М., 1975. 632 с.
67. Khiari R., Mauret E., Belgacem, M.N., Mhemmi, F. Tunisian date palm rachis used as an alternative source of fibres for papermaking applications // *BioResource*. 2011. Vol. 6, N1. Pp. 265–281.
68. Renard C.M.G.C., Jarvis M.C. A cross-polarization, magic-angle-spinning, <sup>13</sup>C-nuclear-magnetic-resonance study of polysaccharides in sugar beet cell walls // *Plant Physiol.* 1999. Vol. 119. Pp. 1315–1322.
69. Konturri E.J. Surface chemistry of cellulose: from natural fibres to model surfaces : Academic Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, Nederland, 2005. 145 p.
70. Gast J.C., Atalla R.H., McKelvey R.D. The <sup>13</sup>C-NMR spectra of the xylo- and cello-oligosaccharides // *Carbohydr. Res.* 1980. Vol. 84, Iss. 1. Pp. 137–146.
71. Mauni S.L., Liitia T., Kauliomaki S., Hortling B., Sundquist J. <sup>13</sup>C CP/MAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps // *Cellulose*. 2000. Vol. 7, N2. Pp. 147–159.

72. Котельникова Н.Е., Елкин А.Ю., Кольцов А.И., Петропавловский Г.А., Сазанов Ю.Н. Применение метода  $^{13}\text{C}$  ЯМР высокого разрешения в твердой фазе для исследования полиморфных модификаций, продуктов гидролиза и термализации целлюлозы // Методы исследования целлюлозы. Рига, 1988. С. 61–64.

Поступило в редакцию 8 сентября 2011 г.

Mikhailidi A.M.<sup>1\*</sup>, Kotelnikova N.E.<sup>2</sup>, Gensh K.V.<sup>3</sup>, Kushnir E.Yu.<sup>3</sup>, Bazarnova N.G.<sup>3</sup> COMPOSITION AND PROPERTIES OF WOOD AND CELLULOSE FROM TROPICAL PLANTS

<sup>1</sup>St. Petersburg State University of Technology and Design, B. Morskaya st., 18, St. Petersburg, 191186 (Russia)

<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, pr. Bol'shoi, 31, St. Petersburg, 199004 (Russia)

<sup>3</sup>Altai State University, Lenina st., 61, Barnaul, 656049 (Russia)

The component, chemical and morphological content of wood species of the palm *Howea fosteriana*, the cactus *Cereus Peruvians* and the wood stem of the plant *Dracaena Sanderiana* have been studied. The crystalline structure and the physico-chemical properties of cellulose samples extracted from wood species have been investigated with wide-angle X-ray scattering, Fourier transform infrared spectroscopy,  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance techniques and scanning electron microscopy.

**Keywords:** wood, cellulose, lignin, cactus, palm.

### References

- Alriols M.G., Tejado A., Blanco M., Mondragon I., Labidi J. *Chem. Eng. J.*, 2009, vol. 148, no. 1, pp. 106–114.
- Mielke S. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1985, no. 62, pp. 193–197.
- Kobayashi F., Take H., Asada Ch., Nakamura Y. *J. of Biosci. And Bioengineering*, 2004, vol. 97, no. 6, pp. 426–428.
- Koba Y., Ishizaki A. *Agric. Biol. Chem.*, 1990, vol. 54, no. 5, pp. 1183–1187.
- Nasrin A.B., Ma A.N., Choo Y.M., Mohamad S., Rohaya M.H., Azali A., Zainal Z. *Amer. J. Appl. Sci.*, 2008, vol. 5, no. 3, pp. 179–183.
- Junga S.-H., Kanga B.-S., Kim J.-S. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*, 2008, vol. 82, no. 2, pp. 240–247.
- Gericke A., Van der Pol Y. *J. Family Ecol. Consumer Sci.*, 2010, vol. 38, pp. 63–73.
- Wu H.Y., Zhang W.Y., Li J. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2009, vol. 17, no. 4(75), pp. 46–51.
- Silagadze M.A., Karchava M.S., Ardemanashvili T.V., Dzhindzholiia Sh.R. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyria*, 2009, no. 10, pp. 11–12 (in Russ.).
- Silagadze M., Iobidze A. *Pishchevaia promyshlennost'*, 2008, no. 2, pp. 64–66 (in Russ.).
- Ma X., Huang L., Chen Y., Cao Sh., Chen L. *BioResources*, 2011, vol. 6, no. 2, pp. 1428–1439.
- Yang G., Zhang Y., Shao H., Hu X. *Holzforchung*, 2009, vol. 63, no. 1, pp. 18–22.
- Aminuddin M., Latif M.A. *Bamboo in Asia and the pacific: Proceedings 4th Int. Bamboo Workshop*. Chiangmai, Thailand. 1991, pp. 349–354.
- Mansur A. PhD thesis. Department of Wood Science and Forest Products. 2000. USA. URL: <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-08212000-10440027/>.
- Sun Y., Lin L., Deng H., Li Y., He B., Sun R., Ouyang P. *BioResources*, 2008, vol. 3, no. 2, pp. 297–315.
- Wang Y., Wang G., Cheng H., Tian G., Liu Zh., Xiao Q.F., Zhou X., Han X., Gao X. *Textile Res. J.*, 2010, vol. 80, no. 4, pp. 334–343.
- Khullar R., Varshney V.K., Heinze Th. *Cell. Chem. Tech.*, 2006, vol. 40, no. 7, pp. 545–552.
- He J., Cui Sh., Wang Sh.-y. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, vol. 107, pp. 1029–1038.
- Tanaka C., Okubo K., Fujii T. *J. Soc. Materials Sci.*, 2009, vol. 58, no. 5, pp. 368–372.
- Dracaena sanderiana* information from NPGS/GRIN. URL: <http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/npgs/html/taxon.pl?449327/>.
- Yan F.Y., Krishnian D., Rajin M., Bono A. *J. Engin. Sci. Tech.*, 2009, vol. 4, no. 1, pp. 57–68.
- Wan Daud W.R., Law K.-N. *BioResource*, 2011, vol. 6, no. 1, pp. 901–917.
- Wan Daud W.R., Zainuddin Z., Munawar R.F. *Technology News*. 2005. URL: <http://www.researchsea.com/html/article.php/aid/280/cid/2?PHPSESSID=5dfmq6coimvh0e84pgg26c2hp2>
- Osakwel I., Steingass H. *Tropentag 2010. Conf. Intern. Research Food Security, Natural Resource Management and Rural Development*. ETH Zurich, Switzerland, 2010.
- Osakwel I., Steingass H., Drochner W. *Animal Feed Sci. Technol.*, 2004, vol. 117, Iss. 1–2, pp. 75–83.
- Taj S., Munawar M.A., Khan Sh. *Proc. Pakistan Acad. Sci.*, 2007, vol. 44, no. 2, pp. 129–144.
- Sghaier S., Zbidi F., Zidi M. *Textile Res. J.*, 2009, vol. 79, no. 12, pp. 1108–1114.
- Oliveira M.A., Rodrigues C., dos Reis E.M., Nozaki J. *Quim. Nova*, 2001, vol. 24, no. 3, pp. 307–310.
- Shedbalkar U.U., Adki V.S., Jadhav J.P., Bapat V.A. *Tropical Plant Biol.*, 2010, vol. 3, pp.136–150.

\* Corresponding author.

30. Leppanen K., Andersson S., Torkkeli M., Knaapila M., Kotelnikova N. *Cellulose*, 2009, vol. 16, no. 6, pp. 999–1015.
31. Virtanen T., Leppanen K., Andersson S., Heiskanen L., Torkkeli M., Knaapila M., Kotelnikova N., Maunu S.L., Serimaa R. *Cellulose*, 2012, vol. 19, no. 1, pp. 219–235.
32. Paria S., Manohar C., Khilar K.C. *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects*, 2005, vol. 252, Iss. 2–3, pp. 221–229.
33. Brovarova O.V. *Poluchenie i issledovanie svoisty sorbtsionnykh materialov na osnove rastitel'nykh biopolime-rov: dis. ... kand. khim. nauk*. [Preparation and investigation of the properties of sorption materials based on natural biopolymers: Ph.D. thesis]. Syktyvkar, 2006, 157 p. (in Russ.).
34. Neale S.M. *Trans. Faraday Soc.*, 1947, vol. 43, pp. 338–342.
35. Yan H., Zhang W., Kan X., Dong L., Jiang Z., Li H., Yang H. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, vol. 380, Iss. 1–3, pp. 143–151.
36. Abdualhamid S.A., Asil A.A. *Inter. Food Res. J.*, 2011, vol. 18, no. 3, pp. 977–981.
37. Annadurai G., Juang R.-Sh., Lee D.-J. *J. Hazardous Mater.*, 2002, B92, pp. 263–274.
38. Yu X., Atalla R.H. *Powder Technol.*, 1998, no. 2, pp. 135–138.
39. Husseien M., Amer A.A., El-Maghraby A., Taha N.A. *J. Appl. Sci. Res.*, 2007, vol. 3, no. 11, pp. 1352–1358.
40. Koltai L., Baksay M., Rohrsetzer S. *Acta Polytechn. Hungarica.*, 2008, vol. 5, no. 3, pp. 87–92.
41. Kucic D., Miljanic S., Rozic M. *The Holistic Approach to Environment*, 2011, vol. 1, no. 2, pp. 39–49.
42. Mathew Th., Madhu G. *A Kinetic Approach*. 08–20.
43. Morales A., Bordallo E., Leon V., Rieumont J. *Chinese J. Polym. Sci.*, 2004, vol. 22, no. 5, pp. 417–423.
44. Nwabanne J.T., Mordi M.I. *African J. Biotechnol.*, 2009, vol. 8, no. 8, pp. 1555–1559.
45. Prasad R.N., Viswanathan S., Devi J.R., Rajkumar J., Parthasarathy N. *American-Eurasian J. Sci. Res.*, 2008, vol. 3, no. 2, pp. 123–127.
46. Samarghandi M.R., Hadi M., Moayedi S., Askari F.B. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2009, vol. 6, no. 4, pp. 285–294.
47. Durala M.U., Cavasa L., Papageorgiou S.K., Katsaros F.K. *Chem. Engineer. J.*, 2011, vol. 168, Iss. 1, pp. 77–85.
48. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tselliulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
49. 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: Ph.D. thesis]. Krasnoyarsk, 2007, 141 p. (in Russ.).
50. Iagodin V.I., Antonov V.N. *Izuchenie khimicheskogo sostava drevesnoi zeleni: metodicheskie osnovy*. [The study of the chemical composition of woody vegetation: methodological framework]. Riga, 1983, pp. 33–38. (in Russ.).
51. Kaewprasit Ch., Hequet E., Abidi N., Gourlot J.P. *J. Cotton Sci.* 1998, vol. 2, pp. 164–173.
52. Baiklz N., Segal L. *Tselliuloza i ee proizvodnye*. [Cellulose and its derivatives]. Moscow, 1974, vol. 1, 249 p. (in Russ.).
53. Ganesh A. *Bamboo PhD thesis, Energy Systems Engineering of Indian Institute of Technology*, Mumbai, India. 2003.
54. Zhou D., Zhang L., Guo S. *Water Res.*, 2005, vol. 39, no. 16, pp. 3755–3762.
55. Focher B., Palma M., Canetti T., Torri M., Cosentino G.C., Gastaldi G. *Industr. Crops and Prod.*, 2001, vol. 13, no. 3, pp. 193–208.
56. Garcia A., Amendola D., González M., Spigno G., Labidi J. *Chem. Engineering Transactions*, 2011, vol. 24, pp. 925–931.
57. Jia Ya.-D., Zhou X.-F. *Adv. Biomimetics*, part 14, pp. 297–302.
58. Kondo T. *Cellulose*, 1997, vol. 4, no. 4, pp. 281–292.
59. He J., Tang Yu., Wang Sh.-Yu. *Iranian Polym. J.*, 2007, vol. 16, no. 12, pp. 807–818.
60. Liu C.F., Xu F., Sun J.X., Ren J.L., Curling S., Sun R.C., Fowler P., Baird M.S. *Carbohydrate Research*, 2006, vol. 341, no. 16, pp. 2677–2687.
61. Cao Y., Tan H. *J. Molecular Structure*, 2004, vol. 705, no. 1–3, pp. 189–193.
62. Wang L., Han G., Zhang Y. *Carbohydr. Polym.*, 2007, vol. 69, no. 2, pp. 391–397.
63. Pandey K.K. *Polym. Degrad. Stability*, 2005, vol. 90, no. 1, pp. 9–20.
64. Morais S.A.L., no. ascimento E.A., Queiroz C.R.A.A., Piló-Veloso D., Drumond M.G. *J. Braz. Chem. Soc.*, 1999, vol. 10, no. 6, pp. 447–452.
65. Fengel D., Vegener G. *Drevesina (khimiia, ul'trastruktura, reaktivnosti)*. [Wood (chemistry, ultrastructure, reactions)]. Moscow, 1988, 511 p. (in Russ.).
66. *Ligniny (struktury, svoistva, reaktivnosti)* / eds. K.V. Sarkasena, K.Kh. Liudviga. [Lignins (structure, properties, reactions)]. Moscow, 1975, 632 p. (in Russ.).
67. Khiari R., Mauret E., Belgacem, M.N., Mhemmi, F. *BioResource*, 2011, vol. 6, no. 1, pp. 265–281.
68. Renard C.M.G.C., Jarvis M.C. *Plant Physiol.*, 1999, vol. 119, pp. 1315–1322.
69. Konturri E.J. *Surface chemistry of cellulose: from natural fibres to model surfaces* : Academic Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, no. iederland, 2005. 145 p.
70. Gast J.C., Atalla R.H., McKelvey R.D. *Carbohydr. Res.*, 1980, vol. 84, Iss. 1, pp. 137–146.
71. Mauni S.L., Liitia T., Kauliomaki S., Hortling B., Sundquist J. *Cellulose*, 2000, vol. 7, N2, pp. 147–159.
72. Kotelnikova N.E., Elkin A.Iu., Kol'tsov A.I., Petropavlovskii G.A., Sazanov Iu.N. *Metody issledovaniia tselliulozy*. [Research methods of pulp]. Riga, 1988, pp. 61–64. (in Russ.).