

<https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-359-69>

УДК 676.1/3:66.081.63

ГАЛИШ ВІТА

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка
Національної академії наук України
<https://orcid.org/0000-0001-7063-885X>
e-mail: v.galysh@gmail.com

ВОРОБІЙОВА ВІКТОРІЯ

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
<https://orcid.org/0000-0001-7479-9140>
e-mail: vorobyovavika1988@gmail.com

МИРОНЮК ОЛЕКСІЙ

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
<https://orcid.org/0000-0003-0499-9491>
e-mail: o.myronyuk@kpi.ua

ТРУС ІННА

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
<https://orcid.org/0000-0001-6368-6933>
e-mail: inna.trus.m@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ОБРОБКИ РОСЛИННИХ ВІДХОДІВ ДЛЯ ВИДІЛЕННЯ ЦЕЛЮЛОЗНИХ ВОЛОКОН – НАПОВНЮВАЧІВ БІООСНОВНИХ ПОКРИТТІВ

У роботі розглянуто різні методи обробки стебел кукурудзи з метою виділення целюлозних волокон для їх потенційного використання у біоосновних покриттях. Основна увага приділялася видаленню нецелюлозних компонентів та їхньому впливу на структуру кінцевого продукту.

Ключові слова: целюлоза, волокно, лігнін, біоосновне покриття, делігніфікація.

HALYSH VITA

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
Chuiko Institute of Surface Chemistry

VOROBYOVA VICTORIA, MYRONYUK OLEKSIY, TRUS INNA

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

RESEARCH ON PROCESSING METHODS OF PLANT WASTE FOR EXTRACTION OF CELLULOSIC FIBERS - BIO-BASED COATING FILLERS

Lignocellulosic biomass, particularly agricultural residues, represents an abundant, renewable, and underutilized resource for the sustainable production of cellulose-based materials. It is mainly composed of cellulose, hemicelluloses, and lignin, which together form a complex, recalcitrant structure. These components can be selectively separated and transformed into value-added products through appropriate pre-treatment strategies. Among different agricultural by-products, corn stalks – an inevitable residue of large-scale maize cultivation – are of particular interest due to their high polysaccharide content, favorable fiber morphology, and constant availability. Their low economic value and lack of competition with food crops make them an attractive and sustainable feedstock. Valorizing corn stalks not only reduces agricultural waste but also supports circular economy principles, offering a renewable alternative to fossil-derived raw materials in the production of bio-based coatings, packaging, and composites. This study explores various methods of processing corn stalks to extract cellulosic fibers for potential use in bio-based coatings. The focus was on removing non-cellulosic components and their impact on the structure of the final product. Processing methods investigated include ethanol (ET), ethanol-benzene mixture (SB), hot water (HW), 1 % alkali solution (AT), deep eutectic solvents (DES) in various combinations, and peracetic acid. ET and SB provided the highest yields - 98.5 % and 96.4 % respectively, primarily removing extractive substances without significant structural changes. HW processing also yielded high at 91 %, removing only water-soluble components. Conversely, 1 % alkali solution reduced the yield to 83.5 % due to removal of low-molecular-weight hemicelluloses. The impact of DES was unexpected: it acted as an extractor rather than a delignifying agent (yielding 89.5 % for DES and 90.8 % for SB+DES). However, addition of hydrogen peroxide to DES significantly enhanced delignification by generating peracetic acid, resulting in product bleaching and enrichment with polysaccharides. The most profound delignifying effect was observed with peracetic acid treatment, producing a white, fine-fibrous product with minimal lignin content at 3 %. The findings provide valuable insights into tailoring pre-treatment strategies for lignocellulosic biomass, highlighting the potential of optimized processing routes for producing high-purity cellulose suitable for sustainable, bio-based coating applications.

Keywords: cellulose, fiber, lignin, bio-based coating, delignification.

Стаття надійшла до редакції / Received 01.09.2025

Прийнята до друку / Accepted 15.11.2025

Постановка проблеми у загальному вигляді

та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Біокомпозитні покриття – це інноваційний клас матеріалів, які складаються з біорозкладної або біологічно сумісної полімерної матриці, армованої або наповненої натуральними волокнами, частинками

волокон або нановолокнами. Їхня зростаюча популярність зумовлена екологічними перевагами, такими як відновлюваність джерел сировини, біорозкладність та низький вплив на навколишнє середовище порівняно з традиційними покриттями на основі синтетичних полімерів.

Основними складовими таких покриттів є полімерна основа (природні та синтетичні полімери) та натуральні наповнювачі, які виступають у ролі армуючих агентів і забезпечують міцнісні характеристики, необхідні бар'єрні та функціональні властивості. Як армуючу складову можна використовувати природні біополімерні матеріали.

Хоча потенціал біоосновних покриттів величезний, існують і певні виклики. Це включає оптимізацію вартості виробництва, забезпечення достатньої довговічності та стійкості до зовнішніх факторів порівняно з традиційними матеріалами, а також масштабування технологій з лабораторного рівня до промислового.

Аналіз досліджень та публікацій

Певною мірою подолати зазначені перешкоди можна шляхом використання доступних сировинних джерел для одержання складових біокомпозитних покриттів. Вдосконалення способів виділення целюлозних волокон, розробка оптимальних методів їх виділення зроблять біоосновні матеріали більш конкурентоспроможними.

Як джерела складових біоосновних покриттів, зокрема армуючих агентів, можна використовувати рослинні відходи сільського господарства, оскільки вони містять значний відсоток целюлози, яка є основою клітинної стінки [1]. Це є не просто перспективним напрямком, а стратегічно важливим кроком до створення сталої та екологічно відповідальної переробної індустрії. Цей підхід дозволяє перетворити побічні продукти на цінні ресурси, зменшити екологічний тиск, створити нові економічні можливості та забезпечити виробництво нових продуктів з доданою вартістю. Однак, для широкого впровадження цієї ідеї, методи виділення целюлози мають бути простими, доступними та економічно вигідними. Вибір конкретного методу обробки залежить від властивостей рослинної сировини, ефективності способу, бажаних властивостей целюлозних волокон. Важливо зазначити, що рослинна біомаса відзначається значною хімічною різноманітністю. Ця особливість є ключовою і вимагає глибокого розуміння того, що не існує єдиного "універсального" способу виділення целюлозних волокон, який би підходив до всіх видів біомаси. Для кожного виду відходів необхідно обирати або розробляти індивідуальний підхід до обробки [2].

Формулювання цілей статті

Метою роботи є: дослідження ефективності використання різних способів обробки стебел кукурудзи для виділення целюлозних волокон придатних для подальшого застосування як наповнювачів у біоосновних покриттях.

Виклад основного матеріалу

В роботі для виділення целюлозних волокон як вихідну сировину використовували стебла кукурудзи врожаю 2024 року, зібрані на території Київської області. Листя кукурудзи має інший хімічний склад та морфологію волокон порівняно зі стеблами. Воно містить менше целюлози та більше інших органічних речовин, що може ускладнити процес виділення чистої целюлози зі стебел та вплинути на якість кінцевого продукту. Колінця стебел кукурудзи (вузли) більш щільні, містять вищий відсоток лігніну, що також може ускладнити ефективне виділення целюлозних волокон. Тому листя і колінця були ретельно відокремлені.

Після сортування, очищені стебла нарізали на шматочки приблизно 1 x 1 см, а потім піддавали ретельному подрібненню в кульовому млині: до 170 г сировини додавали 750 г керамічних кульок і розмелювали зі швидкістю 65 обертів за хвилину (що становить 70% від критичної швидкості) протягом 24 годин. Подрібнену сировину просіювали для отримання фракції частинок розміром 0,5-1 мм. Як вихідний рослинний матеріал, так і всі отримані зберігали в ексікаторах за кімнатної температури, щоб забезпечити постійну вологість та зберегти постійний хімічний склад.

Для виділення целюлозних волокон, біомасу (стебла кукурудзи) обробляли кількома різними методами. Головною метою цих обробок було видалення екстрактивних речовин та інших структурних компонентів нецелюлозної природи. Види обробок та параметри, за яких вона була реалізована, зазначено в табл. 1.

Таблиця 1

Види обробок рослинних матеріалів та їхні параметри

Вид обробки	Параметри
Гарячою водою (HW)	Обробку проводили дистильованою водою за гідромодуля 15:1 протягом 3 год за температури 95 °C.
Розчином лугу (AT)	Обробку проводили 1 % розчином NaOH за гідромодуля 15:1 протягом 1 год за температури 95 °C.
Етиловим спиртом (ET)	Обробку рослинної сировини етиловим спиртом проводили протягом 4 год в апараті Сокслета.
Спирто-бензеновою сумішшю (SB)	Обробку рослинної сировини спирто-бензеновою сумішшю у співвідношенні 1:2 проводили протягом 4 год в апараті Сокслета.
Глибоким евтектичним розчинником (DES)	Рослинний матеріал обробляли DES за співвідношення тверда:рідка фаза 1:15. Обробку проводили за температури 100 °C протягом 120 хв. Глибокий евтектичний розчинник (DES) готують, змішуючи оцтову кислоту (CH ₃ COOH) та 1,2-пропандіол (C ₃ H ₈ O ₂) у молярному співвідношенні 1:2. Суміш повільно нагрівають на магнітній мішалці до 60–80°C, постійно перемішуючи 30–60 хвилин, доки не утвориться прозорий однорідний розчин.

Вид обробки	Параметри
Глибоким евтектичним розчинником з попередньою екстракцією спирто-бензеновою сумішшю (SB+DES)	Спочатку рослинний матеріал обробляли спирто-бензеновою сумішшю у співвідношенні 1:2 протягом 4 годин в апараті Сокслета, а далі після висушування одержаний рослинний залишок обробляли DES за співвідношення тверда:рідка фаза 1:15. Обробку проводили за температури 100 °C протягом 120 хв.
Сумішшю глибокого евтектичного розчинника та пероксиду водню (DES + H ₂ O ₂)	Рослинний матеріал обробляли сумішшю DES та пероксиду водню у співвідношенні 90:10 за співвідношення тверда:рідка фаза 1:15. Обробку проводили за температури 100 °C протягом 120 хв.
Надоцтовою кислотою (PAA)	Рослинний матеріал обробляли сумішшю, що готували змішуванням льодяної оцтової кислоти та 35 % пероксиду водню у співвідношенні 70:30 об. %, за співвідношення тверда:рідка фаза 1:15. Обробку проводили за температури 95 °C протягом 120 хв.

В усіх випадках одержані рослинні залишки промивали дистильованою водою до знебарвлення фільтрату або до досягнення нейтрального значення рН промивних вод і висушували до вологості 7 % та оцінювали ефективність обробки візуально, за виходом та вмістом лігніну. Вихід визначали гравіметрично, а вміст лігніну відповідно до загальноприйнятих методик [3].

Після обробки подрібнених стебел кукурудзи різними реагентами було одержано тверді рослинні залишки, які маркували відповідно до схеми обробки. Ці продукти помітно відрізняються за виходом (рис. 1), значення якого варіюється в досить широкій межі. Тверді залишки, отримані після обробки стебел кукурудзи спиртом та спирто-бензольною сумішшю, характеризуються найбільшим виходом – 98,5 % для ET та 96,4 % для SB. Це пояснюється тим, що за таких умов з рослинної сировини видаляються переважно екстрактивні речовини, які не входять до складу клітинної стінки. Причому суміш органічних розчинників має більший вплив на видалення екстрактивних речовин. Етиловий спирт як полярний розчинник екстрагує полярні речовини, а спирто-бензенова суміш – суміш полярного та неполярного розчинників, яка завдяки комбінації властивостей обох компонентів проявляє синергетичний ефект і вилучає широкий спектр екстрактивних речовин. Зокрема, до таких сполук належать воски та жири, що часто покривають поверхню рослин, забезпечуючи захист від втрати вологи, а також смоли – аморфні органічні речовини. В обох випадках одержано волокнистий продукт, в якому зберігається структура вихідної сировини (рис. 2).

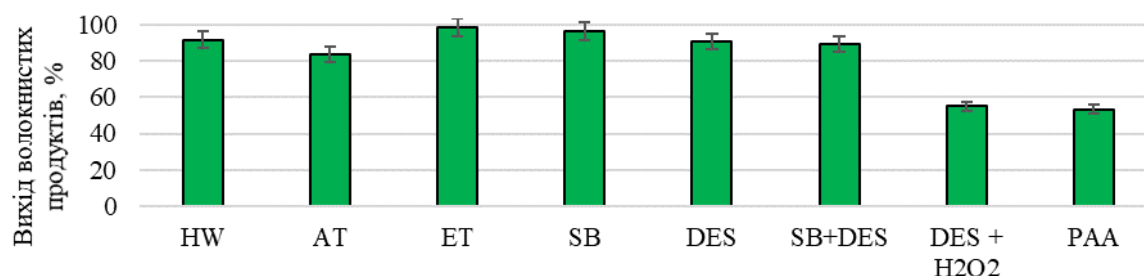


Рис. 1. Вихід волокнистих продуктів



Рис. 2. Зовнішній вигляд волокнистих матеріалів:

1 – HW; 2 – AT; 3 – ET; 4 – SB; 5 – DES; 6 – SB+DES; 7 – DES + H₂O₂; 8 – PAA

Загалом, зовнішній вигляд рослинних продуктів також може слугувати індикатором ефективності виділення целюлозних волокон. В результаті обробки стебел кукурудзи гарячою водою одержано рослинний продукт HW з виходом близько 91 %. Під час такої обробки з рослинної сировини видаляються виключно водорозчинні екстрактивні компоненти. До них належать різноманітні речовини, які легко переходять у водний розчин. Зокрема, це барвники, таніди (дубильні речовини), неорганічні солі та інші гідрофільні сполуки. Цей

метод є відносно м'яким і не впливає на структурні полімери, такі як целюлоза, геміцелюлози та лігнін, що й пояснює високий вихід твердого залишку.

На відміну від обробки гарячою водою, яка ефективно видаляє лише водорозчинні сполуки, обробка 1 % розчином лугу сприяє більшому зниженню виходу волокнистого продукту. Цей метод не тільки усуває з рослинної сировини водорозчинні речовини, але й сприяє видаленню низькомолекулярних геміцелюлоз, в результаті чого вихід АТ складає 83,5 %. У випадках застосування АТ, НВ, ЕТ та SB не спостерігається глибокого впливу на структуру лігноцелюлозного матеріалу. Саме тому вихід продуктів залишається високим і одержані рослинні продукти, які є лігноцелюлозними волокнами, значною мірою зберігають первинну структуру вихідної біомаси.

Вплив обробки стебел кукурудзи розчином DES на структуру біомаси виявився неочікуваним. Отримані дані суперечать літературним джерелам, які зазначають, що DES виступає в ролі делігніфікуючого агента [4]. Після обробки вихідної біомаси розчином DES, а також комбінованої обробки SB + DES, були отримані волокнисті продукти з високим виходом – 89,5 % та 90,8 % відповідно. Візуальні зміни у структурі продукту були відсутні, що також свідчить про відсутність глибоких структурних перетворень компонентів. З огляду на ці результати, можна припустити, що в даному контексті DES виконує роль екстрагенту, а не делігніфікуючого реагенту.

Однак, ситуація кардинально змінюється при додаванні пероксиду водню до розчину DES. У цьому випадку спостерігається яскраво виражений делігніфікуючий ефект, що призводить до значного зниження виходу продукту DES + H₂O₂ до 55 %. Очевидно, що пероксид водню реагує з оцтовою кислотою, яка є компонентом DES, з утворенням надоцтової кислоти. Саме надоцтова кислота виступає в ролі ефективного делігніфікуючого агента. Отриманий продукт DES + H₂O₂ набуває світлого забарвлення, що є візуальним підтвердженням видалення лігніну зі структури матеріалу. Аналіз вмісту лігніну зразків DES, SB + DES та DES + H₂O₂, чітко показує, що саме у випадку використання пероксиду водню відбувається суттєве збагачення продукту полісахаридною складовою, що підтверджує ефективну делігніфікацію (рис. 3). Глибокий делігніфікуючий ефект спостерігається під час обробки подрібнених стебел кукурудзи надоцтовою кислотою, яка є сильним окисником [5]. Отриманий продукт характеризується виходом на рівні 3 %. Таке значне видалення лігніну призводить до повного розділення волокнистого матеріалу на окремі волокна. За зовнішнім виглядом одержаний продукт має білий колір та дрібноволокнисту структуру, що свідчить про високу ступінь делігніфікації.

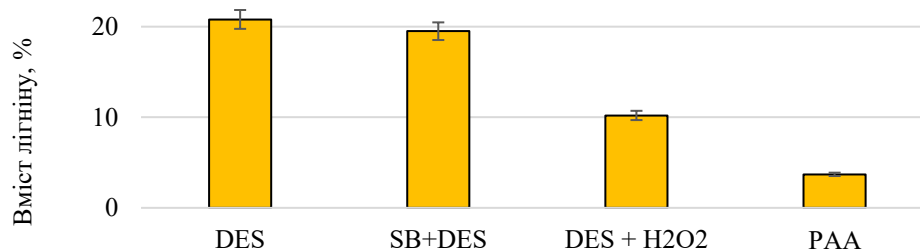


Рис. 3. Вміст лігніну у волокнистих продуктах

Представлені результати чітко демонструють, що різні методи обробки по-різному впливають на структуру рослинних матеріалів. Однак, говорити про конкретну доцільність та можливість використання одержаних продуктів для виробництва біоосновних покриттів можна буде лише після проведення відповідних додаткових досліджень. Загалом, можна стверджувати, що саме целюлозний волокнистий продукт з меншим вмістом лігніну та дрібноволокнистою структурою матиме найкращі властивості як армуючий агент у таких покриттях.

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

Визначена стратегічна важливість використання сільськогосподарських відходів як доступного сировинного джерела для виробництва біоосновних покриттів, зокрема стебел кукурудзи.

Встановлено, що ЕТ та SB забезпечують найвищий вихід – 98,5 % та 96,4 %, обробка НВ також дала вихід 91 %, 1 % розчин лугу знизив вихід до 83,5 % за рахунок видалення низькомолекулярних геміцелюлоз.

Показано, що DES діяв як екстрагент – вихід 89,5 % для DES та 90,8 % для SB+DES. Додавання пероксиду водню до DES значно посилює делігніфікацію завдяки утворенню надоцтової кислоти. Найглибший делігніфікуючий ефект спостерігався при обробці надоцтовою кислотою.

Література

1. Rovera C. Extraction of high-quality grade cellulose and cellulose nanocrystals from different lignocellulosic agri-food wastes / C. Rovera, D. Carullo, T. Bellesia, D. Büyüktaş, M. Ghaani, E. Caneva, S. Farris // *Frontiers in Sustainable Food Systems*. – 2023. – № 6. – P. 1087867
2. Verdini F. Cellulose recovery from agri-food residues by effective cavitation treatments / F. Verdini, E. Calcio Gaudino, G. Grillo, S. Tabasso, G. Cravotto // *Applied Sciences*. – 2021. – 11 (10). – P. 4693.

3. Trembus I. Feasible technology for agricultural residues utilization for the obtaining of value-added products / I. Trembus, A. Hondovska, V. Halysh, I. Deykun, R. Cheropkina // *Ecological Engineering & Environmental Technology*. – 2022. – № 23(2). – P. 1-8.
4. da Costa Lopes A. M. Biomass delignification with green solvents towards lignin valorisation: ionic liquids vs deep eutectic solvents / A. M. da Costa Lopes // *Acta Innovations*. – 2021. – № 40. – P. 64–78.
5. Halysh V. Development of effective technique for the disposal of the *Prunus Armeniaca* seed shells / V. Halysh, I. Trembus, I. Deykun, A. Ostapenko, A. Nikolaichuk, G. Ilnitska // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2018. – №1 (10). – P. 4–9.

References

1. Rovera C. Extraction of high-quality grade cellulose and cellulose nanocrystals from different lignocellulosic agri-food wastes / C. Rovera, D. Carullo, T. Bellesia, D. Büyüktaş, M. Ghaani, E. Caneva, S. Farris // *Frontiers in Sustainable Food Systems*. – 2023. – № 6. – P. 1087867
2. Verdini F. Cellulose recovery from agri-food residues by effective cavitation treatments / F. Verdini, E. Calcio Gaudino, G. Grillo, S. Tabasso, G. Cravotto // *Applied Sciences*. – 2021. – 11 (10). – P. 4693.
3. Trembus I. Feasible technology for agricultural residues utilization for the obtaining of value-added products / I. Trembus, A. Hondovska, V. Halysh, I. Deykun, R. Cheropkina // *Ecological Engineering & Environmental Technology*. – 2022. – № 23(2). – P. 1-8.
4. da Costa Lopes A. M. Biomass delignification with green solvents towards lignin valorisation: ionic liquids vs deep eutectic solvents / A. M. da Costa Lopes // *Acta Innovations*. – 2021. – № 40. – P. 64–78.
5. Halysh V. Development of effective technique for the disposal of the *Prunus Armeniaca* seed shells / V. Halysh, I. Trembus, I. Deykun, A. Ostapenko, A. Nikolaichuk, G. Ilnitska // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2018. – №1 (10). – P. 4–9.

Funding

This research was funded by Ministry of Education and Science of Ukraine, agreement number PH/53-2024 (26.09.2024) (European Union aid instrument for fulfilling Ukraine's obligations in the Framework Program of the European Union for Scientific Research and Innovation "Horizon 2020").