

ГИБРИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Н.В. Зуи, П.Ю. Цыганков, Н.В. Меньшутина

Нгуен Ван Зуи (ORCID 0000-0003-4110-0035)*, Павел Юрьевич Цыганков (ORCID 0000-0003-2630-3838), Наталья Васильевна Меньшутина (ORCID 0000-0001-7806-1426)

Кафедра химического и фармацевтического инжиниринга, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ул. Героев Панфиловцев, 20, Москва, Российская Федерация, 125480
E-mail: nguyenvanduylqd@gmail.com*, pavel.yur.tsygankov@gmail.com

*Получены гибридные аэрогели на основе лигнина и хитозана. Лигнин был извлечен из вьетнамской кокосовой койры с использованием метода жидкостной экстракции смесями различных растворителей, включая толуол, 1,4-диоксан, этанол и воду. Экстрагированный лигнин был охарактеризован с использованием метода ИК-спектроскопии. Образцы имеют характерные пики в области 2750-3700 см⁻¹, связанные с -ОН-группами (водопоглощение или физическая связь в жирных и ароматических группах) и метильной группой; область 800-1800 см⁻¹, в основном связанная со структурными единицами *p*-гидроксифенила, гваяцила и сирингила, а также с другими функциональными группами. Обычно имеется интенсивная полоса поглощения в области 1600-1720 см⁻¹, характерная для карбонильных и карбоксильных групп, связанных с ароматическими звеньями. На основе извлеченного лигнина были получены гибридные аэрогели. Гибридные аэрогели были охарактеризованы с использованием методов азотной порометрии и сканирующей электронной микроскопии. Удельная площадь поверхности гибридных аэрогелей составила от 217 до 440 м²/г; средний размер пор от 5 до 25 нм; общий объем мезопор от 0,8 до 2,2 см³/г; суммарный объем всех пор от 9,4 до 17,2 см³/г; кажущаяся плотность от 0,056 до 0,1 г/см³; пористость от 94 до 97%; линейная усадка от 3,5 до 15,3%. Полученные гибридные аэрогели на основе хитозана и лигнина с массовым соотношением 10:1 имеют развитую мезопористую структуру, что перспективно для разработки эффективных систем доставки лекарственных средств, носителей катализаторов, сорбентов и сенсоров.*

Ключевые слова: лигнин, кокосовая койра, аэрогель, хитозан

HYBRID AEROGELS BASED ON LIGNIN, DERIVED FROM VEGETABLE RAW MATERIALS

N.V. Duy, P.Yu. Tsygankov, N.V. Menshutina

Nguyen Van Duy (ORCID 0000-0003-4110-0035)*, Pavel Yu. Tsygankov (ORCID 0000-0003-2630-3838), Natalia V. Menshutina (ORCID 0000-0001-7806-1426)

Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Geroev Panfilovtsev st., 20, Moscow, 125480, Russia
E-mail: nguyenvanduylqd@gmail.com*, pavel.yur.tsygankov@gmail.com

*Hybrid aerogels based on lignin and chitosan have been obtained. Lignin was extracted from Vietnamese coconut coir using a solvent extraction method with various solvents, including toluene, 1,4-dioxane, ethanol, and water. The extracted lignin was characterized using IR spectroscopy. Samples have characteristic peaks in the region of 2750-3700 cm⁻¹ associated with -OH groups (water absorption or physical bonding in fatty and aromatic groups) and methyl group; fingerprint region 800-1800 cm⁻¹, mainly associated with the structural units of *p*-hydroxyphenyl, guaiacyl, and syringyl, as well as with other functional groups. Usually, there is an intense absorption band in the 1600-1720 cm⁻¹, characteristic of carbonyl and carboxyl groups associated with*

aromatic units. On the basis of the obtained lignin, hybrid aerogels were obtained. The resulting hybrid aerogels were characterized using nitrogen porosimetry and scanning electron microscopy. The specific surface area of hybrid aerogels is from 217 to 440 m²/g; average pore size from 5 to 25 nm; total mesopore volume from 0.8 to 2.2 cm³/g; total volume of all pores from 9.4 to 17.2 cm³/g; apparent density from 0.056 to 0.1 g/cm³; porosity from 94 to 97%; linear shrinkage from 3.5 to 15.3%. The resulting hybrid aerogels based on chitosan and lignin with a mass ratio of 10:1 have a developed mesoporous structure, which is promising for the development of effective drug delivery systems, catalyst carriers, sorbents, and sensors.

Key words: lignin, coconut coir, aerogel, chitosan

Для цитирования:

Зуи Н.В., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. Гибридные аэрогели на основе лигнина, полученного из растительного сырья. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 75–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6767.

For citation:

Duy N.V., Tsygankov P.Yu., Menshutina N.V. Hybrid aerogels based on lignin, derived from vegetable raw materials. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 75–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6767.

ВВЕДЕНИЕ

Лигнин является наиболее распространенным природным источником ароматических соединений на Земле. Структура и свойства лигнина изучались более двух столетий, и сейчас лигнин обладает огромным потенциалом в различных сферах применений [1-3]. Лигнин встречается в растениях как неотъемлемая часть лигноцеллюлозы, придавая им жесткость и прочность [4, 5]. На сегодняшний день менее 2% промышленных отходов лигнина используется в коммерческих целях, и большая часть утилизируется в виде лигносульфонатов для добавок к строительным материалам. Незначительный объем лигнина используется как низкокачественное топливо или утилизируется как отходы [6]. Мировой рынок лигнина в 2019 году составил 954,5 млн. долларов США с прогнозируемым ежегодным темпом роста в 2% к 2027 году [7]. Растет интерес к использованию лигнина для разработки новых материалов. В биомедицинской области природные полимеры, такие как целлюлоза, альгинат, хитозан и хитин, являются одними из наиболее часто используемых материалов при разработке средств доставки лекарств и материалов для тканевой инженерии [8-11]. Лигнин обладает уникальными антиоксидантными и анти-ультрафиолетовыми свойствами, а также хорошей антимикробной активностью, которых нет у других природных полимеров. Таким образом, лигнин перспективен для разработки новых биоматериалов для медицины, фармацевтики и косметологии [12-15].

Лигнин включает *n*-гидроксифенил, гваяцил и сирингил. В структуре лигнина присутствуют эфирные связи; функциональные группы: метокси-,

гидрокси-, карбонильные и другие [7, 16, 17]. Различные типы лигнина производятся с помощью различных методов обработки. Продуктами переработки могут быть: крафт-лигнин, органосольвентные лигнины, щелочные лигнины, а также лигносульфонаты. Наиболее распространенным является крафт-лигнин, на долю которого приходится около 85% всего лигнина, производимого в мире [3-7]. Крафт-лигнин получают путем растворения древесной стружки в растворе гидроксида натрия и сульфида натрия при температуре 155-175 °С в течение нескольких часов. Этот метод позволяет растворить около 90-95% всего лигнина, присутствующего в исходном материале. Целлюлоза отделяется в виде твердого вещества от богатой лигнином жидкой фракции, называемой «черным щелоком». Затем лигнин осаждают путем подкисления черного щелока до pH = 9. Осадок можно отделить фильтрованием. Крафт-лигнины темного цвета и, как правило, нерастворимые в воде, могут растворяться в щелочи, поскольку содержат много фенольных гидроксильных групп [18, 19].

Щелочные лигнины получают путем переработки целлюлозы с едким натром при 170 °С в течение около 1,5 ч. Затем черный щелок охлаждают, фильтруют для удаления волокнистого материала и медленно подкисляют до pH = 5,5. После перемешивания в течение примерно 15 мин смесь доводят до pH = 3. Лигнин извлекают фильтрованием. Щелочные лигнины, которые часто получают из недревесных источников, таких как солома, трава и багасса, характеризуются высоким содержанием фенольных гидроксидов и низкой молекулярной массой. Несмотря на более низкую эффективность извлечения лигнина, чем при

крафт-варке, лигнин, полученный с использованием данного подхода, практически не содержит серы [20]. Лигносальфонаты, наиболее широко доступная форма коммерческого лигнина, производятся с помощью сульфитного процесса, при котором лигнин извлекается с использованием различных солей сернистой кислоты. Сульфонатные группы встраиваются в лигнин, что делает лигносульфонаты водорастворимыми [20]. Органосольвентные лигнины получают путем переработки целлюлозы при высоких температурах более экологичными растворителями. В большинстве случаев используются растворители, не содержащие серы, такие как вода, этанол, ацетон, этиленгликоль, муравьиная и уксусная кислоты. Органосольвентные лигнины обычно отличаются высокой чистотой, низкой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением [18-20].

Гибридные аэрогели наиболее перспективны, т.к. могут сочетать свойства различных исходных соединений и при этом обладать принципиально новыми свойствами. Одним из возможных примеров исходных соединений для получения гибридных аэрогелей может быть хитозан и материалы на его основе. Хитозан представляет собой нетоксичный, биоразлагаемый и биосовместимый катионный полисахарид. Хитозан широко изучался для использования в биосенсорах, тканевой инженерии, очистке воды и т. д. благодаря его хорошей биосовместимости, биоразлагаемости и наличию функциональных групп [21]. Смешивание с лигнином позволит сохранить основные свойства обоих компонентов и придать новые характеристики, требуемые при разработке медицинских изделий. В этой работе представлены результаты экстракции лигнина из вьетнамской койры. Лигнин анализировали с помощью ИК-спектроскопии для выявления функциональных групп и сравнения с литературными данными. Лигнин, извлеченный из кокосовой койры, затем смешивали с хитозаном для получения биосовместимых гибридных аэрогелей для применений в медицине, фармацевтике, косметологии, биотехнологии. Методами ИК (инфракрасная спектроскопия), БЭТ (Брунауэр-Эммет-Теллер) и СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) исследованы свойства гибридных аэрогелей на основе лигнина и хитозана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение лигнина

В этом исследовании в качестве сырья для получения лигнина использовалась кокосовая койра из Вьетнама. Процесс выделения лигнина

был модифицирован по сравнению с описанным в литературе [3, 19, 22-24]. Лигнин, извлеченный из кокосового волокна, был использован для синтеза гибридных аэрогелей с хитозаном. Процесс выделения лигнина из кокосовой койры показан на рис. 1.



Рис. 1. Схема процесса выделения лигнина из кокосовой койры

Fig. 1. Scheme of the process of lignin isolation from coconut coir

На этапе подготовки кокосовая койра сушилась на солнце; затем ее разрезали на части размером 2×3 см и сушили при 105°C в течение 4 ч. Затем части высушенной кокосовой койры измельчали, просеивали через сито с размером ячеек 0,1 мм и получали исходную биомассу.

Лигнин выделяли из биомассы кокосовой пальмы пятью различными методами.

Метод 1: Биомасса добавляется в растворитель (95% этанол). Соотношение биомасса-растворитель 1:20. Смесь перемешивается с помощью магнитной мешалки при нагревании до 80°C в течение 4 ч. Затем к смеси добавляется NaOH в массовом соотношении к биомассе 1:4, и полученная смесь перемешивается в течение 2 ч при 80°C . Далее смесь охлаждается до комнатной температуры

и фильтруется для сбора раствора, содержащего лигнин. После этого к данному раствору добавляется концентрированная серная кислота до $\text{pH} = 2$, в результате чего, происходит осаждение лигнина. Полученный лигнин трижды промывается водой с использованием центрифуги для удаления водорастворимых примесей. Затем полученный лигнин (M1) высушивается при $65\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч.

Метод 2: Биомасса замачивается в толуоле при соотношении 1:10 в течение 4 сут., после чего фильтруется. Осадок добавляется к 95% 1,4-диоксану. Соотношение биомасса-1,4-диоксан 1:15. Смесь помещается в ультразвуковую ванну, температура в которой поддерживается ниже $30\text{ }^\circ\text{C}$. Общее время обработки ультразвуком составляет 7 ч, после чего смесь выдерживается еще 2 сут. Затем смесь фильтруется для отделения осадка от фильтрата с использованием воронки Бюхнера. На ротационном испарителе фильтрат отгоняется при $45\text{ }^\circ\text{C}$ до получения вязкой жидкости. Для осаждения лигнина полученная вязкая жидкость добавляется к дистиллированной воде в соотношении 1:10 по объему. Полученный лигнин трижды промывается водой с использованием центрифуги для удаления водорастворимых примесей. Затем лигнин (M2) высушивается с помощью сублимационной сушилки.

Метод 3: Биомасса замачивается в толуоле при соотношении 1:10, в течение 4 сут., после чего фильтруется. Образовавшийся осадок добавляется в 95% 1,4-диоксан. Соотношение биомасса-1,4-диоксан 1:15. Смесь непрерывно перемешивается при комнатной температуре в течение 2 сут. Затем смесь фильтруется для отделения осадка от фильтрата с использованием воронки Бюхнера. На ротационном испарителе фильтрат отгоняется при $45\text{ }^\circ\text{C}$ до получения вязкой жидкости. В дистиллированную воду в соотношении 1:10 по объему добавляется полученная вязкая жидкость для осаждения лигнина. Полученный лигнин трижды промывается водой с использованием центрифуги для удаления водорастворимых примесей. Затем лигнин (M3) высушивается с использованием сублимационной сушилки.

Метод 4: Биомасса добавляется в 95% 1,4-диоксан. Соотношение биомасса-1,4-диоксан 1:15. Смесь непрерывно перемешивается при комнатной температуре в течение 2 сут. Затем смесь фильтруется для отделения осадка от фильтрата с использованием воронки Бюхнера. На ротационном испарителе фильтрат отгоняется при $45\text{ }^\circ\text{C}$ до получения вязкой жидкости. Для осаждения лигнина по-

лученная вязкая жидкость добавляется к дистиллированной воде в соотношении 1:10 по объему. Полученный лигнин трижды промывается водой с использованием центрифуги для удаления водорастворимых примесей. Затем лигнин (M4) высушивается с использованием сублимационной сушилки.

Метод 5: Биомасса добавляется в воду в соотношении 1:20, полученная смесь нагревается до $100\text{ }^\circ\text{C}$ и непрерывно перемешивается в течение 4 ч. Затем осуществляется фильтрация для отделения твердого осадка. Полученный осадок добавляется в 95% 1,4-диоксан. Соотношение биомасса-1,4-диоксан 1:15. Смесь непрерывно перемешивается при комнатной температуре в течение 2 сут. Затем смесь фильтруется для отделения осадка от фильтрата с использованием воронки Бюхнера. На ротационном испарителе фильтрат отгоняется при $45\text{ }^\circ\text{C}$ до получения вязкой жидкости. Для осаждения лигнина полученная вязкая жидкость добавляется к дистиллированной воде в соотношении 1:10 по объему. Полученный лигнин трижды промывается водой с использованием центрифуги для удаления водорастворимых примесей. Далее лигнин растворяется в 95% этаноле. Соотношение лигнин-этанол 1:10. При помощи центрифуги смесь фильтруется для отделения осадка от фильтрата. На ротационном испарителе фильтрат отгоняется при $45\text{ }^\circ\text{C}$ до получения вязкой жидкости. Для осаждения лигнина полученная вязкая жидкость добавляется к дистиллированной воде в соотношении 1:10 по объему. Полученный лигнин трижды промывается диэтиловым эфиром с использованием центрифуги для удаления примесей, растворенных в диэтиловом эфире. Затем лигнин (M5) высушивается при комнатной температуре.

Реализация вышеописанных методов показала, что метод 1 прост в реализации, может быть легко реализован в промышленном масштабе, а используемый растворитель является экологически чистым. Поэтому в дальнейшем исследовании для получения гибридного аэрогеля с хитозаном использовался лигнин M1.

Получение аэрогелей

Процесс синтеза гибридных аэрогелей на основе лигнина и хитозана показан на рис. 2. Хитозан растворяют в уксусной кислоте (0,1 М) с получением 1,5% раствора хитозана. Лигнин (M1) в заданном количестве растворяют в 4% растворе NaOH. «Раствор хитозана прикапывают в щелочной раствор и получают сферические частицы геля со средним диаметром около 3 мм. Массовое соотношение хитозан-лигнин составило А1 (чистый хи-

тозан), A2 (15:1), A3 (15:1,5). Частицы выдерживаются в растворе щелочи в течение 48 ч для обеспечения максимальной сшивки лигнина и хитозана и стабилизации структуры геля. Затем pH среды доводят до нейтрального путем многократного промывания в дистиллированной воде. Следующим этапом была многоступенчатая замена растворителя (в данной работе использовался изопропиловый спирт). На каждом этапе концентрация изопропилового спирта увеличивается. В данной работе используются следующие стадии замены растворителя: 30%, 50%, 70%, 90%, 100%, 100%. Время между каждым шагом составляет 24 ч.



Рис. 2. Схема синтеза гибридных частиц аэрогеля на основе лигнина и хитозана

Fig. 2. Scheme of synthesis of the hybrid aerogel particles based on lignin and chitosan

Многоступенчатая замена растворителя необходима для сохранения исходной структуры геля и предотвращения усадки и растрескивания, что отрицательно скажется на качестве конечных частиц аэрогеля. Заключительный этап – сверхкритическая сушка, проводимая аналогично [25-27]. Сверхкритическая сушка считается наиболее важным этапом, поскольку позволяет сохранить трехмерную структуру пор и уникальные свойства аэрогеля (высокая пористость и большая площадь поверхности). В данном исследовании в качестве сверхкритической жидкости использовался диоксид углерода. Параметры процесса: температура 40 °С, давление 12-14 МПа, расход углекислого газа 0,2 кг/ч. Время процесса 6 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектроскопия представляет собой универсальный и быстрый метод идентификации функциональных групп, присутствующих в структуре лигнина. На рис. 3 представлены ИК спектры образцов лигнина, полученных пятью различными методами, и ИК спектры гибридных аэрогелей на его основе.

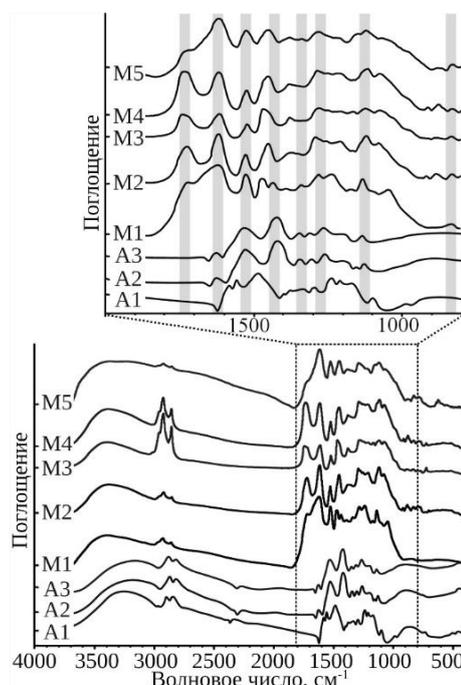


Рис. 3. ИК спектры лигнина и гибридных аэрогелей на его основе

Fig. 3. The IR spectra of lignin and hybrid aerogels based on it

На рис. 3 образцы M1-M5 представляли собой пробы лигнина, полученные способами с 1 по 5, соответственно; A1-хитозановый аэрогель, (A2) и (A3) гибридные аэрогели на основе хитозана и лигнина (M1). В ИК-спектроскопии лигнина обычно выделяют две важные полосы частот, представляющие интерес для распознавания лигнина, которые считаются характерными колебательными областями структуры в молекуле лигнина [28]: (1) область 2750-3700 cm^{-1} , относящаяся к -ОН-группам (физически адсорбированная вода или структурные гидроксилные группы) и метильным группам; (2) область 800-1800 cm^{-1} «область отпечатков пальцев», в основном связанная со структурными единицами п-гидроксифенила, гваяцила и сирингила, а также с другими функциональными группами. Часто наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1600-1720 cm^{-1} , характерная для эфирных и карбонильных групп, связанных с ароматиче-

скими звеньями. Валентные колебания карбонильных и карбоксильных групп можно наблюдать при 1710 см⁻¹. Структура полученного лигнина, характеризующаяся в области частот 1700-1720 см⁻¹, зависит от условий разделения Зоны колебаний, соответствующие волновым числам 1325-1330 см⁻¹, характерны для сиригил- и гваяцил-структурных единиц; область 1266-1270 см⁻¹ и 1510 см⁻¹ соответствует разным колебаниям гваяцил-кольца, а область 1125-1128 см⁻¹ соответствует разным колебаниям сиригил-кольца [28]. Полоса интенсивности при 834 см⁻¹ представляет собой флуктуацию структуры п-гидроксифенильных звеньев [29]. В табл. 1 описаны наиболее распространенные характеристические частоты поглощения лигнина в инфракрасном спектре [28, 29].

Таблица 1
Характеристические частоты лигнина в инфракрасной спектрометрии
Table 1. Characteristic frequencies of lignin in infrared spectrometry

Волновое число (см ⁻¹)	Назначение колебательного режима
3400-3460	О-Н валентные колебания
3000-2842	С-Н валентные колебания в метильных и метиленовых группах
1738-1707	С=О валентные колебания в несопряженных кетонных, карбонильных и сложноэфирных группах; сопряженные альдегиды и карбоновые кислоты
1655-1605	С=О валентные колебания в сопряженных п-замещенных арилкетонах; вибрация ароматического кольца и С=О валентные колебания
1515-1505	Вибрации ароматического кольца
1430-1422	Вибрация ароматического кольца в сочетании с С-Н асимметричной деформацией метильных групп
1365-1325	О-Н валентные колебания в фенольной и С-Н маятниковые в метильных группах; вибрация сиригил- кольца и гваяцил-кольца
1270-1260	Вибрация гваяцил- кольца и С=О валентные колебания в лигнине
1230-1211	С-С, С-О и С=О валентные колебания
1140-1123	С-Н плоскостные колебания гваяцил-кольца
1086-1035	Вибрация ароматического кольца в плоскости С-Н; С=О валентные колебания; деформационные колебания С-О в первичных спиртах
858-853	Вибрация ароматического кольца вне плоскости С-Н

ИК спектры аэрогеля из хитозана и гибридных аэрогелей на основе лигнина и хитозана также сравнивали с ИК спектром лигнина. ИК спектр образцов показывает, что полосы частот 1610 см⁻¹, 1505-1515 см⁻¹, 1422-1430 см⁻¹, 1266-1270 см⁻¹ и 1140 см⁻¹ характерны для колебаний ароматической активности лигнина и не наблюдался в ИК спектре хитозана (А1). Полоса поглощения в области 1600-1710 см⁻¹ характерна для кетонных, карбонильных и карбоксильных групп, связанных с ароматическими звеньями лигнина. Но из ИК спектров (А2) и (А3) было установлено, что эти группы не экспрессируются в образцах аэрогелей на основе лигнина и хитозана. Это может быть связано с тем, что эти функциональные группы участвовали в связывании с функциональными группами молекулы хитозана во время гелеобразования.

На рис. 4 представлено распределение пор по размерам, полученное с помощью обработки результатов азотной порометрии методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ). Форма кривых свидетельствует о наличии преимущественно мезопор в диапазоне от 5 до 60 нм. Кроме того, на рис. 4 представлены изображения гибридных аэрогелей на основе хитозана и лигнина, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. По мере увеличения концентрации лигнина в структуре гибридного аэрогеля наблюдается агломерация частиц и формирование более крупных макропор.

В табл. 2 представлены характеристики гибридных аэрогелей на основе хитозана и лигнина: удельная площадь поверхности S_{БЭТ}, м²/г; объем мезопор V_м, см³/г; общий объем пор V_п, см³/г рассчитан по формуле (1); пористость φ, %; кажущаяся плотность ρ, г/см³; линейная усадка L, %. Экспериментальные данные приведены в размерностях, которые обычно используются для характеристики аэрогелей. Линейная усадка рассчитывалась от стадии гелеобразования до получения материала после сверхкритической сушки.

$$V_{п} = \left(\frac{1}{\rho_{каж}} - \frac{1}{\rho_{ист}} \right), \quad (1)$$

где V_п – объем всех пор, см³/г; ρ_{каж} – кажущаяся плотность образца, г/см³; ρ_{ист} – истинная плотность образцов, г/см³.

Из таблицы видно, что увеличение концентрации лигнина не оказывает отрицательного влияния на пористость частиц. Однако удельная площадь поверхности имеет тенденцию к уменьшению по мере увеличения концентрации лигнина, в то время как кажущаяся плотность образца увеличивается. Предположительно, это связано с высоким содержанием ОН-групп в структуре лигнина. Эти группы участвуют в образовании водородных

связей с молекулой хитозана, как показано на рис. 5, делая структуру геля более плотной. Линейная усадка образцов также увеличивалась с увеличением концентрации лигнина.

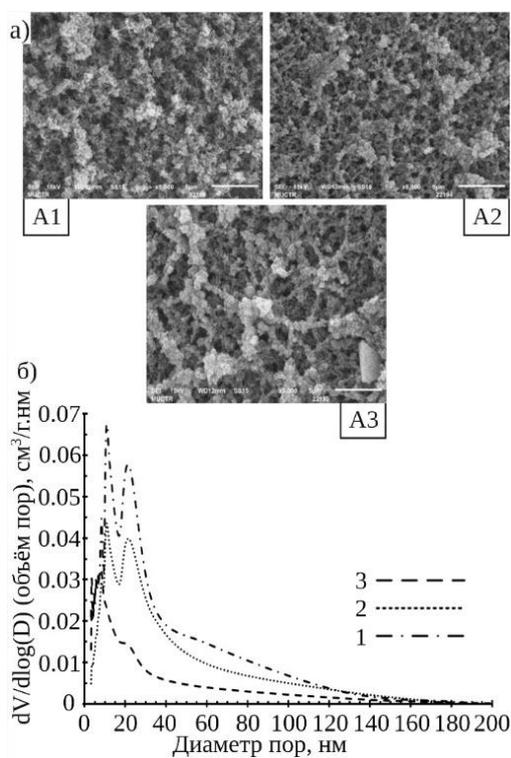


Рис. 4. Морфология и распределение пор по размерам гибридных аэрогелей на основе хитозана и лигнина. а) - СЭМ-изображения поверхности аэрогеля; б) - распределение пор по размерам: кривые 1, 2, 3 соответствуют распределению пор по размерам образцов A1, A2 и A3

Fig. 4. Morphology and pore size distribution for granular hybrid aerogels based on chitosan and lignin. а) - SEM images of the aerogel surface; б) - distribution of pores by size: curves 1, 2, 3 correspond to the distribution of pores by size of samples A1, A2 and A3

Таблица 2

Характеристики гибридных аэрогелей на основе хитозана и лигнина

Table 2. Characteristics of hybrid aerogels based on chitosan and lignin

Образец	A1	A2	A3
$S_{БЭТ}, м^2/г$	440	272	217
$V_m, см^3/г$	2,2	1,7	0,8
$V_p, см^3/г$	17,2	10,4	9,4
$\phi, \%$	97	95	94
$\rho, г/см^3$	0,056	0,091	0,100
$L, \%$	3,5	13,2	15,3

В молекуле лигнина наличие функциональных групп -ОН в фенольном кольце делает лигнин способным нейтрализовать свободные радикалы, защищающие биомолекулы от окисления. Полученные гибридные аэрогели на основе хитозана и

лигнина обладают текстурными и морфологическими свойствами, подходящими для различных приложений, таких как доставка лекарств и тканевая инженерия.

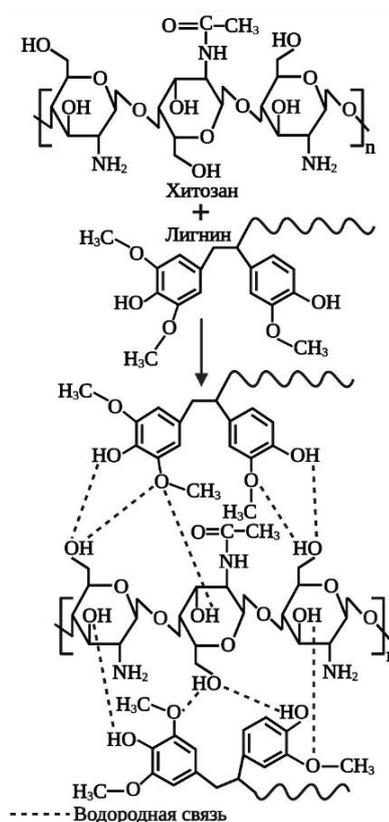


Рис. 5. Схема реакции взаимодействия хитозана с лигнином
Fig. 5. Scheme of reactions of chitosan interaction with lignin

ВЫВОДЫ

В данной статье представлены результаты исследования процессов экстракции лигнина из кокосовой койры. Экстракция лигнина с использованием различных растворителей и варьирование параметров процесса позволяет получать лигнин различного качества. Для лигнина, полученного из койры, наблюдаются характерные пики в ИК спектре, расположенные в области частот 2750-3700 $см^{-1}$, связанные с -ОН группами (физически адсорбированная вода или структурные гидроксильные группы) и метильной группой. Также имеются характерные пики в области частот 800-1800 $см^{-1}$, («область отпечатков пальцев»), в основном связанные со структурными единицами п-гидрокси-фенила, гваяцила и сирингила. Кроме того, наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1600-1710 $см^{-1}$, характерная для карбонильных и карбоксильных групп, связанных с ароматическими звеньями. Лигнин, выделенный из кокосо-

вой койры, использовался для изготовления гибридных аэрогелей. При получении гибридных аэрогелей лигнин образует водородные связи с хитозаном. Гибридный аэрогель на основе лигнина, полученного из кокосовой койры, и хитозана имеет удельную поверхность от 217 до 440 м²/г; средний размер пор от 5 до 25 нм, общий объем мезопор от 0,8 до 2,2 см³/г; суммарный объем всех пор от 9,4 до 17,2 см³/г; кажущуюся плотность от 0,056 до 0,1 г/см³; пористость от 94 до 97%; линейную усадку от 3,5 до 15,3%. Полученный гибридный аэрогель на основе хитозана и лигнина с массовым соотношением 10:1, соответственно, с развитой структурой, перспективен для разработки новых систем доставки лекарственных средств, катализаторов, сорбентов и сенсоров. Наличие функциональных групп -ОН фенольных колец в молекулах лигнина делает лигнин способным нейтрализовать свободные радикалы, которые защищают биомолекулы от окисления.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Brauns F.E.** Native Lignin-Its Isolation and Methylation. *J. Am. Chem. Soc.* 1939. V. 61. N 8. P. 2120-2127. DOI: 10.1021/ja01877a043.
2. **John R.O., Kent K.T.** Isolation of lignin. *Methods Enzymology.* 1988. V. 161. P. 3-12. DOI: 10.1016/0076-6879(88)61003-2.
3. **Sharma S.** Lignin - Biosynthesis and Transformation for Industrial Applications. Switzerland AG: Springer Nature. 2020. 304 p. DOI: 10.1007/978-3-030-40663-9.
4. **Becker J., Wittmann C.** A field of dreams: Lignin valorization into chemicals, materials, fuels, and health-care products. *Biotechnol Adv.* 2019. V. 37. N 6. P. 107360. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2019.02.016.
5. **Calvo-Flores F.G.** Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials. UK: Elsevier. 2020. P. 102-118. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11517-6.
6. **Cao L., Yu L.K.M., Liu Y., Ruan X., Tsang D.C.W., Hunt A.J., Ok Y.S., Song H., Zhang S.** Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects. *Bioresour Technol.* 2018. V. 269. P. 465-475. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.08.065.
7. **Sugiarto S., Leow Y., Tan C.L., Wang G., Kai D.** How far is Lignin from being a biomedical material? *Bioact Mater.* 2022. V. 8. P. 71-94. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2021.06.023.
8. **Gheorghita Puscaselu R., Lobiuc A., Dimian M., Covasa M.** Alginate: From Food Industry to Biomedical Applications and Management of Metabolic Disorders. *Polymers (Basel).* 2020. V. 12. N 10. P. 2417-2445. DOI: 10.3390/polym12102417.
9. **Seddiqi H., Oliaei E., Honarkar H., Jin J., Geonzon L.C., Bacabac R.G., Klein-Nulend J.** Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. *Cellulose.* 2021. V. 28. N 4. P. 1893-1931. DOI: 10.1007/s10570-020-03674-w.
10. **Anitha A., Sowmya S., Kumar P.T.S., Deepthi S., Chennazhi K.P., Ehrlich H., Tsurkan M., Jayakumar R.** Chitin and chitosan in selected biomedical applications. *Progr. Polym. Sci.* 2014. V. 39. N 9. P. 1644-1667. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2014.02.008.
11. **Hickey R.J., Pelling A.E.** Cellulose Biomaterials for Tissue Engineering. *Front Bioeng Biotechnol.* 2019. V. 7. P. 45-77. DOI: 10.3389/fbioe.2019.00045.
12. **Witzler M., Alzagameem A., Bergs M., Khaldi-Hansen B.E., Klein S.E., Hielscher D., Kamm B., Kreyenschmidt J., Tobiasch E., Schulze M.** Lignin-Derived Biomaterials for Drug Release and Tissue Engineering. *Molecules.* 2018. V. 23. N 8. P. 1885-1907. DOI: 10.3390/molecules23081885.
13. **Vinardell M.P., Mitjans M.** Lignins and Their Derivatives with Beneficial Effects on Human Health. *Int. J. Mol. Sci.* 2017. V. 18. N 6. P. 1219-1234. DOI: 10.3390/ijms18061219.
14. **Liu R., Dai L., Xu C., Wang K., Zheng C., Si C.** Lignin-Based Micro- and Nanomaterials and their Composites in Biomedical Applications. *ChemSusChem.* 2020. V. 13. N 17. P. 4266-4283. DOI: 10.1002/cssc.202000783.
15. **Figueiredo P., Lintinen K., Hirvonen J.T., Kostianen M.A., Santos H.A.** Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. *Progr. Mater. Sci.* 2018. V. 93. P. 233-269. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.12.001.
16. **Fisher A.B., Fong S.S.** Lignin biodegradation and industrial implications. *AIMS Bioeng.* 2014. V. 1. N 2. P. 92-112. DOI: 10.3934/bioeng.2014.2.92.
17. **Tamilarasan K., Sellamuthu P.S., Gurunathan B.** Integration of Lignin Removal from Black Liquor and Biotransformation Process. In: *Bioremediation: Applications for Environmental Protection and Management.* 2018. P. 77-97. DOI: 10.1007/978-981-10-7485-1_5.
18. **Lora J.H., Glasser W.G.** Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. *J. Polym. Environ.* 2002. V. 10. P. 39-48. DOI: 10.1023/A:1021070006895.
19. **Calvo-Flores F.G., Dobado J.A., Isac-Garcia J., Martin-Martinez F.J.** Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials: Chemistry, Technology and Applications. John Wiley & Sons. 2015. 521 p. DOI: 10.1002/9781118682784.
20. **Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., King D.A.** Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renew. Sustain. En. Rev.* 2013. V. 21. P. 506-523. DOI: 10.1016/j.rser.2012.12.022.
21. **Chen L., Tang C., Ning N., Wang C., Fu Q., Zhang Q.** Preparation and properties of chitosan/lignin composite films. *Chin. J. Polym. Sci.* 2009. V. 27. N 5. P. 739-746. DOI: 10.1142/S0256767909004448.
22. **Su X., Fu Y., Shao Z., Qin M., Li X., Zhang F.** Light-colored lignin isolated from poplar by ultrasound-assisted ethanol extraction: Structural features and anti-ultraviolet and anti-oxidation activities. *Indust. Crops Products.* 2022. V. 176. P. 59-68. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114359.

23. **Gil-Chávez J., Gurikov P., Hu X., Meyer R., Reynolds W., Smirnova I.** Application of novel and technical lignins in food and pharmaceutical industries: structure-function relationship and current challenges. *Biomass Convers. Biorefinery*. 2019. V. 11. N 6. P. 2387-2403. DOI: 10.1007/s13399-019-00458-6.
24. **Gundupalli M.P., Kajiura H., Ishimizu T., Bhattacharyya D.** Alkaline hydrolysis of coconut pith: process optimization, enzymatic saccharification, and nitrobenzene oxidation of Kraft lignin. *Biomass Convers. Biorefinery*. 2020. V. 12. N 7. P. 2349-2367. DOI: 10.1007/s13399-020-00890-z.
25. **Lovskaya D., Menshutina N., Mochalova M., Nosov A., Grebenyuk A.** Chitosan-Based Aerogel Particles as Highly Effective Local Hemostatic Agents. Production Process and In Vivo Evaluations. *Polymers (Basel)*. 2020. V. 12. N 9. P. 2055-2067. DOI: 10.3390/polym12092055.
26. **Lovskaya D., Menshutina N.** Alginate-Based Aerogel Particles as Drug Delivery Systems: Investigation of the Supercritical Adsorption and In Vitro Evaluations. *Materials (Basel)*. 2020. V. 13. N 2. P. 329-346. DOI: 10.3390/ma13020329.
27. **Shindryaev A.V., Lebedev A.E., Menshutina N.V.** Simulation of a technological scheme in obtaining heat-insulating materials on the basis of aerogels. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 12. P. 87-95. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6646.
28. **Melro E., Filipe A., Sousa D., Medronho B., Romano A.** Revisiting lignin: a tour through its structural features, characterization methods and applications. *New J. Chem*. 2021. V. 45. N 16. P. 6986-7013. DOI: 10.1039/d0nj06234k.
29. **Faix O.** Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. *Holzforschung*. 1991. V. 45. P. 21-27. DOI: 10.1515/hfsg.1991.45.s1.21.

Поступила в редакцию 17.11.2022

Принята к опубликованию 22.12.2022

Received 17.11.2022

Accepted 22.12.2022