

## ВЛИЯНИЕ ВИДА СУШКИ НА СТРУКТУРНО-ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

**К.Г. Боголицын** — Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия; Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, Россия. ORCID ID: 0000-0002-4055-0483. Эл. почта: k.bogolitsin@narfu.ru

**А.Э. Паршина** — Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия. ORCID ID: 0000-0002-5368-1984. Эл. почта: a.parshina@narfu.ru (для переписки)

**Н.В. Шкаева** — Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0002-2414-7918. Эл. почта: n.shkaeva@narfu.ru

**Л.А. Алешина** — Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия. Эл. почта: alkft@mail.ru

**А.И. Прусский** — Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия. Эл. почта: prusskiiandrey@gmail.com

**О.В. Сидорова** — Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия. ORCID ID: 0000-0001-5928-7198. Эл. почта: solvak@yandex.ru

**Н.И. Богданович** — Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0002-5374-2943. Эл. почта: n.bogdanovich@narfu.ru

**М.А. Архилин** — Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0002-7804-739X. Эл. почта: m.arhilin@narfu.ru

©2021 г. Поступила в редакцию 28.04.2021 г. Прошла рецензирование 13.05.2021 г.  
Принята к публикации 13.05.2021 г.

Исследовано влияние трех методов сушки (вакуумной, лиофильной и сверхкритической) на физико-химические свойства и макроскопическую структуру водорослевой целлюлозы арктических бурых водорослей. Показано, что образцы, высушенные лиофильно и сверхкритически, обладают меньшей термической стабильностью, что вероятно связано с преимущественным содержанием метастабильной фазы I $\alpha$ , степенью кристалличности 48–69 % и фибриллярной поверхностью. При этом целлюлозы, высушенные лиофильно, а в особенности в сверхкритических условиях, обладают большей удельной поверхностью (до 186 м<sup>2</sup>/г) и развитой мезопористой структурой со средним диаметром пор 13,81–14,81 нм.

К л ю ч е в ы е с л о в а: арктические бурые водоросли, целлюлоза, сверхкритическая сушка, лиофилизация, структура, пористость.

## ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза — самый распространенный природный полимер, основным источником которой в промышленных масштабах является древесина многолетних высших растений. Тем не менее все более интенсивно возрастает потребность в новых биоматериалах, которые обладают биосовместимостью и к тому же биоразлагаемы и экологичны. Всем этим требованиям удовлетворяет целлюлоза, которая в настоящее время может быть

получена из ряда недревесных источников, таких как морские водоросли (макрофиты) [1].

Содержание целлюлозы в макрофитах может достигать 14 % в расчете на сухое вещество [2]. Несмотря на невысокое содержание целлюлозы в водорослях, они как сырье обладают рядом особенностей, делающих их перспективным источником получения целлюлозы: быстрый рост, а следовательно и высокая возобновляемость сырьевой базы, возможность плантационного выращивания (без необходимости пахотных земель, орошения), а также низкие требования к условиям произрастания.

Стоит отметить специфический химический состав бурых водорослей, в котором отсутствуют сильно конденсированные фенолы (лигнин), затрудняющие переработку и получение целлюлозы из древесного сырья [3]. Остальная часть биомассы приходится на (% в расчете на сухое вещество): полисахариды (альгиновые кислоты, фукоидан, ламинаран) — 30—40; маннит — 8—20; полифенолы — 1—8; белки и свободные аминокислоты — 8—20; минеральные вещества — 10—30; липидно-пигментная фракция — до 3 [4].

Все перечисленные компоненты бурых водорослей могут быть эффективно использованы — технологии их выделения и разделения хорошо известны и применяются на производстве уже многие десятилетия [5]. Практически все эти вещества растворимы в воде и спиртах, поэтому экстракция бурых водорослей является простой и весьма дешевой технологией. При этом практически все компоненты либо уже используются в производстве фармпрепаратов и сорбентов, либо активно исследуются и уже имеют обоснованную перспективность получения из них препаратов с высокой биологической активностью [6].

Выделение целлюлозы из данной матрицы — отдельная технология, требующая последовательной экстракции всех вышеуказанных компонентов, которая может быть реализована в рамках комплексной схемы переработки водорослей для завершения цикла полного безотходного использования сырья.

Таким образом, несмотря на то, что в настоящее время водорослевая целлюлоза не является конкурентоспособной в крупнотоннажной сфере получения бумажных изделий, учитывая вышеописанные особенности роста, а также состав сырья, можно предположить большие перспективы реального ее использования в биомедицинской отрасли [7], где специфические особенности водорослевой целлюлозы как природного полимера окажутся востребованными.

Специфика водорослевой целлюлозы (альгулезы) в сравнении с целлюлозой высших растений происходит из особенностей терминальных комплексов водорослей (комплекс субъединиц целлюлозосинтазы), которые имеют линейную форму (в отличие от розеточной у высших растений) [8]. В результате этого они продуцируют микрофибриллы ленточного типа, имеющие сетчатую структуру, за счет чего образцы водорослевых целлюлоз обладают высоким значением пористости [9]. Образцы водорослевой целлюлозы преимущественно содержат метастабильную кристаллическую фазу I $\alpha$ , в отличие от высших растений, у которых высок процент содержания I $\beta$  фазы [10, 11]. Это означает, что ее деградация в окружающей среде неизбежно будет протекать быстрее, чем деградация древесной целлюлозы.

Очевидно, что сегодня технологии производства водорослевой целлюлозы нет. Складываться она будет, безусловно, медленно, но почти неизбежно окажется востребованной. Именно поэтому отдельные составляющие технологии можно исследовать и оптимизировать уже сегодня.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния способа сушки (вакуумная, лиофильная и сверхкритическая) на формирование структурно-поверхностных свойств целлюлозы арктических бурых водорослей. Для сохранения специфических особенностей нативной водорослевой целлюлозы, а также для получения волокнистых материалов с развитой пористой поверхностью необходим подбор условий сушки, происходящей без деструктивных воздействий, что не только позволит сохранить структуру и свойства получаемого полимера, но и путем изменения условий регулировать его характеристики для получения продуктов с заданными свойствами [12].

Одними из наиболее часто используемых методов являются сушка при повышенной температуре и лиофильная сушка. Процесс удаления влаги посредством воздействия высоких температур — наиболее распространенный вариант, не лишенный, к сожалению, недостатков. Несомненно, он требует минимальных затрат при высокой эффективности. Для древесной целлюлозы используется именно такой термический метод, оптимальные условия уже найдены и метод хорошо освоен промышленностью. Тем не менее, даже в случае древесной целлюлозы в ходе данного процесса происходят не только схлопывание структуры из-за действия капиллярных сил и спекание материала, но и частичная окислительная деструкция целлюлозы. В результате получают продукты с высокой жесткостью, слабо выраженной поверхностной активностью, пониженным пределом прочности, что сужает области их применения (прежде всего, в биомедицине [13—15]). Улучшить ситуацию можно проведением сушки в условиях вакуума: благодаря созданию разреженной атмосферы сушка будет протекать при более низких температурах с сохранением эффективности процесса.

Водорослевая целлюлоза, как было сказано, достаточно химически лабильна. Именно поэтому нужны более щадящие методы оперирования с ней. В связи с этим возникает необходимость поиска альтернативных вариантов сушки, применение которых может в ходе дальнейшей рационализации процесса стать рентабельным и при этом привести к конечному материалу с самостоятельными высокими потребительскими характеристиками.

К альтернативным методам сушки целлюлозных материалов можно отнести лиофилизацию и сверхкритическую флюидную сушку. При лиофилизации можно получить малоизмененные структуры без агрегации, частицы с хорошей дисперсностью и низкой усадкой благодаря отсутствию капиллярных напряжений при дегидратации [16, 17]. Тем не менее, данный метод также имеет недостатки, которые необходимо учитывать. Одним из ключевых процессов в успешной лиофилизации является заморозка материала. Образование кристаллов воды оказывает значительное влияние на текстурные характеристики целевого продукта. Данный процесс может иметь негативный характер, в особенности если заморозка была медленной и неглубокой: рост крупных кристаллов может вызывать формирование разрывов и трещин в структуре полимера, вызывая его деформации, ухудшение прочностных характеристик и даже разрушение [18, 19].

Второй альтернативный метод сушки термолабильных веществ — сверхкритическая сушка. Метод отличается практически полным отсутствием напряжений, которые могут возникать в структуре из-за капиллярных сил или по причине формирования кристаллов воды [20]. Данный способ сушки позволяет сохранить трехмерную структуру в максимально неизменном состоянии.

При этом установлено, что полученные таким способом материалы обладают наиболее развитой поверхностью, высокой пористостью, низкой усадкой [21–23]. Пробоподготовка в данном случае исключает замораживание образца, которое может привести к разрывам и трещинам, и заключается в смене растворителя (как правило, воды на органический растворитель), который обладает лучшей растворимостью в сверхкритическом флюиде, чтобы его можно было наиболее эффективно заместить на  $\text{CO}_2$  [21]. Получаемые продукты, в частности аэрогели целлюлозы, обладают высоким потенциалом применения в различных сферах как носители лекарственных препаратов, сорбенты, перевязки, наполнители, композиционные материалы и т.д. [24–26].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Выделение целлюлозы.** Для эксперимента были использованы образцы арктических бурых водорослей видов *Laminaria digitata* и *Laminaria saccharina*, отобранных в акватории о. Большой Соловецкий (Белое море). Целлюлоза выделена согласно схеме из белково-полисахаридного комплекса водорослей (БПК) (рис. 1).

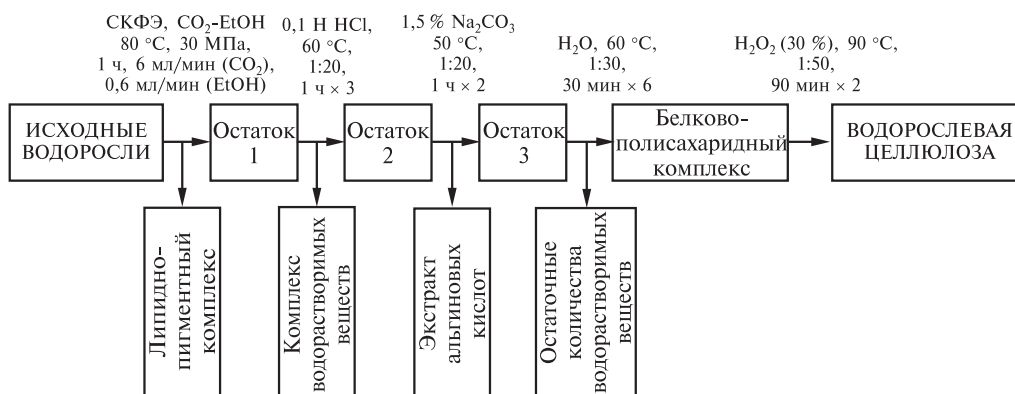
**Методы сушки целлюлозы.** Полученные образцы водорослей сушили тремя способами: в вакууме (Ц-В), лиофильно (Ц-Л) и методом сверхкритической (Ц-СК) сушки.

Вакуумную сушку проводили в сушильном шкафу BINDER VD 23 (BINDER, Германия) при температуре  $40\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $\leq 500$  Па в течение 48 ч.

Перед лиофильной сушкой образцы водорослей предварительно замораживали при температуре  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Лиофилизацию проводили на приборе Lyovarog L-200 (BUCHI, Швейцария) при давлении 8,9 Па, температуре ледового конденсатора  $-55,4\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

Перед сверхкритической сушкой в образце методом вакуумной фильтрации производили замену воды на ацетон. Затем образец высушивали при температуре  $40\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 10,0 МПа, расход флюида 1 г/мин, 12 ч в атмосфере сверхкритического  $\text{CO}_2$  на установке MV-10ASFE (Waters, USA).

**Сканирующая электронная микроскопия.** Изображения поверхности целлюлоз были получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, SEM) на приборе Zeiss SIGMA VP (Carl Zeiss, Германия) с ускоряющим напряжением 20 кВ с детектором InLens. Для увеличения контрастности



**Рис. 1.** Схема выделения водорослевой целлюлозы

изображения образцы покрывали золото-палладиевым напылением толщиной 5 нм при помощи прибора Q150TES (Quorum).

**Рентгенографический анализ.** Образцы прессовали в таблетки без связки и изучали дифракцию рентгеновских лучей на дифрактометре ДРОН-6 на монохроматизированном кристалле пиролитического графита, при  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении в интервале углов рассеяния от 2 до  $145^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$  в двух геометриях: на отражение и на прохождение. Степень кристалличности (СК) определяли методом Руланда. Кроме того, для аморфно-кристаллических объектов рассчитывались размеры кристаллитов (областей кристалличности, областей когерентного рассеяния (ОКР)) по формуле Шеррера [27, 28].

**Степень полимеризации.** Степень полимеризации (СП) полученных целлюлоз определяли вискозиметрическим методом [29]. Для измерений готовили раствор 0,1 %-ной концентрации в 28 %-ном кадоксене — кадмий-этилендиамина — водном растворе этилендиаминового комплекса кадмия ( $\text{Cd(en)(OH)}$ ). Измеряли время истечения чистого растворителя и раствора образца в капиллярном вискозиметре. Характеристическую вязкость определяли по формулам:

$$[\eta] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 2\eta_v}}{C};$$

$$\eta_v = \frac{t_1}{t_0} - 1,$$

где  $\eta_v$  — удельная вязкость, характеризующая повышение вязкости раствора относительно вязкости растворителя;  $t_1$  — время истечения раствора, с;  $t_0$  — время истечения растворителя, с;  $C$  — концентрация раствора, г/мл.

Степень полимеризации рассчитывали по формуле:

$$\text{СП} = \alpha \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K_m}},$$

где  $K_m$  и  $\alpha$  — вязкостно-молекулярные константы, равные 0,7 и 0,9 соответственно (для растворов кадоксена);  $[\eta]$  — характеристическая вязкость, мл/г.

Результаты представлены как среднее значение  $\pm$  стандартное отклонение по результатам анализа трех параллельных образцов.

**Медное число.** Медное число (МЧ) целлюлозы — показатель качества технической целлюлозы, характеризующий степень ее окислительной и гидролитической деструкции и чистоты — оценивали по восстановлению альдегидными группами целлюлозы солей  $\text{Cu}^{2+}$  до солей  $\text{Cu}^+$  с последующим титрованием 0,04 Н раствором перманганата калия до первой устойчивой розовой окраски [30]. Величину МЧ выражали в мг  $\text{Cu}/100$  г абсолютно сухой целлюлозы. Результаты представлены как среднее значение  $\pm$  стандартное отклонение по результатам анализа трех параллельных образцов.

**ИК-спектроскопия.** Запись спектров проводили на ИК-Фурье спектрофотометре IR Prestige 21 (Shimadzu, Япония) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения MIRacle с призмой  $\text{ZnSe}$  (Pike, США). ИК-спектры записывали при разрешении  $4 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $4000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ , число сканирований 128.

**Термогравиметрический анализ.** ТГА-анализ проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия) в инертной

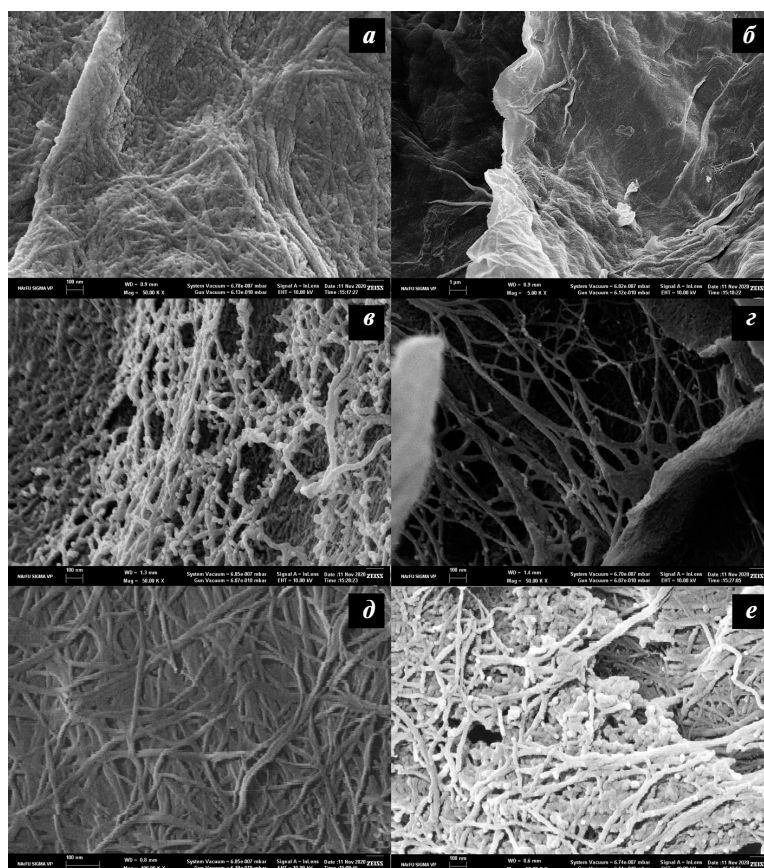
**Влияние вида сушки  
на структурно-поверхностные характеристики целлюлозы бурых водорослей**

атмосфере аргона. Навеску образца нагревали в температурном диапазоне 25—600 °С, со скоростью 10 С/мин. Точность измерения температуры составляет  $\pm 0,5$  °С.

**Низкотемпературная сорбция азота.** Анализ поверхности (объем и размер пор, удельная поверхность) определяли методом низкотемпературной сорбции—десорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Навеску образца дегазировали при 350 °С, конечном давлении дегазации 0,6—0,7 Па. После этого проводили сорбцию—десорбцию азота при криогенной температуре (–196 °С) с записью изотерм процессов. Обработку полученных данных осуществляли с помощью методов Barret—Joyner—Halenda (BJH), Brunauer—Emmett—Teller (BET), Horvath—Kawazoe (HK), Broekhoff-de Voer и Dubinin—Radushkevich. Аналитическую обработку полученных данных проводили при помощи программного обеспечения ASAP 2020 V 4.00.

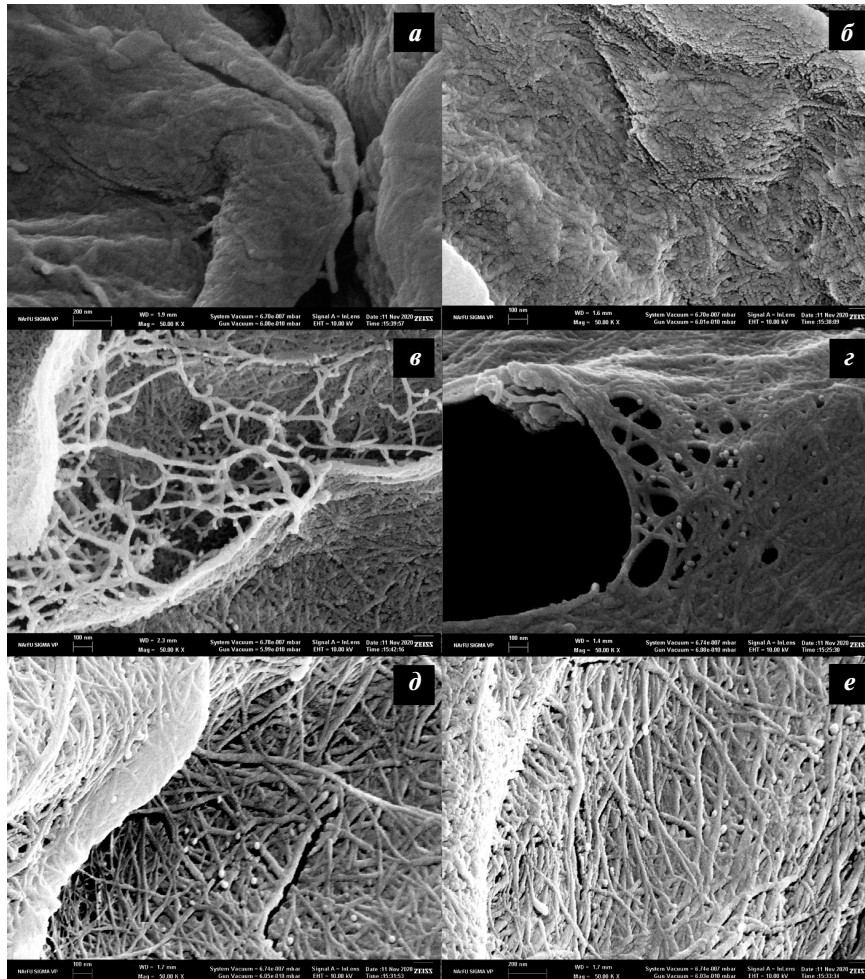
## РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате экспериментальной работы были получены образцы целлюлозы из биомассы БПК *Laminaria digitata* и *Laminaria saccharina*. На рис. 2 и 3



**Рис. 2.** Снимки сканирующей электронной микроскопии образцов целлюлозы *L. digitata*, высушенных:

*а, б* — в условиях вакуума; *в, з* — лиофильно; *д, е* — в сверхкритических условиях



**Рис. 3.** Снимки сканирующей электронной микроскопии образцов целлюлозы *L. saccharina*, высушенных:

*a, б* — в условиях вакуума; *в, г* — лиофильно; *д, е* — в сверхкритических условиях

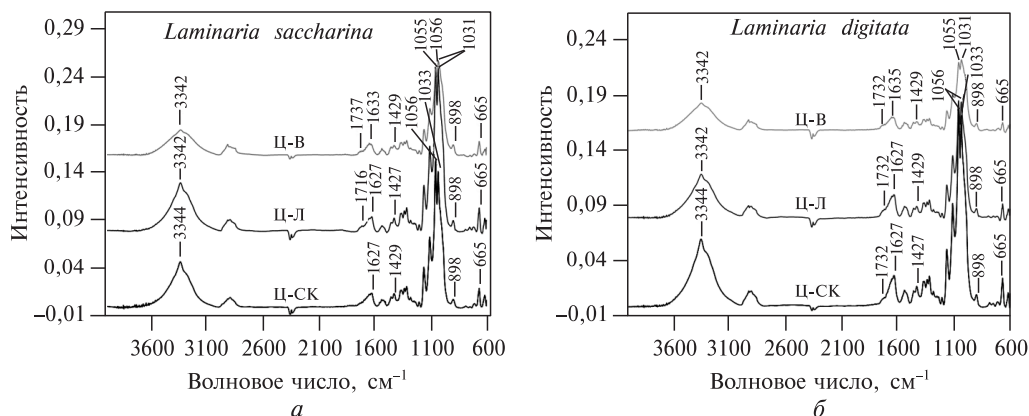
представлены изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ-изображения). Из результатов видно, что способ сушки оказывает значительное влияние на формирование структуры получаемых целлюлозных материалов.

Методом ИК-спектроскопии (рис. 4) дана оценка структурно-функциональных особенностей целлюлоз после сушки. Можно отметить значительные изменения в форме и интенсивности пиков в области  $3344\text{ см}^{-1}$ , а также  $1300\text{—}1730\text{ см}^{-1}$ , которые являются характерными для целлюлоз.

Расчитанные значения индексов кристалличности и упорядоченности целлюлозы (ТСІ и LOI) для всех образцов целлюлозы приведены в табл. 1.

Физико-химические характеристики целлюлоз, высушенных тремя разными способами, представлены в табл. 2. Установлено, что способ сушки оказывает влияние на степень полимеризации водорослевых целлюлоз, а также на их окислительную модификацию, что отражает величина медного

**Влияние вида сушки  
на структурно-поверхностные характеристики целлюлозы бурых водорослей**



**Рис. 4.** ИК-спектры целлюлозы бурых водорослей:

*a* — *L. saccharina*; *б* — *L. digitata*

Таблица 1

**Индексы кристалличности и упорядоченности целлюлозы бурых водорослей**

Вид водоросли	Тип целлюлозы	Индекс кристалличности ТС1	Индекс упорядоченности LOI
<i>L. digitata</i>	Ц-СК	1,73 ± 0,08	1,64 ± 0,08
	Ц-Л	1,25 ± 0,06	1,29 ± 0,07
	Ц-В	1,29 ± 0,07	1,04 ± 0,06
<i>L. saccharina</i>	Ц-СК	1,74 ± 0,09	1,78 ± 0,09
	Ц-Л	1,23 ± 0,06	1,58 ± 0,06
	Ц-В	0,93 ± 0,05	1,16 ± 0,05

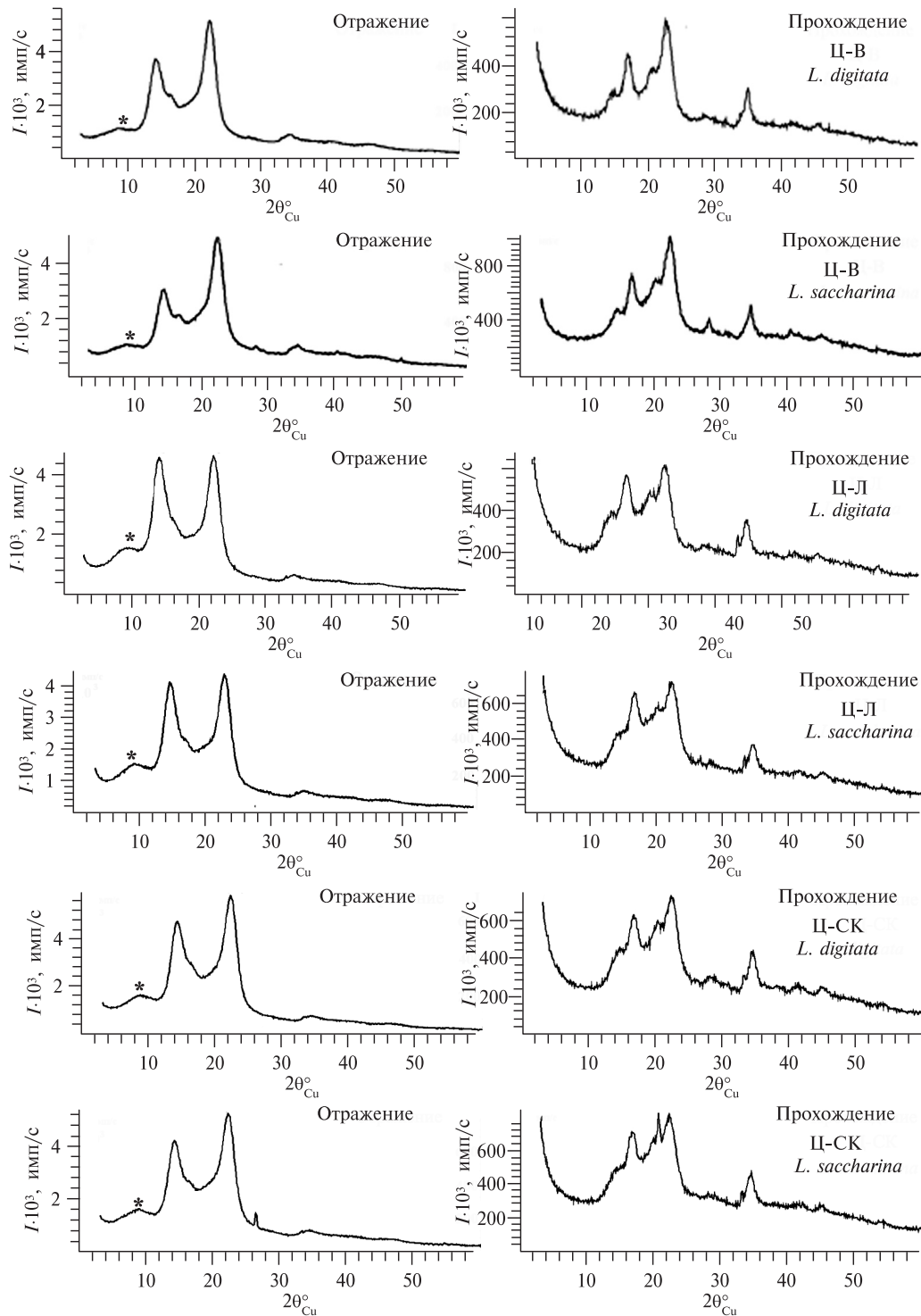
Таблица 2

**Степень полимеризации и медное число целлюлоз**

Водоросли	Тип сушки	Степени полимеризации СП, ед.	Медное число МЧ, мг Си/100 г целлюлозы
<i>L. digitata</i>	Вакуумная	330 ± 16	3,29 ± 0,17
	Лиофильная	470 ± 24	2,63 ± 0,15
	Сверхкритическая	760 ± 33	1,77 ± 0,09
<i>L. saccharina</i>	Вакуумная	415 ± 21	2,71 ± 0,15
	Лиофильная	555 ± 25	2,48 ± 0,12
	Сверхкритическая	660 ± 32	1,65 ± 0,08

числа. Наименее подвержена окислительному воздействию целлюлоза, высушенная в сверхкритических условиях. Степень полимеризации целлюлозы водорослей находится на уровне 330—760 ед., что существенно ниже, чем для образцов целлюлозы высших растений (1—30 тыс. ед.) [31, 32].

На рис. 5 приведены дифрактограммы целлюлозы исследуемых образцов водорослей. Стоит отметить, что они отличаются от дифрактограмм хлопковой целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). Полученные



**Рис. 5.** Фрагменты дифракционных картин целлюлозы водорослей, снятых на отражение и прохождение; диапазон углов рассеяния  $2\theta_{Cu}$  от  $3^{\circ}$  до  $60^{\circ}$ . \* — отражение, не наблюдаемое на теоретически рассчитанных рентгенограммах

Таблица 3

Процентное содержание фаз I $\alpha$  и I $\beta$  (C<sub>I $\alpha$</sub> , C<sub>I $\beta$</sub> ) и параметр текстуры T бурых водорослей

Образец	<i>L. digitata</i>			<i>L. saccharina</i>		
	Ц-В	Ц-Л	Ц-СК	Ц-В	Ц-Л	Ц-СК
C <sub>I<math>\alpha</math></sub> , %	97,6	99,6	100	98,9	99,3	100
C <sub>I<math>\beta</math></sub> , %	2,4	0,4	—	1,1	0,7	—
T <sub>100</sub>	0,6	0,3	0,4	0,7	0,4	0,4

Таблица 4

Степень кристалличности (СК) и размеры кристаллитов (ОКР)

Образец	<i>L. digitata</i>						<i>L. saccharina</i>					
	Ц-В		Ц-Л		Ц-СК		Ц-В		Ц-Л		Ц-СК	
Геометрия	отр	пр	отр	пр	отр	пр	отр	пр	отр	пр	отр	пр
СК, %	64	48	64	58	64	56	69	54	64	48	64	55
Направления отражений на рентгенограммах [hkl $\alpha$ ]	Область кристалличности $D_{hkl}^{g-k}$ , Å ± 5E											
*	24	—	27	—	29	—	28	—	25	—	20	—
100	39	46	45	36	45	36	45	46	45	38	45	32
010	62	77	63	64	77	77	63	62	77	70	63	77
110	40	46	40	46	40	40	40	46	40	45	40	40
11 $\bar{4}$	80	150	65	104	65	79	65	80	55	92	55	80

результаты близки к полученным в работе по исследованию недревесных материалов, а именно бактериальной целлюлозы [33].

Фазовый состав целлюлоз бурых водорослей (I $\alpha$ , I $\beta$ ), а также параметр текстуры T приведены в табл. 3. Как видно из полученных результатов, выделенные целлюлозы из бурых водорослей видов *L. digitata* и *L. saccharina* более чем на 97 % состоят из метастабильной фазы I $\alpha$ .

В табл. 4 приведены данные по определению степени кристалличности. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) излучения были рассчитаны при аппроксимации контуров отражений функциями Гаусса и Коши соответственно. В табл. 4 также приведены средние значения размеров областей кристалличности  $D_{hkl}^{g-k}$ . Степень кристалличности полученных целлюлоз ниже, чем у образцов листовенной целлюлозы, целлюлозы хлопка и льна (70—86 %) [34].

Методом термогравиметрии (ТГ) исследована термостабильность полученных целлюлоз. На рис. 6 (а, в) приведены кривые ТГ, представляющие изменение массы навески (%) от температуры, и ДТГ, представляющие собой производные кривой ТГ (рис. 6 б, г). Термическая устойчивость целлюлоз бурых водорослей (табл. 5, 6) ниже, чем у древесной и хлопковой целлюлоз;

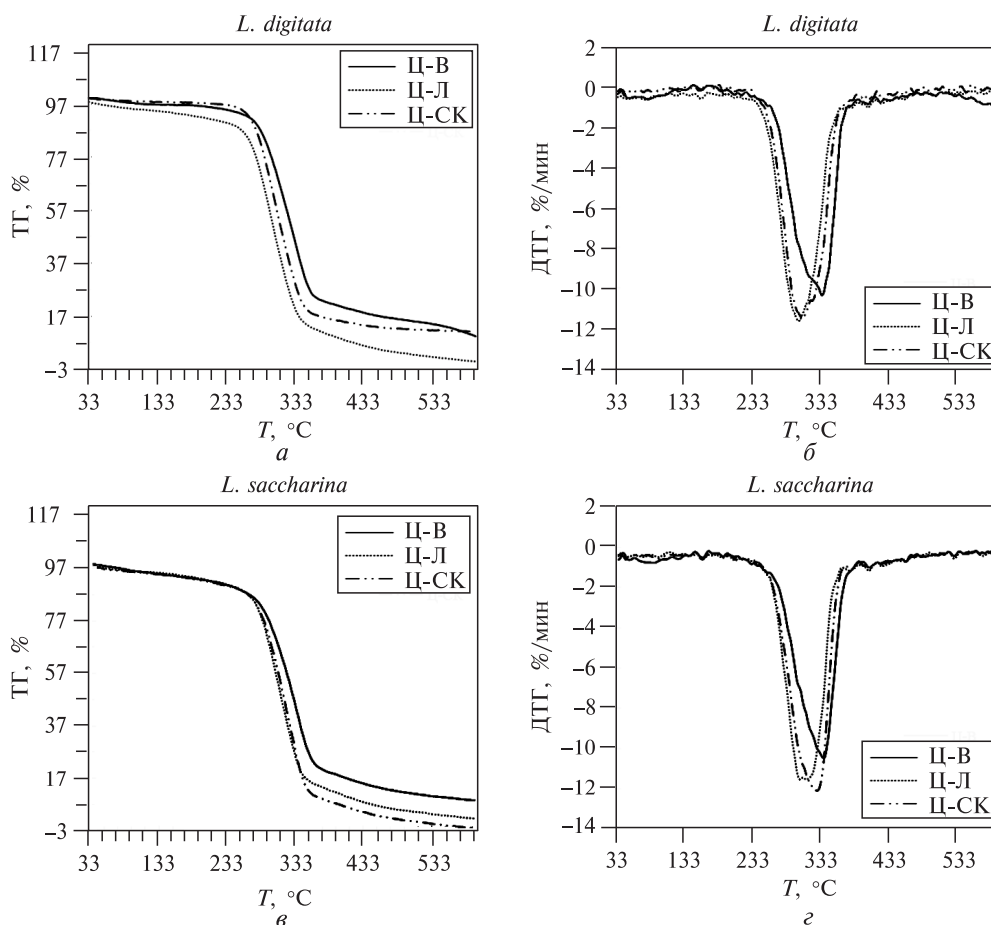


Рис. 6. ТГ- и ДТГ-кривые термической деструкции целлюлозы:  
а, б— *L. digitata*; в, г— *L. Saccharina*

последние имеют температуру максимального разложения в области 361—369 °С [35]. Вероятно, этот факт также связан с фазовым составом: целлюлоза водорослей практически на 100 % состоит из метастабильной, более реакционной способной целлюлозы Ia.

Таблица 5

Термические характеристики разложения целлюлозы *L. digitata*

Параметр	Ц-В	Ц-Л	Ц-СК
Начало разложения, °С	287,7	272,9	275,7
Конец разложения, °С	356,4	333,5	341,5
$\Delta T$ , °С	68,7	60,6	65,8
max, °С	336,0	301,5	306,8
Скорость разложения в max, %/мин	10,38	11,67	11,54
Остаточная масса, %	9,11	0,38	11,21

Таблица 6

Термические характеристики разложения целлюлозы *L. saccharina*

Параметр	Ц-В	Ц-Л	Ц-СК
Начало разложения, °С	292,5	280,2	282,9
Конец разложения, °С	356,8	337,7	350,0
$\Delta T$ , °С	64,3	57,5	67,1
max, °С	337,2	312,2	327,6
Скорость разложения в max, %/мин	10,47	11,54	12,09
Остаточная масса, %	8,51	1,47	2,02

Характеристика полученных образцов целлюлоз исследована методом низкотемпературной сорбции—десорбции азота. Изотермы были отнесены к типу IV с петлями гистерезиса НЗ согласно международной классификации ИЮПАК (рис. 7).

Установлено, что образцы целлюлозы водорослей являются мезопористыми материалами (табл. 7). Развитая поверхность более выражена у образцов после сверхкритической сушки (удельная поверхность 55,5 и 186,0 м<sup>2</sup>/г), которая превышает таковые показатели для образцов после лиофильной и вакуумной сушки (3,09—9,72 м<sup>2</sup>/г соответственно).

Распределение пор по размерам (рис. 8) указывает на то, что после сверхкритической сушки формируются поры с большим средним диаметром, что делает их более доступными для сорбционных процессов. В другом исследовании для образцов сульфатной целлюлозы были получены значения удельной площади поверхности порядка 130 м<sup>2</sup>/г при высушивании лиофильно. При обычной сушке на воздухе структурные свойства существенно изменяются и площадь поверхности уменьшается до 1 м<sup>2</sup>/г [36], что аналогично полученным в данной работе результатам.

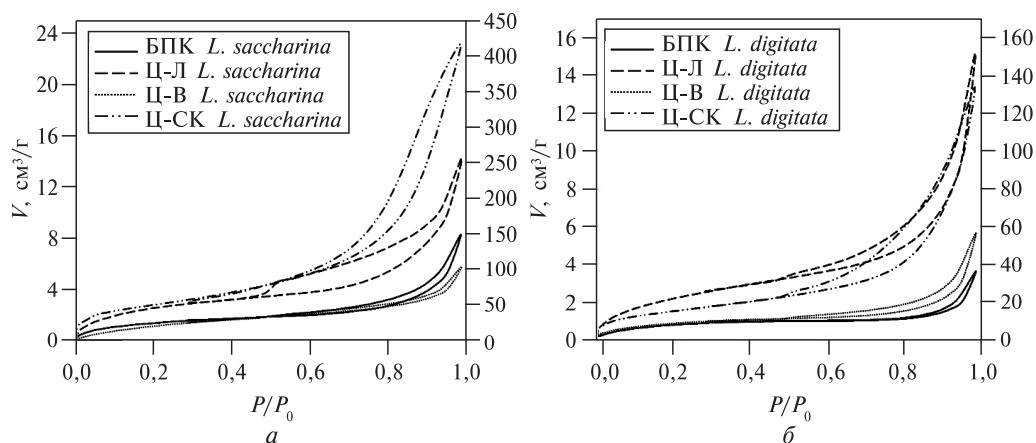


Рис. 7. Изотермы сорбции—десорбции азота на образцах БПК и целлюлозы:  
а — для *L. saccharina*; б — для *L. digitata*

Таблица 7

Характеристики капиллярно-пористой структуры образцов БПК и целлюлозы

Образцы водорослей	Средний диаметр микропор, нм	Средний диаметр пор, нм	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Сумм. объем микро- и мезопор, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	
<i>Laminaria saccharina</i>	БПК	1,60±0,09	9,69±0,49	0,0018±0,0002	0,013±0,002	0,013±0,002	5,31±0,27
	Ц-СК	1,38±0,08	13,81±1,05	0,0643±0,0078	0,599±0,060	0,642±0,073	186,00±10,23
	Ц-Л	1,65±0,12	9,09±0,65	0,0030±0,0004	0,021±0,003	0,022±0,003	9,72±0,50
	Ц-В	1,87±0,12	6,81±0,29	0,0009±0,0002	0,008±0,001	0,009±0,001	5,26±0,33
<i>Laminaria digitata</i>	БПК	1,80±0,11	7,56±0,47	0,0071±0,0009	0,005±0,001	0,006±0,001	2,94±0,17
	Ц-СК	1,42±0,08	14,81±0,80	0,0191±0,0023	0,176±0,019	0,205±0,022	55,50±2,44
	Ц-Л	1,69±0,10	11,05±0,47	0,0022±0,0004	0,023±0,003	0,023±0,003	8,48±0,47
	Ц-В	1,67±0,09	11,20±0,86	0,0009±0,0002	0,009±0,001	0,009±0,001	3,09±0,18

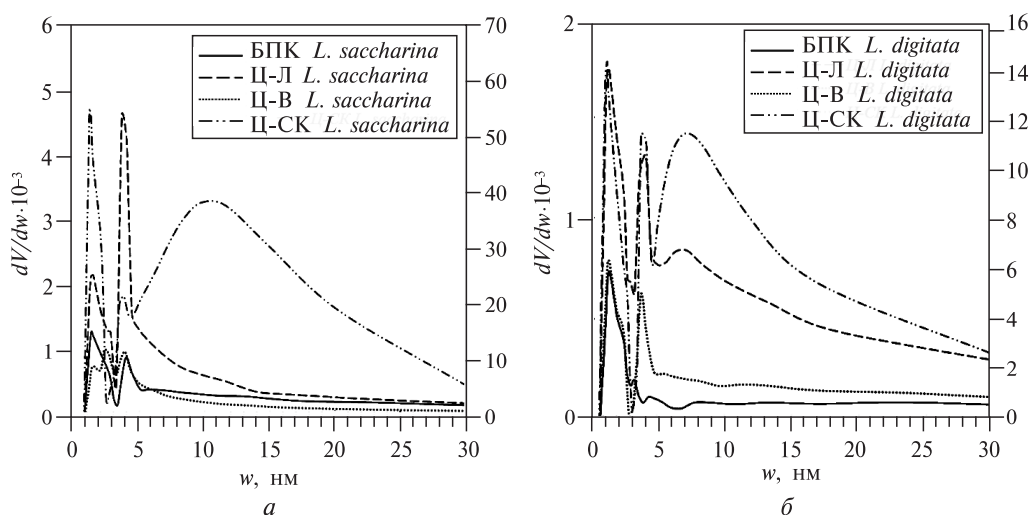


Рис. 8. Распределение пор у целлюлоз водорослей по размерам в зависимости от вида сушки:

*a* — *L. saccharina*; *б* — *L. digitata*

ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс сушки материалов, для которых их пространственно-текстурные характеристики являются одними из определяющих, крайне значим. Благодаря правильно подобранным условиям удаления влаги можно направленно получать материалы с определенными свойствами поверхности, механическими и прочностными характеристиками [37].

В настоящей работе был использован комплекс физико-химических методов, которые позволяют оценить воздействие различных способов сушки на целлюлозу арктических бурых водорослей на микро- и макромолекулярном уровне организации полимера.

Установлено, что целлюлоза, которая была высушена в сверхкритических условиях, наименее подвержена окислительному и деструктивному воздействию, на что указывают величины значений медного числа, которое традиционно используется для оценки степени окисления целлюлоз.

Функциональные различия были исследованы с помощью метода ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (рис. 1). Существенные изменения наблюдаются в области 3342—3344 см<sup>-1</sup>: пик целлюлозы, высушенной в условиях вакуума, отличается меньшей интенсивностью и более широким профилем. Более высокая интенсивность пика может указывать на то, что в образцах Ц-СК благодаря специфике сформировавшейся капиллярно-пористой структуры присутствует большее число свободных —ОН-групп [38].

Практически отсутствует пик в области 1730 см<sup>-1</sup> для образцов Ц-СК, который характерен для колебаний С=О в карбоксильной группе [38]. Это может указывать на удаление кислотных нецеллюлозных компонентов, а также на более щадящие условия сверхкритической сушки, которые не приводят к формированию окисленной целлюлозы [39].

Важным в анализе ИК-спектров целлюлоз является пик в области 1429 см<sup>-1</sup>, характеризующий деформационные колебания СН<sub>2</sub>-группы. Интенсивность данного пика позволяет в первом приближении охарактеризовать кристалличность образцов.

Для первичной оценки кристалличности образцов используются индексы — TCI (Total Crystalline Index) и LOI (Lateral Order Index). Первый, который также называется индексом Нельсона и О'Коннора, коррелирует со степенью кристалличности образцов, определенной рентгенографически и рассчитывается как отношение интенсивностей пиков асимметричных деформационных колебаний СН<sub>2</sub> (2890—2900 см<sup>-1</sup>) и асимметричных деформационных колебаний С—Н (около 1378 см<sup>-1</sup>) [40]. Выбор данных полос обусловлен тем, что деформационные колебания связи С—Н склонны к монотонному изменению в зависимости от степени упорядоченности и практически не зависят от содержания воды в образце, а полоса около 2900 см<sup>-1</sup> служит внутренним стандартом для оценки различий в условиях пробоподготовки [41].

Индекс LOI определяется как соотношение интенсивностей пиков плоскостных ножничных колебаний (симметричные) (1420—1430 см<sup>-1</sup>) и С—Н деформационных колебаний β-гликозидных связей (898 см<sup>-1</sup>) [42]. LOI не всегда напрямую коррелирует со степенью кристалличности, он более точно отражает общую упорядоченность в структуре целлюлозы [43].

Таким образом, методом ИК-спектроскопии установлены различия в структурно-функциональной природе целлюлозы бурых водорослей, которая была высушена различными способами. Установлено, что целлюлоза, высушенная методом сверхкритической сушки, подвергается меньшим деструктивным воздействиям, которые ведут к меньшему окислению, а также сохраняется капиллярно-пористая структура с большим числом свободных —ОН-групп.

Методом рентгеновской дифракции был идентифицирован фазовый состав целлюлозы, а также получены базовые характеристики целлюлозы как кристаллического вещества. Ранее было установлено, что целлюлоза в БПК бурых водорослей, экранированная белками, преимущественно содержит фазу Iβ [44]. В результатах данной работы продемонстрировано, что в чистой водорослевой целлюлозе преобладающей является фаза Iα; содержание фазы Iβ находится в пределах погрешности. Кристаллографические характеристики

фазы Ia (размеры элементарной ячейки целлюлозы) хорошо согласуются с литературными данными о характеристике целлюлоз [45].

Рентгенограммы целлюлозы бурых водорослей (рис. 5) отражают специфические особенности структурной организации полимера. В частности, на рентгенограммах, снятых на прохождение, некоторые пики имеют аномально высокую интенсивность, что может указывать на наличие преимущественной ориентации кристаллитов вдоль оси в образцах, то есть текстуры. Для подтверждения данного предположения было рассчитано значение параметра текстуры  $T_{hkl}$ . В случае ее отсутствия  $T_{hkl} = 1$ . В полученных результатах (табл. 3) все значения  $T_{hkl} < 1$ . Причем наименьшие значения обнаружены у образцов после лиофильной (Ц-Л) и сверхкритической сушки (Ц-СК), что свидетельствует о наличии более выраженной текстуры в данных образцах. Текстура практически аксиальная (однопараметрическая), то есть оси всех кристаллитов единонаправлены с осью текстуры (фибрилл). Стоит отметить, что величины параметра текстуры меньше 1, как в исследуемом случае, указывают на пластинчатую форму кристаллов.

В табл. 4 представлены данные по расчету степени кристалличности и размеров областей когерентного рассеяния (кристаллитов). Согласно данным о размерах кристаллитов, во всех образцах поперечное сечение элементарной фибриллы является эллипсовидным. Степень кристалличности образцов практически не изменяется в зависимости от типа сушки и составляет 48–69 %. Полученные данные согласуются с результатами, полученными другими исследователями в работах по характеристике целлюлоз водорослей [46–48].

Метод термогравиметрии позволяет оценить общую термическую стойкость образцов целлюлозы. Показано, что разложение протекает в несколько ступеней. Как правило, в диапазоне температур до 300 °С происходит испарение свободной и связанной воды с поверхности и из пористой структуры. Второй диапазон температур до 400 °С характеризуется наиболее активным разложением целлюлозы. При температурах до 600 °С разлагаются лигниноподобные компоненты, а также остатки нерастворимых полисахаридов [49].

Целлюлоза, высушенная в условиях вакуума, обладает самой высокой термической устойчивостью и самыми большими значениями температуры максимума разложения целлюлозы (336,0 и 337,2 °С), а также наибольшей остаточной массой. Лиофилизация способствует формированию целлюлоз с наименьшей степенью термостабильности.

Все образцы проявляют близкие термические свойства с небольшими различиями, которые можно объяснить структурными характеристиками получаемых целлюлоз, в частности, размерами кристаллитов, а также размерами фибрилл и их упаковкой [50]. Полученные данные согласуются с результатами определения длины кристаллитов (табл. 4), которая больше у образцов, высушенных в условиях вакуума.

Уменьшение термической устойчивости целлюлоз, высушенных методами лиофильной и сверхкритической сушки, в сравнении с образцами целлюлоз, высушенных в условиях вакуума, можно объяснить, в том числе, увеличением их площади поверхности за счет создания пористой и волокнистой структуры, которая в большей степени подвержена термическим воздействиям [51, 52]. Более развитая волокнистая поверхность, характерная для лиофильной и сверхкритической сушки, подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, 3).

Аналогичная зависимость между термическими свойствами и способами сушки целлюлозных материалов получена в работе [23]. Наибольшая термическая стойкость высушенных на воздухе образцов обусловлена формированием плотно упакованной структуры, которая выступает в качестве защитного барьера для термических воздействий по всей массе образца.

Методом сканирующей электронной микроскопии были подтверждены результаты, характеризующие структурные особенности полученных целлюлоз, а также дана оценка на макроскопическом уровне организации.

Сушка в условиях вакуума под воздействием повышенных температур ведет к образованию однородной поверхности с разрывами. Фибриллярная структура выражена слабо (рис. 2; 3 а, б). Применение метода сверхкритической сушки также позволяет получить однородную поверхность, но с заметно более выраженным фибриллярным рисунком. Отчетливо видны микрофибриллы, их взаимная сильно дезориентированная структура в плоскости (рис. 2; 3 д, е).

Метод лиофилизации существенно отличается по своей процедуре от вышеописанных методов ввиду того, что перед сушкой образец подвергается заморозке. В ходе заморозки вода, находящаяся в образце, кристаллизуется, расширяется, чем вызывает фибрилляцию целлюлозного материала. Переход кристаллизационной воды из твердого состояния сразу в газообразное позволяет избежать схлопывания пор, которые сформировались в ходе заморозки, что приводит к формированию сетчатой пространственной структуры (рис. 2 и 3 в, з).

Характеристика пористости является одним из ключевых параметров для оценки свойств получаемых целлюлоз. От величины удельной поверхности, размеров и объема пор зависит возможность применения целлюлозных материалов в качестве сорбционных препаратов.

Условия сверхкритической сушки позволяют получить препараты целлюлозы с более выраженной микропористой структурой. При этом диаметр микропор в образцах целлюлозы Ц-СК меньше, чем для двух других образцов. Что, вероятно, можно объяснить отсутствием схлопывания (вакуумная сушка) и разрыва (лиофильная сушка) внутренней микроструктуры [53].

На существование более развитой структуры указывает и величина среднего диаметра пор, которая для образцов Ц-СК (13,81 и 14,81 нм для *L. saccharina* и *L. digitata* соответственно) значительно превышает размер пор образцов Ц-Л и Ц-В (6,81, 9,09 нм и 11,05, 11,20 нм для *L. saccharina* и *L. digitata* соответственно), что наглядно продемонстрировано на графиках, отражающих распределение пор по размерам (рис. 8). На существование подобной развитой мезопористой структуры указывают значения удельной площади поверхности, которая в случае целлюлоз, высушенных в сверхкритических условиях, превышает таковые значения для остальных целлюлоз в 20—35 и в 6,5—18 раз для *L. saccharina* и *L. digitata* соответственно. Для всех образцов целлюлоз доля мезопор в удельной поверхности составляет 70—95 %.

Из вышесказанного следует, что целлюлоза бурых водорослей, высушенная в сверхкритических условиях, обладает специфическими свойствами, выгодно отличающимися ее от целлюлоз высших растений. Данный материал обладает высокой долей реакционноспособной целлюлозы I $\alpha$ , невысокой степенью полимеризации, хорошо развитыми поверхностными свойствами и пористостью, что позволяет использовать водорослевые целлюлозы как исходное сырье

для получения микро- и нанокристаллических производных, а также сорбционных материалов для биомедицинской отрасли.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из биомассы арктических бурых водорослей видов *Laminaria digitata* и *Laminaria saccharina* выделены, высушены в условиях вакуума, лиофильно и в сверхкритических условиях, и исследованы структурно-поверхностные свойства представительных образцов целлюлозы. Установлено, что способ сушки не оказывает сильного воздействия на целлюлозу на микроуровне, что подтверждается малыми различиями в ИК-спектрах, а также в рентгенографических данных. Полученные целлюлозы содержат преимущественно метастабильную целлюлозу Ia и обладают средней степенью кристалличности (48–69 %), степенью полимеризации 330–760 ед. и медным числом 1,65–3,29 мг Cu/100 г. Выявлено влияние способа сушки целлюлозного материала на макроскопическую структуру и свойства целлюлозы. Высушенные лиофильно и в сверхкритических условиях образцы обладают меньшей термической стабильностью, что вероятно, связано с фибриллярной поверхностью, подтвержденной методом сканирующей электронной микроскопии. Это согласуется с результатами метода низкотемпературной сорбции азота: целлюлозы, высушенные лиофильно, а в особенности в сверхкритических условиях, обладают большей удельной поверхностью (до 186 м<sup>2</sup>/г), развитой мезопористой структурой со средним диаметром пор 13,81 и 14,81 нм (для Ц-СК *L. saccharina* и *L. digitata*, соответственно). Таким образом, сушка целлюлозы в сверхкритических условиях позволяет получать реакционноспособные продукты с высокоразвитой мезопористой поверхностью.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ проект № 20-33-90004\20, государственного задания Министерства науки и высшего образования № 0793-2020-0005 с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pennells J., Godwin I.D., Amiralian N., Martin D.J. // Cellulose. 2020. Vol. 27. No 2. P. 575.
2. Siddhanta A.K., Prasad K., Meena R., Prasad G., Mehta G.K., Chhatbar M.U., Oza M.D., Kumar S., Sanandiyana N.D. // Bioresour. Technol. 2009. Vol. 100. No 24. P. 6669.
3. Samiee S., Ahmadzadeh H., Hosseini M., Lyon S. Advanced bioprocessing for alternative fuels, biobased chemicals, and bioproducts. Cambridge: Woodhead Publishing, 2019. 448 p.
4. Боголицын К.Г., Паршина А.Э., Дружинина А.С., Шульгина Е.В. // Химия растительного сырья. 2020. № 3. С. 35.
5. Облучинская Е.Д. // Рос. Хим. Журн. 2004. Т. 48. № 3. С. 136.
6. Bogolitsyn K., Dobrodeeva L., Druzhinina A., Ovchinnikov D., Parshina A., Shulgina E. // J. Appl. Phycol. 2019. Vol. 31. No 5. P. 3341.
7. Keshk S.M.A.S., Gouda M. Science and principles of biodegradable and bioresorbable medical polymers: materials and properties. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. 476 p.
8. Wondraczek H., Heinze T. Polysaccharides: bioactivity and biotechnology. Cham: Springer International Publishing Switzerland, 2015. 2241 p.
9. Mihriyan A. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 119. No 4. P. 2449.

10. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. No 6. P. 3479.
11. Makarem M., Lee C.M., Kafle K., Huang S., Chae I., Yang H., Kubicki J.D., Kim S.H. // Cellulose. 2019. Vol. 26. No 1. P. 35.
12. Tripathi A., Parsons G.N., Khan S.A., Rojas O.J. // Sci. Rep. 2018. Vol. 8. No 1. P. 1.
13. Bodea I.M., Beteg F.I., Pop C.R., David A.P., Dudesco M.C., Vilău C., Stănilă A., Rotar A.M., Catunescu G.M. // Research Square. 2021. P. 1 [in print].
14. Pa'e N., Abd Hamid N.I., Khairuddin N., Zahan K.A., Seng K.F., Siddique B.M., Muhamad I.I. // Sains Malaysiana. 2014. Vol. 43. No 5. P. 767.
15. Beaumont M., König J., Opietnik M., Potthast A., Rosenau T. // Cellulose. 2017. Vol. 24. No 3. P. 1199.
16. Cassanelli M., Prosapio V., Norton I., Mills T. // Food Bioprocess Technol. 2019. Vol. 12. No 2. P. 313.
17. Liu J., Jiang W., Zeng J.-B., Yang Q., Wang Y.-J., Li F.-S. // Def. Technol. 2014. Vol. 10. No 1. P. 9.
18. Malik N., Gouseti O., Bakalis S. // Energy Procedia. 2017. Vol. 123. P. 2.
19. Esfandiary R., Gattu S.K., Stewart J.M., Patel S.M. // J. Pharm. Sci. 2016. Vol. 105. No 4. P. 1427.
20. Zimmermann M.V.G., Borsoi C., Lavoratti A., Zanini M., Zattera A.J., Santana R.M.C. // J. Reinf. Plast. Compos. 2016. Vol. 35. No 8. P. 682.
21. Şahin İ., Özbakir Y., İnöü Z., Ülker Z., Erkey C. // Gels. 2017. Vol. 4. No 1. P. 1.
22. Wang X., Zhang Y., Jiang H., Song Y., Zhou Z., Zhao H. // Mater. Lett. 2016. Vol. 183. P. 179.
23. Peng Y., Gardner D.J., Han Y., Cai Z., Tshabalala M.A. // Cellulose. 2013. Vol. 20. No 5. P. 2379.
24. Wang Z., Zhu W., Huang R., Zhang Y., Jia C., Zhao H., Chen W., Xue Y. // Polymers. 2020. Vol. 12. No 11. P. 1.
25. Kabir S.M.F., Sikdar P.P., Haque B., Bhuiyan M.A.R., Ali A., Islam M.N. // Prog. Biomater. 2018. Vol. 7. No 3. P. 153.
26. Dutta S.D., Patel D.K., Lim K.T. // J. Biol. Eng. 2019. Vol. 13. No 1. P. 1.
27. Torlopov M.A., Mikhaylov V.I., Udoratina E.V., Aleshina L.A., Prusskii A., Tsvetkov N.V., Krivoschapkin P.V. // Cellulose. 2018. Vol. 25. No 2. P. 1031.
28. Poletto M., Ornaghi Júnior H.L., Zattera A.J. // Materials. 2014. Vol. 7. No 9. P. 6105.
29. ГОСТ Р 25438-82.1982.
30. ГОСТ Р 9418-75.1977.
31. Heinze T. // Adv. Polym. Sci. 2016. Vol. 271. P. 1.
32. He Q., Wang Q., Zhou H., Ren D., He Y., Cong H., Wu L. // Cellulose. 2018. Vol. 25. No 10. P. 5523.
33. Faria-Tischer P.C.S., Tischer C.A., Heux L., Le Denmat S., Sierakowski M.-R., Putaux J.-L. // Mater. Sci. Eng. C. 2015. Vol. 51. P. 167.
34. Алешина Л.А., Власова Е.Н., Грунин Л.Ю., Грунин Ю.Б., Гуртов В.А., Коновалова К.А., Котельникова Н.Е., Кувшинова Л.А., Лаврентьев В.К., Логинова С.В., Масас Д.С., Махотина Л.Г., Михаилиди А.М., Никольская Е.А., Пикулев В.Б., Прусский А.И., Сапрыкина Н.Н., Таланцев В.И., Фролова С.В., Шахмин А.Л. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. 240 с.
35. Van Hai L., Son H.N., Seo Y.B. // Cellulose. 2015. Vol. 22. No 3. P. 1789.
36. Svensson A., Larsson P.T., Salazar-Alvarez G., Wegberg L. // Carbohydr. Polym. 2013. Vol. 92. No 1. P. 775.
37. Hu L., He R., Lu Z., Zhang K., Bai X. // RSC Adv. 2019. Vol. 9. No 18. P. 9931.
38. El-Sakhawy M., Kamel S., Salama A., Tohamy H.-A.S. // Cellul. Chem. Technol. 2018. Vol. 52. P. 193.
39. Huntley C.J., Crews K.D., Curry M.L. // Int. J. Polym. Sci. 2015. Vol. 2015. P. 1.
40. Кушир Е.Ю., Шахова А.Г., Базарнова Н.Г., Кымбатбекова М.К., Афанасенкова И.В. // Химия растительного сырья. 2020. № 4. С. 101.
41. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байкльза, Л. Сегала. М.: Мир, 1974.
42. Cichosz S., Masek A. // Materials. 2020. Vol. 13. No 20. P. 1.
43. Poyraz B., Tozluoğlu A., Candan Z., Demir A., Yavuz M., Büyüksari Ü., Ünal H.İ., Fidan H., Cem Saka R. // Fibers Polym. 2018. Vol. 19. No 1. P. 195.
44. Bogolitsyn K., Parshina A., Aleshina L. // Cellulose. 2020. Vol. 27. No 17. P. 9787.
45. Гладышева Е.К. // Фундаментальные исследования. 2015. № 7. С. 240.

46. Liu Z., Li X., Xie W., Deng H. // Carbohydr. Polym. 2017. Vol. 173. P. 353.  
47. El Achaby M., Kassab Z., Aboulkas A., Gaillard C., Barakat A. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. Vol. 106. P. 681.  
48. Wahlström N., Edlund U., Pavia H., Toth G., Jaworski A., Pell A.J., Choong F.X., Shirani H., Nilsson K.P.R., Rithcer-Dahlfors A. // Cellulose. 2020. Vol. 27. No 7. P. 3707.  
49. Guarín-Romero J.R., Rodríguez-Estupiñán P., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. // ACS Omega. 2019. Vol. 4. No 19. P. 18147.  
50. Kian L.K., Jawaid M., Ariffin H., Alothman O.Y. // Int. J. Biol. Macromol. 2017. Vol. 103. P. 931.  
51. Jiang F., Han S., Hsieh Y.L. // RSC Adv. 2013. Vol. 3. No 30. P. 12366.  
52. Han J., Zhou C., French A.D., Han G., Wu Q. // Carbohydr. Polym. 2013. Vol. 94. No 2. P. 773.  
53. Darpentigny C., Nonglaton G., Bras J., Jean B. // Carbohydr. Polym. 2020. Vol. 229. P. 115560.
- 
- 

## EFFECT OF DRYING METHOD ON STRUCTURAL AND SURFACE PROPERTIES OF BROWN ALGAE CELLULOSE

**K.G. Bogolitsyn** — Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia; N. Laverov Federal center for Integrated Arctic Research, Arkhangelsk, Russia. ORCID ID: 0000-0002-4055-0483. E-mail: k.bogolitsyn@narfu.ru

**A.E. Parshina** — Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia. ORCID ID: 0000-0002-5368-1984. E-mail: a.parshina@narfu.ru (for reference)

**N.V. Shkaeva** — Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia. ORCID ID: 0000-0002-2414-7918. E-mail: n.shkaeva@narfu.ru

**L.A. Aleshina** — Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia. E-mail: alkft@mail.ru

**A.I. Prusskii** — Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia. E-mail: prusskiiandrey@gmail.com

**O.V. Sidorova** — Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia. ORCID ID: 0000-0001-5928-7198. E-mail: solvak@yandex.ru

**N.I. Bogdanovich** — Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia. ORCID ID: 0000-0002-5374-2943. E-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

**M.A. Arkhilin** — Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia. ORCID ID: 0000-0002-7804-739X. E-mail: m.arhilin@narfu.ru

---

---

The article presents a study of the influence of three methods of drying cellulose of Arctic brown algae (vacuum drying, freeze drying and supercritical drying) on the physicochemical properties of the target product. Freeze-dried and supercritically dried algal celluloses have lower thermal stability due predominance of the metastable I<sub>6</sub> phase, degree of crystallinity of 48–69 % and fibrillar surface. Freeze-dried celluloses, and especially supercritically dried, have a larger specific surface area (up to 186 m<sup>2</sup>/g), a developed mesoporous structure with an average pore diameter of 13,81–14,81 nm.

**Keywords:** Arctic brown algae, cellulose, supercritical drying, freeze drying, structure, porosity.

---

---

## ACKNOWLEDGMENT

The research was carried out with the financial support of the RFBR project No 20-33-90004/20, the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education No 0793-2020-0005 using the equipment of the Central Research Center NO «Arctic» of the Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov.

## REFERENCES

1. Pennells J., Godwin I.D., Amiralian N., Martin D.J. // Cellulose. 2020. Vol. 27. No 2. P. 575.
2. Siddhanta A.K., Prasad K., Meena R., Prasad G., Mehta G.K., Chhatbar M.U., Oza M.D., Kumar S., Sanandiya N.D. // Bioresour. Technol. 2009. Vol. 100. No 24. P. 6669.
3. Samiee S., Ahmadzadeh H., Hosseini M., Lyon S. Advanced bioprocessing for alternative fuels, biobased chemicals, and bioproducts. Cambridge: Woodhead Publishing, 2019. 448 p.
4. Bogolitsyn K.G., Parshina A.E., Druzhinina A.S., Shulgina E.V. // Chem. Nat. Compd. 2020. No 3. P. 35 (in Russ).
5. Obluchinskaya E.D. // Russ. Chem. J. 2004. Vol. 48. No 3. P. 136 (in Russ).
6. Bogolitsyn K., Dobrodeeva L., Druzhinina A., Ovchinnikov D., Parshina A., Shulgina E. // J. Appl. Phycol. 2019. Vol. 31. No 5. P. 3341.
7. Keshk S.M.A.S., Gouda M. Science and principles of biodegradable and bioresorbable medical polymers: materials and properties. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. 476 p.
8. Wondraczek H., Heinze T. Polysaccharides: bioactivity and biotechnology. Cham: Springer International Publishing Switzerland, 2015. 2241 p.
9. Mhranyan A. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 119. No 4. P. 2449.
10. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. No 6. P. 3479.
11. Makarem M., Lee C.M., Kafle K., Huang S., Chae I., Yang H., Kubicki J.D., Kim S.H. // Cellulose. 2019. Vol. 26. No 1. P. 35.
12. Tripathi A., Parsons G.N., Khan S.A., Rojas O.J. // Sci. Rep. 2018. Vol. 8. No 1. P. 1.
13. Bodea I.M., Beteg F.I., Pop C.R., David A.P., Dudesco M.C., Vilău C., Stănilă A., Rotar A.M., Catunescu G.M. // Research Square. 2021. P. 1 [in print].
14. Pa'e N., Abd Hamid N.I., Khairuddin N., Zahan K.A., Seng K.F., Siddique B.M., Muhamad I.I. // Sains Malaysiana. 2014. Vol. 43. No 5. P. 767.
15. Beaumont M., König J., Opietnik M., Potthast A., Rosenau T. // Cellulose. 2017. Vol. 24. No 3. P. 1199.
16. Cassanelli M., Prosapio V., Norton I., Mills T. // Food Bioprocess Technol. 2019. Vol. 12. No 2. P. 313.
17. Liu J., Jiang W., Zeng J.-B., Yang Q., Wang Y.-J., Li F.-S. // Def. Technol. 2014. Vol. 10. No 1. P. 9.
18. Malik N., Gousefi O., Bakalis S. // Energy Procedia. 2017. Vol. 123. P. 2.
19. Esfandiary R., Gattu S.K., Stewart J.M., Patel S.M. // J. Pharm. Sci. 2016. Vol. 105. No 4. P. 1427.
20. Zimmermann M.V.G., Borsoi C., Lavoratti A., Zanini M., Zattera A.J., Santana R.M.C. // J. Reinf. Plast. Compos. 2016. Vol. 35. No 8. P. 682.
21. Şahin İ., Özbakir Y., İnöü Z., Ulker Z., Erkey C. // Gels. 2017. Vol. 4. No 1. P. 1.
22. Wang X., Zhang Y., Jiang H., Song Y., Zhou Z., Zhao H. // Mater. Lett. 2016. Vol. 183. P. 179.
23. Peng Y., Gardner D.J., Han Y., Cai Z., Tshabalala M.A. // Cellulose. 2013. Vol. 20. No 5. P. 2379.
24. Wang Z., Zhu W., Huang R., Zhang Y., Jia C., Zhao H., Chen W., Xue Y. // Polymers. 2020. Vol. 12. No 11. P. 1.
25. Kabir S.M.F., Sikdar P.P., Haque B., Bhuiyan M.A.R., Ali A., Islam M.N. Prog. Biomater. 2018. Vol. 7, No 3. P. 153.
26. Dutta S.D., Patel D.K., Lim K.T. // J. Biol. Eng. 2019. Vol. 13. No 1. P. 1.
27. Torlopov M.A., Mikhaylov V.I., Udoratina E.V., Aleshina L.A., Prusskii A., Tsvetkov N.V., Krivoshapkin P.V. // Cellulose. 2018. Vol. 25. No 2. P. 1031.
28. Poletto M., Ornaghi Júnior H.L., Zattera A.J. // Materials. 2014. Vol. 7. No 9. P. 6105.
29. GOST R 25438-82.1982 (in Russ).
30. GOST R 9418-75. 1977 (in Russ).
31. Heinze T. // Adv. Polym. Sci. 2016. Vol. 271. P. 1.
32. He Q., Wang Q., Zhou H., Ren D., He Y., Cong H., Wu L. // Cellulose. 2018. Vol. 25. No 10. P. 5523.
33. Faria-Tischer P.C.S., Tischer C.A., Heux L., Le Denmat S., Picart C., Sierakowski M.-R., Putaux J.-L. // Mater. Sci. Eng. C. 2015. Vol. 51. P. 167.
34. Aleshina L.A., Vlasova E.N., Grunin L.Yu., Grunin Yu.B., Gurtov V.A., Konovalova K.A., Kotelnikova N.E., Kuvshinova L.A., Lavrentyev V.K., Loginova S.V., Masas D.S., Mahotina L.G., Mihailidi A.M., Nikolskaya E.A., Pikulev V.B., Prusskii A.I., Saprykina N.N., Talancev V.I., Frolova S.V., Shahmin A.L. Structure and physico-chemical properties of celluloses and nanocomposite based materials. Petrozavodsk: PetrSU Publishing, 2014. (in Russ).

35. Van Hai L., Son H.N., Seo Y.B. // Cellulose. 2015. Vol. 22. No 3. P. 1789.
  36. Svensson A., Larsson P.T., Salazar-Alvarez G., Wegberg L. // Carbohydr. Polym. 2013. Vol. 92. No 1. P. 775.
  37. Hu L., He R., Lu Z., Zhang K., Bai X. // RSC Adv. 2019. Vol. 9. No 18. P. 9931.
  38. El-Sakhawy M., Kamel S., Salama A., Tohamy H-A.S. // Cellul. Chem. Technol. 2018. Vol. 52. P. 193.
  39. Huntley C.J., Crews K.D., Curry M.L. // Int. J. Polym. Sci. 2015. Vol. 2015. P. 1.
  40. Kushnir E.Yu., Shahova A.G., Bazarnova N.G., Kymbatbekova M.K., Afanasekova I.V. // Chem. Nat. Compd. 2020. No 4. P. 101. (in Russ).
  41. Cellulose and its derivatives / Eds. N. Baeklz, L. Segal. Moscow: Mir, 1974. (in Russ)
  42. Cichosz S., Masek A. // Materials. 2020. Vol. 13. No 20. P. 1.
  43. Poyraz B., Tozluoğlu A., Candan Z., Demir A., Yavuz M., Büyüksari Ü., Ünal H.İ., Fidan H., Cem Saka R. // Fibers Polym. 2018. Vol. 19. No 1. P. 195.
  44. Bogolitsyn K., Parshina A., Aleshina L. // Cellulose. 2020. Vol. 27. No 17. P. 9787.
  45. Gladysheva E.K. // Fundamental research. 2015. No 7. P. 240.
  46. Liu Z., Li X., Xie W., Deng H. // Carbohydr. Polym. 2017. Vol. 173. P. 353.
  47. El Achaby M., Kassab Z., Aboulkas A., Gaillard C., Barakat A. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. Vol. 106. P. 681.
  48. Wahlström N., Edlund U., Pavia H., Toth G., Jaworski A., Pell A.J., Choong F.X., Shirani H., Nilsson K.P.R., Rithcer-Dahlfors A. // Cellulose. 2020. Vol. 27. No 7. P. 3707.
  49. Guarín-Romero J.R., Rodríguez-Estupiñán P., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. // ACS Omega. 2019. Vol. 4. No 19. P. 18147.
  50. Kian L.K., Jawaid M., Ariffin H., Alothman O.Y. // Int. J. Biol. Macromol. 2017. Vol. 103. P. 931.
  51. Jiang F., Han S., Hsieh Y.L. // RSC Adv. 2013. Vol. 3. No 30. P. 12366.
  52. Han J., Zhou C., French A.D., Han G., Wu Q. // Carbohydr. Polym. 2013. Vol. 94. No 2. P. 773.
  53. Darpentigny C., Nonglaton G., Bras J., Jean B. // Carbohydr. Polym. 2020. Vol. 229. P. 115560.
- 
-