

УДК 547.458.81+661.728.7

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И КОМПОЗИТОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ

© *М.Я. Иоелович*

*Designer Energy Ltd, 2 Bergman St, Rehovot 76100 (Israel),
e-mail: ioelovichm@gmail.com*

В данной работе предложены оптимальные и безотходные технологии производства нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) и ее композитов с неорганическим пигментом, а также полуфабрикатов, содержащих агрегаты наночастиц. Были найдены следующие оптимальные условия гидролиза: концентрация серной кислоты 40 мас.%, температура – 80 °С, продолжительность – 1 ч, жидкостный модуль – 7. После стадии гидролиза гидролизованную целлюлозу промывали, разбавляли водой и дезинтегрировали для изоляции индивидуальных наночастиц. После этого разбавленную дисперсию НКЦ упаривали для получения товарного продукта – концентрированной пасты НКЦ. С целью получения композита кислоту в непромытой гидролизованной целлюлозе нейтрализовали гидроксидом кальция, чтобы осадить белый пигмент – сульфат кальция. Кроме того, отработанная кислота и кислые промывные воды собиралась и обрабатывалась гидроксилпатитом (ГАП) для получения ценного побочного продукта, суперфосфата (СУП), продажа которого значительно снижает стоимость первичного продукта – НКЦ. Загрязненная вода, собранная после промывки, нейтрализации и упаривания, очищалась и возвращалась в технологический цикл. Для снижения стоимости производства такие дорогостоящие стадии процесса, как дезинтеграция и упаривание разбавленной дисперсии, были исключены, что позволило получить дешевые полуфабрикаты, содержащие агрегаты НКЦ или ее композит с неорганическими частицами сульфата кальция.

Ключевые слова: нанокристаллическая целлюлоза, композиты, полуфабрикаты производство, оптимизация, безотходная технология.

Введение

В настоящее время нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) является предметом обширных исследований из-за ее уникальных свойств, таких как наноразмеры, повышенная кристалличность, высокие механические свойства, развитая удельная поверхность, биоразлагаемость, нерастворимость в обычных органических растворителях, пониженная гидрофильность, устойчивость к разбавленным кислотам и щелочам, устойчивость к повышенным температурам и протеолитическим ферментам и ряд других свойств [1]. Потенциальными областями применения НКЦ могут быть биотехнология, медицина, фармацевтика, косметика, гигиена и ряд других направлений [2–4]. Несмотря на уникальные свойства НКЦ, ее широкое использование ограничивается высокой стоимостью, оцениваемой в \$30 за кг.

Нанокристаллическую целлюлозу, как и микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), получают на первом этапе путем кислотного гидролиза некристаллических доменов целлюлозы до предельной степени полимеризации (ПСП). Однако в отличие от МКЦ для получения НКЦ требуется более высокая концентрация кислоты. Например, вместо 10–15 мас.% серной кислоты при получении МКЦ для получения НКЦ используется 55–65 мас.% серная кислота [5–14]. Это связано с тем, что наночастицы исходной целлюлозы связаны в поперечном направлении устойчивыми локальными межкристаллитными контактами. Серная кислота повышенной концентрации вызывает не только деполимеризацию целлюлозы до ПСП, но и эрозию локальных контактов между нанокристаллитами (НК), а также частичную этерификацию гидроксильных групп на их поверхности с образованием отрицательно заряженных сульфоновых анионов, СА (-OSO₂-) [15–17].

Вследствие эрозии межкристаллитных контактов и взаимного электростатического отталкивания СА облегчается распад кристаллических агрегатов на отдельные нанокристаллиты (НК) при последующей интенсивной ультразвуковой или механической обработке разбавленной дисперсии гидролизованной целлюлозы в

Иоелович Михаил Яковлевич – доктор химических наук, профессор, e-mail: ioelovichm@gmail.com

водной среде [15]. Кроме того, СА препятствуют слипанию НК и тем самым обеспечивают фазовую устойчивость коллоидных дисперсий НКЦ.

История изучения НКЦ началась более 70 лет назад, когда Rånby сообщил, что коллоидные суспензии целлюлозы могут быть получены путем контролируемого расщепления целлюлозных волокон, катализируемого серной кислотой [18]. В настоящее время НКЦ получают из целлюлозы различного происхождения: древесной целлюлозы, хлопковых волокон, лубяных целлюлозных волокон, МКЦ, туницина и других источников. Общепринятыми условиями гидролиза исходной целлюлозы являются: концентрация серной кислоты 55–65 мас.%, температура 40–50°C, продолжительность 1–2 ч; затем гидролизованную целлюлозу промывали, разбавляли водой и дезинтегрировали в водной среде для изоляции отдельных наночастиц [5–13]. Нанокристаллические частицы, полученные из различных целлюлоз, имели поперечные размеры от 4 до 40 нм и длину от 50 до 500 нм.

Типичный метод получения НКЦ был предложен Bondenson с сотр. [13]. Согласно этому методу исходную целлюлозу обрабатывали серной кислотой с концентрацией 63 мас.% при 45 °С в течение 2 ч. Затем кислоту удаляли, а гидролизованную целлюлозу промывали, разбавляли водой и подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин, в результате чего получали стабильную дисперсию НКЦ в воде. Хотя авторы считали свой метод оптимальным, в действительности оптимизировали лишь размер наночастиц, в то время как другие параметры, например, выход НКЦ, производительность процесса и др., были далеки от оптимальных. Кроме того, потери всего количества серной кислоты, использованной воды и 70% исходной целлюлозы значительно увеличивали стоимость производства НКЦ.

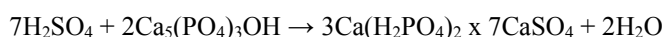
Основной целью данной работы была оптимизация условий гидролиза при получении НКЦ, а также создание безотходных процессов получения НКЦ и ее полуфабрикатов с пониженной стоимостью.

Экспериментальная часть

Материалы и химикаты. В качестве исходного целлюлозного сырья использовали беленую крафт-целлюлозу от Weyerhaeuser, США (92% α-целлюлозы, DP = 1100). Концентрированную серную кислоту и другие химикаты приобретали через сеть «Алибаба».

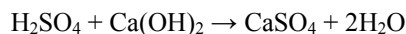
Оптимальный безотходный метод получения НКЦ. Нами было установлено, что концентрацию кислоты можно значительно снизить, если увеличить температуру гидролиза целлюлозы [19]. Например, если для гидролиза вместо 63 мас.% серной кислоты использовать 40 мас.% кислоты, то для получения НКЦ температура процесса должна быть не 45, а 80 °С. Было установлено, что снижение концентрации кислоты более выгодно, чем повышение температуры гидролиза. Если концентрация кислоты уменьшается с 63 до 40 мас.%, то общая стоимость процесса гидролиза может быть снижена на 680 доллара на тонну исходной целлюлозы, несмотря на повышение температуры гидролиза. При этом наблюдалось также значительное повышение выхода НКЦ. Таким образом, можно значительно удешевить технологию НКЦ.

Дополнительная возможность для улучшения технологии и удешевления процесса производства НКЦ состоит в том, чтобы утилизировать кислоту после гидролиза и использовать ее для получения вторичного продукта, например, удобрения. Для этого отработанную кислоту и кислые промывные воды собирали вместе и нейтрализовали гидроксиллапатитом (ГАП) $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$, в результате чего удается практически полностью утилизировать кислоту и получить ценный вторичный продукт – суперфосфат (СУП).



Предлагаемая безотходная технология НКЦ состоит в следующем. Листы исходной Крафт-целлюлозы разрезали на кусочки размерами 5–10 мм и помещали в лабораторный реактор. Нарезанную целлюлозу смачивали водой, а затем добавляли 75–80 мас.% серную кислоту и перемешивали при охлаждении до достижения требуемой конечной концентрации кислоты 40 мас.% и жидкостного модуля 7. Такой способ введения кислоты обеспечивает ее равномерное распределение в реакционной системе и равномерность протекания процесса гидролиза. После этого реактор нагревали до требуемой температуры 80 °С и проводили кислотный гидролиз целлюлозы при постоянном перемешивании в течение 1 ч. Процесс останавливали путем разбавления кислоты в 10 раз холодной водой. Гидролизованную целлюлозу отделяли от кислотной фазы центрифугированием. Затем эту целлюлозу дополнительно промывали, нейтрализовали раствором соды до pH 5–6 и окончательно промывали водой, используя центрифугу.

Если целью работы являлось получение композита, то кислую гидролизованную целлюлозу не промывали, а нейтрализовали гидроксидом или карбонатом кальция для осаждения частиц белого пигмента – сульфата кальция.



Для изоляции наночастиц промытую гидролизованную целлюлозу или ее композит с пигментом, разбавляли водой до 2% концентрации и дезинтегрировали 15 раз в гомогенизаторе высокого давления APV-2000 при давлении 100 МПа. Поскольку разбавленная дисперсия неудобна для транспортировки и использования, то для придания товарного вида дисперсию упаривали в вакуумном эвапораторе при 50 °С до получения концентрированной пасты наночастиц.

Для получения дешевых полуфабрикатов, содержащих агрегаты наночастиц, стадии дезинтеграции и упаривания разбавленной дисперсии наночастиц были исключены из производственного процесса.

Загрязненную воду, образующуюся после промывки, нейтрализации и упаривания, собирали, очищали и направляли обратно в технологический цикл.

Методы исследования. Степень кристалличности НКЦ определяли методом широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей [20]. Размер и форму наночастиц исследовали методом атомно-силовой микроскопии [21]. Среднюю степень полимеризации измеряли вязкостным методом с использованием разбавленных растворов НКЦ в кадоксене [22]. Содержание сульфоновых групп в наночастицах рассчитывали с помощью анализа серы [23]. Другие характеристики НКЦ находили методами [20].

Экономические расчеты. Для проведения экономических расчетов были использованы следующие исходные данные (табл. 1).

Для расчета стоимости технологического процесса учитывали стоимость исходной целлюлозы, кислоты и других химикатов; расход энергии на нагревание, смешение, дезинтеграцию дисперсии и упаривание; расходы на заработную плату, амортизацию оборудования, накладные расходы, планируемый рост производства и процент прибыли.

Таблица 1. Стоимость исходной целлюлозы, реагентов и электроэнергии

Позиция	Стоимость, \$
Крафт-целлюлоза	600 за тонну
Серная кислота, 98 мас.%	200 за тонну
Гидроксилатит	120 за тонну
Гидроксид кальция	170 за тонну
Сода	150 за тонну
Электроэнергия	0.15 за квт-ч

Обсуждение результатов

Сравнение традиционной и безотходной технологии получения НКЦ. Основные стадии традиционной технологии (ТРА) и предлагаемой безотходной технологии (БОТ) получения НКЦ и стоимость конечного продукта показаны в таблице 2.

Сравнение стоимости ТРА и БОТ технологических процессов получения НКЦ показывает, что замена ТРА на БОТ позволяет экономить химикаты и энергию и тем самым может снизить стоимость 40% пасты НКЦ почти на \$3900 за тонну пасты, а стоимость НКЦ в расчете на сухое вещество – снизить на \$9700 за тонну.

Таблица 2. Стадии процесса и стоимость конечного продукта

Стадии процесса	Традиционная технология [13]	Безотходная технология
Кислотный гидролиз	63% кислота, 45 °С, 2 ч, жидкостный модуль = 10	40% кислота, 80 °С, 1 ч, жидкостный модуль = 7
Разбавление	до 6.3% кислоты	до 4% кислоты
Кислотная фаза	Удаление кислоты	Сбор кислоты
Гидролизованная целлюлоза (ГЦ)	Промывка, нейтрализация	Промывка, нейтрализация
Разбавление ГЦ	до 1–2% консистенции	до 2% консистенции
Дезинтеграция	Да	Да
Упаривание до 40%	Да	Да
Обработка кислотной фазы ГАП	Нет	Да
Получение и продажа СУП	Нет	Да
Очистка и возвращение воды в технологический цикл	Нет	Да
Выход НКЦ	30%	61%
Стоимость 40% пасты НКЦ	\$12036 за тонну пасты	\$8152 за тонну пасты

Типичные характеристики НКЦ, полученной с помощью безотходной технологии, представлены в таблице 3. Изолированная НКЦ содержит стержнеобразные наночастицы, длина которых приблизительно в 10 раз выше поперечных размеров (рис. 1).

Безотходная технология получения полуфабрикатов НКЦ и композитов. Расчеты показывают, что наиболее дорогостоящими стадиями процесса производства НКЦ являются стадии дезинтегрирования разбавленной дисперсии ГЦ и последующее упаривание дисперсии наночастиц. Поэтому для снижения стоимости конечного продукта наиболее выгодно производить полуфабрикаты, содержащие агрегаты НКЦ, или полуфабрикаты композитов, содержащие агрегаты НКЦ и белого неорганического пигмента – сульфата кальция, без использования вышеуказанных двух дорогостоящих стадий.

Как следует из таблицы 4, стадии получения полуфабрикатов НКЦ и композита сходны. Отличие состоит в том, что при получении композита кислая ГЦ не промывается, а нейтрализуется гидроксидом или карбонатом кальция, чтобы осадить белый пигмент – сульфат кальция. Анализ показал, что полученный композит содержал 81% агрегатов НКЦ и 19% CaSO₄.

Использованную кислоту и кислые промывные воды собирали вместе и обрабатывали ГАП для получения вторичного продукта – СУП, продажа которого позволяет снизить стоимость первичного продукта.

Сравнительная стоимость конечного продукта, получаемого разными технологиями, показана на рисунке 2.

Как следует из полученных результатов, безотходная технология производства полуфабрикатов позволяет сократить стоимость полуфабрикатов НКЦ и ее композитов в 8 раз по сравнению с традиционной технологией и тем самым сделать такую технологию рентабельной и конкурентоспособной.

Полученные полуфабрикаты предназначены для продажи потребителю, который может смешивать его с другими добавками и дезинтегрировать, если имеется необходимость разрушить агрегаты и изолировать свободные наночастицы целлюлозы и пигмента. Такие наноматериалы могут быть использованы, например, в качестве наполнителей и/или загустителей в композиции зубных паст. Другими потенциальными областями применения полуфабрикатов в качестве носителей терапевтически активных веществ, наполнителей или загустителей могут быть биотехнология, медицина, фармацевтика, косметика и некоторые другие области, где используются компоненты, которые являются еще более дорогостоящими, чем НКЦ.

Таблица 3. Характеристики НКЦ, полученной с помощью БОТ-технологии

Характеристики	Показатель
Средняя степень полимеризации	100–120
Длина наночастиц, нм	100–200
Кристалличность, %	75–77
Удельная масса, г/см ³	1.58–1.59
Удельная поверхность, м ² /г	100–300
Сорбция паров воды (%) при влажности 65%	5.5–5.7
Содержание групп –SO ₃ H, мэкв/кг	35–40

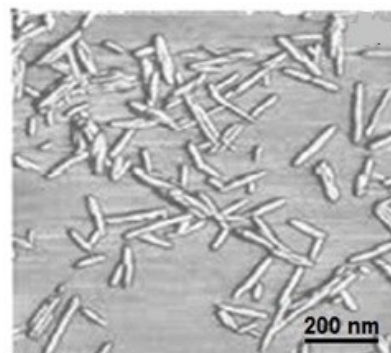
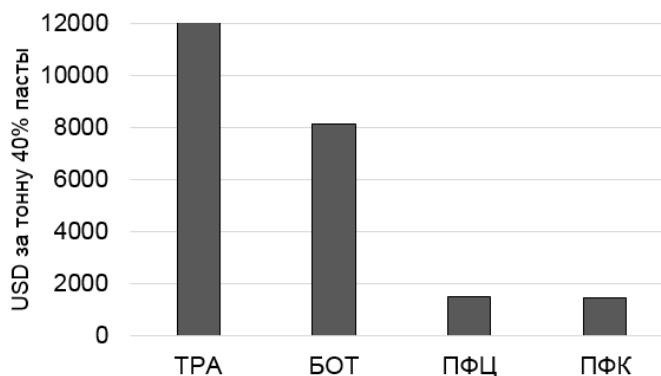


Рис. 1. Микрофотография стержнеобразных частиц НКЦ

Таблица 4. Стадии процесса получения и стоимость полуфабрикатов

Стадии процесса	Получение полуфабриката НКЦ	Получение полуфабриката композита
Кислотный гидролиз	40% кислота, 80 °С, 1 ч, жидкостный модуль = 7	40% кислота, 80 °С, 1 ч, жидкостный модуль = 7
Разбавление	до 4% кислоты	до 4% кислоты
Кислотная фаза	Сбор кислоты	Сбор кислоты
Гидролизованная целлюлоза (ГЦ)	Промывка	Нейтрализация гидроксидом кальция и осаждение CaSO ₄
Концентрирование до 40%	Да	Да
Обработка кислотной фазы ГАП	Да	Да
Получение и продажа СУП	Да	Да
Очистка и возвращение воды в технологический цикл	Да	Да
Стоимость 40% пасты	\$1500 за тонну пасты	\$1470 за тонну пасты

Рис. 2. Стоимость первичного продукта – 40% пасты, полученного разными технологиями: традиционной (ТРА), безотходной (БОТ), технологией полуфабриката НКЦ (ПФЦ) и полуфабриката композита (ПФК)



Выводы

Предложены безотходные технологии получения нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) и ее композитов с неорганическим пигментом, а также полуфабрикатов, содержащих агрегаты наночастиц. Расчеты показывают, что безотходная технология получения НКЦ позволяет экономить химикаты и энергию и тем самым снизить стоимость конечного продукта – концентрированной пасты НКЦ, почти на \$3900 за тонну пасты по сравнению со стоимостью конечного продукта, полученного традиционным методом. С другой стороны, использование безотходной технологии производства полуфабрикатов позволяет сократить стоимость полуфабрикатов НКЦ и ее композитов в 8 раз по сравнению с традиционной технологией и таким образом сделать данную технологию рентабельной и конкурентоспособной.

Список литературы

- Lahiji R., Xu X., Reifenger R., et al. Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals // *Langmuir*. 2010. Vol. 26. Pp. 4480–4488.
- Chauhan V.S., Chakrabarti S.K. Use of nanotechnology for high performance cellulosic and papermaking products // *Cellulose Chem. Technol.* 2012. Vol. 46. Pp. 389–400.
- Ioelovich M. Preparation and application of nanoscale cellulose biocarriers // *CibTech. J. Biotech.* 2015. Vol. 4. Pp. 19–24.
- Dos Santos F.A., Iulianelli G.C.V., Tavares M.I.B. The use of cellulose nanofillers in obtaining polymer nanocomposites: properties, processing, and applications // *Mater. Sci. Appl.* 2016. Vol. 7. Pp. 257–294.
- Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. Cellulose nanocrystals chemistry, self-assembly, and applications // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. Pp. 3479–3500.
- Hubbe M.A., Rojas O.J., Lucia L.A. Sain, M. Cellulosic nanocomposites – a review // *Bioresources*. 2008. Vol. 3. Pp. 929–980.
- Moran J.I., Alvarez V.A., Cyras V.P., Vazquez, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers // *Cellulose*. 2008. Vol. 15. Pp. 149–159.
- Lima M.M., Borsali R. Rod-like cellulose microcrystals: structure, properties and applications // *Macromol. Rapid Comm.* 2004. Vol. 25. Pp. 771–787.
- Bai W., Holberg J., Li K. A technique for production of nanocrystalline cellulose with a narrow size distribution // *Cellulose*. 2009. Vol. 16. Pp. 455–465.
- Ludueno L., Fasce D., Alvarez V. A., Stefani P. M. Nanocellulose from rice husk following alkaline treatment to remove silica // *Bioresources*. 2011. Vol. 6. Pp. 1440–1453.
- Yu M., Yang R., Huang L., Cao X., Yang F., Liu D. Preparation and characterization of bamboo nanocrystalline cellulose // *Bioresources*. 2012. Vol. 7. Pp. 1802–1812.
- Li Y., Ragauskas A. Cellulose nano-whiskers as a reinforcing filler in polyurethanes // *Adv. Div. Ind. Appl. Nanocompos.* 2011. Vol. 3. Pp. 17–36.
- Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis // *Cellulose*. 2006. Vol. 13. Pp. 171–180.
- Ioelovich M. Peculiarities of cellulose nanoparticles // *TAPPI J.* 2014. Vol. 13. Pp. 45–52.
- Ioelovich M. Study acidic corrosion of cellulose // *SITA*. 2016. Vol. 18. Pp. 72–77.
- Kargarzadeh H., Ioelovich M., Ahmad I., et al. Methods for extraction of nanocellulose from various sources. In: *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*. Vol. 1. Singapore: Wiley. 2017. Pp. 1–50.
- Ioelovich M. Characterization of various kinds of nanocellulose. // *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*, Vol. 1. Singapore: Wiley. Pp. 51–100.
- Rånby B.G. The cellulose micelles // *TAPPI J.* 1952. Vol. 35. Pp. 53–58.

19. Ioelovich M. Superposition of acid concentration and temperature at production of nanocrystalline cellulose particles // J. Chemistry: Educ. Res. and Pract. 2017. Vol 1. Pp. 1–4.
20. Ioelovich M. Cellulose nanostructured natural polymer, Saarbrücken: LAP. 2014. 88 p.
21. Pakzad A., Simonsen J., Heiden P.A., Yassar R.S. Size effects on the nanomechanical properties of cellulose I nanocrystals // J. Mater. Res. 2012. Vol. 27. Pp. 528–536.
22. Ioelovich M., Leykin A. Nano-cellulose and its application // SITA. 2004. Vol. 6. Pp. 17–24.
23. Ioelovich M. Zero-discharge technology for production of nanocrystalline cellulose // J. NanoSci. Eng. 2017. Vol. 1. Pp. 29–33.

Поступила в редакцию 10 октября 2020 г.

После переработки 26 января 2021 г.

Принята к публикации 27 января 2021 г.

Для цитирования: Иоелович М.Я. Оптимизация процесса получения нанокристаллической целлюлозы и композитов на ее основе // Химия растительного сырья. 2021. №1. С. 55–61. DOI: 10.14258/jcrpm.2021018867.

Ioelovich M.Y. OPTIMIZATION OF PROCESS FOR PRODUCTION OF NANOCRYSTALLINE CELLULOSE AND ITS COMPOSITES

Designer Energy Ltd, 2 Bergman St, Rehovot 76100 (Israel), e-mail: ioelovichm@gmail.com

In this work, optimal and waste-free technologies were proposed for the production of nanocrystalline cellulose (NCC) and its composites with inorganic pigment, as well as semi-finished products containing aggregates of nanoparticles. The following optimal hydrolysis conditions were found: concentration of sulfuric acid 40 wt%, temperature 80°C, duration 1 h, acid/cellulose ratio 7. After hydrolysis stage, the hydrolyzed cellulose was washed, diluted with water and disintegrated to isolate individual nanoparticles. Then, the diluted NCC dispersion was evaporated to obtain a commercial product - concentrated NCC paste. In order to obtain a composite, the acid in the unwashed hydrolyzed cellulose was neutralized with calcium hydroxide to precipitate a white pigment, calcium sulfate. In addition, the spent acid and acidic washings were collected and treated with hydroxylapatite (HAP) to produce a valuable by-product, superphosphate (SUP), the sale of which significantly reduces the cost of the primary product, NCC. Contaminated water collected after washing, neutralization and evaporation was purified and returned to the technological cycle. To reduce the cost of production, such expensive process steps as disintegration and evaporation of diluted dispersion were eliminated, which made it possible to obtain cheap semi-finished products containing NCC aggregates or composite of NCC with inorganic calcium sulfate particles.

Keywords: nanocrystalline cellulose, composites, semi-finished products, production, optimization, waste-free technology.

References

1. Lahiji R., Xu X., Reifenberger R. et al. *Langmuir*, 2010, vol. 26, pp. 4480–4488.
2. Chauhan V.S., Chakrabarti S.K. *Cellulose Chem. Technol.*, 2012, vol. 46, pp. 389–400.
3. Ioelovich M. *CibTech. J. Biotech.*, 2015, vol. 4, pp. 19–24.
4. Dos Santos F.A., Iulianelli G.C.V., Tavares M.I.B. *Mater. Sci. Appl.*, 2016, vol. 7, pp. 257–294.
5. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, pp. 3479–3500.
6. Hubbe M.A., Rojas O.J., Lucia L.A. Sain M. *Bioresources*, 2008, vol. 3, pp. 929–980.
7. Moran J.I., Alvarez V.A., Cyrus V.P., Vazquez A. *Cellulose*, 2008, vol. 15, pp. 149–159.
8. Lima M.M., Borsali R. *Macromol. Rapid Comm.*, 2004, vol. 25, pp. 771–787.
9. Bai W., Holbery J., Li K. *Cellulose*, 2009, vol. 16, pp. 455–465.
10. Luduena L., Fasce D., Alvarez V. A., Stefani P.M. *Bioresources*, 2011, vol. 6, pp. 1440–1453.
11. Yu M., Yang R., Huang L., Cao X., Yang F., Liu D. *Bioresources*, 2012, vol. 7, pp. 1802–1812.
12. Li Y., Ragauskas A. *Adv. Div. Ind. Appl. Nanocompos*, 2011, vol. 3, pp. 17–36.
13. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. *Cellulose*, 2006, vol. 13, pp. 171–180.
14. Ioelovich M. *TAPPI J.*, 2014, vol. 13, pp. 45–52.
15. Ioelovich M. *SITA.*, 2016, vol. 18, pp. 72–77.
16. Kargazadeh H., Ioelovich M., Ahmad I. et al. Methods for extraction of nanocellulose from various sources. In: Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites, vol. 1. Singapore: Wiley. 2017, pp. 1–50.
17. Ioelovich M. Characterization of various kinds of nanocellulose. In: Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites, Vol. 1. Singapore: Wiley, pp. 51–100.
18. Rånby B.G. *TAPPI J.*, 1952, vol. 35, pp. 53–58.
19. Ioelovich M. *J. Chemistry: Educ. Res. and Pract.*, 2017. Vol 1, pp. 1–4.
20. Ioelovich M. Cellulose nanostructured natural polymer, Saarbrücken: LAP. 2014. 88 p.
21. Pakzad A., Simonsen J., Heiden P.A., Yassar R.S. *J. Mater. Res.*, 2012, vol. 27, pp. 528–536.
22. Ioelovich M., Leykin A. *SITA.*, 2004, vol. 6, pp. 17–24.
23. Ioelovich M. *J. NanoSci. Eng.*, 2017, vol. 1, pp. 29–33.

Received October 10, 2020

Revised January 26, 2021

Accepted January 27, 2021

For citing: Ioelovich M.Y. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 1, pp. 55–61. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021018867.

