

Научная статья
УДК 661.728
EDN: WYMTGP
DOI: 10.21285/achb.970



Термическая этерификация полисахаридов соевой шелухи лимонной кислотой

С.Н. Евстафьев, Е.С. Фомина✉, Н.П. Тигунцева

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. Целью исследования являлось изучение эффективности термической этерификации полисахаридов шелухи сои лимонной кислотой и влияния ее на механические характеристики прессованной шелухи. Исследования термообработки смеси шелухи и лимонной кислоты выполнялись в интервале температур 110–170 °С без использования растворителей и катализаторов. Продолжительность термообработки варьировалась от 30 до 180 мин. В ходе работы было установлено, что процесс сопровождается гидролизом полисахаридов шелухи и их этерификацией во всем исследованном интервале температур. Основными продуктами термообработки являются продукты превращения лимонной кислоты: на их долю приходится от 55 до 82%. Низкомолекулярные продукты превращения полисахаридов шелухи представлены фурановыми соединениями. Протекание процесса этерификации подтверждено результатами исследования модифицированной шелухи методами инфракрасной спектроскопии и кондуктометрического титрования. Также изучена динамика накопления сложноэфирных связей в биомассе шелухи в зависимости от температуры и продолжительности термообработки. Установлено, что степень сшивки полимерных цепочек целлюлозы увеличивается с повышением температуры и продолжительности термообработки. Сравнительные испытания образцов прессованной исходной и модифицированной шелухи показали улучшение их механических свойств после термообработки с лимонной кислотой. Выявлено повышение прочности прессовок в 1,2 раза и жесткости в 2,5 раза. Представленные результаты являются экспериментальным подтверждением перспективности процесса этерификации шелухи сои лимонной кислотой при использовании ее в качестве наполнителя для производства композитных материалов.

Ключевые слова: соевая шелуха, лимонная кислота, этерификация, биомасло, модификация

Для цитирования: Евстафьев С.Н., Фомина Е.С., Тигунцева Н.П. Термическая этерификация полисахаридов соевой шелухи лимонной кислотой // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 2. С. 188–195. DOI: 10.21285/achb.970. EDN: WYMTGP.

PHYSICO-CHEMICAL BIOLOGY

Original article

Thermal esterification of soybean husk polysaccharides with citric acid

Sergei N. Evstaf'ev, Elena S. Fomina✉, Nadezhda P. Tiguntceva

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. The study was aimed at analyzing the efficiency of thermal esterification of soybean husk polysaccharides with citric acid and its effect on the mechanical characteristics of compressed husks. The thermal treatment of a mixture of husks and citric acid was studied within the temperature range of 110–170 °C without the use of solvents and catalysts. The duration of thermal treatment varied from 30 to 180 min. This process was found to be accompanied by the hydrolysis of husk polysaccharides and their esterification within the analyzed

temperature range. The main products of thermal treatment are modified husks and bio-oils. The bio-oils contain predominantly the products of citric acid transformation (55 to 82%). The low-molecular-weight transformation products of husk polysaccharides are represented by furan compounds. The process of esterification was confirmed by the results of studying modified husks via infrared spectroscopy and conductometric titration. The accumulation dynamics of ester linkages in husk biomass were also analyzed in relation to temperature and thermal treatment duration. The cross-linking degree of cellulose polymer chains was found to increase with increasing temperature and thermal treatment duration. Comparative tests of the original compressed husk samples and the modified husks revealed an improvement in their mechanical properties following thermal treatment in the presence of citric acid. A 1.2-fold strength increase and a 2.5-fold stiffness increase were observed. The presented results experimentally confirm the potential of esterification of soybean husks with citric acid, with their use as a filler in the production of composite materials.

Keywords: soybean husk, citric acid, esterification, bio-oil, modification

For citation: Evstaf'ev S.N., Fomina E.S., Tiguntceva N.P. Thermal esterification of soybean husk polysaccharides with citric acid. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(2):188-195. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.970. EDN: WYMTGP.

ВВЕДЕНИЕ

Соевая шелуха является побочным продуктом производства соевого масла с выходом около 5% от общего объема перерабатываемых соевых бобов. В настоящее время лишь малая часть шелухи находит применение в качестве корма для животных [1, 2]. Учитывая, что производство соевого масла в мире ежегодно растет [3], а весь объем производимого при этом побочного продукта не потребляется, поиск новых направлений использования соевой шелухи становится актуальным.

Шелуха сои – это лигноцеллюлозный материал с высоким содержанием полисахаридов, представленных преимущественно целлюлозой [4]. Кроме того, в состав шелухи входят гемицеллюлозы, пектин, белки, жиры и лигнин [5]. Благодаря относительно высокому содержанию полисахаридов шелуха может быть рекомендована для использования в качестве наполнителя при создании композитных материалов.

Исследования, посвященные изучению возможности использования соевой шелухи в производстве композитных материалов, крайне немногочисленны [3, 4, 6]. На целесообразность применения ее при производстве композитов на основе крахмала, а также для получения крахмальных пен и пленок указывают авторы работ [7–9]. В качестве недостатков композитов, полученных с использованием шелухи сои, отмечают их склонность к поглощению влаги и низкую прочность, которые обусловлены в первую очередь гидрофильностью целлюлозы и слабой межфазной связью в композитах [10]. Для решения этих проблем предлагаются различные методы модификации полисахаридов. Одним из таких методов является химическая сшивка, при которой сшивающий агент реагирует с полисахаридами с образованием межмолекулярных и/или внутримолекулярных связей. Наиболее распространенными сшивающими агентами для природных полимерных материалов являются поликарбоновые кислоты: щавелевая, лимонная, малеиновая, янтарная [11–14]. Установлено, что химическая сшивка способствует повышению гидрофобности композитов, а также обеспечивает их стойкость к термическому и механическому воздействию [15–17].

Значительная часть исследований, посвященных процессам химической модификации с использованием поликарбоновых кислот, была выполнена на образцах очищенной целлюлозы. Целью проведенного исследования являлось изучение эффективности термической этерификации полисахаридов шелухи сои лимонной кислотой и влияния ее на механические характеристики прессованной шелухи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась шелуха сои, предоставленная ООО «Янта» (г. Иркутск, Россия). Лимонная кислота была приобретена в компании АО «Химреактив».

Шелуху предварительно измельчали на мельнице ЛМТ-1 (ООО «Плаун», Россия) до крупности частиц менее 1 мм. Для удаления белков шелуху обрабатывали 4%-м раствором гидроксида натрия при температуре 60 °С в течение 1 ч. Соотношение шелухи и раствора гидроксида натрия составляло 1:10, pH = 9–11. После обработки шелуху отделяли фильтрованием на бумажном фильтре, промывали водой до нейтрального значения pH фильтрата и сушили при 105 °С.

Компонентный состав шелухи определяли с использованием общепринятых аналитических методов химии древесины¹, содержание белков – методом Кьельдаля.

Термическую этерификацию полисахаридов шелухи осуществляли лимонной кислотой без использования катализаторов и растворителей при атмосферном давлении. Кислоту предварительно растворяли в воде при нагревании до 80–90 °С с получением 70%-го раствора. Навеску шелухи добавляли в раствор кислоты, тщательно перемешивали для равномерного диспергирования и сушили при 60 °С в течение суток. На основании предварительных опытов массовое соотношение шелухи к кислоте составляло 1,6:1,0. Приготовленную смесь помещали в стеклянный стакан и нагревали в сушильном шкафу при температуре опыта в течение выбранного времени (30, 60, 120 и 180 мин) при периодическом перемешивании. Эксперимент проводили при 110, 130, 150 и 170 °С, то есть при температурах ниже и выше температуры плавления лимонной кислоты (152 °С). После термообработки охлажденную реакцию смесь

¹ Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие. М.: Экология, 1991. 320 с.

исчерпывающе экстрагировали ацетоном при комнатной температуре. После удаления растворителя получали биомасло в виде коричневой вязкой жидкости. Для удаления остатков лимонной кислоты твердый остаток после экстракции (модифицированная шелуха) промывали горячей водой на стеклянном фильтре до нейтрального значения pH фильтрата и сушили при 60 °С.

Состав биомасла анализировали на хроматографе 7820 А с селективным масс-спектрометрическим детектором HP 5975 фирмы Agilent Technologies с использованием кварцевой колонки 30000×0,25 мм со стационарной фазой (95% диметил – 5% дифенилполисилоксан). Условия анализа: 3 мин изотермы при 50 °С, подъем температуры до 250 °С со скоростью 6 °С/мин, выдержка в течение 40 мин при температуре 250 °С. Идентификацию соединений осуществляли с использованием библиотеки масс-спектров NIST 11. Относительное содержание идентифицированных соединений вычисляли по площадям пиков без корректирующих коэффициентов чувствительности.

Инфракрасные (ИК) спектры регистрировали на ИК-спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu Corporation, Япония) в спектральной области 400–4000 см⁻¹. Образцы для спектральных исследований готовили в виде спрессованных таблеток, состоящих из смеси сухого измельченного исследуемого образца и порошка КВг в отношении 1–2 мг к 200 мг.

Общее содержание карбоксильных групп (ОКГ) и содержание свободных карбоксильных групп (СКГ) в образцах шелухи определяли методом кондуктометрического титрования [18]. Содержание этерифицированных карбоксильных групп (ЭКГ) рассчитывали по разности ОКГ и СКГ.

Образцы прессованной шелухи для механических испытаний были получены в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 3,0–3,5 мм методом горячего прессования с использованием гидравлического пресса. Навеску шелухи смешивали с пластификатором (глицерин, 10%) при комнатной температуре. Полученную смесь выдерживали в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 3 ч, после чего загружали в предварительно нагретую пресс-форму. Режимы прессования: температура 220 °С, давление 20 МПа,

продолжительность 3 мин. После сброса давления диск выдерживали в пресс-форме в течение 3 мин.

Оценку механических характеристик прессовок проводили с помощью универсальной испытательной машины AGS-X Shimadzu (Shimadzu Corporation, Япония) на трехточечный изгиб со скоростью нагружения 1 мм/мин. Толщину прессовок измеряли с помощью механического микрометра TOPEX 31с629 (TOPEX, Китай).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Биомасса исходной шелухи характеризуется относительно высоким содержанием целлюлозы и белков, а также незначительным содержанием лигнина (табл. 1). На долю экстрактивных веществ приходится 8,1% масс. В результате обработки шелухи 4%-м раствором щелочи из ее биомассы было выделено 19,2% водорастворимых соединений. При этом удалось существенно снизить содержание белков и повысить содержание целлюлозы.

Исходный образец шелухи содержит карбоксильные группы как в свободной форме, так и в этерифицированной – в составе сложных эфиров (см. табл. 1). На долю СКГ приходится около 60% от общего содержания карбоксильных групп, которое было определено методом обратного кондуктометрического титрования после щелочного гидролиза сложных эфиров. После щелочной обработки содержание ОКГ снижается практически в 2 раза: прежде всего, вероятно, за счет удаления свободных карбоновых кислот, присутствующих в составе экстрактивных веществ [19]. Содержание сложных эфиров после щелочной обработки практически не изменилось.

Основными продуктами термообработки смеси шелухи и лимонной кислоты являются модифицированная шелуха и биомасло (табл. 2). Наряду с ними в условиях эксперимента выделяются газы и низкомолекулярные продукты превращения, которые не улавливали, поскольку термообработку проводили в открытой системе.

При температуре обработки 110 °С выход модифицированной шелухи составил около 60% от исходной массы

Таблица 1. Характеристика химического состава образцов шелухи сои

Table 1. Chemical composition of soybean husk samples

Шелуха	Компонентный состав, масс.%			Содержание карбоксильных групп, ммоль/г			СКГ/ОКГ
	Целлюлоза	Лигнин	Белки	СКГ	ОКГ	ЭКГ	
Исходная	43,7	3,1	9,4	0,080	0,137	0,057	0,58
После обработки щелочью	49,6	4,2	1,6	0,019	0,073	0,054	0,26

Таблица 2. Состав и выход продуктов термообработки смеси шелухи сои и лимонной кислоты

Table 2. Composition and yield of heat treatment products of soybean husk and citric acid mixture

Температура обработки, °С	Исходный реагент, г		Продукт, г	
	Шелуха	Лимонная кислота	Модифицированная шелуха	Биомасло
110	2,01	1,26	1,19	0,48
130	2,01	1,26	1,23	0,39
155	2,01	1,26	1,30	0,26
170	2,01	1,26	1,43	0,05

Примечание. Продолжительность термообработки – 60 мин.

образца. Более 40% биомассы шелухи превратилось в низкомолекулярные соединения биомасла и летучей фракции. Высокий выход низкомолекулярных продуктов, по-видимому, обусловлен кислотным гидролизом основных компонентов биомассы шелухи. В этих условиях получен максимальный выход биомасла, который с повышением температуры до 170 °С значительно снижается.

Методом хромато-масс-спектрометрии в составе биомасла идентифицированы продукты превращения полисахаридов шелухи и лимонной кислоты. Независимо от температуры обработки продукты превращения лимонной кислоты являются основными компонентами биомасла: на их долю приходится от 55 до 82%. В составе биомасла, полученного при 110 °С, присутствует продукт дегидратации лимонной кислоты (1) 3-карбоксивутиандиовая кислота (2) и продукт ее гидрирования 3-карбоксивутиандиовая кислота. При температурах выше 130 °С эти кислоты в биомасле не обнаружены. Идентифицированы продукты декарбонирования и дегидратации 3-карбоксивутиандиовой кислоты: цитраконовый ангидрид (3), итаконовая кислота (4) и итаконовый ангидрид (5). На основе полученных данных предложена схема превращения лимонной кислоты в условиях процесса термической этерификации шелухи сои (рис. 1).

Продукты превращения полисахаридов шелухи представлены фурановыми соединениями, на долю которых в биомасле, полученном при 110 °С, приходится 1,8% отн. С повышением температуры содержание этих соединений проходит через максимум при 155 °С (8,1% отн.), а при 170 °С снижается до 2,0% отн., вероятно, в результате вторичных превращений и испарения. Высокий выход продуктов гидролиза при 155 °С, предположительно, вызван тем, что расплавленная в этих условиях лимонная кислота действует как концентрированный раствор кислоты, катализирующий гидролиз целлюлозы. Согласно источнику [20], образование фурановых соединений в условиях эксперимента происходит в результате кислотного гидролиза полисахаридов и последующей дегидратации полученных моносахаридов с образованием оксиметилфурфура и фурфура. Наряду с ними в биомаслах, полученных в условиях эксперимента, идентифицирован продукт окисления фурфура пироксизевова кислота, а также продукт его димеризации ди-α-фурилэтандиол и последующего окисления ди-α-фурилэтандион.

В следовых количествах в биомаслах присутствуют ароматические соединения (бензойная кислота, гваяцилпропанон-2) и карбоновые кислоты C₁₄-C₁₈.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в процессе термообработки наряду с кислотным гидролизом целлюлозы происходят реакции этерификации,

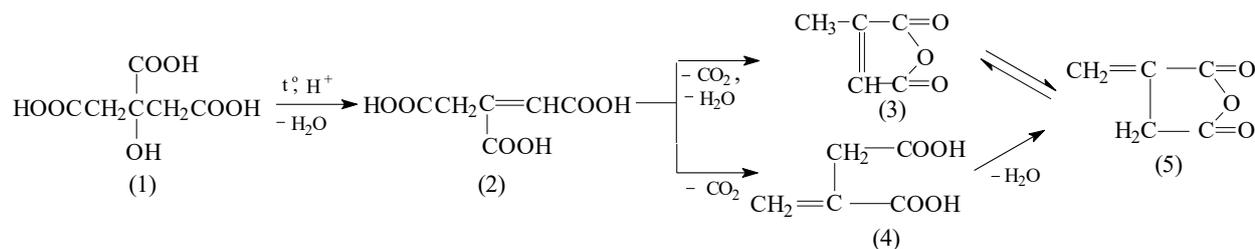


Рис. 1. Схема превращения лимонной кислоты в условиях процесса термической этерификации

Fig. 1. Scheme of transformation of citric acid under conditions of thermal esterification

в которых участвуют гидроксильные группы целлюлозы и карбоксильные группы кислоты. Вследствие этого выход модифицированной шелухи, в отличие от выхода биомасла, увеличивается с повышением температуры процесса благодаря связыванию молекул лимонной кислоты гидроксильными группами целлюлозы (см. табл. 2).

Протекание процесса этерификации в исследуемом интервале температур было подтверждено методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах модифицированной шелухи присутствует интенсивная полоса поглощения при 1739 см⁻¹, характерная для валентных колебаний карбонильных групп сложных эфиров и карбоновых кислот (рис. 2). На ИК-спектре исходной шелухи она выражена слабо, в виде плеча. Существенное увеличение ее интенсивности наблюдается уже после термообработки при 110 °С в течение 60 мин. При повышении температуры термообработки интенсивность этой полосы увеличивается.

На полученных ИК-спектрах практически невозможно различить сигналы карбонильных групп карбоновых кислот и сложноэфирных связей, поскольку они перекрываются. В связи с этим отмеченные изменения характера ИК-спектра могут свидетельствовать не только об образовании сложных эфиров в результате этерификации, но и о накоплении в модифицированной шелухе свободных карбоксильных групп. Для уточнения данного факта, а также для изучения влияния температуры и продолжительности термообра-

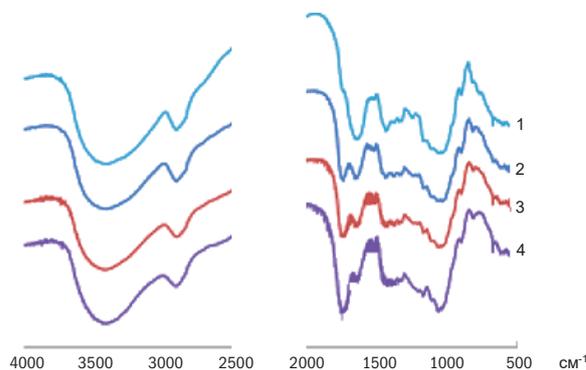


Рис. 2. Инфракрасные спектры исходной шелухи сои (1) и образцов модифицированной шелухи, полученных после обработки лимонной кислотой при температурах 110 °С (2), 155 °С (3) и 170 °С (4) (продолжительность обработки – 60 мин)

Fig. 2. Infrared spectra of initial soybean husks (1) and samples of modified husks treated with citric acid at temperatures 110 °С (2), 155 °С (3), and 170 °С (4) (the processing time is 60 minutes)

ботки на эффективность процесса этерификации было определено содержание СКГ и ОКГ в образцах исходной и модифицированной шелухи.

Лимонная кислота является трикарбоновой кислотой, карбоксильные группы которой способны реагировать с гидроксильными группами целлюлозы. Это взаимодействие сопровождается как образованием поперечных сложноэфирных связей между цепочками целлюлозы, так и накоплением в биомассе шелухи свободных карбоксильных групп. Степень сшивки полимерных цепей целлюлозы может быть определена через соотношение СКГ/ОКГ. Чем ниже значение этого соотношения, тем выше степень сшивки. Для лимонной кислоты значения варьируются от 0 (полное сшивание) до 2/3 (отсутствие сшивания). В диапазоне значений от 0 до 1/3 в среднем имеется до одной свободной карбоксильной группы [12].

Динамика изменения содержания карбоксильных групп в свободной и этерифицированной формах свидетельствует о протекании процесса этерификации при температурах ниже температуры плавления лимонной кислоты (рис. 3). Так, при температуре 110 °С наблюдается десятикратное повышение содержания ОКГ до 0,8 ммоль/г. В их составе более половины карбоксильных групп входит в состав сложноэфирных связей. При температурах выше 155 °С рост содержания ОКГ происходит в основном за счет образования сложноэфирных связей. Содержание СКГ практически не изменяется. В этих условиях получена наибольшая степень сшивки цепочек целлюлозы, равная 0,18.

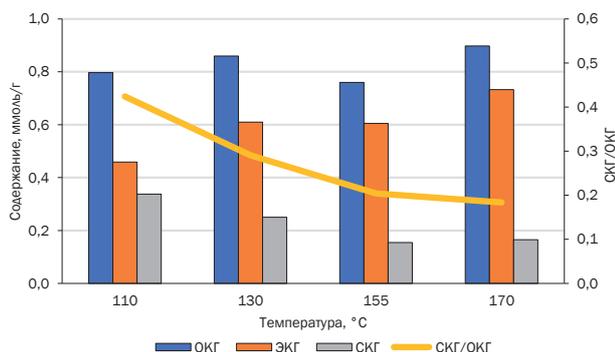


Рис. 3. Зависимость содержания карбоксильных групп и степени сшивки от температуры термообработки (продолжительность обработки – 60 мин)

Fig. 3. Dependence of the content of carboxyl groups and cross-linking degree on the temperature of heat treatment (the processing time is 60 minutes)

При 155 °С этерификация целлюлозы шелухи протекает с относительно высокой скоростью, так как степень сшивки, равная 0,34, получена уже через 30 мин (рис. 4). С увеличением продолжительности термообработки до 120 мин в составе модифицированной шелухи повышается содержание ЭКГ и снижается содержание свободных карбоксильных групп. При продолжительности термообработки 180 мин отмечено незначительное уменьшение содержания ЭКГ, но при этом получена наибольшая степень сшивки. Значение соотношения СКГ/ОКГ составило 0,1.

Для выявления влияния процесса этерификации на механические свойства прессованной шелухи было проведено сравнительное исследование двух образцов (табл. 3). Образец 1 был приготовлен горячим прессованием очищенной шелухи сои, образец 2 – модифици-

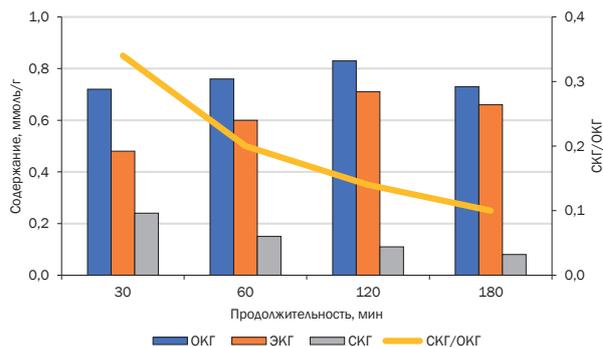


Рис. 4. Зависимость содержания карбоксильных групп и степени сшивки от продолжительности термообработки при 155 °С

Fig. 4. Dependence of the content of carboxyl groups and cross-linking degree on the duration of heat treatment at 155 °С

рованной шелухи, полученной в результате обработки шелухи лимонной кислотой при 155 °С в течение 180 мин.

Прессовки подвергали испытанию на трехточечный изгиб. Были проанализированы три ключевых параметра: предел прочности при изгибе, модуль упругости и деформация изгиба (см. табл. 3).

Таблица 3. Влияние процесса этерификации лимонной кислотой на механические свойства прессованной шелухи

Table 3. Effect of the esterification process with citric acid on the mechanical properties of pressed husks

Образец	Максимальное напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Деформация изгиба, %
1	10,38	1,58	2,08
2	12,65	2,37	1,73

Обработка шелухи лимонной кислотой привела к улучшению механических свойств прессовок. Образец 2 продемонстрировал увеличение прочности материала в 1,2 раза и модуля упругости в 1,5 раза и, как следствие, уменьшение деформации изгиба. Это свидетельствует о повышенной жесткости прессованной модифицированной шелухи, благодаря чему она способна выдерживать более высокие нагрузки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты убедительно подтверждают перспективность использования процесса этерификации лимонной кислотой для повышения прочности и жесткости прессованной соевой шелухи. Термообработка шелухи в присутствии лимонной кислоты в интервале температур 110–170 °С без использования растворителей и катализаторов сопровождается гидролизом и этерификацией полисахаридов. Протекание процесса этерификации подтверждено результатами исследования модифицированной шелухи методами ИК-спектроскопии и кондуктометрического титрования. Установлено, что степень сшивки полимерных цепочек целлюлозы увеличивается с повышением температуры и продолжительности термообработки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Yao G., Hertel T.W., Taheripour F. Understanding China's soybean boom from historical validation // *Agricultural and Applied Economics Association (AAEA) Conferences: 2017 Annual Meeting* (Chicago, 30 July – 1 August 2017). Chicago, 2017. 27 p. DOI: 10.22004/ag.econ.258373.
2. Smith W.B., Coffey K.P., Tucker J.D., Hubbell D.S., Kegley E.B., Philipp D., et al. Using soybean hulls to meet dietary energy requirements of gestating cows having restricted access to poor-quality hay // *The Professional Animal Scientist*. 2017. Vol. 33, no. 1. P. 101–107. DOI: 10.15232/pas.2016-01553.
3. Bittencourt G.A., de Souza Vandenberghe L.P., Valladares-Diestra K., Herrmann L.W., de Mello A.F.M., Vásquez Z.S., et al. Soybean hulls as carbohydrate feedstock for medium to high-value biomolecule production in biorefineries: a review // *Bioresource Technology*. 2021. Vol. 339. P. 125594. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125594.
4. Barros P.J.R., Ascheri D.P.R., Santos M.L.S., Morais C.C., Ascheri J.L.R., Signini R., et al. Soybean hulls: optimization of the pulping and bleaching processes and carboxymethyl cellulose synthesis // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 144. P. 208–218. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.074.
5. Yoo J., Alavi S., Vadlani P., Amanor-Boadu V. Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars // *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102. P. 7583–7590. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.04.092.
6. Ferrer A., Salas C., Rojas O.J. Physical, thermal, chemical and rheological characterization of cellulosic microfibrils and microparticles produced from soybean hulls // *Industrial Crops and Products*. 2016. Vol. 84. P. 337–343. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.02.014.
7. Bortolatto R., Bittencourt P.R.S., Yamashita F. Biodegradable starch / polyvinyl alcohol composites produced by thermoplastic injection containing cellulose extracted from soybean hulls (*Glycine max* L.) // *Industrial Crops & Products*. 2022. Vol. 176. P. 114383. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114383.
8. Merci A., Marim R.G., Urbano A., Mali S. Films based on cassava starch reinforced with soybean hulls or microcrystalline cellulose from soybean hulls // *Food Packaging and Shelf Life*. 2019. Vol. 20. P. 100321. DOI: 10.1016/j.fpsl.2019.100321.
9. Gebresas G.A., Szabó T., Marossy K. A comparative study of carboxylic acids on the cross-linking potential of corn starch films // *Journal of Molecular Structure*. 2023. Vol. 1277. P. 134886. DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.134886.
10. Ray R., Das S.N., Das A. Mechanical, thermal, moisture absorption and biodegradation behaviour of date palm leaf reinforced PVA/starch hybrid composites // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 41, pt. 2. P. 376–381. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.09.564.
11. Alavarse A.C., Frachini E.C.G., da Silva R.L.C.G., Lima V.H., Shavandi A., Petri D.F.S. Crosslinkers for polysaccharides and proteins: synthesis conditions, mechanisms, and crosslinking efficiency, a review // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022. Vol. 202. P. 558–596. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.01.029.
12. Reddy N., Yang Y. Citric acid cross-linking of starch films // *Food Chemistry*. 2010. Vol. 118, no. 3. P. 702–711. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.05.050.
13. Zoldners J., Kiseleva T. Modification of hemicelluloses with polycarboxylic acids // *Holzforschung*. 2013. Vol. 67, no. 5. P. 567–571. DOI: 10.1515/hf-2012-0183.
14. Li D., Henschen J., Ek M. Esterification and hydrolysis of cellulose using oxalic acid dihydrate in a solvent-free reaction suitable for preparation of surface-functionalised cellulose nanocrystals with high yield // *Green Chemistry*. 2017. Vol. 19, no. 23. P. 5564–5567. DOI: 10.1039/C7GC02489D.
15. Shao H., Sun H., Yang B., Zhang H., Hu Y. Facile and green preparation of hemicellulose-based film with elevated hydrophobicity via cross-linking with citric acid // *RSC Advances*. 2019. Vol. 9, no. 5. P. 2395–2401. DOI: 10.1039/C8RA09937E.
16. Cui X., Honda T., Asoh T.-A., Uyama H. Cellulose modified by citric acid reinforced polypropylene resin as fillers // *Carbohydrate Polymers*. 2020. Vol. 230. P. 115662. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115662.
17. Feldman D. Cellulose nanocomposites // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 2015. Vol. 52, no. 4. P. 322–329. DOI: 10.1080/10601325.2015.1007279.
18. Otal E.H., Kim M.L., Hinestroza J.P., Kimura M. A solid-state pathway towards the tunable carboxylation of cellulosic fabrics: controlling the surface's acidity // *Membranes*. 2021. Vol. 11, no. 7. P. 514. DOI: 10.3390/membranes11070514.
19. Ахматгалиева К.И., Амракулова А.А., Тигунцева Н.П., Евстафьев С.Н. Экстрактивные вещества соевой шелухи // Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг: материалы VIII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. уч. (г. Иркутск, 25–26 апреля 2024 г.). Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2024. С. 58–62. EDN: OXNRNG.
20. Romeo I., Olivito F., Tursi A., Algieri V., Beneduci A., Chidichimo G., et al. Totally green cellulose conversion into bio-oil and cellulose citrate using molten citric acid in an open system: synthesis, characterization and computational investigation of reaction mechanisms // *RSC Advances*. 2020. Vol. 10, no. 57. P. 34738–34751. DOI: 10.1039/d0ra06542k.

REFERENCES

1. Yao G., Hertel T.W., Taheripour F. Understanding China's soybean boom from historical validation. In: *Agricultural and Applied Economics Association (AAEA) Conferences: 2017 Annual Meeting*. 30 July – 1 August 2017, Chicago. Chicago; 2017, 27 p. DOI: 10.22004/ag.econ.258373.
2. Smith W.B., Coffey K.P., Tucker J.D., Hubbell D.S., Kegley E.B., Philipp D., et al. Using soybean hulls to meet dietary energy requirements of gestating cows having restricted access to poor-quality hay. *The Professional Animal Scientist*. 2017;33(1):101-107. DOI: 10.15232/pas.2016-01553.
3. Bittencourt G.A., de Souza Vandenberghe L.P., Valladares-Diestra K., Herrmann L.W., de Mello A.F.M., Vásquez Z.S., et al. Soybean hulls as carbohydrate feedstock for medium to high-value biomolecule production in biorefineries: a review. *Bioresource Technology*. 2021;339:125594. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125594.

4. Barros P.J.R., Ascheri D.P.R., Santos M.L.S., Morais C.C., Ascheri J.L.R., Signini R., et al. Soybean hulls: optimization of the pulping and bleaching processes and carboxymethyl cellulose synthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;144:208-218. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.074.
5. Yoo J., Alavi S., Vadlani P., Amanor-Boadu V. Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars. *Bioresource Technology*. 2011;102:7583-7590. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.04.092.
6. Ferrer A., Salas C., Rojas O.J. Physical, thermal, chemical and rheological characterization of cellulosic microfibrils and microparticles produced from soybean hulls. *Industrial Crops and Products*. 2016;84:337-343. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.02.014.
7. Bortolatto R., Bittencourt P.R.S., Yamashita F. Biodegradable starch / polyvinyl alcohol composites produced by thermoplastic injection containing cellulose extracted from soybean hulls (*Glycine max* L.). *Industrial Crops & Products*. 2022;176:114383. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114383.
8. Merci A., Marim R.G., Urbano A., Mali S. Films based on cassava starch reinforced with soybean hulls or microcrystalline cellulose from soybean hulls. *Food Packaging and Shelf Life*. 2019;20:100321. DOI: 10.1016/j.fpsl.2019.100321.
9. Gebresas G.A., Szabó T., Marossy K. A comparative study of carboxylic acids on the cross-linking potential of corn starch films. *Journal of Molecular Structure*. 2023;1277:134886. DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.134886.
10. Ray R., Das S.N., Das A. Mechanical, thermal, moisture absorption and biodegradation behaviour of date palm leaf reinforced PVA/starch hybrid composites. *Materials Today: Proceedings*. 2021;41:376-381. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.09.564.
11. Alavarse A.C., Frachini E.C.G., da Silva R.L.C.G., Lima V.H., Shavandi A., Petri D.F.S. Crosslinkers for polysaccharides and proteins: synthesis conditions, mechanisms, and crosslinking efficiency, a review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022;202:558-596. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.01.029.
12. Reddy N., Yang Y. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*. 2010;118(3):702-711. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.05.050.
13. Zoldners J., Kiseleva T. Modification of hemicelluloses with polycarboxylic acids. *Holzforschung*. 2013; 67(5):567-571. DOI: 10.1515/hf-2012-0183.
14. Li D., Henschen J., Ek M. Esterification and hydrolysis of cellulose using oxalic acid dihydrate in a solvent-free reaction suitable for preparation of surface-functionalised cellulose nanocrystals with high yield. *Green Chemistry*. 2017;19(23):5564-5567. DOI: 10.1039/C7GC02489D.
15. Shao H., Sun H., Yang B., Zhang H., Hu Y. Facile and green preparation of hemicellulose-based film with elevated hydrophobicity via cross-linking with citric acid. *RSC Advances*. 2019;9(5):2395-2401. DOI: 10.1039/C8RA09937E.
16. Cui X., Honda T., Asoh T.-A., Uyama H. Cellulose modified by citric acid reinforced polypropylene resin as fillers. *Carbohydrate Polymers*. 2020;230:115662. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115662.
17. Feldman D. Cellulose nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 2015;52(4):322-329. DOI: 10.1080/10601325.2015.1007279.
18. Otal E.H., Kim M.L., Hinestroza J.P., Kimura M. A solid-state pathway towards the tunable carboxylation of cellulosic fabrics: controlling the surface's acidity. *Membranes*. 2021;11(7):514. DOI: 10.3390/membranes11070514.
19. Akhmatgalieva K.I., Amrakuova A.A., Tiguntceva N.P., Evstaf'ev S.N. Extractive substances of soy husk. In: *Aktual'nye problemy khimii, biotekhnologii i sfery uslug: materialy VIII Vseros. nauch.-prakt. konf. s mezhdunar. uch. = Actual problems of chemistry, biotechnology and the service sector: Proc. of the 8th All-Russian Sci. and Pract. Conf. with Int. part.* 25–26 April 2024, Irkutsk. Irkutsk: Irkutsk National Research Technical University; 2024, p. 58-62. (In Russian). EDN: OXNRNG.
20. Romeo I., Olivito F., Tursi A., Algieri V., Beneduci A., Chidichimo G., et al. Totally green cellulose conversion into bio-oil and cellulose citrate using molten citric acid in an open system: synthesis, characterization and computational investigation of reaction mechanisms. *RSC Advances*. 2020;10(57):34738-34751. DOI: 10.1039/d0ra06542k.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Евстафьев Сергей Николаевич,

д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и биотехнологии им. В.В. Туруриной, Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская Федерация, esn@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-3681-9478>

Фомина Елена Сергеевна,

к.х.н., доцент, доцент, Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская Федерация, lenafomina1982@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0307-3382>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Sergei N. Evstaf'ev,

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Chemistry and Biotechnology named after V.V. Tuturina, Irkutsk National Research Technical University, 83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation, esn@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-3681-9478>

Elena S. Fomina,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor, Irkutsk National Research Technical University, 83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation, lenafomina1982@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0307-3382>

Тигунцева Надежда Павловна,
к.х.н., доцент, доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
tignadezhda@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5348-5345>

Nadezhda P. Tiguntceva,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
tignadezhda@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5348-5345>

Вклад авторов

С.Н. Евстафьев – научное руководство,
написание черновика рукописи,
редактирование рукописи.
Е.С. Фомина – проведение исследования,
написание черновика рукописи.
Н.П. Тигунцева – проведение исследования.

Contribution of the authors

Sergei N. Evstaf'ev – supervision,
writing – original draft, editing.
Elena S. Fomina – investigation,
writing – original draft.
Nadezhda P. Tiguntceva – investigation.

Конфликт интересов

С.Н. Евстафьев является членом редакционной
коллегии журнала «Известия вузов. Прикладная
химия и биотехнология» с 2011 года, но не имеет
отношения к решению опубликовать эту статью.
Статья прошла принятую в журнале процедуру
рецензирования. Об иных конфликтах
авторы не заявляли.

Conflict of interest

Sergei N. Evstaf'ev has been a member
of the Proceedings of Universities. Applied
Chemistry and Biotechnology Journal Editorial
Board since 2011, but he was not involved
in making decision about accepting the present
article for publication. The article was subjected
the Journal's review procedure. The authors
did not report any other conflicts of interest.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.*

*The final manuscript has been read and approved
by all the co-authors.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 08.04.2025.
Одобрена после рецензирования 15.04.2025.
Принята к публикации 31.05.2025.

Information about the article

*The article was submitted 08.04.2025.
Approved after reviewing 15.04.2025.
Accepted for publication 31.05.2025.*