

УДК 54:662.71

ДЕГРАДАЦИЯ СТРУКТУРЫ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ПРИ ОЗОНОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ*

© *Н.А. Мамлеева^{1**}, А.Н. Харланов¹, Д.Г. Чухчин², Н.Г. Базарнова³, В.В. Лунин¹*

¹*Московский государственный университет, химический факультет, Ленинские горы, 1–3, Москва, ГСП-1, 119991 (Россия),
e-mail: mamleevana@bk.ru*

²*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования «Арктика», ул. Северодвинская, 14, Архангельск, 163002 (Россия)*

³*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656037 (Россия)*

Исследованы превращения древесины сосны под воздействием озона. Определено содержание лигнина (ЛГ) и целлюлозы в целлюлозосодержащем материале (ЦМ) из озонированной древесины. Определена степень полимеризации целлюлозы из ЦМ. Образцы ЦМ исследованы методами ИК-спектроскопии диффузного отражения и рентгенодифракционного анализа (РДА). Проведен ВЭЖХ-анализ водорастворимых продуктов озонлиза ЛГ.

Озонирование древесины приводит к деструкции ЛГ, достигается степень делигнификации 40–42%. Деструкция ароматических компонентов подтверждается спектрами ИК-ДО. Отмечено уменьшение интенсивности скелетных колебаний ароматического кольца 1511, 1598 см⁻¹, полосы 1662 см⁻¹ и увеличение интенсивности валентных С=О колебаний лигнина и гемицеллюлоз (ГЦ) при 1736 см⁻¹.

Стехиометрическое соотношение количества поглощенного озона и разрушенных гваяцильных единиц, а также состав водорастворимых продуктов показывает, что основным механизмом деструкции ЛГ в древесине является озонлиз.

Данные РДА и уменьшение СП целлюлозы показали, что помимо ЛГ при озонировании разрушаются также ГЦ и аморфная целлюлоза. Установлено, что наиболее эффективной деструкции лигнина при наименьшей деградации целлюлозного волокна соответствует область удельного поглощения озона ≤1,5 ммоль Оз/г.

Ключевые слова: древесина, озонирование, делигнификация, продукты озонлиза, ИК-спектроскопия, рентгенодифракционный анализ.

Введение

Мамлеева Надежда Алексеевна – старший научный сотрудник, доцент, кандидат химических наук,
e-mail: mamleevana@bk.ru

Харланов Андрей Николаевич – старший научный сотрудник, кандидат химических наук,
e-mail: kharl@kge.msu.ru

Чухчин Дмитрий Германович – старший научный сотрудник, доцент, кандидат химических наук,
e-mail: dimatch@mail.ru

Базарнова Наталья Григорьевна – декан химического факультета, заведующий кафедрой органической химии, доктор химических наук, профессор,
e-mail: bazarnova@chemwood@asu.ru

Лунин Валерий Васильевич – президент химического факультета, академик РАН, профессор, доктор химических наук, e-mail: vvlunin@kge.msu.ru

Древесина является одним из наиболее перспективных материалов биологического происхождения, в состав которого входят целлюлоза (ЦЛ), гемицеллюлозы (ГЦ) и лигнин (ЛГ), а также небольшие количества экстрактивных веществ. Целлюлоза является наиболее ценным биоматериалом, однако его утилизации мешает присутствие ЛГ. Разработка способов удаления ЛГ из лигноцеллюлозного материала (ЛЦМ) представляет интерес для развития технологий переработки возобновляемого сырья в целом. Эти методы важны как для целлюлозно-бумажной промышленности, так и для процессов переработки полисахаридов, проводимых в рамках Зеленой химии [1–3].

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcrpm.2019015143s.

** Автор, с которым следует вести переписку.

В обзоре [3] рассмотрены достоинства и недостатки делигнификации ЛЦМ с помощью озона и показана перспективность использования озона для деструкции ЛГ на этапе предобработки ЛЦМ для последующего получения сахаров и биоэтанола. Озон рассматривают как экологически чистый реагент, не оставляющий после себя токсичных соединений. Использование озона для делигнификации биомассы основывается на его способности активно взаимодействовать с ароматическими структурами, тогда как целлюлоза и гемицеллюлозы относительно устойчивы к воздействию озона.

Исследования превращений древесины осины под воздействием озона показали возможность проведения глубокой делигнификации биоматериала, которая, в зависимости от условий, может сопровождаться деструкцией гемицеллюлоз и целлюлозы [4]. При делигнификации древесины образуются продукты озонолиза лигнина, которые в ходе обработки биомассы также реагируют с озоном [5, 6].

Необходимым условием эффективной делигнификации обработкой озоном является присутствие воды в структуре биомассы [3–9]. Показано, что степень делигнификации определяется доступностью озону функциональных групп поверхности, которая зависит от значения точки насыщения волокна (ТНВ) биомассы, особенностей пористого строения растительного субстрата и содержания воды. Полагают [3–7], что вода является регулятором процесса набухания, средой, необходимой для растворения озона, а также играет транспортную роль по отношению к реагенту и растворенным в воде продуктам реакций. Содержание воды регулирует скорость поглощения и степень превращения озона, максимально достижимое значение количества поглощенного озона и глубину деструкции биомассы [4–7]. В работе [6] показано, что обработка озоном древесины сосны с содержанием воды 60–63% характеризуется максимальной скоростью поглощения и высокой степенью превращения озона. Сделан вывод, что для проведения делигнификации древесины сосны эти условия по содержанию воды оптимальны.

В данной работе продолжено исследование превращений древесины сосны при обработке озоном. Цель исследования – определение условий деструкции ЛГ в древесине сосны, оптимальных с точки зрения удельного поглощения озона при минимальной деструкции целлюлозы. Для решения этой задачи в условиях оптимума содержания воды получены кинетические кривые удельного поглощения озона. Для целлюлозосодержащих материалов (ЦМ) из озонированной древесины определены содержание целлюлозы, степень полимеризации целлюлозы и содержание ЛГ; методом ВЭЖХ получен профиль водорастворимых продуктов окислительной деструкции ЛГ; с помощью ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИК-ДО) изучена динамика превращений ЛГ в древесине; ЦМ исследованы методом рентгеновской дифракции.

Экспериментальная часть

В качестве исследуемого материала использовали опилки древесины сосны (*Pinus silvestris*) с размером частиц 0.315–0.63 мм и содержанием воды (moisture content – МС) $65 \pm 2\%$ относительно массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.). $МС = (m_{H_2O} / m_{a.c.d.}) \times 100\%$. Методика подготовки образцов описана в [6].

Проведена серия опытов с различной продолжительностью обработки озоном образцов древесины массой 0.42–0.45 г. Озонирование проводили в проточной установке в термостатированном (25°C) реакторе с неподвижным слоем. Озон – кислородную смесь с концентрацией озона 55 ± 5 мг/л пропускали через реактор при объемной скорости потока 4 л/час [6]. Количество поглощенного озона $Qr(t)$ в момент времени t рассчитывали из кинетических кривых зависимости концентрации озона, согласно уравнению (1):

$$Q(t) = \frac{U}{m} \int_0^t (C_t^* - C_t) dt, \quad (1)$$

где U – скорость потока газовой смеси (л/с), C_t^* и C_t текущие значения концентрации озона (моль/л) на входе и выходе из реактора с исследуемым образцом, соответственно, m – масса а.с.д. Ошибка определения $Qr(t)$ – 10%.

Степень превращения озона ($\alpha, \%$) рассчитывали, как долю поглощенного озона, относительно количества озона, поступившего в реактор.

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t C_t dt}{\int_0^t C_t^* dt} 100, \% \quad (2)$$

После обработки озоном образцы промывали водой, контактный раствор анализировали методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1100 с УФ-детектором (195 нм) и колонкой Rezex ROA. Подвижная фаза – 0,005 М H₂SO₄, температура – 65 °С; скорость потока – 0.5 мл/ мин.

Выход озонированной древесины (ОД) (Y1) определяли как отношение массы абсолютно сухого озонированного образца ОД к массе исходной а.с.д. Образцы ОД промывали водой для удаления растворимых соединений, высушивали на воздухе и получали целлюлозосодержащий материал (ЦМ) с выходом Y2; выход растворимых продуктов озонирования (Y3) определяли как (Y1-Y2). Целлюлоза получена из холоцеллюлозы согласно [4, 11]. Выходы Y2, Y3, а также выход целлюлозы (Y4) определены на 1 г исходной а.с.д. С использованием значений Y4 и Y2 определено содержание целлюлозы в образцах ЦМ.

Среднюю степень полимеризации целлюлозы определяли вискозиметрическим методом в кадоксене (капиллярный вискозиметр ВПЖ-3) (ГОСТ25438-82).

Количество кислотонерастворимого лигнина (КНРЛ) и кислоторастворимого лигнина (КРЛ) в исходном образце и образцах озонированной древесины определяли по методике [12]. Общее количество ЛГ в исходном образце (ЛГ_о) и количество остаточного ЛГ в ЦМ определяли как сумму КНРЛ и КРЛ. Степень делигнификации (СД) древесины при озонировании определяли из соотношения

$$\text{СД (\%)} = (\text{ЛГ}_o - \text{ЛГ}_{\text{оз}}) \times 100 / \text{ЛГ}_o.$$

Количество молей озона (А, моль О₃/моль ГПЕ), пошедшее на окисление гваяцилпропановой единицы ЛГ (ГПЕ), рассчитано из соотношения $A = Q_r / (\text{ЛГ}_o - \text{ЛГ}_{\text{оз}}) / M_{\text{ГПЕ}}$, где M_{ГПЕ} – молярная масса ГПЕ (170 г/моль).

Образцы ЦЛ из исходной и озонированной древесины исследовали методом ИК-ДО и рентгенодифракционного анализа. Спектры ИК-ДО регистрировали на ИК Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker) с приставкой диффузного отражения. В качестве эталона использовалась порошкообразная фракция KBr, просушенного при 400 °С. Полученные спектры отражения преобразовывались в единицы Кубелки – Мунка.

Рентгеногаммы древесины сосны регистрировали на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 на Cu Kα излучении (λ = 0.15418 нм) в диапазоне углов 5–45° (по шкале 2θ) с шагом 0.03°. Индекс кристалличности рассчитывали по формуле

$$CrI = \left(1 - \frac{I_a}{I_{002}}\right) \times 100\%,$$

предложенной в [13], где J_{002} и J_a – интенсивность пика при $2\theta = 22.5^\circ$ и $\approx 19.0^\circ$. Для определения среднего размера нанокристаллитов D (области когерентного рассеяния (ОКР)) анализировали дифракционный максимум (002), используя для аппроксимации функцию Лоренца. Средний размер ОКР оценивали по формуле Селякова–Шерера: $D = \lambda / \beta \cos \theta$, где λ – длина волны рентгеновского излучения (нм), β – полуширина максимума 002 (рад), θ – угол Вульфа–Брегга. Так как пики достаточно широкие, то инструментальной ошибкой можно пренебречь, поэтому измеряемая величина β относится к образцу. Погрешность оценки величины ОКР составила 5–7%.

Результаты и обсуждение

Кинетические кривые удельного поглощения озона приведены на рисунке 1. Точками отмечены значения удельного поглощения озона (Q_r), соответствующие окончанию обработки озоном. Скорость поглощения озона (определяемая по наклону касательной к кривой поглощения) в области Q_r 0–1.5 ммоль/г максимальна; в ходе озонирования заметно уменьшается. Кривая 6 на рисунке 1 представляет собой кинетическую зависимость степени превращения озона, соответствующую кривой 5 поглощения озона. В ходе озонирования степень превращения озона постепенно уменьшается от 100 до 18%. Уменьшение скорости поглощения и величины α объясняется тем, что в ходе озонирования в реакции с озоном включаются менее реакционно-способные группы.

На рисунке 2 приведена зависимость количества ЛГ в целлюлозном материале, полученном из озонированной древесины от удельного поглощения озона. Видно, что в интервале 0–1.5 ммоль/г, зависимость носит линейный характер, содержание ЛГ уменьшается от 28.0 до 17.8%, а степень делигнификации на этом участке достигает 36%. При более высоких значениях Q_r содержание ЛГ и СД меняются мало. При Q_r = 3.0 ммоль/г содержание ЛГ составляет 16.2%, а СД достигает 42%.

Кривая 2 рисунка 2, полученная в предположении, что озон реагирует только с лигнином, показывает, что при Q_r ≤ 1,5 ммоль/г количество молей озона, пошедшее на окисление ГПЕ (А), составляет 2.0–2.4 моль О₃/моль ГПЕ. Увеличение расчетного параметра А при более высоких Q_r указывает на то, что озон реагирует и с другими компонентами образца.

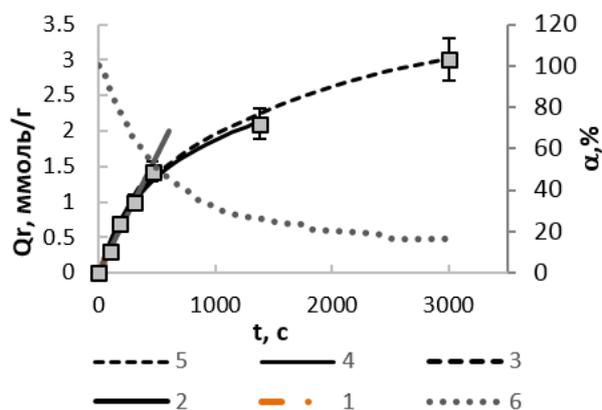


Рис. 1. Кинетические кривые удельного поглощения (1–5) и степени превращения озона (6) при озонировании древесины сосны

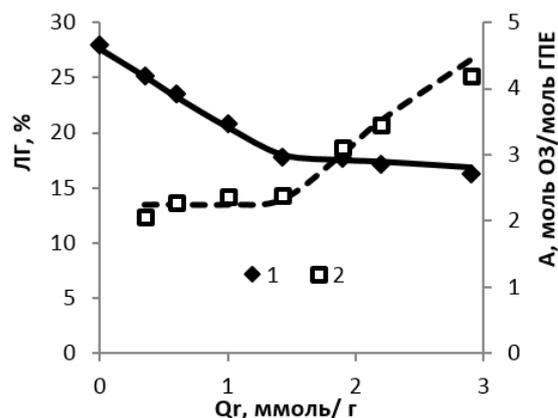


Рис. 2. Содержание ЛГ в ЦМ из озонированной древесины (1) и количество озона (А), прореагировавшего с ГПЕ (2) в зависимости от удельного поглощения озона

В таблице 1 приведены выходы озонированной древесины (Y1), целлюлозосодержащего материала (ЦМ)(Y2) и растворимых продуктов озонирования (Y3) и количество окисленного ЛГ (ЛГ_{ок}, %) содержание целлюлозы в ЦМ (ЦЛ, %), степень полимеризации целлюлозы (СП), индекс кристалличности (CrI), размер ОКР (D, нм) для различных значений удельного поглощения озона (Qr, ммоль/г) и степени превращения озона (α, %).

Данные таблицы 1 показывают, что с увеличением Qr возрастает выход продуктов, растворимых в воде (Y3), содержание целлюлозы возрастает от 50% (ЦМ из исходной древесины сосны) до 58–59% для ЦМ из озонированной древесины, постепенно уменьшается ее степень полимеризации, изменяются и другие структурные характеристики. Сопоставление значений окисленного ЛГ (ЛГ_{ок}) и выхода продуктов растворимых в воде (Y3), показывает, что их величины возрастают симбатно, но количество продуктов почти вдвое выше ЛГ_{ок}. Это свидетельствует о том, что воздействие озона на древесину не ограничивается деструкцией ЛГ.

На рисунке 3 представлен профиль водорастворимых продуктов озонирования и pH контактных растворов. pH растворов понижается от 5.7 до 2.5 при увеличении Qr.

Щавелевая, муравьиная и глиоксалева кислоты известны как продукты озонолиза ЛГ. Содержание кислот возрастает при увеличении удельного поглощения озона до 1.5 ммоль/г. Далее содержание щавелевой кислоты практически выходит на насыщение, содержание муравьиной и глиоксалева кислот проходит через максимум. Наблюдаемые зависимости объясняются постепенным окислением кислот озоном до CO₂ [14]. Наиболее устойчива к действию озона щавелевая кислота [14, 15]. Молярное отношение муравьиной кислоты к щавелевой кислоте уменьшается от 8.2 до 3.8 при повышении Qr от 0.3 до 1.5 ммоль/г; при Qr=3.0 ммоль/г это соотношение снижается до 2.3. Молярное отношение для глиоксалева кислоты также уменьшается при увеличении Qr. Уменьшение количества кислоты, активно взаимодействующей с озоном, относительно количества менее реакционноспособной, свидетельствует о превращении кислот в реакциях с озоном, а наблюдаемая закономерность, в принципе, согласуется со значениями констант скорости реакций этих соединений с озоном [14, 15].

Согласно схеме озонолиза Бейли [17], из 1 моля фенола образуется суммарно 3 моля кислот. Как показывает рисунок 3, при удельном поглощении озона 1.5 ммоль/г в пересчете на 1 г а.с.д. образовалось суммарно 1.3 ммоль щавелевой, муравьиной и глиоксалева кислот. В соответствии со схемой, это количество кислот образуется при окислении озоном 0.4 ммоль фенольного соединения. Как следует из таблицы 1, при Qr 1.5 ммоль/г разрушилось 10.2% ЛГ (0,6 ммоль ГПЕ). Результаты определения состава кислот, несомненно, свидетельствуют о протекании озонолиза, который осуществляется с участием ЛГ, находящегося непосредственно в структуре ЛЦМ. Однако при сопоставлении количества кислот с количеством окисленного ЛГ следует учитывать, что содержание кислот занижено из-за отмеченного выше окисления озоном.

ИК-ДО спектры исходной древесины и озонированных образцов приведены на рисунке 4. Спектры представлены в единицах Кубелки-Мунка (F(R)), которые являются эквивалентом оптической плотности в спектроскопии отражения. Спектры нормированы к полосе 1128 см⁻¹ Положение основных полос рисунка 4, представленных в таблице дополнительных материалов, совпадает с литературными данными по ИК-спектрам древесины [17–22].

Таблица 1. Степень превращения озона (α , %), выходы озонированной древесины (Y_1 , %), целлюлозосодержащего материала (ЦМ)(Y_2 , %), растворимых продуктов озонирования (Y_3 , %), целлюлозы (Y_4 , %), количество окисленного ЛГ (ЛГ_{ок}, %), содержание целлюлозы в ЦМ (ЦЛ, %), степень полимеризации целлюлозы (СП), индекс кристалличности (CrI), размер ОКР (D , нм) для различных значений удельного поглощения озона (Q_g , ммоль/г)

Q_g , ммоль/г	α , %	Y_1 , %	Y_2 , %	Y_3 , %	Y_4 , %	ЛГ _{ок} , %	ЦЛ, %	СП	CrI	D , нм
0	100	100	98±1	2±0.5	49±1	0	50±1	760±20	0.73	3.4
0.7±0.07	73±7	100±1	90±1	10±1	48±1	4.5	53±1	720±20	–	–
1.0±0.10	65±6	101±1	88±1	13±2	48±1	7.2	54±1	700±20	0.75	3.5
1.5±0.15	55±5	102±1	84±1	18±2	48±1	10.2	57±1	620±20	0.78	3.5
2.0±0.20	26±3	101±1	82±1	19±2	47±1	10.4	58±1	520±20	0.79	3.6
3.0±0.30	18±2	101±1	80±1	21±2	47±1	11.8	59±1	480±20	0.80	3.6

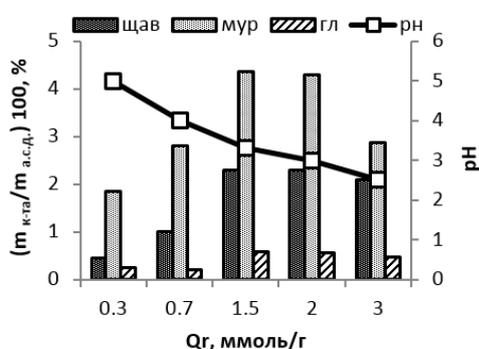


Рис. 3. Профиль содержания кислот и pH контактных растворов при озонировании древесины сосны

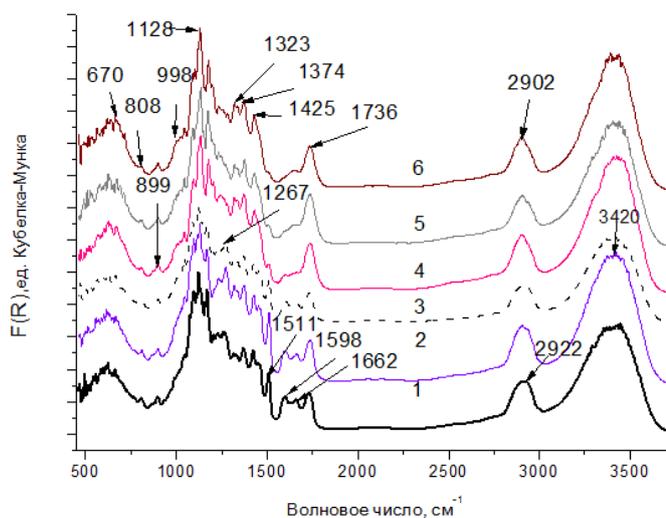


Рис. 4. ИК-ДО спектры образцов древесины сосны. Q_g , ммоль/г: 0 (1), 0.3 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5), 3.0 (6)

Основные изменения значений $F(R)$ в спектрах озонированных образцов, наблюдаются в области колебаний ароматических структур и карбоксильных групп. Полосы при 1511 и 1598 cm^{-1} относящиеся к скелетным колебаниям ароматики [17–21] в спектрах озонированных образцов уменьшаются. Полосу при 1662 cm^{-1} относят к $\nu_{C=O}$, конъюгированных с ароматическим кольцом [18–19]. Ряд авторов [21, 22] считает, что в эту полосу дают вклад и $C=C$ колебания. По мере увеличения Q_g интенсивность полосы заметно уменьшается. Полоса 1267 cm^{-1} (скелетные колебания G кольца + $C_{Al}-C-O$ колебания [19]) также уменьшается.

По данным ИК-ДО разрушение ароматики наблюдается при всех Q_g , но преобладает при $Q_g \leq 1.5$ ммоль/г (спектры 2–4); в интервале Q_g 1.0–2.0 ммоль/г заметно возрастает интенсивность полос при 1736 cm^{-1} неконогированных $C=O$ групп ЛГ и ГЦ [20]. В интервале Q_g 1.5–3.0 ммоль/г изменяется контур спектра (спектры 4–6) в области валентных $C-H$ колебаний (2850–3000 cm^{-1}); уменьшается полоса 808 cm^{-1} , относимая к глюкоманнану [18]. Эти данные указывают на то, что при высоких значениях Q_g в процесс деструкции субстрата включаются и гемицеллюлозы.

3420 cm^{-1} – валентные колебания OH групп, связанных водородной связью [18, 19]. С увеличением Q_g положение полосы сохраняется, полуширина полосы уменьшается от 360 cm^{-1} (спектр 1 рис. 4) до 300 cm^{-1} (спектр 6), что свидетельствует о разрушении сетки водородных связей древесины и формировании новой структуры с водородными связями, более однородными по энергии.

Окислительная деструкция ЛГ при обработке древесины озоном осуществляется в поверхностных слоях образца, доступных реагенту. В массиве образца деструкция ЛГ не происходит, поэтому определение содержания ЛГ в образцах с помощью кислотного гидролиза [11, 12] позволяет определить среднее содержа-

ние ЛГ на грамм образца. Использование не деструктивного метода ИК-ДО, дающее информацию непосредственно с поверхности частиц образца, показало, что деструкция ЛГ наблюдается при всем интервале значений Q_T , подтвердив данные по содержанию ЛГ, что основной областью деструкции ароматики является область Q_T до 1.5 ммоль/г.

Дифрактограммы образцов древесины представлены на рисунке в приложении к статье. Дифрактограмма исходной древесины характеризуется пиками при 2θ 14,7°, 16,6° и 22,5°, относящимися к рефлексам атомов в плоскостях (101), (10 $\bar{1}$) и (002). Межплоскостные расстояния 6,01 Å, 5,34 Å и 3,95 Å близки к соответствующим параметрам кристаллической решетки целлюлозы I древесины [23].

Особенности дифрактограмм древесины обусловлены чередованием аморфных и кристаллических участков в целлюлозе, включенной в структуру лигноуглеводного комплекса (ЛУК). Для описания строения природной целлюлозы часто используют модель двухфазной аморфно-кристаллической структуры. Относительное содержание кристаллической целлюлозы в материале характеризуется «индексом кристалличности» (CrI), величина которого позволяет оценить долю регулярно упакованных молекул [13, 24]. Сопоставление значений CrI позволяет провести полуколичественную оценку доли кристаллической и аморфной фаз в исследуемом образце. Наиболее распространена оценка CrI с использованием «пиковых» интенсивностей при углах, относимых к кристаллической и аморфной фазам. [12, 13].

Значения CrI и размер ОКР (D , нм) для различных значений удельного поглощения озона приведены в таблице 1. Средний размер кристаллитов (3,4–3,6 нм) близок к значениям ОКР, полученным в работах [25, 26]. По мере увеличения Q_T значение CrI возрастает. Увеличение D и CrI свидетельствует о разрушении аморфной фазы, причем изменение этих характеристик симбатно выходу растворимых продуктов озонирования (Y3). Корреляцию между CrI , количеством удаленного ЛГ и выходом растворимых продуктов озонирования наблюдали в [8, 12, 26] при обработке озоном листовенной и хвойной древесины. Разрушение аморфной фазы сопровождается уменьшением СП целлюлозы и объясняется деструкцией аморфной целлюлозы при озонировании древесины.

Из данных таблицы 1 следует, что при увеличении Q_T до 1.5 ммоль/г происходит основное разрушение аморфной фазы, причем за счет деструкции ЛГ и ГЦ. Изменение степени полимеризации (СП) целлюлозы в этом интервале Q_T мало, так что разрушение целлюлозы на этом этапе невелико. Возрастание D и CrI происходит и при Q_T выше 1.5 ммоль/г, где содержание ЛГ изменяется мало, но заметно изменяется СП целлюлозы. Количество растворенных продуктов озонирования древесины в этой области расходов озона возрастает; это говорит о деструкции углеводов древесины – гемицеллюлоз и аморфной целлюлозы. В области 2.0–3.0 ммоль/г озон расходуется в основном на реакции с продуктами окислительной деструкции древесины.

С точки зрения основной задачи – делигнификации древесины – область расходов озона $Q_T \leq 1.5$ ммоль O_3 /г представляется наиболее приемлемой; при степени делигнификации 36% степень превращения озона составляет 55% (доза озона 2.7 ммоль O_3 /г или 140 мг O_3 /г). Этой области Q_T соответствует линейный участок на кривых поглощения озона рисунка 1, где скорость поглощения озона максимальна. В этих условиях основным процессом является деструкция ароматики, а расходование озона на реакции с продуктами окисления и деструкция целлюлозы минимальны.

Процесс поглощения озона биомассой состоит из нескольких стадий. Из газовой фазы озон переходит в воду, затем растворенный озон диффундирует к поверхности субстрата, где озон взаимодействует с функциональными группами ЛЦМ. Вследствие диффузии и теплового движения часть продуктов деструкции ЛЦМ переходит в водную фазу. В водной фазе молекулы реагента взаимодействуют с продуктами реакций, растворенными в воде. Содержание воды, при котором совокупность процессов протекающих в водной фазе и на поверхности ЛЦМ, характеризуется наибольшей скоростью поглощения озона, для древесины сосны соответствует 60–63% [6]. Взаимодействие озона с древесиной протекает в аморфных областях ЛУК. Доступная реагенту ароматика разрушается в первую очередь; этот процесс неизбежно приводит к превращениям ковалентно связанных с лигнином полисахаридов. В результате делигнификация сопровождается и деструкцией ГЦ и доступной (аморфной) части ЦЛ.

Озонолиз считают основным механизмом деструкции лигнина биомассы при обработке озоном [3, 5]. Схема озонолиза предполагает, что в реакцию с 1 молекулой фенола вступает 3 молекулы озона [16]. Расчет показал, что при озонировании древесины сосны на деструкцию одного моля ГПЕ при $Q_T \leq 1.5$ ммоль/г требуется менее 2.5 молей O_3 (рис. 2). При более высоких Q_T , идут реакции с продуктами окисления в растворе, а также окисляются полисахариды, значение A возрастает до 3 и более (рис. 2).

Значение ~ 2.5 моль O_3 /моль ГПЕ получено без учета возможных взаимодействий озона с продуктами окисления, и других реакций, не затрагивающих ароматическую компоненту биомассы, так что представляет собой верхний предел допустимого значения. Можно предположить, что часть ЛГ в древесине разрушилась не вследствие озонлиза, а по другим механизмам. Возможен механизм, предполагающий основным направлением реакции образование феноксильных радикалов с последующим раскрытием ароматического кольца и образованием непредельных кислот, альдегидов, перекисных соединений [15]. Кроме того, возможны процессы с участием OH^\bullet -радикалов, которые генерируются вследствие взаимодействия озона с водой [27, 28]. Их роль возрастает при рН выше 3, и на начальных этапах озонирования вклад этих процессов может быть значительным. В ходе озонирования рН контактных растворов снижается до 2.5, поэтому реакции с участием OH^\bullet более вероятны на начальном этапе озонирования, а роль механизма, предлагаемого Бейли, возрастает при высоких значениях Q_T . Нельзя исключить и наличие взаимосвязи между процессами деструкции ароматических систем и углеводов за счет промежуточных продуктов окисления лигнина (феноксильные радикалы, OH^\bullet -радикалы, озониды) [29].

Выводы

1. Обработка древесины сосны озоном приводит к деструкции ЛГ. Степень делигнификации, достигаемая при озонировании древесины сосны, составляет 40–42%. Основным механизмом деструкции ароматики в древесине является реакция озонлиза.
2. Процесс озонолитической делигнификации сопровождается разрушением гемицеллюлоз биомассы, а при высоких расходах озона – и аморфной части целлюлозы. Часть озона участвует в «нецелевых» реакциях с продуктами окислительной деструкции лигнина.
3. Совокупность экспериментальных данных показывает, что область удельного поглощения озона ≤ 1.5 ммоль O_3 /г соответствует наиболее эффективному процессу делигнификации древесины сосны, при котором изменение степени полимеризации целлюлозы минимально.

Список литературы

1. Боголицын К.Г. Современные тенденции в химии и химической технологии растительного сырья // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48, №6. С. 105–123.
2. Brochier B., Kuligowski C., Voiron S., Petit-Conil M. Overview of the use of ozone in the pulp and paper industry // Ozone news. 2006. Vol. 34, no. 6. Pp. 21–28.
3. Travaini R. Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodriges S. Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited // Biores. Technol. 2016. Vol. 199, no. 1. Pp. 2–10. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.143.
4. Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazanova N.G., Lunin V.V. Degradation of Polysaccharides and Lignin in Wood Ozonation // Russ. J. Bioorg. Chem. 2016. Vol. 42, no. 7. Pp. 694–699. DOI: 10.1134/S1068162016070098.
5. Мамлеева Н.А., Кустов А.Л., Лунин В.В. Особенности образования продуктов окисления при озонировании древесины с различным содержанием воды // Журнал физической химии. 2018. Т. 92, № 9. С. 1402–1408. DOI: 10.1134/S0036024418090182.
6. Mamleeva N.A., Babayeva N.A., Kharlanov A.N., Lunin V.V. Destruction of Lignin during the Ozonation of Pine Wood // Russ. J. Phys. Chem. A, 2019. Vol. 93, no. 1. Pp. 37–42. DOI: 10.1134/S0044453719010199.
7. Ben'ko E.M., Manisova O.R., Lunin V.V. Effect of moisture content on the interaction between lignocellulosic materials and ozone // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. Vol. 91, no. 7. Pp. 1190–1196. DOI: 10.1134/s0036024417070056.
8. Andersen S.L.F., Castoldi R., Bracht A., Peralta R.A., Alves de Lima E., Helm C.V., Moreira R., Peralta R. M. Improving enzymatic saccharification of Eucalyptus grandis branches by ozone pretreatment // Wood Sci. Technol. 2019. Vol. 53, Issue 1. Pp. 49–69. DOI: 10.1007/s00226-018-1061-7.
9. Li C., Wang L., Chen Z., Li Y., Wang R., Luo X., Cai G., Li Y., Yu Q., Lu J. Ozonolysis pretreatment of maize stover: the interactive effect of particle size and moisture content on ozonolysis process // Bioresour. Technol. 2015. Vol. 183, no. 1. Pp. 240–247. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.01.042.
10. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
11. Yu Z., Jameel H., Chang H., Park S. The effect of delignification of forest biomass on enzymatic hydrolysis // Biores. Technol. 2011. Vol. 102. Pp. 9083–9089. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.07.001.
12. Segal L., Creely J.J., Martin Jr. A.E., Conrad C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer // Tex. Res. J. 1959. Vol. 29, no. 10. Pp. 786–794. DOI: 10.1177/002208335902901003.

13. Schöne L., Herrmann H. Kinetic measurement of the reactivity of hydrogen peroxide and ozone towards small atmospherically relevant aldehydes, ketones and organic acids in aqueous solutions // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. Vol. 14. Pp. 4503–4514. DOI: 10.5194/acp-14-4503-2014.
14. Razumovsky S.D., Zaikov G.E. Ozone and its reactions with organic compounds. Kinetics and mechanism. Amsterdam. The Netherlands. Elsevier. 1984.
15. Bailey P.S. Ozonation of Aromatic Compounds. in *Ozonation in Organic Chemistry*. Vol. 2. Nonolefinic compounds. New York. 1982. Pp. 31–37.
16. Pandey K.K., Theagarjan K.S. Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques // *Holz als Roh- und Werkstoff*. 1997. Vol. 55. Pp. 383–390. DOI: 10.1007/s00107005025.
17. Schwanninger M., Rodrigues J.C., Pereira H., Hinterstoisser B. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose // *Vibrational Spectroscopy*. 2004. Vol. 36. Pp. 23–40. DOI: 10.1016/j.vibspec.2004.02.003.
18. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков и др. Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул, 2002. 160 с.
19. Faix O., Böttcher J. H. The influence of particle size and concentration in transmission and diffuse reflectance spectroscopy of wood // *Holz als Roh- und Werkstoff*. 1992. Vol. 50. Pp. 221–226.
20. Derkacheva O.Yu., Sukhov D.A. Investigation of Lignins by FTIR Spectroscopy // *Macromol. Symp.* 2008. Vol. 265, no. 1. Pp. 61–68. DOI: 10.1002/masy.200850507.
21. Proniewicz L. M., Paluszkiwicz C., Weselucha-Birczyn´ska A., Baran´ski A., Dutka D. FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper // *J. Mol. Structure*. 2002. Vol. 614. Pp. 345–353. DOI: 10.1016/S0022-2860(02)00275-2.
22. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А., Подойникова М.В., Фофанов А.Д., Силина Е.В. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2001. №1. С. 5–36.
23. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Johnson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // *Biotechnol. Biofuels*. 2010. Vol. 3, no. 10. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10.
24. Барышников С.В., Шарыпов В.И., Жижаяев А.М., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н. Изменение структурной упорядоченности древесины осины в процессе её механической активации и гидролиза // *J. Siberian Federal Univ. Chem.* 2010. Vol. 2, no. 3. Pp. 120–127.
25. Mamleeva N.A., Abrosimova G.E., Kharlanov A.N., Lunin V.V. Transformation of Wood during Ozonation in the Presence of Hydrogen Peroxide // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2013. Vol. 87, no. 7. Pp. 1102–1107. DOI: 10.1134/S0036024413070200.
26. Ragnar M., Eriksson T., Reitberger T. Radical formation in ozone reactions with lignin and carbohydrate model compounds // *Holzforschung*. 1999. Vol. 53, no. 1. Pp. 292–298. DOI: 10.1515/HF.1999.049.
27. Staehelin J., Hoigné. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide // *Environ. Science Technol.* 1982. Vol. 16, no. 12. Pp. 666–681. DOI: 10.1021/es00104a009.
28. Olkkonen C., Tylli Y., Forsskåhl I., Fuhrmann A., Hausalo T., Tamminen T., Hortling B., Janson J. Degradation of Model Compounds for Cellulose and Lignocellulosic Pulp during Ozonation in Aqueous Solution // *Holzforschung*. 2000. Vol. 54. Pp. 397–406. DOI: 10.1515/HF.2000.067.

Поступила в редакцию 6 февраля 2019 г.

После переработки 18 февраля 2019 г.

Принята к публикации 18 февраля 2019 г.

Для цитирования: Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Чухчин Д.Г., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. Дегградация структуры древесины сосны при озонолитической делигнификации // *Химия растительного сырья*. 2019. №1. С. 85–94. DOI: 10.14258/jcrpm.2019015143.

Mamleeva N.A.^{1*}, Kharlanov A.N.¹, Chukhchin D.G.², Bazarnova N.G.³, Lunin V.V.¹ DEGRADATION OF PINE WOOD STRUCTURE WHEN OZONOLYTIC DELIGNIFICATION¹Moscow State University, Chemistry Department, Leninskie Gory, 1/3, Moscow, 119992 (Russia)

e-mail: mamleevana@bk.ru

²Northern (Arctic) Federal University, Arkhangel'sk, 163002 (Russia)³Altai State University, Lenina av., 61, Barnaul (Russia)

The pine wood degradation under ozonation was studied. It was determined the contents of lignin (LG) and cellulose (CL) in cellulose-containing material (CM) obtained from the ozonized wood. The degree of polymerization (DP) of cellulose from CM was determined. Samples of CM were investigated using IR diffuse reflectance (DRIFT) spectra and XRD analysis. HPLC analysis of water-soluble LG ozonolysis products was conducted.

Ozonation results in 40–42% delignification degree of wood. Aromatics destruction is confirmed by DRIFT spectra. The intensity of stretching band at 1736 cm⁻¹ of unconjugated C=O groups in LG or hemicelluloses markedly increases.

A stoichiometric ratio of absorbed ozone and an amount of destructed guaiacylpropane units as well as a composition of water-soluble products show that ozonolysis is a primary mechanism of aromatics degradation in wood.

The data on XRD analysis, the amounts of removed LG and the change of cellulose DP allow conclusion that the wood ozonation is accompanied by a destruction of hemicelluloses and amorphous cellulose in the wood.

It is shown that the specific ozone uptake ≤ 1.5 mmol O₃/g matches the domination of the wood delignification with the lowest degradation of cellulose fibers and acceptable efficiency in terms of the ozonation process.

Keywords: wood, ozonation, delignification, ozonolysis products, IR-spectroscopy, XRD analysis.

References

1. Bogolitsyn K.G. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2004, vol. 48, no. 6, pp. 105–123. (in Russ.).
2. Brochier B., Kuligowski C., Voiron S., Petit-Conil M. *Ozone news*, 2006, vol. 34, no. 6, pp. 21–28.
3. Travaini R., Martin-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodriges S. *Biores. Technol.*, 2016, vol. 199, no. 1, pp. 2–10. DOI: 10.1016/j.biotech.2015.08.143.
4. Mamleeva N.A., Autlov S.A.; Bazarnova N.G., Lunin V.V. *Russ. J. Bioorg. Chem.*, 2016, vol. 42, no. 7, pp. 694–699. DOI: 10.1134/S1068162016070098.
5. Mamleyeva N.A., Kustov A.L., Lunin V.V. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2018, vol. 92, no. 9, pp. 1402–1408. DOI: 10.1134/S0036024418090182. (in Russ.).
6. Mamleeva N.A., Babayeva N.A., Kharlanov A.N., Lunin V.V. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2019, vol. 93, no. 1, pp. 37–42. DOI: 10.1134/S0044453719010199.
7. Ben'ko E.M., Manisova O.R., Lunin V.V. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2017, vol. 91, no. 7, pp. 1190–1196. DOI: 10.1134/s0036024417070056.
8. Andersen S.L.F., Castoldi R., Bracht A., Peralta R.A., Alves de Lima E., Helm C.V., Moreira R., Peralta R.M. *Wood Sci. Technol.*, 2019, vol. 53, Issue 1, pp. 49–69. DOI: 10.1007/s00226-018-1061-7.
9. Li C., Wang L., Chen Z., Li Y., Wang R., Luo X., Cai G., Li Y., Yu Q., Lu J. *Bioresour. Technol.*, 2015, vol. 183, no. 1, pp. 240–247. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.01.042.
10. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
11. Yu Z., Jameel H., Chang H., Park S. *Biores. Technol.*, 2011, vol. 102, pp. 9083–9089. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.07.001.
12. Segal L., Creely J.J., Martin Jr. A.E., Conrad C.M. *Tex. Res. J.*, 1959, vol. 29, no. 10, pp. 786–794. DOI: 10.1177/00220841051755902901003.
13. Schöne L., Herrmann H. *Atmos. Chem. Phys.*, 2014, vol. 14, pp. 4503–4514. DOI: 10.5194/acp-14-4503-2014.
14. Razumovsky S.D., Zaikov G.E. *Ozone and its reactions with organic compounds. Kinetics and mechanism*. Amsterdam. The Netherlands. Elsevier. 1984.
15. Bailey P.S. *Ozonation of Aromatic Compounds*. in *Ozonation in Organic Chemistry*, vol. 2. Nonolefinic compounds. New York. 1982, pp. 31–37.
16. Pandey K.K., Theagarjan K.S. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 1997, vol. 55, pp. 383–390. DOI: 10.1007/s00107005025.
17. Schwanninger M., Rodrigues J.C., Pereira H., Hinterstoisser B. *Vibrational Spectroscopy*, 2004, vol. 36, pp. 23–40. DOI: 10.1016/j.vibspec.2004.02.003.
18. Bazarnova N.G., Karpova Ye.V., Katrakov et al. *Metody issledovaniya drevesiny i yeyo proizvodnykh*. [Methods for studying wood and its derivatives]. Barnaul, 2002, 160 p. (in Russ.).
19. Faix O., Böttcher J.H. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 1992, vol. 50, pp. 221–226.
20. Derkacheva O.Yu., Sukhov D.A. *Macromol. Symp.*, 2008, vol. 265, no. 1, pp. 61–68. DOI: 10.1002/masy.200850507.
21. Proniewicz L. M., Paluszkiwicz C., Weselucha-Birczyn'ska A., Baran'ski A., Dutka D. *J. Mol. Structure*, 2002, vol. 614, pp. 345–353. DOI: 10.1016/S0022-2860(02)00275-2.
22. Aleshina L.A., Glazkova S.V., Lugovskaya L.A., Podoynikova M.V., Fofanov A.D., Silina Ye.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2001, no. 1, pp. 5–36. (in Russ.).
23. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Johnson D.K. *Biotechnol. Biofuels.*, 2010, vol. 3, no. 10. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10.

* Corresponding author.

24. Baryshnikov S.V., Sharypov V.I., Zhizhayev A.M., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N. *J. Siberian Federal Univ. Chem.*, 2010, vol. 3, no. 2, pp. 120–127. (in Russ.).
25. Mamleeva N.A., Abrosimova G.E., Kharlanov A.N., Lunin V.V. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2013, vol. 87, no. 7, pp. 1102–1107. DOI: 10.1134/S0036024413070200.
26. Ragnar M., Eriksson T., Reitberger T. *Holzforschung*, 1999, vol. 53, no. 1, pp. 292–298. DOI: 10.1515/HF.1999.049.
27. Staehelin J., Hoigné J. *Environ. Science Technol.*, 1982, vol. 16, no. 12, pp. 666–681. DOI: 10.1021/es00104a009.
28. Olkkonen C., Tylli Y., Forsskåhl I., Fuhrmann A., Hausalo T., Tamminen T., Hortling B., Janson J. *Holzforschung*, 2000, vol. 54, pp. 397–406. DOI: 10.1515/HF.2000.067.

Received February 6, 2019

Revised February 18, 2019

Accepted February 18, 2019

For citing: Mamleeva N.A., Kharlanov A.N., Chukhchin D.G., Bazarnova N.G., Lunin V.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 85–94. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019015143.