

УДК 661.728.7

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. ИК-СПЕКТРЫ И ИНДЕКСЫ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© *Е.Ю. Кушниц^{1*}, А.Г. Шахова¹, Н.Г. Базарнова¹, М.К. Кымбатбекова¹, И.В. Афанасенкова²*

¹ *Алтайский государственный университет, пр-т Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: eugenekuschnier@gmail.com*

² *Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, ул. Казахстан, 55, Усть-Каменогорск, 070004 (Казахстан)*

Исследовано влияние делигнификации растительного сырья 18% раствором надуксусной кислоты под воздействием микроволнового излучения с частотой 2450 МГц на степень упорядочения надмолекулярной структуры целлюлозы. Образцы полученной целлюлозы охарактеризованы методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Установлено, что микроволновый нагрев уменьшает скорость упорядочения надмолекулярной структуры целлюлозы в процессе делигнификации древесины и соломы однолетних растений надуксусной кислотой. В целом продукты делигнификации, полученные под воздействием микроволнового излучения при продолжительности обработки 30 мин, характеризуются меньшими значениями индекса упорядоченности (0.64–0.79) по сравнению с образцами целлюлозы, полученной с применением нагрева теплопроводностью (водяная баня, 100 °С) при продолжительности обработки 60 мин (0.70–0.86). ИК-спектры образцов целлюлозы, полученных с применением нагрева теплопроводностью, характеризуются несколько большей интенсивностью полосы при 1372 см⁻¹ по сравнению с продуктами делигнификации, полученными под воздействием микроволнового излучения. Показано, что степень упорядочения надмолекулярной структуры целлюлозы в изученных условиях делигнификации определяется особенностями состава исходного сырья и надмолекулярной организации полисахаридов в нативном состоянии. Для целлюлозы, полученной из древесины и соломы, характерны различные зависимости значений индекса упорядоченности от способа нагрева и остаточного содержания гемицеллюлоз.

Ключевые слова: древесина осины, древесина сосны, солома овса, солома гречихи, надуксусная кислота, микроволновое излучение, делигнификация, целлюлоза, ИК-спектроскопия.

Введение

Рост ежегодных объемов производства и потребления целлюлозы приводит к необходимости решения проблем нерационального использования лесосырьевых ресурсов и загрязнения окружающей среды токсичными отходами и побочными продуктами целлюлозно-бумажного производства. В связи с этим актуальным направлением исследований является разработка экологически приемлемых способов делигнификации низкосортного целлюлозосодержащего сырья, обеспечивающих эффективное удаление лигнина без проведения дополнительных стадий химической обработки.

Один из путей решения данной проблемы основан на делигнификации отходов переработки древесины,

Кушниц Евгений Юрьевич – преподаватель кафедры органической химии, e-mail: eugenekuschnier@gmail.com

Шахова Анастасия Геннадьевна – студентка, e-mail: snegko.1985@mail.ru

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

Кымбатбекова Мырзагул Кымбатбековна – студентка, e-mail: myrza97ice@gmail.com

Афанасенкова Ирина Владимировна – кандидат педагогических наук, доцент кафедры химии, e-mail: ivekz08@mail.ru

сельскохозяйственных и технических культур высокоэффективными бесхлорными реагентами под воздействием микроволнового излучения (МВИ). В многочисленных исследованиях, посвященных этому вопросу, установлено интенсифицирующее влияние МВИ на процессы щелочной [1–3], органосольвентной [4–8] и окислительной делигнификации [9–13]. Показаны преимущества применения микроволнового нагрева в процессах отбелки древесной массы [14] и утилизации отработанных варочных

* Автор, с которым следует вести переписку.

щелоков [15]. Согласно данным цитированных работ из всех изученных соединений наиболее эффективным реагентом в условиях микроволновой делигнификации растительного сырья является надуксусная кислота [12, 13]. Это обусловлено ее высокой реакционной способностью в отношении лигнина [16] и согласуется с результатами работы [17], в которой установлено, что микроволновый нагрев значительно интенсифицирует окислительную деструкцию лигнина надуксусной кислотой и позволяет сократить продолжительность процесса получения целлюлозы в два раза по сравнению с нагревом теплопроводностью при 100 °С. Однако влияние условий делигнификации растительного сырья надуксусной кислотой под воздействием МВИ на характеристики получаемой целлюлозы исследовано недостаточно подробно.

В настоящей работе исследовано влияние делигнификации отходов переработки древесины и сельскохозяйственных культур надуксусной кислотой под воздействием МВИ на степень упорядоченности целлюлозы с применением ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

В качестве целлюлозосодержащего сырья в работе использовали воздушно-сухую измельченную древесину осины и сосны и солому овса и гречихи с размерами частиц 0.315–0.630 мм. Компонентный состав растительного сырья определяли методами, описанными в [18]. Содержание целлюлозы определяли по методу Кюршнера-Хоффера, лигнина – по методу Комарова, гемицеллюлоз – по разности выхода холоцеллюлозы, выделенной 10% раствором надуксусной кислоты, и содержания целлюлозы.

Надуксусную кислоту получали, смешивая ледяную уксусную кислоту с 50% раствором пероксида водорода и 94% серной кислотой. Содержание пероксида водорода и надуксусной кислоты в приготовленном растворе определяли методами перманганатометрии и иодометрии, описанными в [18]. Приготовленный раствор содержал 18% надуксусной кислоты, 15% пероксида водорода и 0.16% серной кислоты.

Для получения целлюлозы исходное растительное сырье обрабатывали 18% раствором надуксусной кислоты при жидкостном модуле 50 в течение 30 мин. В качестве реактора использовали коническую колбу, которую помещали в прямоугольный резонатор объемом 13.6 дм³ и соединяли с обратным холодильником. Реакционную смесь нагревали прерывистым воздействием МВИ с частотой 2450 МГц, используя магнетрон с максимальной выходной мощностью 700 Вт. Под воздействием МВИ реакционная смесь нагревалась до температуры, соответствующей кипению жидких компонентов. По окончании обработки полученный остаток отделяли на стеклянном пористом фильтре, промывали дистиллированной водой, нагретой до 70–80 °С, и высушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре, а затем до постоянной массы при 103 °С. С целью изучения влияния МВИ на характеристики целлюлозы аналогичным способом получали продукты делигнификации с применением нагрева теплопроводностью (водяная баня, 100 °С) при продолжительности обработки растительного сырья раствором надуксусной кислоты 60 мин.

ИК-спектры образцов полученной целлюлозы регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–550 см⁻¹ с применением Фурье-спектрометра «Инфралюм ФТ-801» (Симекс, Россия). Для регистрации ИК-спектров использовали диски, приготовленные прессованием смесей, состоящих из 2 мг исследуемого образца целлюлозы и 300 мг бромида калия, прокаленного при 600 °С. Индекс упорядоченности целлюлозы рассчитывали по методу Нельсона и О'Коннора как отношение значений оптической плотности полос деформационных (1372 см⁻¹) и валентных (2900 см⁻¹) колебаний связей С–Н [19].

Обсуждение результатов

Влияние МВИ на характеристики целлюлозы, полученной делигнификацией древесины и соломы 18% раствором надуксусной кислоты, исследовали с учетом особенностей химического состава исходного растительного сырья (табл. 1). Результаты химического анализа свидетельствуют о высоком содержании целлюлозы в исходном сырье. В отличие от соломы древесное сырье характеризуется более высоким содержанием целлюлозы и лигнина, но содержит меньше гемицеллюлоз.

Таблица 1. Содержание структурных компонентов в исходном растительном сырье, % (от а.с.с.)

Растительное сырье	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
Древесина осины	48	22	26
Древесина сосны	50	28	16
Солома овса	41	17	35
Солома гречихи	44	17	32

Обработка растительного сырья 18% раствором надуксусной кислоты обеспечивает высокую скорость делигнификации как при нагреве теплопроводностью, так и под воздействием МВИ. В ИК-спектрах образцов полученной целлюлозы (рис. 1–4) отсутствуют полосы скелетных колебаний ароматического кольца фенилпропановых единиц лигнина. Независимо от способа получения надмолекулярная структура продуктов делигнификации соответствует полиморфной модификации целлюлозы I. ИК-спектры образцов целлюлозы характеризуются четко выраженной структурой полос при 1430 (ножничные деформационные колебания CH_2 -групп), 1372 (деформационные колебания связей $\text{C}-\text{H}$), 1320 (вверные деформационные колебания CH_2 -групп) и 898 см^{-1} (асимметричные внефазные валентные колебания пиранозных циклов и деформационные колебания связей C^1-H), отражающих степень упорядоченности надмолекулярной структуры целлюлозы I. Интенсивность полос при 1430, 1320 и 898 см^{-1} в ИК-спектрах практически не зависит от способа получения образцов целлюлозы, что свидетельствует об отсутствии выраженного влияния МВИ на структуру кристаллических областей природного полиморфа в условиях проведенного эксперимента. ИК-спектры образцов целлюлозы, полученных с применением нагрева теплопроводностью, характеризуются несколько большей интенсивностью полосы при 1372 см^{-1} по сравнению с образцами целлюлозы, полученными под воздействием МВИ. Данное различие позволяет сделать предположение о том, что при делигнификации растительного сырья надуксусной кислотой с применением микроволнового нагрева процессы упорядочения надмолекулярной структуры целлюлозы в продольном и поперечном направлениях элементарных фибрилл протекают с меньшей скоростью, чем при нагреве теплопроводностью. Это может быть обусловлено возбуждением колебательных и вращательных движений полярных молекул и связей, а также увеличением скорости диффузионных процессов под воздействием МВИ. Отличительной особенностью ИК-спектров образцов целлюлозы, полученных из соломы гречихи, является несколько меньшая интенсивность полосы при 1320 см^{-1} по сравнению с образцами целлюлозы, полученными из древесины осины и сосны и соломы овса. По-видимому, различная интенсивность этой полосы в ИК-спектрах полученных образцов обусловлена незначительным влиянием особенностей надмолекулярной организации полисахаридов в составе исходного сырья на процессы упорядочения целлюлозы при делигнификации раствором надуксусной кислоты.

ИК-спектры образцов полученной целлюлозы независимо от способа обработки исходного сырья 18% раствором надуксусной кислоты характеризуются наличием интенсивной полосы валентных колебаний карбонильных групп, максимум которой находится в диапазоне волновых чисел $1739-1735 \text{ см}^{-1}$ для древесной целлюлозы, и $1734-1726 \text{ см}^{-1}$ для целлюлозы однолетних растений. Наличие этой полосы свидетельствует о неполном удалении трудногидролизуемых фракций ксиланов и протекании побочных процессов окисления макромолекул целлюлозы в наименее упорядоченных участках элементарных фибрилл. По данным работы [20] окислительные превращения ангидрогликопиранозного звена целлюлозы под действием надуксусной кислоты включают образование карбоксильной группы по атому C^6 и расщепление связи C^2-C^3 с образованием альдегидных групп.

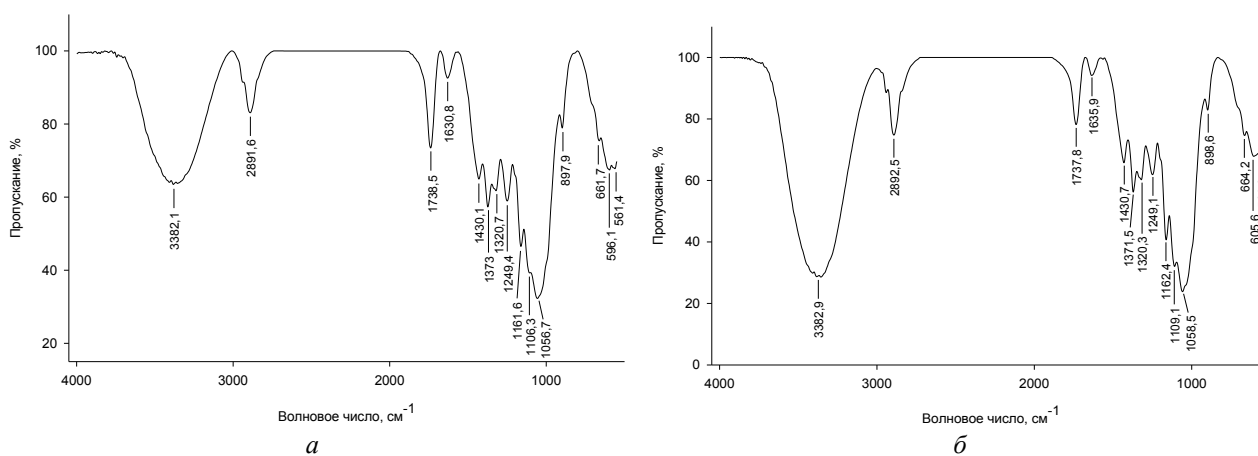


Рис. 1. ИК-спектры целлюлозы, полученной из древесины осины под воздействием МВИ (а) и при нагреве теплопроводностью (б)

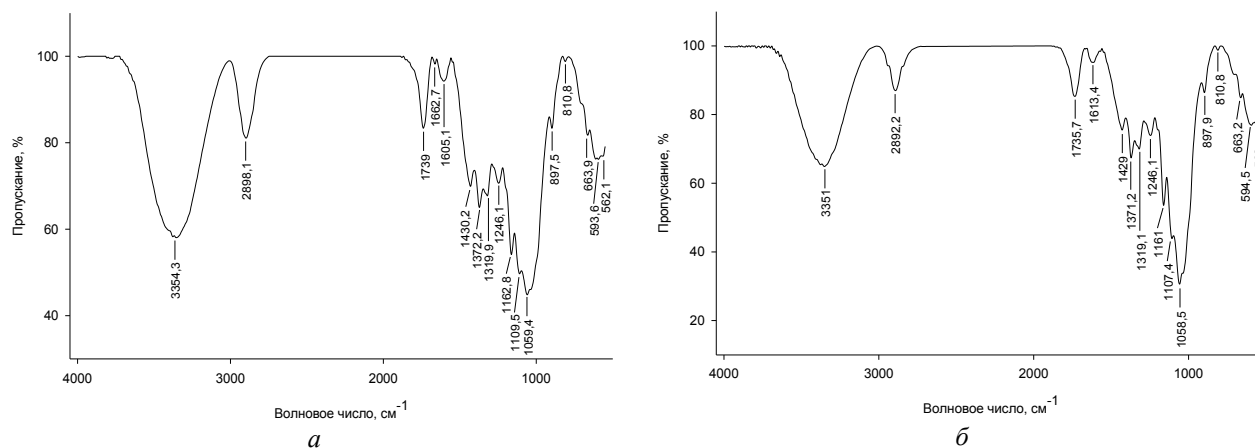


Рис. 2. ИК-спектры целлюлозы, полученной из древесины сосны под воздействием МВИ (а) и при нагреве теплопроводностью (б)

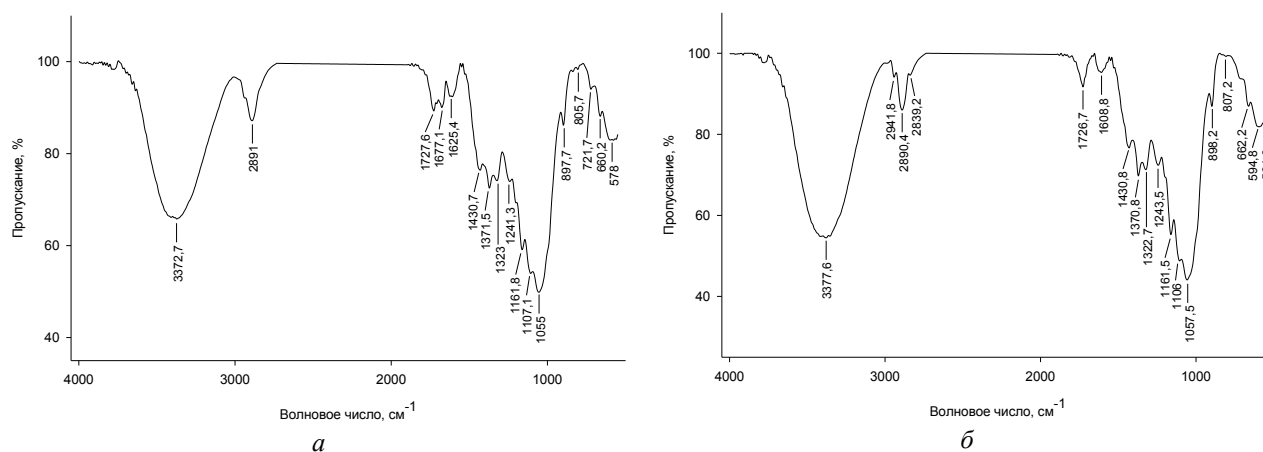


Рис. 3. ИК-спектры целлюлозы, полученной из соломы овса под воздействием МВИ (а) и при нагреве теплопроводностью (б)

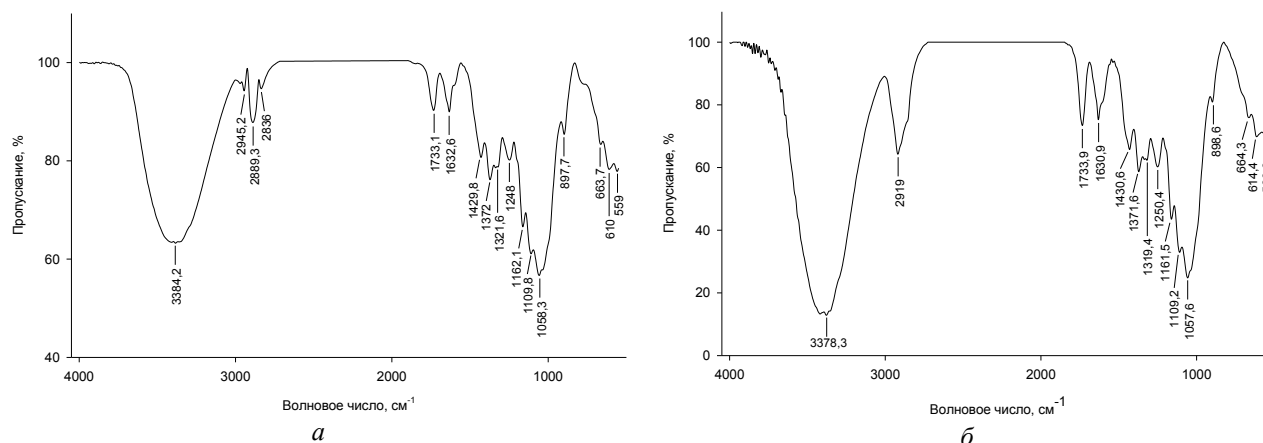


Рис. 4. ИК-спектры целлюлозы, полученной из соломы гречихи под воздействием МВИ (а) и при нагреве теплопроводностью (б)

Сравнение выхода образцов целлюлозы (табл. 2) с ее содержанием в исходном сырье (табл. 1) позволяет сделать вывод в целом об эффективном удалении гемицеллюлоз из древесины и недостаточно полной деструкции ксиланов соломы в условиях обработки 18% раствором надуксусной кислоты. Независимо от способа получения образцы древесной целлюлозы соответствуют целлюлозе нормального выхода. При этом выход образцов, полученных делигнификацией древесины под воздействием МВИ, на 1–2% ниже, чем при об-

работке древесины раствором надуксусной кислоты с применением нагрева теплопроводностью. Для образцов целлюлозы однолетних растений характерна более сложная зависимость выхода от условий получения. В условиях обработки раствором надуксусной кислоты с применением нагрева теплопроводностью выход образцов, полученных из соломы овса, соответствует содержанию целлюлозы в исходном сырье, тогда как выход образцов, полученных из соломы гречихи, на 7% превышает содержание целлюлозы в исходной соломе. Применение микроволнового нагрева в сочетании с меньшей продолжительностью обработки однолетнего сырья приводит к увеличению выхода образцов целлюлозы из соломы овса на 5% и уменьшению выхода образцов целлюлозы из соломы гречихи на 3%. Очевидно, при незначительно отличающемся содержании гемицеллюлоз в соломе овса и гречихи наблюдаемые различия в закономерностях изменения выхода образцов целлюлозы обусловлены различными особенностями строения, надмолекулярной организации и реакционной способности полисахаридов в составе этих видов растительного сырья. Образцы целлюлозы, полученные из соломы овса и гречихи под воздействием МВИ, соответствуют целлюлозе высокого выхода. Отмеченные особенности влияния условий получения образцов целлюлозы на их выход согласуются с различным содержанием целлюлозы и гемицеллюлоз в исходной древесине и соломе.

Образцы полученной целлюлозы характеризуются высокими значениями индекса упорядоченности, определенного по методу Нельсон и О'Коннора, независимо от способа обработки исходного сырья 18% раствором надуксусной кислоты (табл. 2). При незначительно отличающемся выходе (в пределах 1–2%) значения индекса упорядоченности образцов древесной целлюлозы, полученных под воздействием МВИ, меньше, чем у образцов, полученных обработкой древесины раствором надуксусной кислоты с применением нагрева теплопроводностью. Данный факт свидетельствует о различном влиянии способа нагрева на процессы упорядочения надмолекулярной структуры целлюлозы и согласуется с предположением об уменьшении скорости этих процессов в условиях делигнификации растительного сырья надуксусной кислотой под воздействием МВИ. Для образцов целлюлозы, полученных из соломы, характерна корреляция значений индекса упорядоченности не со способом нагрева, а с остаточным содержанием гемицеллюлоз. Образцы целлюлозы однолетних растений с меньшим выходом имеют более высокие значения индекса упорядоченности. При этом различная устойчивость ксиланов соломы овса и гречихи к окислительной и гидролитической деструкции наряду с их остаточным содержанием в полученных образцах не позволяют на основании значений индекса упорядоченности Нельсон и О'Коннора оценить влияние способа нагрева на процессы упорядочения надмолекулярной структуры целлюлозы однолетних растений в изученных условиях делигнификации.

Таким образом, сравнение характеристик образцов целлюлозы, полученных с применением разных типов нагрева, позволяет сделать заключение о том, что высокие значения индекса упорядоченности целлюлозы, достигаемые при делигнификации растительного сырья 18% раствором надуксусной кислоты под воздействием МВИ, в первую очередь обусловлены протеканием процессов упорядочения надмолекулярной структуры элементарных фибрилл, а не полным разрушением ее аморфных участков. Достижению более высоких значений индекса упорядоченности в условиях нагрева теплопроводностью способствуют менее жесткие условия окислительно-гидролитической деструкции макромолекул целлюлозы в сочетании с большей продолжительностью пластифицирующего действия полярных компонентов раствора надуксусной кислоты на неупорядоченные участки элементарных фибрилл. Очевидно, ослабление межмолекулярных водородных связей в некристаллических участках элементарных фибрилл в результате возбуждения колебательных и вращательных движений связей С–О и О–Н ангидроглюкопиранозного звена под воздействием МВИ приводит к уменьшению скорости упорядочения надмолекулярной структуры целлюлозы. Вклад окислительно-гидролитической деструкции в изменение состояния неупорядоченных участков надмолекулярной структуры целлюлозы отрицательно коррелирует с расходом компонентов раствора надуксусной кислоты на деструкцию лигнина и гемицеллюлоз, зависящим от содержания этих полимеров в исходном сырье.

Таблица 2. Выход и индекс упорядоченности целлюлозы в зависимости от условий получения

Растительное сырье	Микроволновый нагрев, продолжительность обработки 30 мин		Нагрев теплопроводностью, продолжительность обработки 60 мин	
	Выход*, %	Индекс упорядоченности	Выход*, %	Индекс упорядоченности
Древесина осины	46	0.72	48	0.86
Древесина сосны	48	0.64	49	0.84
Солома овса	46	0.69	41	0.83
Солома гречихи	48	0.79	51	0.70

* от массы абсолютно сухого сырья.

Выводы

1. Установлено, что микроволновый нагрев замедляет процессы упорядочения надмолекулярной структуры целлюлозы при делигнификации древесины и соломы надуксусной кислотой, не оказывая достоверного влияния на структуру кристаллитов целлюлозы I.

2. Показано, что степень упорядочения надмолекулярной структуры целлюлозы в условиях делигнификации надуксусной кислотой под воздействием МВИ определяется особенностями состава исходного сырья и надмолекулярной организации полисахаридов в нативном состоянии.

Список литературы

1. Song W., Liu J. Kinetics research of wheat straw sodium sulfate-AQ pulping process // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2013. Vol. 5, no. 12. Pp. 1217–1221.
2. Akhtar J., Teo C.L., Lai L.W., Hassan N., Idris A., Aziz R.A. Factors affecting delignification of oil palm empty fruit bunch by microwave-assisted dilute acid/alkali pretreatment // BioResources. 2015. Vol. 10, no. 1. Pp. 588–596.
3. Almeida D., Santos R.B., Hart P.W., Jameel H. Hardwood pulping kinetics of bulk and residual phases // TAPPI Journal. 2015. Vol. 14, no. 10. Pp. 652–662. DOI: 10.32964/tj14.10.652.
4. Davis J.L., Young R.A. Microwave-Assisted Solvent Pulping // Holzforschung. 1991. Vol. 45, no. S1. Pp. 71–78. DOI: 10.1515/hfsg.1991.45.s1.71.
5. Abramovitch R.A., Lyannar K. Organosolv Pulping Using a Microwave Oven // Holzforschung. 1994. Vol. 48, no. 4. Pp. 349–354. DOI: 10.1515/hfsg.1994.48.4.349.
6. Zhou S., Liu L., Wang B., Xu F., Sun R. Microwave-enhanced extraction of lignin from birch in formic acid: Structural characterization and antioxidant activity study // Process Biochemistry. 2012. Vol. 47, no. 12. Pp. 1799–1806. DOI: 10.1016/j.procbio.2012.06.006.
7. Wang H., Maxim M.L., Gurau G., Rogers R.D. Microwave-assisted dissolution and delignification of wood in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate // Bioresource Technology. 2013. Vol. 136, no. 8. Pp. 739–742. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.03.064.
8. Song W., Deng Y., Xu Y., Cui M. Microwave pulping process for rice straw in basic ionic liquid $[\text{NH}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]^+$ // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2014. Vol. 6, no. 8. Pp. 260–263.
9. Singh R., Tiwari S., Srivastava M., Shukla A. Experimental study on the performance of microwave assisted Hydrogen peroxide (H_2O_2) pretreatment of rice straw // Agricultural Engineering International: CIGR Journal. 2014. Vol. 16, no. 1. Pp. 173–181.
10. Verma P., Chaturvedi V. A Comparative assessment of autoclave and microwave-assisted peroxometal complex in delignification of wood biomass for enhanced sugar production // Wood is Good: Current Trends and Future Prospects in Wood Utilization; ed. by K.K. Pandey, V. Ramakantha, S.S. Chauhan and A.N. Arun Kumar. Singapore: Springer, 2017. Pp. 383–390. DOI: 10.1007/978-981-10-3115-1_35.
11. Natalia D., Winarta J.P., Soetaredjo F.E. Delignification of oil palm empty bunch using physical and chemical combination methods // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 2017. Vol. 12, no. 24. Pp. 7124–7128.
12. Azelee N.I.W., Adnan S.A.M., Manas N.H.A., Dailin D.J., Ramli A.N.M., Ilias R.M. Assessment of microwave-assisted pretreatments for enhancing pineapple waste delignification // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2155, no. 1. Article 020003. DOI: 10.1063/1.5125507.
13. Bussemaker M.J., Mu X., Zhang D. Ultrasonic pretreatment of wheat straw in oxidative and nonoxidative conditions aided with microwave heating // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2013. Vol. 52, no. 35. Pp. 12514–12522. DOI: 10.1021/ie401181f.
14. Wan J.K.S., Radoiu M., Kalatchev I., Depew M.C. Microwave enhanced non-alkaline bleaching of mechanical pulps: A new solution to an old problem // Research on Chemical Intermediates. 2000. Vol. 26, no. 9. Pp. 931–939. DOI: 10.1163/156856700X00417.
15. Ouyang X., Huang X., Ruan T., Qiu X. Microwave-assisted oxidative digestion of lignin with hydrogen peroxide for TOC and color removal // Water Science and Technology. 2015. Vol. 71, no. 3. Pp. 390–396. DOI: 10.2166/wst.2014.535.
16. Muurinen E. Organosolv pulping. A review and distillation study related to peroxyacid pulping. Oulu: University of Oulu, 2000. 314 p.
17. Кушнир Е.Ю., Аутлов С.А., Базарнова Н.Г. Делигнификация древесины надуксусной кислотой под воздействием микроволнового излучения // Известия Алтайского государственного университета. 2014. №3-2(83). С. 165–170.
18. Шарков В.И., Куйбина Н.И., Соловьева Ю.П., Павлова Т.А. Количественный химический анализ растительного сырья. М., 1976. 72 с.
19. Nelson M.L., O'Connor R.T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in cellulose I and II // Journal of Applied Polymer Science. 1964. Vol. 8, no. 3. Pp. 1325–1341. DOI: 10.1002/app.1964.070080323.
20. Hatakeyama H., Iwai M., Nakano J., Migita N. Degradation of cellulose with peracetic acid // The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan. 1968. Vol. 71, no. 1. Pp. 153–156. DOI: 10.1246/nikkashi1898.71.153.

Поступила в редакцию 6 апреля 2020 г.

После переработки 28 сентября 2020 г.

Принята к публикации 26 ноября 2020 г.

Для цитирования: Кушнир Е.Ю., Шахова А.Г., Базарнова Н.Г., Кымбатбекова М.К., Афанасенкова И.В. Делигнификация растительного сырья под воздействием микроволнового излучения. ИК-спектры и индексы упорядоченности целлюлозы // Химия растительного сырья. 2020. №4. С. 101–107. DOI: 10.14258/jcrpm.2020048962.

Kushnir E.Yu.^{1*}, Shakhova A.G.¹, Bazarnova N.G.¹, Kymbatbekova M.K.¹, Afanasenkova I.V.² DELIGNIFICATION OF PLANT RAW MATERIALS UNDER MICROWAVE IRRADIATION. IR SPECTRA AND ORDERING INDICES OF THE CELLULOSE

¹ Altai State University, Lenina, 61, Barnaul, 656049 (Russia), e-mail: eugenekuschnier@gmail.com

² Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University, 30 Gvardeiskoi divisiy str. 34, Ust-Kamenogorsk, 070020 (Republic of Kazakhstan)

The effect of plant raw materials delignification with an 18% solution of peracetic acid under microwave irradiation at a frequency of 2450 MHz on the degree of ordering of the cellulose supramolecular structure was studied. The samples of the obtained cellulose were characterized by FTIR spectroscopy. It was found that microwave heating reduces the rate of ordering of the cellulose supramolecular structure in the process of delignification of wood and straw of annual plants with peracetic acid. In general, the delignification products obtained under microwave irradiation with a treatment time of 30 min are characterized by lower values of the ordering index (0.64–0.79) compared to cellulose samples obtained using heating by thermal conductivity (water bath, 100 °C) at processing time 60 min (0.70–0.86). The IR spectra of cellulose samples obtained with the use of heat conduction heating are characterized by a slightly higher intensity of the band at 1372 cm⁻¹ in comparison with the delignification products obtained under microwave irradiation. It has been shown that the degree of ordering of the cellulose supramolecular structure under the studied delignification conditions is determined by the peculiarities of the composition of the feedstock and the polysaccharides supramolecular organization in the native state. For cellulose obtained from wood and straw, different dependences of the values of the ordering index on the heating method and the residual content of hemicelluloses are characteristic.

Keywords: aspen wood, pine wood, oat straw, buckwheat straw, peracetic acid, microwave, delignification, cellulose, IR spectroscopy.

References

1. Song W., Liu J. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2013, vol. 5, no. 12, pp. 1217–1221.
2. Akhtar J., Teo C.L., Lai L.W., Hassan N., Idris A., Aziz R.A. *BioResources*, 2015, vol. 10, no. 1, pp. 588–596.
3. Almeida D., Santos R.B., Hart P.W., Jameel H. *TAPPI Journal*, 2015, vol. 14, no. 10, pp. 652–662. DOI: 10.32964/tj14.10.652.
4. Davis J.L., Young R.A. *Holzforchung*, 1991, vol. 45, no. S1, pp. 71–78. DOI: 10.1515/hfsg.1991.45.s1.71.
5. Abramovitch R.A., Lyannar K. *Holzforchung*, 1994, vol. 48, no. 4, pp. 349–354. DOI: 10.1515/hfsg.1994.48.4.349.
6. Zhou S., Liu L., Wang B., Xu F., Sun R. *Process Biochemistry*, 2012, vol. 47, no. 12, pp. 1799–1806. DOI: 10.1016/j.procbio.2012.06.006.
7. Wang H., Maxim M.L., Gurau G., Rogers R.D. *Bioresource Technology*, 2013, vol. 136, no. 8, pp. 739–742. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.03.064.
8. Song W., Deng Y., Xu Y., Cui M. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2014, vol. 6, no. 8, pp. 260–263.
9. Singh R., Tiwari S., Srivastava M., Shukla A. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, 2014, vol. 16, no. 1, pp. 173–181.
10. Verma P., Chaturvedi V. *Wood is Good: Current Trends and Future Prospects in Wood Utilization*; ed. by K.K. Pandey, V. Ramakantha, S.S. Chauhan and A.N. Arun Kumar. Singapore: Springer, 2017, pp. 383–390. DOI: 10.1007/978-981-10-3115-1_35.
11. Natalia D., Winarta J.P., Soetaredjo F.E. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2017, vol. 12, no. 24, pp. 7124–7128.
12. Azelee N.I.W., Adnan S.A.M., Manas N.H.A., Dailin D.J., Ramli A.N.M., Illias R.M. *AIP Conference Proceedings*, 2019, vol. 2155, no. 1. Article 020003. DOI: 10.1063/1.5125507.
13. Bussemaker M.J., Mu X., Zhang D. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52, no. 35, pp. 12514–12522. DOI: 10.1021/ie401181f.
14. Wan J.K.S., Radoiu M., Kalatchev I., Depew M.C. *Research on Chemical Intermediates*, 2000, vol. 26, no. 9, pp. 931–939. DOI: 10.1163/156856700X00417.
15. Ouyang X., Huang X., Ruan T., Qiu X. *Water Science and Technology*, 2015, vol. 71, no. 3, pp. 390–396. DOI: 10.2166/wst.2014.535.
16. Muurinen E. *Organosolv pulping. A review and distillation study related to peroxyacid pulping*. Oulu: University of Oulu, 2000, 314 p.
17. Kushnir Ye.YU., Autlov S.A., Bazarnova N.G. *Izvestiya Altayskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2014, no. 3-2, pp. 165–170. (in Russ.).
18. Sharkov V.I., Kuybina N.I., Solov'yeva YU.P., Pavlova T.A. *Kolichestvennyy khimicheskiy analiz rastitel'nogo syr'ya*, [Quantitative chemical analysis of plant materials]. Moscow, 1976, 72 p. (in Russ.).
19. Nelson M.L., O'Connor R.T. *Journal of Applied Polymer Science*, 1964, vol. 8, no. 3, pp. 1325–1341. DOI: 10.1002/app.1964.070080323.
20. Hatakeyama H., Iwai M., Nakano J., Migita N. *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, 1968, vol. 71, no. 1, pp. 153–156. DOI: 10.1246/nikkashi1898.71.153.

Received April 6, 2020

Revised September 28, 2020

Accepted November 26, 2020

For citing: Kushnir E.Yu., Shakhova A.G., Bazarnova N.G., Kymbatbekova M.K., Afanasenkova I.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 4, pp. 101–107. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020048962.

