

DOI: 10.17516/1998-2836-0292

УДК 676.0114.361:633.877.1:531.31

Kinetic Regularities and Optimization of the Process of Abies Wood Peroxide Delignification As a Key Stage of the Nanofibrillated Cellulose Production

Natalya V. Garyntseva^{*a},
Sergey A. Vorobyev^a, Evgeny V. Elsuf'ev^a,
Yong Xu^b and Boris N. Kuznetsov^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC Krasnoyarsk Science Center SB Krasnoyarsk, Russian Federation*

^b*College of Chemical Engineering Nanjing Forestry University
Nanjing, China*

Received 20.04.2022, received in revised form 26.04.2022, accepted 10.05.2022

Abstract. The kinetic regularities of the process of abies wood delignification in the “formic acid-hydrogen peroxide-water” medium at the presence of the MnSO₄ catalyst at the temperature range 70–100 °C were established. It was determined that the delignification process is satisfactorily described by the first order equation. The reaction rate constants vary from 1.8 to 10.2·10⁻⁴ min⁻¹, the activation energy is 85 kJ/mol. Mathematical optimization of the process of abies wood delignification, as a key stage of nanofibrillated cellulose production, was carried out by Box-Behnken statistical method. Under the optimal conditions: HCOOH 30 wt.%, H₂O₂–9 wt.%, LWR 15, temperature 100 °C, 4 h, the cellulose product with a lignin content of 1.2 wt.%, hemicelluloses 5.2 wt.%, cellulose 93, 1 wt% was obtained. The average hydrodynamic diameter of particles of nanofibrillated cellulose produced from abies wood by acid hydrolysis followed by ultrasonic treatment is 82 nm.

Keywords: abies wood, peroxide delignification, kinetic, optimization, formic acid, MnSO₄ catalyst, nanofibrillated cellulose.

Acknowledgments. This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 21–13–00250), <https://rscf.ru/project/21–13–00250>, using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: garyntseva@icct.ru

Citation: Garyntseva, N. V., Vorobyev, S. A., Elzuf'ev, E. y V. Yong Xu, Kuznetsov B. N. Kinetic regularities and optimization of the process of abies wood peroxide delignification as a key stage of the nanofibrillated cellulose production. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 275–288. DOI: 10.17516/1998-2836-0292

Кинетические закономерности и оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты как ключевой стадии получения нанофибриллированной целлюлозы

**Н. В. Гарынцева^а, С. А. Воробьев^а,
Е. В. Елсуфьев^а, Ян Сюй^б, Б. Н. Кузнецов^а**

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»*

Российская Федерация, Красноярск

^бКолледж химической технологии

Нанкинского университета лесного хозяйства

Китай, Нанкин

Аннотация. Установлены кинетические закономерности процесса делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – пероксид водорода – вода» в присутствии катализатора $MnSO_4$ в интервале температур 70–100 °С. Процесс делигнификации удовлетворительно описывается уравнением первого порядка, найденные константы скорости реакции варьируются от 1,8 до $10,2 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹, энергия активации процесса составляет 85 кДж/моль. С использованием статистического метода Бокса-Бенкина проведена математическая оптимизация условий процесса делигнификации древесины пихты как ключевой стадии получения нанофибриллированной целлюлозы. В найденных оптимальных условиях: $HCOOH$ 30 мас.%, H_2O_2 –9 мас.%, ГМ 15, 100 °С, 4 ч получен целлюлозный продукт с содержанием лигнина 1,2 мас.%, гемицеллюлоз 5,2 мас.%, целлюлозы 93, 1 мас.%. Средний гидродинамический диаметр частиц нанофибриллированной целлюлозы из древесины пихты, полученной методом кислотного гидролиза с последующей ультразвуковой обработкой, составляет 82 нм.

Ключевые слова: древесина пихты, пероксидная делигнификация, кинетика, оптимизация, муравьиная кислота, катализатор $MnSO_4$, нанофибриллированная целлюлоза.

Благодарности. Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 21–13–00250, <https://rscf.ru/project/21-13-00250> с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Гарынцева, Н. В. Кинетические закономерности и оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты как ключевой стадии получения нанофибриллированной целлюлозы / Н. В. Гарынцева, С. А. Воробьев, Е. В. Елсуфьев, Ян Сюй, Б. Н. Кузнецов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 275–288. DOI: 10.17516/1998-2836-0292

Введение

Возросший в последнее время интерес к переработке растительных биополимеров, таких как целлюлоза, лигнин, полисахариды, полифенолы и т.п., обусловлен возможностью получения новых ценных соединений с уникальными физическими и химическими свойствами. Такие факторы, как доступность сырья (отходы при переработке древесины и травянистых растений: опилки, стружка, щепа, солома, костра и др.), его низкая цена, возобновляемость и экологичность, повышают ценность использования растительной биомассы с экономической точки зрения [1,2].

Целлюлоза является самым распространенным растительным биополимером [3]. Древесина хвойных и лиственных пород содержит от 40 до 60 % целлюлозы, солома приблизительно 30 %, хлопчатник – 92 %. В последнее время возрос интерес к разработке способов получения из целлюлозы наноцеллюлозы и других наноматериалов, обладающих комплексом уникальных свойств: легкость, большая площадь удельной поверхности, высокая пористость, нетоксичность, биосовместимость и биоразлагаемость [4–6].

Процессы получения наноцеллюлозы включают два основных этапа, каждый из которых состоит из нескольких стадий. Первый этап – это получение химически чистой целлюлозы из древесины. Второй – получение наноцеллюлозы из целлюлозы. Самым распространенным способом получения наноцеллюлозы является контролируемый гидролиз целлюлозы серной кислотой [7]. В зависимости от условий кислотной обработки и сырьевого источника размер частиц получаемой целлюлозы составляет от 50 до 160 нм в длину и 3...50 нм в диаметре [8, 9]. Также активно разрабатываются методы получения наноцеллюлозных материалов с использованием механического воздействия, к которым относятся кавитационно-гидродинамический, вибрационный способы, способ ударной волны, измельчение ультразвуком, детонационный синтез [9].

Производство целлюлозы из древесины в промышленности осуществляется с использованием энергоемких и загрязняющих окружающую среду процессов (сульфатная и сульфитная варки).

Разработка новых более эффективных процессов производства целлюлозы, ориентированных на дальнейшее получение наноцеллюлозы с максимальным выходом, является актуальной задачей. Ранее нами была показана возможность получения наноцеллюлозы из целлюлозы с использованием экологически безопасного одностадийного процесса пероксидной делигнификации различных пород древесины в среде уксусной и муравьиной кислот. Из целлюлозы древесины лиственницы, полученной пероксидной делигнификацией в среде уксусной кислоты в присутствии катализатора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, синтезирована микрофибриллированная целлюлоза со средним гидродинамическим диаметром частиц 54 нм и нанокристаллическая целлюлоза с диаметром частиц 42 нм [10]. Из целлюлозы древесины ели, полученной пероксидной делигнификацией в среде уксусной кислоты в присутствии катализатора H_2SO_4 , синтезирована микрофибриллированная целлюлоза с диаметром частиц 80

нм [11]. С использованием процесса пероксидной делигнификации древесины осины в среде муравьиной кислоты в присутствии катализатора TiO_2 получена наночеллюлоза с диаметром частиц 29 нм [12].

Древесина пихты, наряду с другими породами, заготавливается в значительных масштабах на территории России. Отходы лесопиления – опилки и стружка – представляют собой неисчерпаемый ресурс для производства целлюлозы и наночеллюлозы. В настоящей работе в качестве катализатора процесса пероксидной делигнификации древесины пихты предложено использовать MnSO_4 . Ранее была показана высокая эффективность этого катализатора в процессах получения химически чистой целлюлозы из древесины лиственницы в среде «пероксид водорода – уксусная кислота – вода». Преимущества его использования обусловлены возможностью легкой регенерации, а также его доступностью и низкой стоимостью [13].

Целью работы являлось изучение кинетических закономерностей и оптимизация процесса получения целлюлозы из древесины пихты в среде «муравьиная кислота – пероксид водорода – вода» в присутствии катализатора MnSO_4 , ориентированного на максимальный выход наночеллюлозы. Для получения наночеллюлозы использовали методы контролируемого кислотного гидролиза пихтовой целлюлозы и обработки ультразвуком. Характеристики наночеллюлозы были определены методами ИКС, РФА, динамического рассеяния света.

Материалы и методы

Исходное сырье

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухие опилки (фракция < 0,5 мм) древесины пихты (*Abies Sibirica L.*), заготовленной в лесной зоне города Красноярск. Химический состав древесины пихты, мас. %: целлюлоза – 48,8; лигнин – 26,8; гемицеллюлозы – 17,7; экстрактивные вещества – 6,2; зола – 0,5.

Делигнификация древесины пихты

Делигнификацию древесины пихты осуществляли в стеклянном реакторе объемом 250 см³, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Навеску древесины массой 5 г помещали в реактор и приливали ранее приготовленную реакционную смесь. Раствор заданной концентрации готовили из смеси концентрированной муравьиной кислоты (92 мас. %), пероксида водорода (32 мас. %) и дистиллированной воды, затем добавляли катализатор MnSO_4 .

Делигнификацию проводили в интервале температур 70–100 °С при продолжительности 1–4 ч. В составе реакционной смеси начальную концентрацию пероксида водорода варьировали от 4 до 10 мас. %, концентрацию муравьиной кислоты – от 20 до 40 мас. %, гидромодуль – от 10 до 20. Концентрация катализатора MnSO_4 составляла 1 % от массы абсолютно сухой древесины.

После делигнификации целлюлозный продукт отделяли от реакционного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали водой до нейтральной реакции промывных вод. Целлюлозный продукт высушивали при 103 °С в случае экспериментов по изучению кинети-

тических закономерностей и оптимизации процесса, затем проводили химический и инструментальный анализ. В процессах получения наночеллюлозы целлюлозный продукт не высушивали, а после промывки до нейтральной pH сразу проводили кислотный гидролиз.

Получение наночеллюлозы

Наночеллюлозу получали по методу, описанному в [14]. Особенностью данного способа является использование для гидролиза не сухой целлюлозы, а влажной (из-под сжеги), взятой сразу после делигнификации и промывки до нейтральной pH. К 15,09 г влажного целлюлозного продукта (3,88 г абс. сух.) добавляли 7 мл дистиллированной воды, затем при перемешивании по каплям добавляли 18 мл H₂SO₄ (98 %). Смешивание проводили в течение 5 мин в колбе, находящейся в водяной бане со льдом. После добавления серной кислоты колбу переносили на магнитную мешалку и осуществляли процесс гидролиза при температуре 45 °С в течение 30 мин. После этого для остановки гидролиза к раствору добавляли 10-кратный избыток холодной дистиллированной воды. Продукт гидролиза целлюлозы отделяли от раствора и отмывали до нейтральной pH на центрифуге (6000 об/мин).

Суспензию после гидролиза целлюлозы подвергали воздействию ультразвуком на аппарате «Волна-М» (Россия), модель УЗТА-1/22-ОМ, частота колебаний 22 кГц, на выходной мощности 75 % в течение 9 мин. Полученный гель замораживали при минус 18 °С, затем высушивали с использованием лиофильной сушки марки «Иней 5» (Россия) в течение 72 ч.

Химический анализ

Содержание остаточного лигнина в целлюлозных продуктах определяли по методу Классона с использованием 72 %-ного раствора H₂SO₄. Определение содержания целлюлозы проводили по методу Кюршнера при помощи азотно-спиртовой смеси [15].

ИК-спектроскопия

Регистрация ИК-спектров выполнена на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Tensor 27. Съемку осуществляли в области 4000–400 см⁻¹. Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 5 мг образца в матрице бромистого калия.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы образцов получали с применением дифрактометра ДРОН-3 с излучением Cu-Kα (λ=0.154 нм). Съемку дифрактограмм осуществляли в интервале углов 2θ от 10 до 60° с шагом 0.02° и временем накопления импульсов в точке 4 с. Индекс кристалличности (ИК) образцов рассчитывали по формуле [16]:

$$\text{ИК} = \frac{I_{(002)} - I_{(AM)}}{I_{(002)}}$$

где I_{002} – максимальная интенсивность дифракции от плоскости (002) при $2\theta \approx 22^\circ$; I_{AM} – высота минимума между пиками (002) и (101) при $2\theta \approx 18-19^\circ$.

Метод динамического рассеяния света

Гидродинамический диаметр частиц наночеллюлозы измеряли методом динамического рассеяния света с использованием спектрометра Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Предел допускаемой относительной погрешности измерений размеров частиц составляет 10 %. Объемные доли частицы рассчитывали на основании частотного распределения, предполагающего сферическую форму частиц, применяя программное обеспечение, установленное в анализаторах. ζ -потенциалы взвешенных частиц измеряли также на приборе Zetasizer Nano ZS по электрофоретической подвижности в поликарбонатных кюветах с Pd электродами при 20 °С без добавления фонового электролита или корректировки pH.

Результаты и обсуждение

Промышленные процессы делигнификации древесины осуществляются при высоких температурах (120–170 °С) и давлении. Возможность проводить процессы получения целлюлозы при температурах ≤ 100 °С и атмосферном давлении значительно удешевляет процесс и уменьшает сложность технологического оборудования. Влияние температуры и продолжительности процесса делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – пероксид водорода – вода, катализатор MnSO_4 » на содержание остаточного лигнина в полученных целлюлозных продуктах представлено в виде кинетических зависимостей на рис. 1.

Наблюдается значительное влияние температуры на скорость удаления лигнина из древесины пихты в процессе пероксидной делигнификации. Установлено, что температуры процесса 70 и 80 °С и продолжительности 4 ч не достаточно для получения целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина. Целлюлозные продукты содержат 18,3 и 13,8

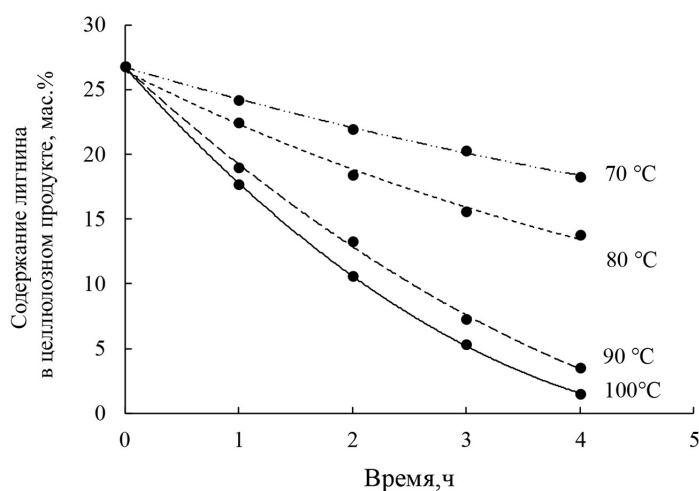


Рис. 1. Зависимость содержания остаточного лигнина в целлюлозных продуктах от температуры и продолжительности проведения процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде « $\text{HCOOH} - \text{H}_2\text{O}$ » в присутствии катализатора MnSO_4 ($\text{HCOOH} - 30$ мас.%, $\text{H}_2\text{O}_2 - 10$ мас.%, гидромодуль 15)

Fig. 1. Dependence of the residual lignin content in cellulose products on the temperature and time of the abies wood delignification process in the medium “ $\text{HCOOH} - \text{H}_2\text{O}$ » at the presence of MnSO_4 catalyst ($\text{HCOOH} - 30$ wt.%, $\text{H}_2\text{O}_2 - 10$ wt.%, LWR 15)

мас.% остаточного лигнина, что соответствует удалению лишь 32 и 49 % лигнина от его исходного содержания в древесине. Максимальная скорость делигнификации древесины пихты и степень удаления лигнина наблюдаются при температуре 100 °С.

Ранее было установлено, что кинетика процесса делигнификации различных пород древесины в среде органических кислот удовлетворительно описывается уравнением первого порядка [17]:

$$C = C_0 e^{-kt},$$

где C – концентрация лигнина в целлюлозном продукте; C_0 – исходная концентрация лигнина в древесине; k – константа скорости реакции; t – время делигнификации.

Рассчитанные согласно данному уравнению константы скорости пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «НСООН – Н₂O» в присутствии катализатора MnSO₄ приведены в табл. 1.

Сравнение рассчитанных констант скоростей с ранее полученными результатами кинетических исследований делигнификации древесины пихты в среде муравьиной кислоты в присутствии катализатора TiO₂ [18] показывает, что в данных условиях скорость делигнификации в присутствии катализатора MnSO₄ выше в среднем в 3 раза. Это может являться следствием того, что в присутствии растворенного катализатора MnSO₄ реализуется более эффективный контакт катализатора и сырья, чем в случае использования твердого катализатора TiO₂.

Энергию активации процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализатора MnSO₄ определяли по аррениусовской зависимости констант скорости от температуры процесса (рис. 2). Достаточно большая энергия активации, 85 кДж/моль, указывает на отсутствие в выбранных условиях значительных внешнедиффузионных ограничений.

Для определения оптимального состава реакционной смеси (концентрации пероксида водорода и муравьиной кислоты, гидромодуля процесса) была проведена математическая оптимизация в пределах варьирования значений переменных факторов, учитывающая компромисс между качеством целлюлозного продукта и невысоким расходом реагентов. Максимальные и минимальные значения переменных факторов выбирали на основе ранее полученных результатов [18].

Таблица 1. Константы скорости пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализатора MnSO₄ (НСООН – 30 мас.%, Н₂O₂ – 10 мас.%, гидромодуль 15)

Table 1. Rate constants of abies wood peroxide delignification in “formic acid-water” medium at the presence of MnSO₄ catalyst (НСООН – 30 wt.%, Н₂O₂ – 10 wt.%, LWR 15)

Температура, °С	$k \cdot 10^{-4}$, мин ⁻¹
70	1,8
80	4,2
90	7,9
100	10,2

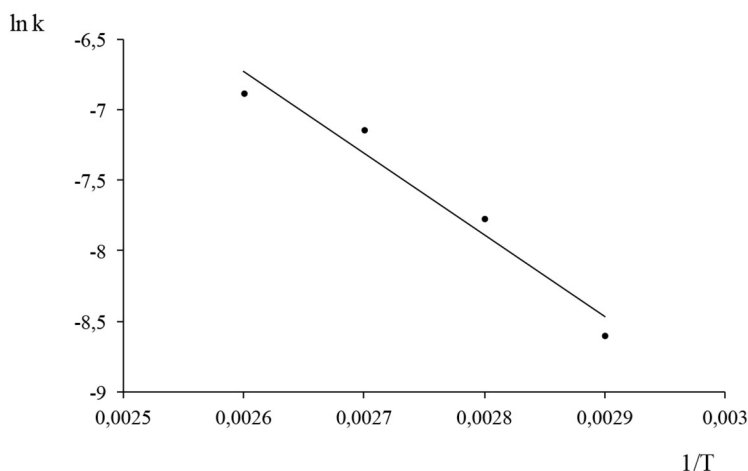


Рис. 2. Аррениусовская зависимость констант скоростей процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «HCOOH – H₂O» в присутствии катализатора MnSO₄ от температуры

Fig. 2. Arrhenius dependence of the rate constants of the process of abies wood peroxide delignification in the medium “HCOOH – H₂O” at the presence of MnSO₄ catalyst on temperature

Дизайн эксперимента осуществляли по статистическому трехуровневому трехфакторному плану Бокса-Бенкина с использованием программного обеспечения SigmaPlot 14.0. Бокс-Бенкин-дизайн относится к группе методов, основанных на расчете поверхностей отклика и позволяющих проводить исследования по оптимизации условий с наименьшим количеством экспериментов по сравнению с другими статистическими подходами [19].

В качестве независимых переменных использовали три фактора: X₁ – гидромодуль процесса (10–20), X₂ – концентрация пероксида водорода (4–10) мас.%, X₃ – концентрация уксусной кислоты (20–40) мас.%. Результат процесса делигнификации древесины пихты характеризовали двумя выходными параметрами: Y₁ – содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, мас.%; Y₂ – содержание целлюлозы в целлюлозном продукте, мас.%. Значение каждого параметра варьировалось на трех уровнях: минимальном, среднем и максимальном, закодированных как –1, 0, +1 соответственно.

Оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты сводится к поиску в пределах изученного факторного пространства условий, обеспечивающих минимальное содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте Y₁ → min и максимальное содержание целлюлозы в целлюлозном продукте Y₂ → max. Ограничения области поиска решения в факторном пространстве составляют 10 ≤ X₁ ≤ 20; 4 ≤ X₂ ≤ 10; 20 ≤ X₃ ≤ 40.

Дисперсионный анализ показал, что влияние всех трех параметров X₁, X₂ и X₃ на выходные параметры Y₁ и Y₂ статистически значимо (их уровень значимости меньше 0,05). На хорошие прогностические свойства математической модели (уравнения регрессии) указывают также высокие значения коэффициентов детерминации 99,6 и 98,6.

Некоторые члены второго порядка (квадратичные члены и парное взаимодействие) оказались статистически незначимы для выходных факторов Y₁ и Y₂ от переменных факторов каталитической пероксидной делигнификации. В соответствии с этим в уравнениях регрессии оставлены только главные эффекты. Зависимости Y₁ и Y₂ от переменных факторов X₁, X₂,

X_3 процесса пероксидной делигнификации древесины пихты аппроксимируются следующими уравнениями регрессии:

$$Y_1 = 4,2 - 1,2 \cdot X_1 - 9,9 \cdot X_2 - 0,8 \cdot X_3 + 4,22 X_1^2 + 6,6 \cdot X_2^2 \quad (1)$$

$$Y_2 = 90,9 + 1,2 \cdot X_1 + 11,3 \cdot X_2 + 0,9 \cdot X_3 - 1,8 \cdot X_1^2 - 6,8 \cdot X_2^2 - 1,3 \cdot X_2 X_3 \quad (2)$$

Уравнения наглядно демонстрируют преобладающее влияние концентрации пероксида водорода на оба выходных параметра, коэффициенты при X_2 (концентрация пероксида водорода) превышают коэффициенты при факторах X_1 (гидро модуль) и X_3 (концентрация муравьиной кислоты) в 10 раз.

Графическое отображение в виде поверхности отклика зависимости содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте от переменных факторов процесса делигнификации древесины пихты представлено на рис. 3.

Полученные графические зависимости являются плоскостями с перегибом в интервале концентрации пероксида водорода 6–8 мас.% и наклоном в сторону увеличения значения гидро модуля. Оптимальное прогнозируемое значение содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте ≤ 1 мас.% достигается в точке, которая соответствует концентрации H_2O_2 – 8,7 мас.%, $HCOOH$ – 35 мас.%, ГМ – 16.

Поверхности отклика, соответствующие уравнению 2, изображены на рис. 4.

При увеличении концентрации пероксида водорода наблюдается резкий рост содержания целлюлозы в целлюлозном продукте, влияние параметров концентрации муравьиной кислоты и гидро модуля в исследуемых интервалах незначительно. Прогнозируемое максимальное содержание целлюлозы в целлюлозном продукте составляет 95,8 мас.% и достигается в точке, со-

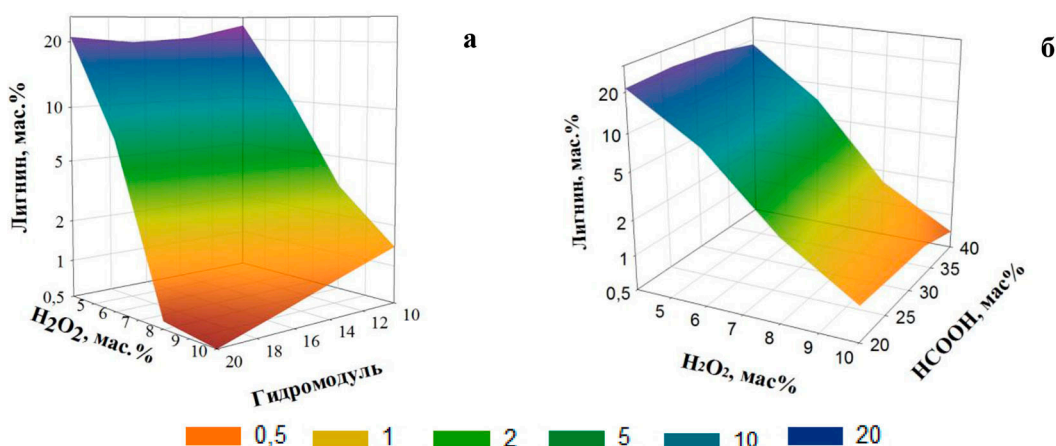


Рис. 3. Поверхности отклика выходного параметра Y_1 (содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, мас.%) от концентрации H_2O_2 и гидро модуля (а) и концентрации H_2O_2 и $HCOOH$ (б) процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде « $HCOOH - H_2O$ » в присутствии катализатора $MnSO_4$

Fig. 3. Response surface of output parameter Y_1 (content of residual lignin in cellulosic product, % wt.) on concentration of H_2O_2 and LWR (а) and on concentration of H_2O_2 and $HCOOH$ (б) of the abies wood peroxide delignification process in the medium “ $HCOOH - H_2O$ ” at the presence of $MnSO_4$ catalyst

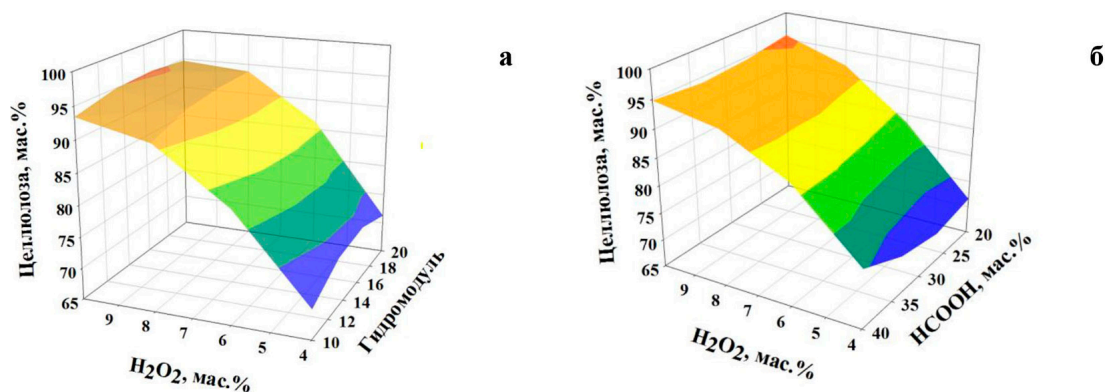


Рис. 4. Поверхности отклика выходного параметра Y_2 (содержание целлюлозы в целлюлозном продукте, мас.%) от концентрации H_2O_2 и гидромодуля (а) и концентрации H_2O_2 и $HCOOH$ (б) процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде « $HCOOH - H_2O$ » в присутствии катализатора $MnSO_4$

Fig. 4. Response surface of output parameter Y_2 (content of cellulose in cellulosic product, % wt.) on concentration of H_2O_2 and LWR (а) and on concentration of H_2O_2 and $HCOOH$ (б) of the abies wood peroxide delignification process in the medium “ $HCOOH - H_2O$ » at the presence of $MnSO_4$ catalyst

ответствующей следующим значениям переменных факторов: концентрация H_2O_2 —8,2 мас.%, $HCOOH$ – 30 мас.%, гидромодуль 15.

С учетом полученных расчетных данных была проведена пероксидная делигнификация древесины пихты в оптимальных условиях: H_2O_2 —9,0 мас.%, $HCOOH$ – 30 мас.%, ГМ – 15, при которых выделен целлюлозный продукт с выходом 43,1 мас.% и содержанием в нем целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина 93,1, 5,2 и 1,2 мас.% соответственно. Данный целлюлозный продукт по своему составу является высококачественной целлюлозой, поэтому он был использован для получения нанофибриллированной целлюлозы (НФЦ). Целлюлоза и НФЦ были изучены методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и динамического рассеяния света.

На рис. 5 представлены ИК-спектры исходной древесины пихты, целлюлозного продукта, полученного в оптимальных условиях пероксидной делигнификации древесины пихты и нанофибриллированной целлюлозы древесины пихты. ИК-спектр древесины пихты содержит полосы поглощения, соответствующие функциональным группам и связям основных структурных полимеров древесины: целлюлозы (1426, 1163, 1055, 1374, 897 cm^{-1}), лигнина (1595, 1506, 1464 cm^{-1}) и гемицеллюлоз (1331, 1241, 1743 cm^{-1}) [20, 21]. ИК-спектр целлюлозного продукта – это классический спектр целлюлозы, содержащий основные полосы поглощения, характерные для данного вещества. В спектре отсутствуют полосы поглощения функциональных групп и связей лигнина, но присутствует полоса поглощения при 1738 cm^{-1} , соответствующая $C=O$ -валентным колебаниям в карбонильных группах гемицеллюлоз, что согласуется с данными химического анализа. В ИК-спектре НФЦ интенсивность полосы поглощения при 1738 cm^{-1} резко снижается, что указывает на удаление практически всех гемицеллюлоз в процессе гидролиза целлюлозы.

Наличие кристаллических областей в полученных образцах целлюлозного продукта и нанофибриллированной целлюлозы установлено методом рентгенофазового анализа (рис. 6). Оба образца имеют рефлексы в области углов 2θ : 15,5°; 16,0°; 22,6°; 34,5° относящихся к отражению

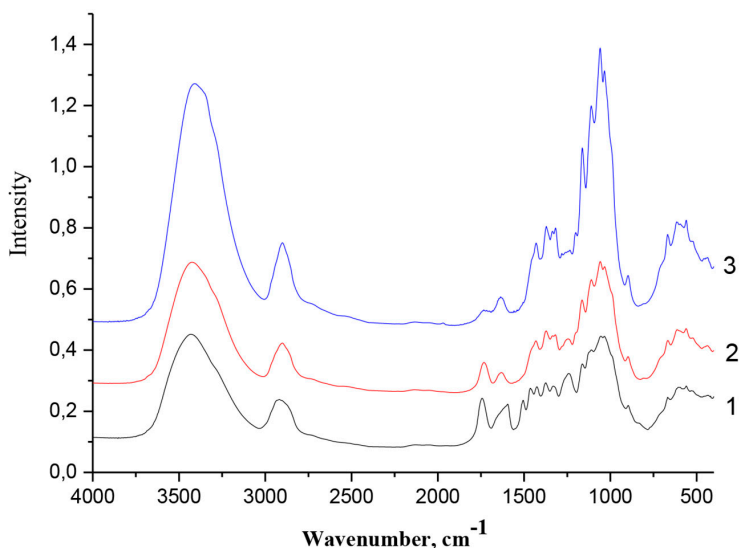


Рис. 5. ИК-спектры древесины пихты (1), целлюлозного продукта (2) и нанофибриллированной целлюлозы из древесины пихты (3)

Fig. 5. IR spectra of abies wood (1), cellulosic product (2) and nanofibrillated cellulose from abies wood (3)

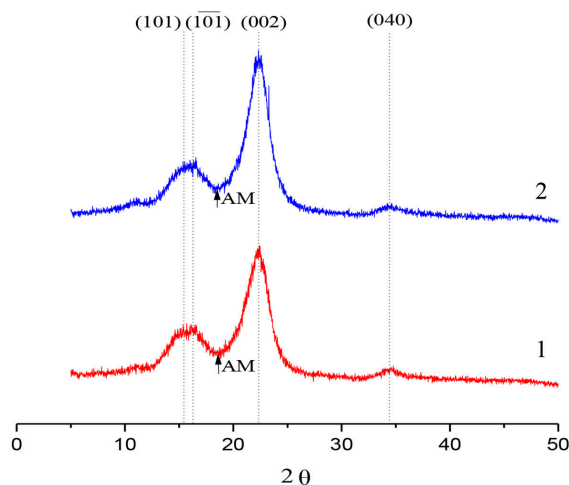


Рис. 6. Рис. 6. Дифрактограммы целлюлозного продукта (1) и нанофибриллированной целлюлозы из древесины пихты (2)

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of cellulosic product (1) and nanofibrillated cellulose from abies wood (2)

от плоскостей 101, $\bar{1}01$; 002; 040 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I, а также аморфное гало при $19,2^\circ$ [16, 22].

Природная целлюлоза состоит из аморфных и кристаллических областей. На стадии кислотного гидролиза при получении наноцеллюлозы происходит растворение аморфной области и высвобождение отдельных кристаллитов, что приводит к увеличению кристалличности. Однако, с другой стороны, высокая концентрация кислоты способна разрушать структуру самих

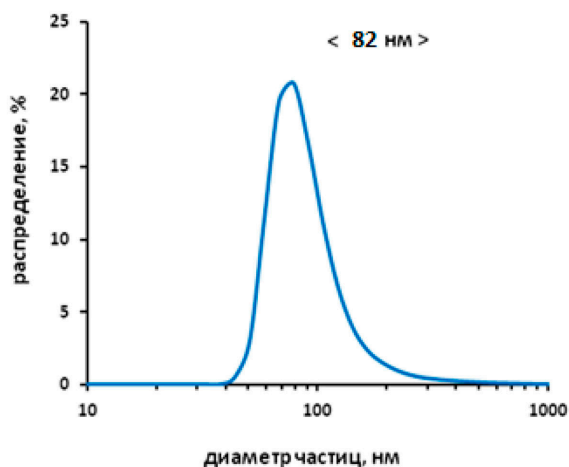


Рис. 7. Гидродинамический диаметр частиц нанофибриллированной целлюлозы, выделенной из древесины пихты

Fig. 7. Hydrodynamic particle diameter of nanofibrillated cellulose isolated from abies wood

кристаллитов, при этом будет наблюдаться некоторое снижение кристалличности наноцеллюлозы [23].

Рассчитанные индексы кристалличности целлюлозного продукта и нанофибриллированной целлюлозы из древесины пихты равны, соответственно, 0,70 и 0,76.

Данные исследования динамического рассеяния света продемонстрировали, что средний гидродинамический диаметр частиц нанофибриллированной целлюлозы из древесины пихты составляет 82 нм (рис. 7). Водная суспензия нанофибриллированной целлюлозы (0,1 мг/мл) показала высокую коллоидную устойчивость в течение длительного времени, что обусловлено достаточно высоким поверхностным зарядом частиц нанофибриллированной целлюлозы [24]. По результатам измерений значение ζ -потенциала водной суспензии нанофибриллированной целлюлозы из древесины пихты равно $-23,2$ мВ.

Выводы

Установлены кинетические закономерности процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализатора MnSO_4 в интервале температур 70–100 °С. Найденные константы скорости процесса варьируются от 1,8 до $10,2 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹. Энергия активации процесса составляет 85 кДж/моль.

С использованием статистического метода Бокса-Бенкина и программного обеспечения SigmaPlot 14.0 определены оптимальные условия проведения процесса пероксидной делигнификации древесины пихты, обеспечивающие получение целлюлозного продукта, пригодного для дальнейшего использования в получении нанофибриллированной целлюлозы (минимальное содержание остаточного лигнина и максимальное содержание целлюлозы). В найденных оптимальных условиях: H_2O_2 –9,0 мас.%, HCOOH – 30 мас.%, ГМ – 15 получен целлюлозный продукт с выходом 43,1 мас.% и содержанием в нем целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина 93,1, 5,2 и 1,2 мас.% соответственно.

Химический состав и кристаллическое строение выделенной нанофибриллированной целлюлозы установлены методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что частицы нанофибриллированной целлюлозы характеризуются достаточно высоким поверхностным зарядом ($-23,2$ мВ) и средним гидродинамическим диаметром частиц 82 нм.

Список литературы / References

1. Dussan K., Girisuta B., Haverty D., Leahy J. J., Hayes M. H. B. The effect of hydrogen peroxide concentration and solid loading on the fractionation of biomass in formic acid. *Carbohydrate Polymers* 2014. Vol. 111, P. 374–384. DOI 10.1016/j.carbpol.2014.04.039
2. Su Y., Du R., Guo H., Cao M., Wu Q., Su R., Qi W., He Z. Fractional pretreatment of lignocellulose by alkaline hydrogen peroxide: Characterization of its major components. *Food and Bioproducts Processing* 2015. Vol. 94, P. 322–330. DOI 10.1016/j.fbp.2014.04.001
3. Bemiller J. N. Cellulose and cellulose-based hydrocolloids. *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists* (Third Edition). Amsterdam: AACCI. Published by Elsevier Inc., 2019, pp. 223–240.
4. Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. *Carbohydrate Polymers* 2012. Vol. 90(3), P. 735–764.
5. Wang H., Xie H., Du H. et al. Highly Efficient Preparation of Functional and Thermostable Cellulose Nanocrystals via H_2SO_4 Intensified Acetic Acid Hydrolysis. *Carbohydrate Polymers* 2020. Vol. 239, 116233. DOI 10.1016/j.carbpol.2020.116233.
6. Du H., Liu W., Zhang M., Si Ch., Zhang X., Li B. Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers* 2019. Vol. 209. P. 130–144. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.01.020.
7. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose* 2006, V. 13, No. 4, P. 171–180.
8. Espinosa S. C., Kuhnt T., Foster E. J., Weder C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules* 2013, v. 14, no 4, pp. 1223–1230.
9. Зарубина А. Н., Иванкин А. Н., Кулезнев А. С., Кочетков В. А. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор. *Лесной вестник* 2019. Т. 23(5), С. 116–125. DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125 [Zarubina A. N., Ivankin A. N., Kuleznev A. S., Kochetkov V. A. Cellulose and nanocellulose. Review. *Forest Bulletin* 2019. Vol. 23(5), pp. 116–125. DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125 (In Russian)]
10. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Tarabanko V. E., Yatsenkova O. V., Djakovitch L., Rataboul F. Processes of catalytic oxidation for the production of chemicals from softwood biomass. *Catalysis Today* 2021. Vol. 375, P. 132–144. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.05.044
11. Яценкова О. В., Скрипников А. М., Карачаров А. А., Мазурова Е. В., Воробьев С. А., Кузнецов Б. Н. Новый метод получения микрофибриллированной целлюлозы из древесины ели. *Химия растительного сырья* 2020. № 1, С. 303–314. DOI: 10.14258/jcprm.2020016105. [Yatsenkova O. V., Skripnikov A. M., Karacharov A. A., Mazurova E. V., Vorobyov S. A., Kuznetsov B. N. A new method for obtaining microfibrillated cellulose from spruce wood. *Chemistry of plant raw materials* 2020. No. 1, P. 303–314. DOI: 10.14258/jcprm.2020016105. (In Russian)]
12. Гарынцева Н. В., Воробьев С. А., Карачаров А. А. Использование процесса перексидной делигнификации древесины осины в среде «муравьиная кислота – вода» для получения нанофибриллированной целлюлозы. *Вестник Томского государственного университе-*

ma. *Химия* 2021. № 23, С. 40–53. DOI 10.17223/24135542/23/4. [Garyntseva N. V., Vorob'yev S. A., Karacharov A. A. The process of peroxide delignification of aspen wood in the medium “formic acid – water” for nanofibrillated cellulose obtaining. *Tomsk State University Journal of Chemistry* 2021. № 23, P. 40–53 (In Russ.)]

13. Судакова И. Г., Гарынцева Н. В., Чудина А. И., Кузнецов Б. Н. Экспериментальная и математическая оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора $MnSO_4$. *Катализ в промышленности* 2020. Т. 20(1), С. 67–75. DOI: 10.18412/1816-0387-2020-1-67-75. Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Chudina A. I., Kuznetsov B. N. Experimental and mathematical optimization of larch wood peroxide delignification in the presence of $MnSO_4$ catalyst. *Catalysis in industry* 2020. Т. 20(1), P. 67–75. (In Russian)] DOI: 10.18412/1816-0387-2020-1-67-75

14. Xie H., Zou Z., Du H., Zhang X., Wang X., Yang X., Wang H., Li G., Li L., Si Ch. Preparation of thermally stable and surface-functionalized cellulose nanocrystals via mixed H_2SO_4 /Oxalic acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers* 2019. Vol. 223, 115116.

15. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*. М., Экология, 1991. 320 с. [Obolenskaya A. V., Elnitskaya Z. P., Leonovich A. A. *Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose*. М., Ecology, 1991. 320 p. (In Russian)]

16. Park S, Baker JO, Himmel ME, Parilla PA, Jonson DK. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on integrating cellulose performance. *Biotechnol Biofuels* 2010. 3:10.

17. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic studies and optimization of abies wood fractionation by hydrogen peroxide under mild conditions with TiO_2 catalyst. *Reac Kinet Mech Cat* 2017. Vol. 120, P. 81–94.

18. Garyntseva N. V., Sudakova I. G., Chudina A. I., Malyar Yu. N., Kuznetsov B. N. Optimization of the process of abies wood peroxide delignification in the medium “formic acid-water” in the presence of TiO_2 catalyst, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2019, 12(4), 522–535. DOI: 10.17516/1998-2836-0148.

19. Gupta C., Verma R. Visual estimation and spectrophotometric determination of tannin content and antioxidant activity of three common vegetable. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research* 2011. Vol. 2(1), P. 175.

20. Adel AM, Abd El-Wahab ZH, Ibrahim AA, Al-Shemy MT (2011) Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers* 83 (2):676–687

21. Fan M, Dai, D., Huang, B. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. In: Salih S (ed) *International Conference on Innovative Technologies (IN-TECH 2012)*, Rejeka, Croatia, 2012. pp 45–68

22. Urena-Benavides E. E., Kitchens C. L. Wide-angle X-ray diffraction of cellulose nanocrystalalginate nanocomposite fibers. *Macromolecules* 2011. Vol 44, P. 3478–3484. DOI 10.1021/ma102731m

23. Marakana P. G., Dey A., Saini B. Isolation of nanocellulose from lignocellulosic biomass: Synthesis, characterization, modification, and potential applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021. Vol. 9, 106606. DOI 10.1016/j.jece.2021.106606.

24. Niu F., Li M., Huang Q., Zhang X., Pan W., Yang J., Li J. The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance. *Carbohydrate Polymers* 2017. Vol. 165, P. 197–204.