

УДК 547.458.8

DOI: 10.17223/24135542/23/4

Н.В. Гарынцева, С.А. Воробьев, А.А. Карачаров

*Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН
(г. Красноярск, Россия)*

Использование процесса пероксидной делигнификации древесины осины в среде «муравьиная кислота – вода» для получения нанофибриллированной целлюлозы¹

Исследовано влияние различных катализаторов (TiO_2 , H_2SO_4 , $MnSO_4$, $C_2H_2O_4$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) на выход и состав целлюлоз, полученных пероксидной делигнификацией в среде «муравьиная кислота – вода» древесины осины, из которой удалены гемицеллюлозы водно-щелочной экстракцией. Установлено, что при температуре процесса $90^\circ C$ все катализаторы проявляют высокую делигнифицирующую способность, содержание остаточного лигнина в полученных целлюлозах варьирует от 0,6 до 2,8 мас. %. Путем контролируемого гидролиза серной кислотой и обработки ультразвуком целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина (0,6 мас. %) получена нанофибриллированная целлюлоза со средним гидродинамическим диаметром частиц 29,2 нм. Согласно данным АСМ, поверхность пленки нанофибриллированной целлюлозы сформирована частицами диаметром около 63 нм и не содержит посторонних включений.

Ключевые слова: *древесина осины, пероксидная делигнификация, муравьиная кислота, катализаторы, нанофибриллированная целлюлоза*

Введение

Получение целлюлозы из растительного сырья является наиболее крупнотоннажным промышленным процессом химической переработки древесины. Разрабатываемые новые процессы получения целлюлозы из растительного сырья направлены на уменьшение вреда, наносимого окружающей среде в процессе ее производства, за счет использования экологически безопасных реагентов и эффективных катализаторов, применение которых также позволяет использовать более мягкие условия процесса делигнификации [1–3].

Ранее нами было показано, что использование в качестве катализаторов процесса пероксидной делигнификации в среде «уксусная кислота – вода» таких соединений, как TiO_2 [4], $MnSO_4$ [5], $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ [6], способствует глубокой делигнификации различных пород древесины с получением микрокристаллической целлюлозы. Установлена возможность эффективной

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0017) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализатора TiO_2 [7].

Одним из актуальных направлений использования целлюлозы является получение на ее основе наноцеллюлозных материалов [8, 9].

Благодаря своим уникальным свойствам – легкости, большой площади удельной поверхности, высокой пористости, нетоксичности, биосовместимости и биоразлагаемости, наноцеллюлозы востребованы в производстве аэрогелей, биокомпозитов, биоразлагаемых материалов, медицинских имплантов, создании композиционных армированных материалов на основе полимеров [9].

В работах [6, 10] продемонстрирована возможность получения нанокристаллической и микрофибриллированной целлюлозы с использованием процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины лиственницы и ели в среде «уксусная кислота – вода».

В настоящей работе описан метод получения нанофибриллированной целлюлозы с использованием процесса пероксидной делигнификации древесины осины, из которой удалены гемицеллюлозы, водно-щелочной экстракцией в среде «муравьиная кислота – вода – катализатор $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ».

Материалы и методы исследования

Исходное сырье. В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухие опилки (фракция 0,5–1мм) древесины осины (*Populus tremula* L.), заготовленной в лесной зоне г. Красноярска. Химический состав древесины осины, мас. %: целлюлоза – 47,3; лигнин – 22,9; гемицеллюлозы – 23,7; экстрактивные вещества – 3,7; зола – 0,5.

Экстракция гемицеллюлоз из древесины осины. Экстракцию гемицеллюлоз из древесины осины проводили по методике [11]. Перед извлечением гемицеллюлоз древесные опилки освобождали от жира-восковых веществ путем экстракции водно-спиртовым раствором в соотношении 1:1 при гидромодуле 1:40 г/мл при кипячении в течение 1 ч. Стружки промывали водой и сушили до воздушно-сухого состояния. Экстракцию гемицеллюлоз 4%-ным раствором гидроксида натрия проводили при жидкостном модуле 1:40 г/мл в течение 6 ч.

Опилки отделяли фильтрованием, промывали до нейтральной pH и использовали в процессах делигнификации.

Раствор нейтрализовали уксусной кислотой до выпадения хлопьевидного осадка. Для ускорения формирования осадка добавляли 96%-ный этиловый спирт в объемном соотношении 1:1. Осадок гемицеллюлоз отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали в лиофильной сушке.

Делигнификация экстрагированной древесины осины. Делигнификацию экстрагированной древесины осины осуществляли в стеклянном реакторе объемом 250 см³, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Навеску экстрагированной древесины массой 10,0 г помещали в реактор и приливали ранее приготовленный реакционный рас-

твор, содержащий 4,0 мас. % H_2O_2 , 30 мас. % HCOOH и 0,01 г катализатора. Реакцию проводили при температуре 90°C в течение 4 ч при гидромодуле 15.

После делигнификации целлюлозный продукт отделяли от реакционного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали при 103°C .

Катализаторы. В качестве катализаторов процесса делигнификации использовали соединения TiO_2 , H_2SO_4 , MnSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Во всех экспериментах катализаторы использовали в количестве 1% от массы навески с учетом содержания в них связанной воды.

Получение нанопибриллированной целлюлозы. Наноцеллюлозу получали методом контролируемого гидролиза концентрированной серной кислотой с последующей обработкой ультразвуком по методике, описанной в [6].

Химические и физико-химические методы анализа исходного сырья и продуктов. Содержание остаточного лигнина в исходном сырье и целлюлозных продуктах определяли по методу Классона с использованием 72%-ного раствора H_2SO_4 . Определение содержания целлюлозы проводили по методу Кюршнера и Хофферас с помощью азотно-спиртовой смеси [12].

Регистрация ИК-спектров выполнена на ИК-Фурье-спектрометре BrukerTensor 27. Съемку осуществляли в области $4\,000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. 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 целлюлозы в матрице бромистого калия.

Рентгенограммы образцов целлюлозы снимали на дифрактометре PANalytical X'Pert Pro (PANalytical, Нидерланды) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 0,54\text{ нм}$). Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 5\text{--}70^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ на порошковых образцах в кювете диаметром 2,5 см. Индекс кристалличности (ИК) целлюлозы рассчитывали по формуле [13]:

$$\text{ИК} = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}},$$

где I_{200} – максимальная интенсивность дифракции от 200 при $2\theta \approx 22^\circ$, I_{AM} – высота минимума между пиками 200 и 110 при $2\theta \approx 18\text{--}19^\circ$.

Гидродинамический диаметр частиц нанопибриллированной целлюлозы 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, используя программное обеспечение, установленное в анализаторах. Z-потенциалы взвешенных частиц измеряли также на приборе Zetasizer Nano ZS по электрофоретической подвижности в поликарбонатных кюветах с Pd электродами при 20°C без добавления фонового электролита или корректировки pH.

Исследования пленки нанофибриллированной целлюлозы проводились методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде с использованием мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P47 (НТ-МДТ, Москва), оснащенного 14 мкм сканером. Сканирование производилось не менее чем в 3–4 точках на нескольких параллельно обработанных образцах. Скорость сканирования составляла 40–55 мкм/с, число точек на сканируемой площадке было 256×256 . Шероховатость поверхности рассчитывали по профилю поперечного сечения с использованием программного пакета Nova 926 в соответствии с [14].

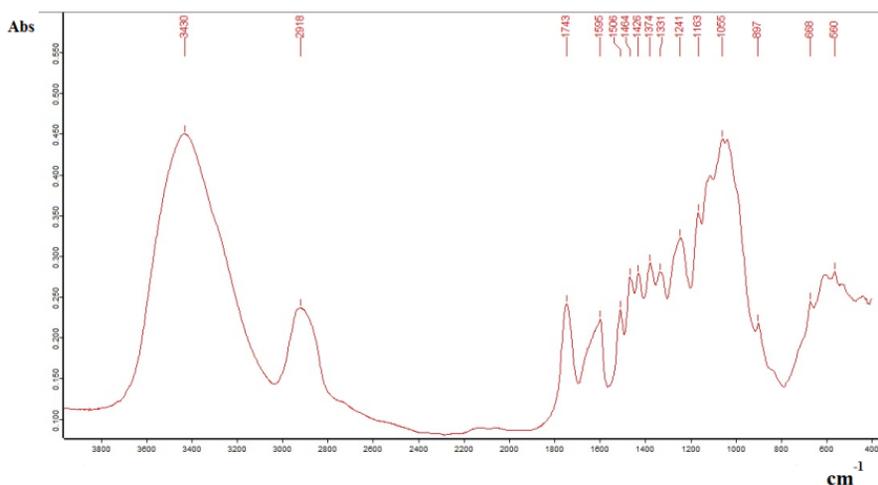
Результаты и обсуждение

Экстракция гемицеллюлоз. Используемая в данной работе древесина осины содержит 23,7 мас. % гемицеллюлоз, которые на 75–80 % состоят из моносахарида ксилозы. Ксилоза является сырьем для получения ценных химических веществ, таких как ксилит, фурфурол, этанол [15]. Предварительная экстракция гемицеллюлоз позволяет комплексно использовать древесное сырье и расширяет ассортимент получаемых продуктов. Кроме того, при щелочной обработке происходит частичное удаление лигнина, что способствует проведению дальнейшего процесса делигнификации в более мягких условиях.

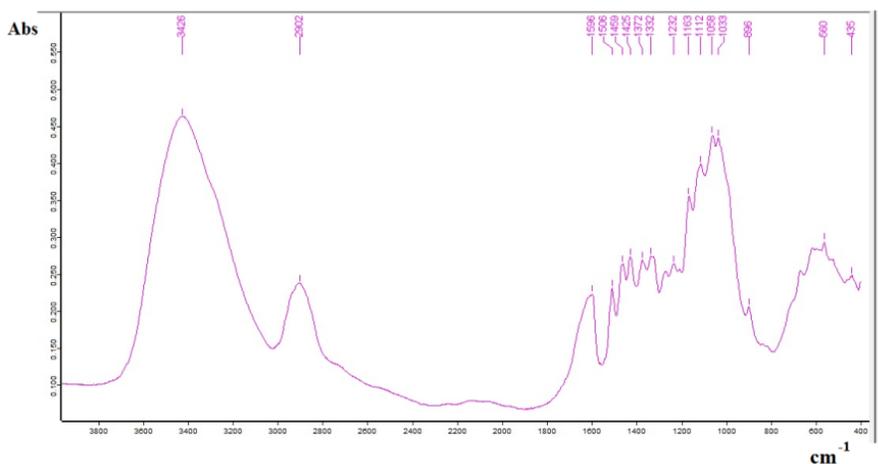
Предварительное удаление жиро-восковой фракции водно-спиртовым раствором и последующая обработка опилок осины 4%-ным раствором NaOH [11] позволяет практически полностью извлечь гемицеллюлозы, содержащиеся в древесине осины. Из 10,0 г исходной древесины осины было получено 1,9 г гемицеллюлоз, что составляет 82 мас. % от их содержания в древесине.

На рис. 1 представлены ИК-спектры исходной (а) и экстрагированной (б) древесины осины. Отнесение характеристических полос поглощения колебаниям соответствующих функциональных групп и связей выполнено на основе данных [16, 17]. Широкая полоса поглощения при $3430/3426 \text{ см}^{-1}$ соответствует O–H-валентным колебаниям в гидроксильных группах, вовлеченных в водородную связь. C–H-валентные колебания в метильных и метиленовых группах четко выражены полосой около $2918/2902 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, имеется много хорошо выраженных пиков в области «отпечатков пальцев» между 1800 и 600 см^{-1} . Полоса при 1743 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи C=O в неконъюгированных карбонильных группах гемицеллюлоз, при $1595/1596 \text{ см}^{-1}$ и $1506/1506 \text{ см}^{-1}$ – скелетным колебаниям ароматического кольца в лигнине, при $1464/1459 \text{ см}^{-1}$ и $1426/1425 \text{ см}^{-1}$ – деформационным колебаниям связи C–H в лигнине и углеводах, при $1374/1372 \text{ см}^{-1}$ – деформационным колебаниям связи C–H в целлюлозе и гемицеллюлозах, при $1331/1332 \text{ см}^{-1}$ – валентным колебаниям C–H в целлюлозе и скелетным колебаниям сиригильного кольца, при $1241/1232 \text{ см}^{-1}$ – скелетным колебаниям сиригильного кольца и валентным колебаниям C–O в лигнине и

ксилане, при $1\ 633/1\ 633\ \text{см}^{-1}$ – колебаниям С–О–С в целлюлозе и гемицеллюлозах, при $1\ 112/1\ 112\ \text{см}^{-1}$ – валентным колебаниям глюкозного кольца [17], при $1\ 055/1\ 058\ \text{см}^{-1}$ – валентным колебаниям С–О связи третичной спиртовой группы целлюлозы, при $1\ 033/1\ 033\ \text{см}^{-1}$ – валентными колебаниями С–О связи первичной спиртовой группы целлюлозы; $897/896\ \text{см}^{-1}$ – полоса аморфности, характеризует ассиметричное колебание образца в противофазе.



a



б

Рис. 1. ИК-спектры исходной (а) и экстрагированной (б) древесины осины

В ИК-спектре образца экстрагированной древесины осины полностью отсутствует полоса поглощения при $1\ 743\ \text{см}^{-1}$, соответствующая С=О валентным колебаниям в карбонильных группах гемицеллюлоз, а интенсивность

полосы при $1\ 241\ \text{см}^{-1}$, принадлежащая С–О валентным колебаниям ксилана, значительно уменьшается. При этом четко проявляются полосы, соответствующие колебаниям функциональных групп лигнина и целлюлозы.

Согласно данным химического анализа количество остаточных гемицеллюлоз в экстрагированной древесине осины составляет 3,9 мас. % (табл. 1). Увеличение содержания лигнина и целлюлозы происходит за счет перераспределения доли этих компонентов в анализируемых образцах.

Таблица 1

Компонентный состав исходной и экстрагированной древесины осины

| Образец | Целлюлоза, мас. % | Лигнин, мас. % | Гемицеллюлозы, мас. % | Экстрактивные вещества, мас. % |
|----------------------------------|-------------------|----------------|-----------------------|--------------------------------|
| Исходная древесина осины | 47,3 | 22,9 | 23,7 | 3,7 |
| Экстрагированная древесина осины | 65,8 | 28,3 | 3,9 | - |

Пероксидная делигнификация экстрагированной древесины осины в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии различных катализаторов. Известно, что некоторые соединения на основе металлов переходной валентности (оксиды, соли), а также неорганические кислоты используются в качестве катализаторов процесса пероксидной делигнификации в среде органических кислот. Нами были успешно применены такие из них, как TiO_2 , MnSO_4 и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ [4–6], для делигнификации различных пород древесины в среде уксусной кислоты.

Установлено, что процессы делигнификации в среде уксусной и муравьиной кислот несколько отличаются: в частности, из-за большей кислотности муравьиной кислоты в ее среде преобладают процессы конденсации лигнина [7, 18].

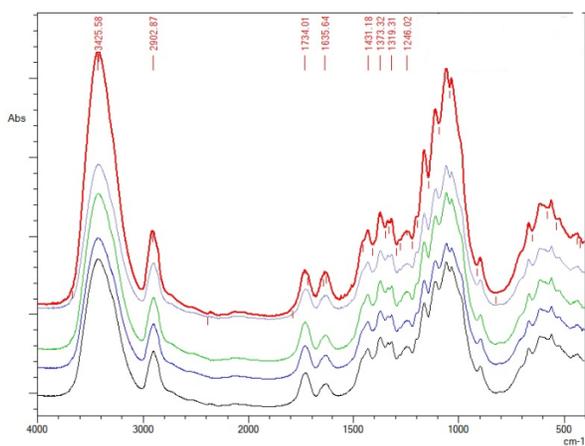
Изучено влияние различных катализаторов (TiO_2 , H_2SO_4 , MnSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) на состав целлюлоз, полученных в процессе пероксидной делигнификации древесины осины в среде муравьиной кислоты.

В табл. 2 представлены данные о выходе и химическом составе, а на рис. 2, а, б приведены ИК-спектры и дифрактограммы целлюлоз, полученных из экстрагированной древесины осины.

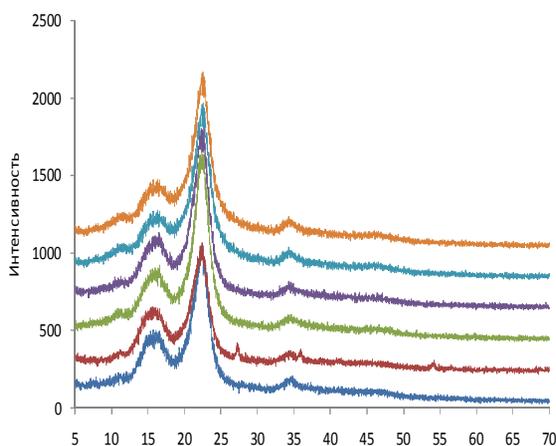
Таблица 2

Химический состав целлюлоз, полученных пероксидной делигнификацией экстрагированной древесины осины в присутствии различных катализаторов

| Катализатор | Состав целлюлозного продукта, мас. % | | | |
|---|--------------------------------------|-----------|--------|---------------|
| | Выход | Целлюлоза | Лигнин | Гемицеллюлозы |
| Без катализатора | 69,8 | 90,6 | 4,2 | 3,0 |
| TiO_2 | 69,3 | 91,7 | 2,8 | 3,5 |
| H_2SO_4 | 63,8 | 90,1 | 2,6 | 3,3 |
| MnSO_4 | 67,9 | 93,8 | 2,2 | 3,2 |
| $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ | 67,5 | 94,3 | 1,5 | 3,3 |
| $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ | 67,6 | 95,2 | 0,6 | 2,9 |



a



b 2θ

Рис. 2 ИК-спектры (*a*) и дифрактограммы (*b*) целлюлоз, полученных пероксидной делигнификацией экстрагированной древесины осины в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализаторов (снизу вверх): без катализатора, TiO_2 , H_2SO_4 , MnSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

За счет предварительного удаления гемицеллюлоз наблюдается достаточно высокий выход целлюлозных продуктов, в среднем около 68 мас. %. Наименьшее значение выхода – 63,8 мас. % – принадлежит целлюлозному продукту, полученному с использованием в качестве катализатора H_2SO_4 . По-видимому, это связано с частичным гидролизом целлюлозы, что также отражается на несколько меньшем содержании целлюлозы в данном продукте.

Лучшую активность в процессе делигнификации экстрагированной древесины осины проявил катализатор $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$: в целлюлозном продукте содержится менее 1 мас. % остаточного лигнина. Остальные катали-

заторы также проявили хорошую каталитическую активность, содержание остаточного лигнина в полученных целлюлозных продуктах варьирует в пределах 1,5–2,8 мас. %.

На ИК-спектрах целлюлоз, полученных в присутствии различных катализаторов, принципиальных отличий не наблюдается. На всех спектрах присутствуют характеристические полосы поглощения, соответствующие функциональным группам и связям целлюлозы. На спектрах отсутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям функциональных групп и связей лигнина (1 605–1 593, 1 515–1 495 и 1 470–1 460 см^{-1}) [19], что свидетельствует о практически полном его удалении в процессе каталитической пероксидной делигнификации экстрагированной древесины осины.

Дифрактограммы образцов целлюлоз, полученных из экстрагированной древесины осины в присутствии различных катализаторов, схожи (см. рис. 2, б). На них наблюдаются максимумы в области углов 2θ 14–16°, 22,6°, 34–35°, относящиеся к отражению от плоскостей 101, 101-, 002, 040 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I [13].

Все полученные целлюлозы имеют практически одинаковый и достаточно высокий индекс кристалличности (табл. 3).

Таблица 3

Индекс кристалличности целлюлоз, полученных пероксидной делигнификацией экстрагированной древесины осины в присутствии различных катализаторов

| Катализатор | Индекс кристалличности |
|---|------------------------|
| Без катализатора | 71,0 |
| TiO ₂ | 75,6 |
| H ₂ SO ₄ | 75,5 |
| MnSO ₄ | 74,3 |
| C ₂ H ₂ O ₄ | 76,1 |
| (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ | 75,8 |

Получение нанофибриллированной целлюлозы. Целлюлоза, полученная при пероксидной делигнификации экстрагированной древесины осины в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализатора (NH₄)₆Mo₇O₂₄, была использована для получения нанофибриллированной целлюлозы.

В результате контролируемого кислотного гидролиза и последующей ультразвуковой обработки был получен гель нанофибриллированной целлюлозы, устойчивый на протяжении длительного времени (более 30 суток) (рис. 3).

Данные исследования динамического рассеяния света показали, что средний диаметр частиц нанофибриллированной целлюлозы из экстрагированной древесины осины составляет 29,2 нм (рис. 4). Водная суспензия нанофибриллированной целлюлозы (0,1 мг/мл) также показала высокую коллоидную устойчивость в течение длительного времени, что обусловлено достаточно высоким поверхностным зарядом частиц нанофибриллированной целлюлозы [20]. По результатам измерений значение ζ -потенциала

водной суспензии наночибриллированной целлюлозы из экстрагированной древесины осины составило $-24,8$ мВ.

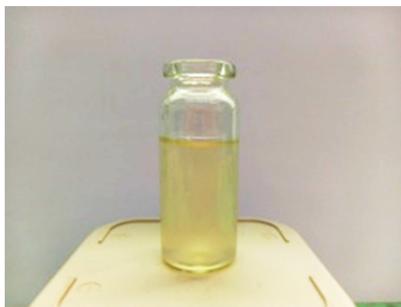


Рис. 3. Фотография геля наночибриллированной целлюлозы экстрагированной древесины осины

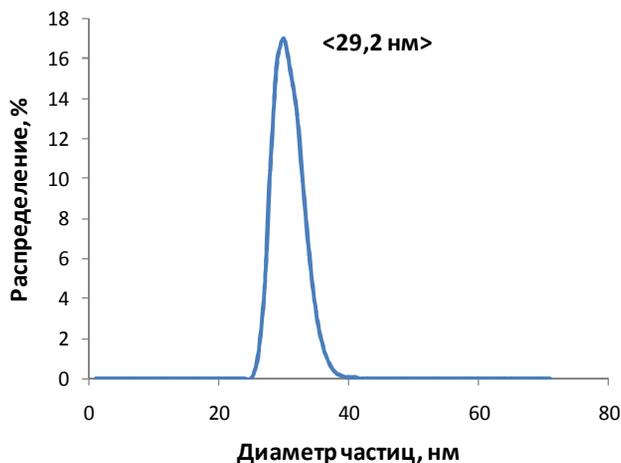


Рис. 4. Гидродинамический диаметр частиц наночибриллированной целлюлозы, выделенной из экстрагированной древесины осины

Изображение рельефа пленки наночибриллированной целлюлозы получено с помощью метода АСМ (рис. 5). Этот метод позволяет измерять латеральные размеры нанообъектов, их высоту с высокой точностью, вплоть до $0,1$ нм.

Образец пленки для АСМ-исследования готовили путем нанесения капли раствора ($0,1$ мг/мл) на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, высушивали на воздухе и аккуратно промывали бидистиллированной водой. Из полученных изображений рельефа пленки МФЦ (см. рис. 5, а) следует, что она сформирована достаточно однородными частицами со средним поперечным диаметром 63 нм. Изображение фазового контраста свидетельствует о том, что поверхность пленки МФЦ не

содержит посторонних включений (см. рис. 5, б). Белые области на изображениях фазового контраста принадлежат поверхности подложки (высокоориентированный пиролитический графит).

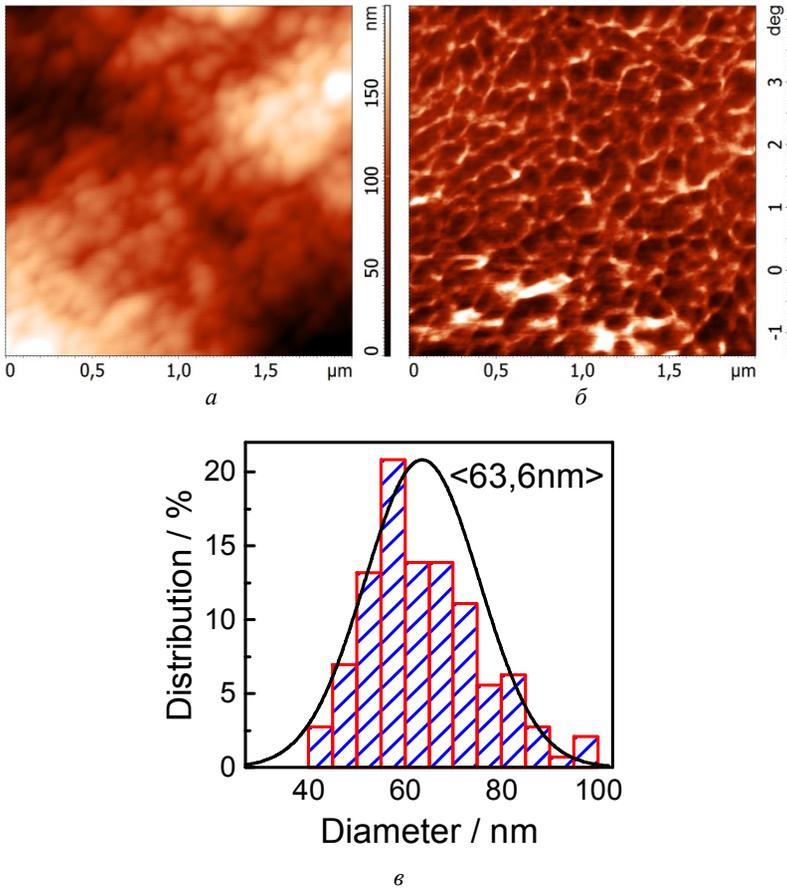


Рис. 5. АСМ-изображение пленки нанопибриллированной целлюлозы из экстрагированной древесины осины: *a* – рельеф; *б* – контраст; *с* – распределение частиц по размерам

Заключение

В результате выполненного исследования была установлена возможность использования соединений TiO_2 , H_2SO_4 , MnSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ в качестве катализаторов процесса пероксидной делигнификации древесины осины в среде «муравьиная кислота – вода». С использованием данных катализаторов из предварительно экстрагированной древесины осины получены целлюлозы с содержанием остаточного лигнина 0,6–2,8 мас. %.

Целлюлоза, полученная из экстрагированной древесины осины в присутствии катализатора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, имеет низкое содержание лигнина (0,6 мас. %) и гемицеллюлоз (2,9 мас. %), может быть использована для синтеза нанофибриллированной целлюлозы.

Методами АСМ и динамического рассеяния света изучено строение полученной нанофибриллированной целлюлозы древесины осины. Установлено, что частицы нанофибриллированной целлюлозы характеризуются достаточно высоким поверхностным зарядом ($-24,8$ мВ), и низким гидродинамическим радиусом частиц (29 нм). Согласно данным АСМ, поверхность пленки нанофибриллированной целлюлозы сформирована однородными частицами и не содержит посторонних включений.

Литература

1. Li J., Chen C., Zhu J.Y., Ragauskas A.J., Hu L. In Situ Wood Delignification toward Sustainable Applications // *Acc. Mater. Res.* 2021. Vol. 2. P. 606–620.
2. Besson M., Gallezot P., Pinel C. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts // *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114 (3). P. 1827–1870.
3. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Pestunov A.V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic study and optimization of catalytic peroxide delignification of aspen wood // *Kinetics and Catalysis*. 2018. Vol. 59 (1). P. 48–57.
4. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Chesnokov N.V., Djakovitch L., Rataboul F. Kinetic Studies and Optimization of Heterogeneous Catalytic Oxidation Processes for the Green Biorefinery of Wood // *Topics in Catalysis*. 2020. Vol. 63. P. 229–242.
5. 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. № 20 (1). С. 65–75.
6. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., 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. 32–144.
7. Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Chudina A.I., Malyar Yu.N., Kuznetsov B.N. Optimization of the process of abieswood peroxide delignification in the medium “formic acid-water” in the presence of TiO_2 catalyst // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2019. Vol. 12 (4). P. 522–535.
8. Jiang J., Zhu Y., Jiang F. Sustainable isolation of nanocellulose from cellulose and lignocellulosic feedstocks: Recent progress and perspectives // *Carbohydrate Polymers*. 2021. Vol. 267. Art. 118188.
9. Marakana P.G., Dey A., Saini B. Isolation of nanocellulose from lignocellulosic biomass: synthesis, characterization, modification and potential application // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. Art. 106606.
10. 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.
11. Торгашов В.И., Соловьева Л.В., Зубец О.В., Капуцкий Ф.Н. Получение ксилана фармацевтического качества из древесины березы // *Вестник БГУ. Сер. 2*. 2014. № 1. С. 21–26.
12. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М. : Экология, 1991. 321 с.

13. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // *Biotechnol. Biofuels*. 2010. Vol. 3. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10
14. ГОСТ 2789–73 (Рекомендация ИСО Р 286). Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. М. : Стандартинформ, 2006. 7 с.
15. Shrotri A., Kobayashi H., Fukuoka A. Chapter two – Catalytic conversion of structural carbohydrates and lignin to chemicals // *Advances in Catalysis*. 2017. Vol. 60. P. 59–123.
16. Pandey K.K., Pitman A.J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2003. Vol. 52. P. 151–160.
17. Cheng Sh., Huang A., Wang Sh., Zhang Q. Effect of Different Heat Treatment Temperatures on the Chemical Composition and Structure of Chinese Fir Wood // *BioResources*. 2016. Vol. 11 (2). P. 4006–4016.
18. Гермер Э.И. Химизм делигнификации при органосольвентных варках // *Известия вузов. Лесной журнал*. 2003. № 4. С. 99–108.
19. Ghaffar S.H., Fan M. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw // *Biomass and Bioenergy*. 2013. Vol. 57. P. 264–279.
20. 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.

Информация об авторах:

Гарынцева Наталья Викторовна, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: garyntseva@icct.ru

Воробьев Сергей Александрович, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: yekspatz@yandex.ru

Карачаров Антон Александрович, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: karacharov@icct.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 23, 40–53. DOI: 10.17223/24135542/23/4

N.V. Garyntseva, S.A. Vorob'yev, A.A. Karacharov

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia)*

**The process of peroxide delignification of aspen wood in the medium
“formic acid – water” for nanofibrillated cellulose obtaining**

The influence of various catalysts (TiO_2 , H_2SO_4 , $MnSO_4$, $C_2H_2O_4$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) on the yield and composition of celluloses obtained by peroxide delignification in the medium "formic acid - water" of aspen wood, from which hemicelluloses were removed by water-alkaline extraction, was investigated. It was found that at a process temperature of 90 °C all catalysts have high delignification ability. The content of residual lignin in the celluloses varies from 0.6 to 2.8 wt. %. By controlled hydrolysis with sulfuric acid and sonication treatment of cellulose with a low residual lignin con-

tent (0.6 wt.%), Nanofibrillated cellulose with an average hydrodynamic particle diameter of 29.2 nm was obtained. According to AFM data, the surface of the nanofibrillated cellulose film is formed by particles with a diameter about 63 nm and does not contain external inclusions.

Keywords: aspen wood, peroxide delignification, formic acid, catalysts, nanofibrillated cellulose.

References

1. Li J., Chen C., Zhu J. Y., Ragauskas A.J., Hu L. In Situ Wood Delignification toward Sustainable Applications. *Acc. Mater. Res.* 2021, 2, 606–620.
2. Besson M, Gallezot P, Pinel C. (2014) Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts. *Chemical Reviews.* 2014, 114 (3), 1827-1870.
3. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Pestunov A.V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic study and optimization of catalytic peroxide delignification of aspen wood. *Kinetics and Catalysis.* 2018, 59(1),48–57.
4. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Chesnokov N.V., Djakovitch L., Rataboul F. Kinetic Studies and Optimization of Heterogeneous Catalytic Oxidation Processes for the Green Biorefinery of Wood. *Topics in Catalysis.* 2020, 63, 229-242.
5. Sudakova I.G., Garynceva N.V., Chudina A.I., Kuznecov B.N. Eksperimentalnaya i matematicheskaya optimizaciya processa peroksidnoj delignifikacii drevesiny listvennicy v prisutstvii katalizatora MnSO₄ [Experimental and mathematical optimization of the peroxide delignification of larch wood in the presence of MnSO₄ catalyst]. *Kataliz v promyshlennosti.* 2020, 20(1), 65-75. (in Russian)
6. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., 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, 375, 32-144.
7. Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Chudina A.I., MalyarYu.N., Kuznetsov B.N. Optimization of the process of abieswood peroxide delignification in the medium “formic acid-water” in the presence of TiO₂ catalyst. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2019, 12(4), 522-535.
8. Jiang J., Zhu Y., Jiang F. Sustainable isolation of nanocellulose from cellulose and lignocellulosic feedstocks: Recent progress and perspectives. *Carbohydrate Polymers.* 2021, 267, 118188.
9. Marakana P.G., Dey A., Saini B. Isolation of nanocellulose from lignocellulosic biomass: synthesis, characterization, modification and potential application. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2021, 9, 106606.
10. O.V. YAcenkova, A.M. Skripnikov, A.A. Karacharov, E.V. Mazurova, S.A. Vorobev, B.N. Kuznecov. Novyj metod polucheniya mikrofibrirovannoj cellyulozy iz drevesiny eli [The new method of obtaining microfibrillated cellulose from spruce wood]. *Himiya rastitelnogo syrya.* 2020, 1, 303–314. (in Russian)
11. Torgashov V.I., Soloveva L.V., Zubec O.V., Kapuckij F.N. Poluchenie ksilana farmaceuticheskogo kachestva iz drevesiny berezy [Preparation of pharmaceutical grade xylan from birch wood]. *Vestnik BGU. Ser. 2.* 2014, 1, 21-26. (in Russian)
12. Obolenskaya A.V., Elnickaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratornye raboty po hi-mii drevesiny i cellyulozy [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. M.: Ekologiya, 1991. 321 p. (in Russian)
13. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnol. Biofuels.* 2010, 3, 10.
14. GOST 2789-73 (Rekomendaciya ISO R 286). SHerohovatost poverhnosti. Para-metry i harakteristiki [Surface roughness. Parameters and characteristics]. M., 2006. 7 p. (in Russian)

15. Shrotri A., Kobayashi H., Fukuoka A. Chapter two – Catalytic conversion of structural carbohydrates and lignin to chemicals. *Advances in Catalysis*. 2017, 60, 59-123.
16. Pandey K.K., Pitman A.J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2003, 52, 151 – 160.
17. Cheng Sh., Huang A., Wang Sh., Zhang Q. Effect of Different Heat Treatment Temperatures on the Chemical Composition and Structure of Chinese Fir Wood. *BioResources*. 2016, 11(2), 4006-4016.
18. Germer E.I. Himizm delignifikacii pri organosolventnyh varkah [The chemistry of delignification under organosolvent cooking]. *IVUZ Lesnoj zhurnal*. 2003, 4, 99-108. (in Russian)
19. Ghaffar S.H., Fan M. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. *Biomass and Bioenergy*. 2013, 57, 264–279.
20. 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, 165, 197–204.

Information about the authors:

Garyntseva Natalya Viktorovna, PhD in Chemistry, researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: garyntseva@icct.ru

Vorobiev Sergey Alexandrovich, PhD in Chemistry, researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: yek-spatz@yandex.ru

Karacharov Anton Alexandrovich, PhD in Chemistry, researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: karacharov@icct.ru