

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 543.422:628.3

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО
МАТЕРИАЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА

© 2021 г. Н. А. Мамлеева^{а,*}, А. Н. Харланов^а, С. Ю. Купреенко^а, Д. Г. Чухчин^б

^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992, Россия

^б Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, 163002 Россия

*e-mail: mamleevana@bk.ru

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 01.05.2021 г.

Принята к публикации 06.05.2021 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), термического анализа (ТА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследованы лигноцеллюлозные материалы (ЛЦМ), обработанные озоном в присутствии различного количества воды. Показано, что под воздействием озона в древесине сосны происходит деструкция лигнина (ЛГ) и гемицеллюлоз (ГЦ). Визуализация пористой структуры древесины методом СЭМ свидетельствует о разрушении целлюлозы (ЦЛ) при озонировании. Отмечено, что содержание воды в древесине является фактором, регулирующим вклад реакций, протекающих на внутренней поверхности ЛЦМ, которые приводят преимущественно к деструкции ЛГ и ГЦ, и процессов модифицирования ЛГ и деструкции ЦЛ на внешней поверхности ЛЦМ в ходе свободно-радикальных реакций.

Ключевые слова: озон, древесина, делигнификация, термический анализ, спектры комбинационного рассеяния, сканирующая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0044453721110133

Целлюлоза и продукты на ее основе относятся к наиболее востребованным продуктам конверсии биомассы. Стенки растительной клетки состоят из волокон целлюлозы, включенных в матрицу из гемицеллюлоз (ГЦ) и лигнина (ЛГ), которые ковалентно связаны между собой [1, 2]. Из-за особенностей структуры биомассы присутствие ЛГ рассматривают как препятствие для успешной конверсии ЦЛ с помощью ферментов, поэтому повышение доступности целлюлозного волокна связывают с предварительной обработкой, в основе которой лежит делигнификация биомассы. В настоящее время разрабатываются разнообразные способы делигнификации биомассы (обработка щелочью или аммиаком, органическими растворителями, хлорсодержащими и перекисными соединениями, кислородом, озоном и др.) [3–9].

Озон – перспективный с экологической точки зрения реагент, так как он не образует токсичных продуктов превращения; важно и то, что реакции озона идут при комнатной температуре и атмосферном давлении. Развитие озонных технологий и наметившаяся тенденция к снижению стоимости озона также обуславливают перспективы его использования в области конверсии растительного сырья [6–11].

Использование озона для окислительной деструкции лигнина связано с высокой скоростью его взаимодействия с фенольными соединениями, к которым относится и лигнин [10, 12], и существенно более низкой скоростью взаимодействия с углеводами [13].

Обработка озоном растительной биомассы (солома пшеницы, кукурузные початки, маис, хвойная, листовая древесина и др.) приводит к деструкции ЛГ [6, 7, 14–17]. Для различных видов биомассы эффективность озонной делигнификации сильно различается в зависимости от условий проведения обработки (концентрация озона, продолжительность обработки, размер частиц, pH среды, содержание воды в структуре ЛЦМ) [6, 7, 15–22].

Наиболее важным параметром озонирования считают содержание воды. Оптимум содержания воды при делигнификации озоном различен для различных видов биомассы. Исследование кинетических закономерностей поглощения озона показало [18, 22], что для одного из самых распространенных видов растительного сырья – древесины сосны – оптимальным для обработки озоном является содержание воды 60–65%. В этих условиях делигнификация биомассы сопровождается образованием водорастворимых продук-

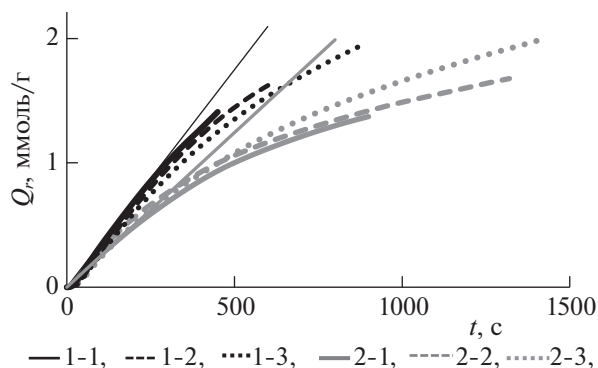


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения озона древесиной. Обозначения см. в табл. 1.

тов (щавелевая, муравьиная, глиоксалева кислота), а степень делигнификации (СД) достигает 40% [18, 22, 23].

В данной работе продолжено изучение превращений растительной биомассы при обработке озоном. Цель работы – рассмотреть основные направления превращений компонентов биомассы на примере озонирования древесины сосны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого материала использовали опилки древесины (*Pinus silvestris*) с размером частиц 0.6–1.2 мм. Содержание воды (moisture content (MC):

$MC, \% = (m(H_2O)/m(\text{а.с.д.}) \times 100$, где а.с.д. – абсолютно-сухая древесина); 60% – 1 серия и 30, 40 и 50% – 2 серия.

Навески воздушно-сухой древесины, содержащие определенное количество воды, инкубировали при $t = 20^\circ\text{C}$ в герметичных сосудах для достижения набухания древесины. Масса образцов составляла 0.42–0.45 г с объемом 0.75 ± 0.02 мл. Озонирование проводили в проточной установке в термостатированном (при 25°C) реакторе с неподвижным слоем. Установка состояла из озонатора (Медозон 03/05), ознометра (Медозон 254/3) и каталитического патрона для разложения непрореагировавшего озона [11]. Озон-кислородную смесь с концентрацией озона 55 ± 5 мг/л пропускали через реактор при скорости потока 1×10^{-3} л/с. Линейная скорость потока 1 см/с. Постоянство объема образцов позволяло проводить эксперимент при постоянном времени контакта реагента в реакционной зоне [19].

Чтобы оценить потери озона, связанные с его разложением, проводили “холостой” опыт с образцом озонированной древесины того же объема, что и исследуемый образец.

Количество поглощенного озона в момент времени t рассчитывали из кинетических кривых

зависимости концентрации озона (рис. 1а) графическим интегрированием, согласно уравнению:

$$Q_{\text{abs}}(t) = U \int_0^t (C_i^* - C_i) dt, \quad (1)$$

где U – скорость потока газовой смеси (л/с), C_i и C_i^* – текущие значения концентрации озона (моль/л) на выходе из реактора с исследуемым образцом и в холостом опыте, соответственно. Текущее значение удельного расхода озона $Q_r(t)$ (ммоль/г) рассчитано по уравнению:

$$Q_r(t) = \frac{Q_{\text{abs}}(t)}{m_{\text{асд}}}, \quad (2)$$

где $m_{\text{асд}}$ – масса а.с.д.-образца.

После озонирования образцы древесины промывали водой для удаления растворимых продуктов озонирования, высушивали на воздухе, после чего исследовали методами термического анализа и КР-спектроскопии.

Спектры КР регистрировали на приборе Bruker Equinox 55/S, с приставкой FRA 106/S. Длина волны возбуждающего излучения 1064 нм, мощность лазера 1400 мВт, размер пятна 0.1 мм. Спектры регистрировали с четырех разных случайно выбранных точек образца. Экспериментальные КР-спектры нормировали к полосе при 1094 см^{-1} , затем определяли средние значения интенсивности некоторых полос в спектре КР.

Термический анализ (ТА) образцов проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter. Образцы древесины анализировали при скорости нагрева 10 К/мин в интервале от 40 до 600°C в атмосфере аргона, скорость потока газа 80 мл/мин, масса образца 5–7 мг.

Для изучения методом СЭМ промытые опилки замораживали в жидком азоте и лиофильно высушивали. Покрытие Pt/Pd (80 : 20) толщиной не более 5 нм было получено с помощью напылительной установки QUORUM Q150T ES. Морфологию образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе ZEISS Sigma VP.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Озонирование

Кинетические кривые поглощения озона образцами древесины с различным содержанием воды приведены на рис. 1, а в табл. 1 представлены значения удельного поглощения озона (Q_r) и начальной скорости поглощения (V , моль/(г с)) для образцов с различным содержанием воды в исходной древесине. Значения начальной скорости определяли по начальному наклону кривой как показано для образцов № 1-1 и № 2-1. Видно,

что при $MC = 60\%$ начальная скорость поглощения озона заметно выше, чем для образцов с $MC = 30\text{--}50\%$, и одинаковые значения Q_r достигаются для образцов 1 серии за более короткие отрезки времени.

Для всех кривых на рис. 1 характерно постепенное отклонение от линейности, что указывает на замедление реакций озона с ЛЦМ вследствие взаимодействия с продуктами окисления и менее реакционно-способными структурами биомассы. Из данных табл. 1 следует, что количество озона, прореагировавшего с субстратом (Q_r), зависит не только от продолжительности озонирования (серия 1), но и от содержания воды в исходном образце (серия 2).

Спектры комбинационного рассеяния

На рис. 2 представлены спектры КР исследованных образцов. Спектр № 1 исходной древесины соответствует литературным данным. Отнесение полос представлено в табл. 2.

В спектре исходного образца (№ 1) присутствуют полосы при 1598 см^{-1} (валентных $C\text{--}C$ -колебаний гваяцильного кольца) и 1656 см^{-1} ($\nu_{C=C}$ в структурах типа кониферилового спирта [24, 25]). Для озонированных образцов № 1-1, № 1-2, № 1-3 интенсивность этих полос, а также полосы 3068 см^{-1} (ν_{C-H} ароматического кольца) заметно уменьшаются (рис. 2а).

В табл. 3 приведены средние значения отношения (I_ν/I_ν^0) интенсивности полосы ν озонированного образца (I_ν) к интенсивности I_ν^0 данной полосы в спектре исходного образца. Для полосы 1598 см^{-1} отношение (I_{1598}/I_{1598}^0) уменьшается от 1.0 (образец № 1) до 0.60, 0.55 и 0.53 (образцы № 1-1, № 1-2 и № 1-3). Эти данные свидетельствуют о деструкции ароматических структур. В озонированном образце № 1-1 ($Q_r = 1.4$ ммоль/г) 60% ароматических структур из присутствовавших в исходном образце сохранилось. Следовательно, 40% структур лигнина разрушено озоном; т.е. доля деструктурированного лигнина (ЛГ*) составила 40%. Это значение коррелирует со значением степени делигнификации 38–40% для этой области расходов озона, полученным при определении количества лигнина в озонированных образцах [17, 22]. Показано, что это значение степени делигнификации древесины сосны в указанных условиях соответствует стехиометрии 2 моль O_3 /моль структурных единиц ЛГ.

При более высоких значениях Q_r (образцы № 1-2, № 1-3), значение ЛГ* повышается до 45–47%. Интенсивная полоса 2899 см^{-1} валентных $C\text{--}H$ -колебаний, характерная для ЦЛ, в спектрах КР образцов 1 серии практически неиз-

Таблица 1. Значения удельного поглощения (Q_r , ммоль/г), скорость поглощения (V , моль/(г с)) озона образцами древесины с различным содержанием воды (MC , %)

Серия	№	MC \pm 2%	t, мин	Q_r	$V \times 10^3 \pm 0.1$
1	1-1	60	450	1.4 ± 1	3.3
	1-2	60	600	1.6 ± 2	3.3
	1-3	60	900	2.0 ± 2	3.2
2	2-1	30	900	1.3 ± 2	2.4
	2-2	40	1300	1.6 ± 2	2.6
	2-3	50	1400	2.0 ± 2	3.1

менна (рис. 2а, табл. 3). Спектры КР образцов 2 серии (рис. 2б) показывают, что интенсивность полос 1598 , 2931 , 3068 см^{-1} , относящихся к ароматическим структурам, остается высокой (табл. 3). Сопоставление данных табл. 3 показывают, что значения (I_{1598}/I_{1598}^0), (I_{2931}/I_{2931}^0), (I_{2931}/I_{2931}^0) и (I_{3068}/I_{3068}^0) для образцов 2 серии выше, а значения ЛГ* заметно ниже.

В спектре образца № 2-3 присутствует полоса 1630 см^{-1} , которую в работе [25] относят к валентным $C=O$ -колебаниям кониферилового альдегида. Образование карбонил- и карбоксилсодержащих ароматических структур при обработке озо-

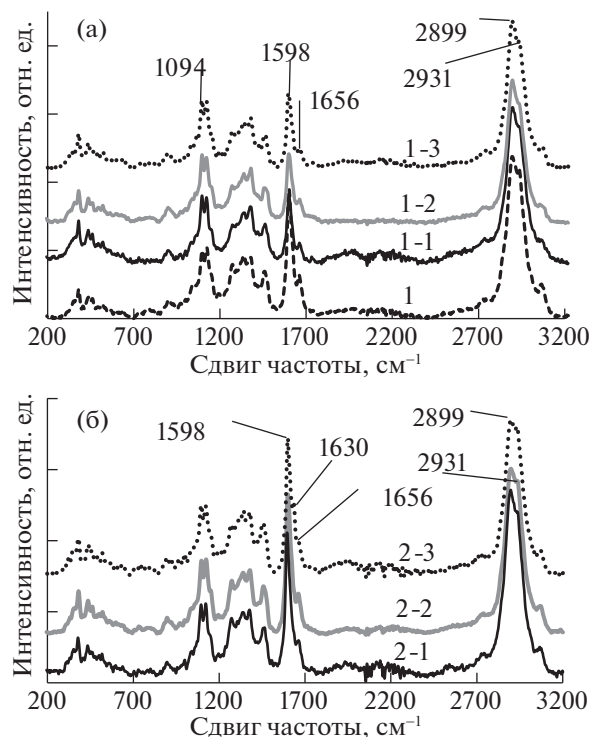


Рис. 2. Спектры КР озонированной древесины; а – 1 серия, б – 2 серия.

Таблица 2. Характеристики основных полос в спектре КР древесины

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение	Компонент биомассы	Ссылка
3068	C _{ар} -H	ЛГ	[24, 25]
2931	валентные C-H в CH ₃ и OCH ₃ (асимм)	ЛГ	[26]
2889	валентные C-H и C-H ₂	ЦЛ + ксилан	[26]
1656	валентные C-C конифериловый спирт, C-O конифериловый альдегид	ЛГ	[26]
1598	валентн. C-C аромат кольца (симм)	ЛГ	[24–27]
1453	деформац. C-H в CH ₃ и OCH ₃ группах	ЛГ и углеводы	[24, 26]
1374	деформац. C-H в R ₃ CH	ЦЛ	[26]
1330	деформац. C _{ар} -OH или C _{ар} -O-CH ₃	ЛГ	[26]
1260	C _{ар} -O-CH ₃ и C _{ар} -O ароматического кольца с C-O группами, валентн. C-O	ЛГ	[24, 25]
1120–1127	валентн. C-C, CO, деформац. C _{ар} -H	ЦЛ, ГЦ	[26, 27]
1093–1096	C-C, C-O валентные	ЦЛ, ГЦ	[26]
920–921	C-H деформац; C-C, C-O плоскостные валентные, деформац. колебания кольца	ЦЛ	[24]

Таблица 3. Отношение интенсивностей полос (I_v/I_v^0) в спектрах КР озонированной (I_v) и исходной древесины (I_v^0) и доля окисленного озонем лигнина (ЛГ*, %) в образцах серий 1 и 2

Образец	Q _г , ммоль/г	I_{1598}/I_{1598}^0	I_{2899}/I_{2899}^0	I_{2931}/I_{2931}^0	I_{3068}/I_{3068}^0	ЛГ*, %
1	—	1.0	1.0	1.0	1.0	0
1-1	1.4	0.60	1.0	1.0	0.65	40 ± 4
1-2	1.6	0.55	1.0	1.0	0.55	45 ± 5
1-3	2.0	0.53	1.0	0.93	0.50	47 ± 5
2-1	1.3	0.96	1.0	1.0	0.85	4 ± 0.4
2-2	1.6	0.83	0.93	1.0	0.82	11 ± 1
2-3	2.0	0.79	0.83	1.0	0.75	21 ± 2

ном древесины сосны ранее отмечали в работе [28] на основании анализа ИК-спектров озонированной древесины и УФ-спектров диоксанлигнина, выделенного из озонированной древесины. Изменение контура полосы валентных C-H-колебаний в спектре образца № 2-3, уменьшение интенсивности полосы 2899 см⁻¹, характерной для ЦЛ [26], указывают на разрушение озонем части C-H-связей целлюлозы.

Анализ спектров КР приводит к заключению, что при содержании воды в образце ниже 60% процесс озонной делигнификации неэффективен и сопровождается разрушением ЦЛ (табл. 1 и 3).

Термический анализ

Термическое разложение биомассы рассматривают как суммарный процесс термодеструкции структурных компонентов древесинного веще-

ства – гемицеллюлоз (ГЦ), целлюлозы (ЦЛ) и лигнина (ЛГ) [29, 30]. Термодеструкция ГЦ, ЦЛ и ЛГ происходит в интервалах 225–325, 305–375 и 150–500°C [29]. Экстрактивные вещества (ЭВ) древесины хвойных пород разрушаются при более низкой температуре по сравнению с другими компонентами структуры [29].

На рис. 3 приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) образцов озонированной древесины сосны. Из кривой ДСК исходной древесины видно, что на фоне экзотермического процесса (с максимумами при ~323 и ~436°C) наблюдаются два интенсивных эндотермических пика – минимумы при ~104 и ~365°C (рис. 3, кривая 1). Первый эндотермический пик относится к удалению физически-сорбированной воды, второй – обусловлен деструкцией полисахаридов [30]. У озонированных об-

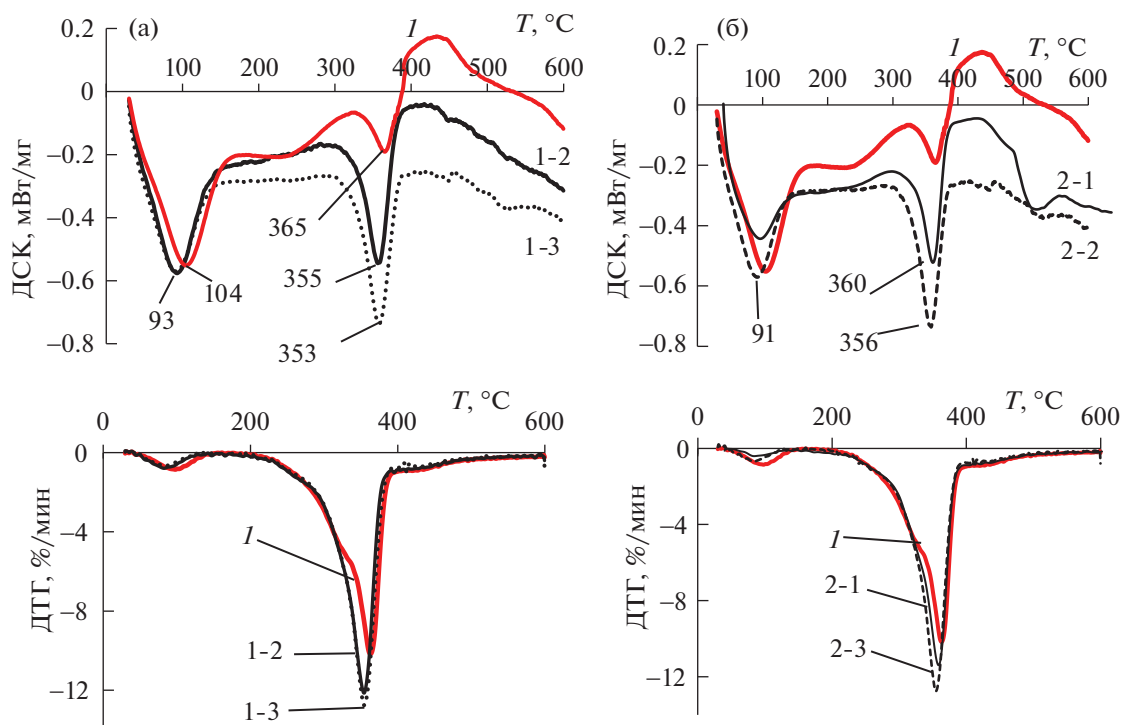


Рис. 3. Кривые ДСК и ДТГ исходной древесины (I) и озонированных образцов серии 1 (а) и серии 2 (б).

разцов кривые ДСК смещены в область более низких температур, смещаются оба эндотермических пика, а интенсивность экзотермических максимумов снижается, что свидетельствует об уменьшении содержания ЛГ, так как пиролиз ЛГ – экзотермический процесс [30].

В табл. 4 представлены данные о потере массы в разных интервалах термодеструкции образцов, полученных в сериях 1 и 2 эксперимента. У исходного образца (№ 1) первый максимум скорости потери массы, обусловленный удалением адсорбированной воды, наблюдается при 98 °C (минимум на кривой ДТГ). Потеря массы составляет 4.3%. В интервале 186–323 °C (интервал Ia) наблю-

даются эндотермические и экзотермический процессы с потерей массы 19.7%, связанной с термодеструкцией примесей, ГЦ, экстрактивных веществ, а также низкотемпературных фракций ЛГ. Второй пик на кривой ДТГ находится в интервале 323–436 °C с максимальным значением при 364 °C, а потеря массы составляет 45.7% (табл. 4).

Для образцов озонированной древесины, первый и второй эндотермические пики смещаются в область более низких температур (рис. 3). Как видно из табл. 4, максимум I скорости потери массы (T_{1max}) смещается также на 10–15 °C. В интервале Ia (140–163 °C)–(280–285 °C) для озонированных образцов величина потери массы

Таблица 4. Температурные интервалы потери массы и значения потери массы ($-\Delta m$), температуры максимумов ДТГ (T_{1max} , T_{2max}), остаточная масса ($m_{ост}$) для образцов древесины серий 1 и 2

Образец	Интервал I			Интервал Ia		Интервал II			Интервал III		$m_{ост}$, %
	T , °C	$-\Delta m$, %	T_{1max} , °C	T , °C	$-\Delta m$, %	T , °C	$-\Delta m$, %	T_{2max} , °C	T , °C	$-\Delta m$, %	
1	40–162	4.3	98	186–323	19.7	323–436	45.7	363	436–600	6.1	24.2
1-1	40–163	3.6	86	163–285	7.4	285–417	60.6	353	417–600	6.9	21.5
1-2	40–142	3.5	86	142–281	7.1	281–417	60.8	353	417–600	7.0	21.6
1-3	40–140	2.7	85	140–282	6.8	282–405	61.1	352	405–600	7.4	21.9
2-1	40–150	1.8	94	150–306	12.5	306–422	54.9	358	422–600	6.8	23.9
2-2	40–140	3.8	88	140–288	8.4	286–392	58.5	354	394–600	7.8	21.9
2-3	40–154	2.9	86	154–280	6.2	280–417	63.6	355	417–600	6.1	21.2

уменьшается по сравнению со значением $-\Delta m$ для исходного образца. Это позволяет предположить, что при обработке озоном происходит разрушение ЭВ и примесей, присутствующих в исходной древесине. Для озонированных образцов потеря массы в интервале II возрастает, значение $T_{2\max}$, смещается в область более низких температур. Заметно уменьшается остаточная масса ($m_{\text{ост}}$), (рис. 3а, табл. 4).

В [23] показано, что перечисленные характеристики коррелируют с уменьшением содержания ЛГ в озонированных образцах древесины. Следует отметить, что на кривых ДТГ озонированных образцов практически отсутствует плечо при 300°C, характерное для ГЦ хвойной древесины, так как деструкция ЛГ сопровождается удалением ГЦ. Это явление отмечено и при обработке озоном древесины осины [17].

Кривые ДСК образцов серии 2 (рис. 3б) аналогичны кривым на рис. 3а, отличаясь лишь тем, что эндотермические пики во втором температурном интервале находятся при более высоких температурах. Закономерности изменения кривых ДТГ, отмеченные для образцов серии 1, наблюдаются и для образцов серии 2 (рис. 3б). Сопоставление данных ТА образцов № 1-1 (МС = 60%) и № 2-1 (МС = 30%) показывает, что при одинаковом поглощении озона для образца № 2-1 интервал II находится при более высоких температурах, выше значение $T_{2\max}$, и меньше значение $-\Delta m$, выше потеря массы в интервале Ia. Для других образцов серии 2 также наблюдаются перечисленные закономерности изменения термических характеристик. Это свидетельствует о том, что для образцов серии 2 делигнификация озоном менее эффективна.

Электронная микроскопия

На рис. 4 представлены электронные микрофотографии исходной древесины сосны и озонированного образца № 2-3. Проведена оценка диаметра микрофибрилл (МФ) зоны марго в окаймленных порах на поверхности сосновых опилок. В полостях окаймленных пор на поверхности древесных частиц целлюлозные МФ марго (рис. 4в, 4з) не защищены каким-либо веществом от воздействия озона, и глубину деструкции целлюлозы можно оценить, статистически достоверно измеряя диаметры МФ. Гистограммы (рис. 4д, 4к) свидетельствуют о бимодальном и мультимодальном распределении МФ по размеру. В маргинальной зоне МФ могут быть объединены в группы по две, три и т. д.; поэтому при расчете среднего диаметра учтены значения с наименьшим диаметром (менее 50 нм). Установлено, что для образцов № 1-2 и № 1-3 средние значения диаметра МФЦ (35.4 нм, 34.2 нм) практически совпадают

со значениями для исходной древесины (34.5 нм). Сопоставление с данными ТА и КР показывает, что в условиях эффективной деструкции ЛГ озоном, МФЦ марго практически не изменены. У образца № 2-3 отмечено снижение среднего диаметра МФ марго целлюлозного волокна до 27.8 нм (рис. 4к). Уменьшение диаметра МФЦ в озонированной биомассе отмечали ранее в работе [16].

В торусе (Т), который состоит в основном из МФЦ, пектиновых веществ и лигнина, при озонировании разрушается не только ЛГ, но и МФЦ; наблюдается уменьшение диаметра МФЦ и их разрыв (рис. 3и). Данные СЭМ согласуются с выводом авторов [14, 16] о том, что эффективность озонирования определяется топомеханическими факторами.

Деструкция озоном древесины с различным содержанием воды

Данные ТА, КР-спектроскопии и СЭМ показали, что при обработке озоном происходит разрушение ЛГ, ГЦ и ЦЛ в структуре ЛЦМ. Согласно результатам ТА и КР-спектроскопии, делигнификация происходит менее эффективно при низких значениях МС. Ни продолжительность озонирования, ни количество поглощенного озона полностью не определяют свойства озонированного ЛЦМ, если озонирование проводили при разных МС. Этот результат обуславливает важность обсуждения вопроса о роли воды в данном процессе.

Роль воды, в первую очередь, сводится к многократному (в 100–200 раз) увеличению размеров доступной реагенту поверхности вследствие набухания биомассы, которое наступает при содержании воды в биомассе, соответствующей точке насыщения волокна (ТНВ), которая для древесины сосны ТНВ соответствует МС = 30% [18]. Кроме того, наличие водной фазы (так называемая “свободная” или “подвижная” вода) в пористой структуре субстрата обеспечивает доставку реагента, растворенного в воде, к поверхности ЛЦМ [18, 19]. При содержании воды выше ТНВ процесс поглощения озона растительным субстратом включает ряд стадий. Среди них – переход O_3 из газовой фазы в воду, диффузия растворенного озона к поверхности субстрата через слой свободной воды в слой “связанной” воды на поверхности ЛЦМ, где озон взаимодействует с функциональными группами субстрата.

Показано [22], что при значении МС = 60–63% (~2 ТНВ) начальная скорость реакции озона с древесиной сосны максимальна. Так как среди компонентов биомассы наибольшей скоростью взаимодействия с озоном характеризуется ЛГ (константа скорости $k_{O_3} \sim 10^3\text{--}10^5$ л/(моль с) [10,

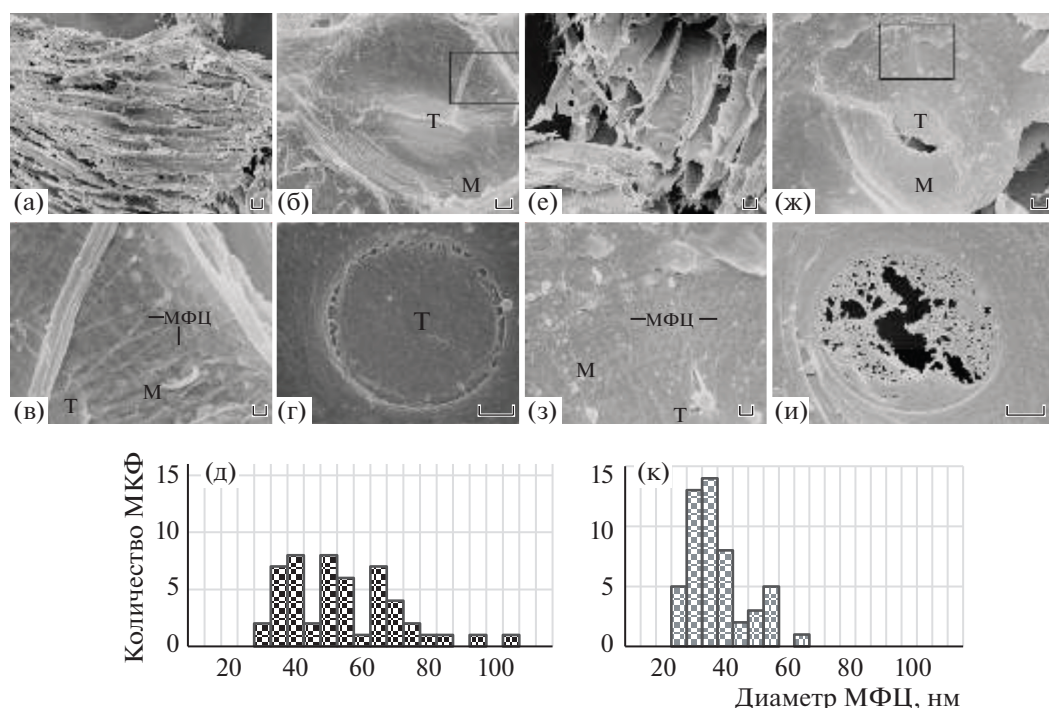


Рис. 4. Электронные микрофотографии образцов № 1 (а–г) и № 2–3 (е, и) и распределение микрофибрилл ЦЛ по размерам в образцах № 1 (д) и № 2–3 (к); МФЦ – микрофибриллы целлюлозы, Т – торус, М – зона марго, в и з – выделенная область б и ж, соответственно. Масштаб: а – 20 мкм, б – 1 мкм, в – 200 нм, г – 1 мкм, е – 10 мкм, ж – 1 мкм, з – 200 нм.

12] по сравнению со скоростью взаимодействия O_3 с углеводами ($k_{O_3} \sim 10^{-1}$ л/(моль с)) [13]), то высокая скорость поглощения озона рассматривается как признак активно протекающей реакции с ЛГ в биомассе [18, 19, 21]. При значениях МС $\gg \gg 60\%$ начальная скорость поглощения озона снижается, что объясняют реакциями с растворенными в воде продуктами реакций (альдегиды, кислоты и др.), которые характеризуются низкими константами скорости реакций с озоном ($k_{O_3} \sim 10^1 - 10^{-5}$ л/(моль с)) [10, 20].

Из табл. 1 видно, что при МС $< 60\%$ начальная скорость поглощения озона меньше, чем при МС = 60%. Это объясняется уменьшением объема водной фазы, в которой растворен реагент, и связанного с этим уменьшением концентрации озона на поверхности субстрата. При содержании воды 30%, равном значению ТНВ, поглощение озона идет относительно медленно, а делигнификация незначительна. Этот эффект отмечен многими авторами для разных видов биомассы; его объясняют особенностями структуры слоя “связанной воды” толщиной ~ 1 нм, ее высокой плотностью, низкой растворимостью озона и, как результат, низкой концентрацией озона на поверхности ЛЦМ [6, 7, 18, 19, 21].

Таким образом, в области МС, наиболее оптимальной для делигнификации, в реакциях с дре-

весиной принимает участие, главным образом, озон, растворенный в воде, присутствующей в пористой структуре древесины [6, 9]. Молекулярный озон вступает в реакции электрофильного циклоприсоединения с последующим раскрытием ароматического кольца с образованием алифатических кислот [31–33]. Этот механизм (озонолиз) реализуется при взаимодействии O_3 с ЛГ в структуре биомассы [6, 9, 16, 22].

Известно, что взаимодействие O_3 с молекулами воды приводит к генерации OH^\bullet -радикалов [32–34], причем выход радикалов заметно возрастает при $pH > 3$ [32, 33]. С компонентами биомассы взаимодействуют также продукты реакций O_3 с ароматическими структурами (H_2O_2 , радикалы NO_2^\bullet , $O_2^{\bullet-}$ и др. [10, 31, 35]). Следует подчеркнуть, что стехиометрия деструкции лигнина в древесине соответствует 2 моль O_3 на моль гваяцилпропановых единиц ЛГ [17, 22]. Это значение согласуется с представлением о том, что деструкция ЛГ осуществляется вследствие комбинации реакций, протекающих по механизму озонлиза, с радикальными процессами.

Результаты работы показывают, что, помимо деструкции ЛГ, озон реагирует и с ЦЛ. Реакции идут как в области волокна, где присутствует ЛГ, и могут быть обусловлены реакциями непосредственно с O_3 , что приводит к деполимеризации

ЦЛ с раскрытием терминальных глюкопиранозных колец, и сопровождается образованием карбонил-содержащих продуктов окисления ЦЛ [36]. В [35] отмечена возможность реакций ЦЛ с продуктом превращения O_3 — долгоживущими радикалами $O_2^{\bullet-}$. Однако следует отметить, что вследствие накопления в порах ЛЦМ карбоновых кислот — продуктов озонлиза ЛГ— рН снижается от 6.0 до 2.0 [17, 21], т.е. деструкция ЛГ способствует доминированию реакций с участием молекулярного озона; радикальные процессы в этом случае минимизированы.

При $MS < 30\%$ поверхность ненабухшего образца многократно уменьшается; уменьшается объем пор, заполненных водой; количество функциональных групп, доступных реагенту, снижается. Значительным становится вклад процессов, протекающих на внешней поверхности, на границе с газовой фазой. Гетерогенное разложение O_3 сопровождается генерацией атомарного кислорода [17], что, в свою очередь, вызывает образование на поверхности полимера древесины алкильных, алкоксильных, алкилпероксидных и ароматических радикалов [11]. В ходе реакций с участием этих частиц происходят конденсация и полимеризация ароматических структур ЛЦМ, образуются ароматические кетоны, альдегиды и кислоты [20].

При всем многообразии процессов, происходящих при обработке озоном растительного субстрата, их можно разделить на две группы. К первой отнесем процессы, протекающие на внутренней поверхности пор (озонлиз и связанные с ним последующие реакции); вторая группа — превращения биомассы на внешней поверхности. Результат первых — деструкция ЛГ и ГЦ. Реакции, отнесенные ко второй группе, вызывают модифицирование ароматики и деструкцию ЦЛ. Так, содержание воды становится фактором, регулирующим вклад реакций, протекающих на внутренней поверхности ЛЦМ с участием озона, растворенного в воде, и свободно-радикальных реакций на внешней поверхности ЛЦМ.

Таким образом, содержание воды в биомассе, регулируя размер внутренней поверхности пор и ее доступность реагенту, определяет преимущественное направление превращений ароматических структур и, следовательно, регулирует степень делигнификации. Механизмы и глубина модифицирования ЦЛ при озонировании ЛЦМ также зависят от содержания воды. При проведении делигнификации озоном системы с содержанием воды ~60% обладают преимуществом, так как в этих условиях не наблюдается заметного разрушения целлюлозного волокна.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Нанохимия и наноматериалы” при Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломо-

носова и исследовательского центра “Арктика” Северного (Арктического) Федерального университета при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках госбюджетной темы: “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ” АААА-А21-121011990019-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hubbe M.A., Rojas O.J., Lucia L.A., Sain M.* // *Biore-sources*. 2008. V. 3. № 3. P. 929.
2. Физическая химия лигнина / Под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. Архангельск: Архангельск. гос. техн. ун-т, 2009. 489 с.
3. *Li X., Kim T.H.* // *Biore. Technol.* 2011. V. 102. № 7. P. 4779.
4. *Hubbell C.A., Razauskas A.J.* // *Ibid.* 2010. V. 101. № 19. P. 7410.
5. *Wang K., Yang H., Chen Q., Sun R.* // *Ibid.* 2013. V. 148. P. 208.
6. *Li C., Wang L., Chen Z., Li Y. et al.* // *Ibid.* 2015. V. 183. P. 240.
7. *Yu Z., Jameel H., Chang H., Park S.* // *Ibid.* 2011. V. 102. P. 9083.
8. *García-Cubero M.T., Coca M., Bolado S., Gonzalez-Benito G.* // *Chem. Eng. Trans.* 2010. V. 21. P. 1273.
9. *Travaini R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodriges S.* // *Biore. Technol.* 2016. V. 199. № 1. P. 2.
10. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* / Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука. 1974. 322 с.
11. *Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С., Лунин В.В.* Теория и практика получения и применения озона. / Под ред. В.В. Лунина. М.: Изд-во Московского ун-та, 2016. 432 с.
12. *Митрофанова А.Н., Худошин А.Г., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии*. 2012. Т. 86. № 3. С. 429.
13. *Nompe P., Dore M.* // *Ozone Sci. Eng.* 1991. V. 13. № 3. P. 265.
14. *Бенько Е.М., Чухчин Д.Г., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 7. С. 1851.
15. *Travaini R., Otero M.D., Coca M. et al.* // *Biore. Technol.* 2013. V. 133. P. 332.
16. *Benko E.V., Chukhchin D.G., Lunin V.V.* // *Holzfor-schung*, 2020. <https://doi.org/10.1515/hf-2019-0168>
17. *Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Шумянец А.В. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 3. С. 577.
18. *Бенько Е.М., Манисова О.Р., Лунин В.В.* // Там же. 2017. Т. 87. № 7. С. 1131.
19. *Мамлеева Н.А., Кустов А.Л., Лунин В.В.* // Там же. 2018. Т. 91. № 9. С. 1402.
20. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // Там же. 2020. Т. 94. № 9. С. 1337.
21. *Мамлеева Н.А., Бабаева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // Там же. 2019. Т. 93. № 1. С. 28.
22. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Чухчин Д.Г. и др.* // *Химия растительного сырья*. 2019. № 1. С. 85.

23. Мамлеева Н.А., Шумянец А.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 526
24. Lupoi J. S., Singh S., Parthasarathi R. et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. V. 49. P. 871.
25. Kihara M., Takayama M., Wariishi H., Tanaka H. // Spectrochim. Acta. Part A, 2002. V. 58. P. 2211.
26. Zhe Ji, Jianfeng Ma, and Feng Xu // Microsc. Microanal. 2014. V. 20. P. 566.
27. Larsen K.L., Barsberg S. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 8009.
28. Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В. // Журн. физ. химии 2019. Т. 93. № 12. С. 1901.
29. Лоскутов С.Р., Шапченко О.А., Анискина А.А. // Сибирский лесн. журн. 2015. № 6. С. 17.
30. Wang S., Ru B., Lin H., Sun W. // Fuel. 2015. V. 50. P. 243.
31. Bailey P.S. / Ozonation in Organic Chemistry. V. 2. Nonolefinic compounds. New York: Acad. Press, 1982. P. 31–37.
32. Ragnar M., Eriksson T., Reitberger T. // Holzforschung. 1999. V. 53. P. 292.
33. Olkkonen C., Tylli Y. et al. // Ibid. 2000. V. 54. P. 397.
34. Staehelin J., Hoigné J. // Environ. Science Technol. 1982. V. 16. № 12. P. 666.
35. Roncero M.B., Colom J.F., Vidal T. // Carbohydrate Polymers 2003. V. 51. № 4. P. 411.
36. Ozone-Cellulose Studies: Physico-Chemical Properties of Ozone Oxidized Cellulosic and Lignocellulosic Materials. 1985. 239 p. MP GODSAY. 1985. Institute of New York.