

УДК 662.73:543.422.25

DOI: 10.15372/KhUR20160605

Трансформация углеводной части вторичного растительного сырья, подвергнутого кавитации в водно-щелочных средах

Д. В. ДУДКИН, А. С. ЗМАНОВСКАЯ

*Югорский государственный университет,
Ханты-Мансийск, Россия**E-mail: dvdudkin@rambler.ru*

(Поступила 02.11.15; после доработки 20.04.16)

Аннотация

Физико-химическими методами изучен состав полиоз, выделенных из продуктов механохимической обработки растительного сырья. Показано, что механохимическое воздействие, оказываемое на компоненты клеточной стенки растений, приводит к гидролитическому расщеплению глюкозидных связей полиоз. Наблюдается уменьшение степени полимеризации полиоз и удаление продуктов реакции в виде водорастворимых веществ. Полного гидролиза полиоз при кавитации не происходит, фиксируется накопление полиоз с минимальной степенью полимеризации 70–80 ед. Интенсивность гидролитической деструкции при кавитации обусловлена силой основания, используемого в процессе механохимического воздействия. Наряду с гидролизом идет окисление первичных и вторичных гидроксильных групп в структурных звеньях молекул полиоз, в результате чего образуются карбоксильные и карбонильные группы соответственно. Высказано предположение о том, что на стадии трибохимического воздействия преимущественно окисляется первичный гидроксил глюкозидного кольца, что ведет к трансформации отдельных участков цепи целлюлозы до структуры, напоминающей полиглюкуроновую кислоту. Последующая кавитация в водных растворах щелочей приводит к декарбоксилированию, в результате чего глюкуроновый фрагмент окисленной целлюлозы трансформируется в ксилозидный. При этом вся молекула окисленной целлюлозы превращается в нерегулярный полимер полиглюкуроноксилозной химической природы. Интенсивность окислительной деструкции при кавитации также обусловлена силой основания, используемого в процессе механохимического воздействия. Показано, что все полиозы, полученные в результате механохимического воздействия в водно-аммиачных растворах, содержат органически связанный азот. Использование более сильных оснований при кавитации способствует его частичному удалению из структуры полимера. Можно предположить, что азот присутствует в полиозах в виде аминных и амидных групп.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, механохимическое воздействие, полиозы, целлюлоза, щелочной гидролиз, окисление, кавитация

ВВЕДЕНИЕ

Традиционным источником сырья для получения гуминовых кислот (ГК) служат торф, лигнит, бурые угли [1]. На территории ХМАО – Югры сосредоточено порядка 10 % от мировых разведанных запасов торфа. Основные месторождения торфа в ХМАО являются верховыми, с крайне низкой степенью разложения. Данная ресурсная база непригодна для

получения гуминовых препаратов в рамках существующего технологического уклада.

Исчерпаемость твердых видов топлива, наряду с длительностью процесса накопления в них ГК, требует поиска новых возобновляемых источников сырья для получения ГК. При выборе объектов исследования учитывалась распространенность сырья и объемы его ежегодного накопления в условиях таежной зоны Западной Сибири. Древесина сосны обыч-

ТАБЛИЦА 1

Содержание основных компонентов в составе древесины сосны, подвергнутой механохимическому воздействию в водном растворе щелочи, %

Компоненты	Древесина сосны	Продукт трибохимического окисления древесины сосны персульфатом аммония в среде водного аммиака (ОМДС)	Продукт кавитации ОМДС
Экстрактивные вещества	2.5±0.0	0.4±0.1	0.8±0.2
Холоцеллюлозы	72.3±0.1	33.6±0.2	–
Целлюлоза	39.6±0.1	33.0±0.3	8.1±0.2
Лигнин	26.3±0.0	35.0±0.1	49.9±0.1
Гуминовые кислоты	–	0.2±0.0	10.5±0.2

новенной (*Pinus Silvestris*) – наиболее распространенный пиломатериал в России. В районах ХМАО – Югры, занимающихся заготовкой древесины, основной отход лесопиления – это опил гидролизный сосны обыкновенной, который в настоящее время не имеет практического применения.

Одним из перспективных способов получения ГК является кавитационная обработка лигноуглеводных материалов (ЛУМ) и (или) торфогуминового комплекса в водно-щелочных средах [2, 3]. Однако до сих пор нет полного понимания природы химических превращений, в результате которых образуются ГК из компонентов клеточной стенки. В то же время массовая доля ЛУМ достигает 70 % от массы всех компонентов клеточной стенки [4]. Углеводные фрагменты участвуют в формировании периферической части молекул ГК [5].

Цель данной работы – освещение вопросов, связанных с химической природой трансформации углеводных компонентов клеточной стенки при механохимической обработке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны: 1) холоцеллюлоза, выделенная из продуктов, полученных в процессе кавитации торфа или трибохимически оксиаммонизированной древесины сосны обыкновенной (*Pinus Silvestris*) (ОМДС) в растворе щелочи с концентрацией 1 моль/л; 2) целлюлоза, выделенная из продукта кавитации торфа либо из исходного торфа, либо из исходной ОМДС и из ОМДС, подвергнутой кавитации.

Согласно методикам, описанным в работе [6], выделение целлюлозы выполняли азотно-спиртовым методом, а холоцеллюлозы – надуксусной кислотой.

Кавитацию торфа выполняли в соответствии с методическими рекомендациями [7], кавитацию ОМДС – согласно [3]. Навеску сырья (торфа или ОМДС) обрабатывали раствором щелочи в роторном кавитационном аппарате конструкции Петракова [8] с частотой вращения ротора 3000 мин⁻¹. Окисление проводили в течение 10 мин, затем смесь раз-

ТАБЛИЦА 2

Содержание основных компонентов в составе верхового торфа, подвергнутого кавитации в водном растворе щелочи, %

Компоненты	Исходный торф	Твердый остаток кавитации торфа в водном растворе		
		NH ₃ · H ₂ O	КОН	NaOH
Экстрактивные вещества	10.6±0.6	3.0±0.9	2.2±0.8	3.6±1.1
Целлюлоза	37.3±1.4	16.48±0.3	10.1±1.1	8.5±0.9
Лигнин	15.9±1.3	5.55±0.9	6.7±1.5	6.1±1.8
Гуминовые кислоты	19.9±3.1	51.15±1.2	51.7±3.9	52.4±2.3
Водорастворимые вещества	16.2	23.8	29.1	29.4

деляли центрифугированием. Гуминовые кислоты осаждали из жидкой фазы добавлением 10 % раствора серной кислоты до pH 2.

В качестве вторичного растительного сырья для кавитации использовали верховой олиготрофный торф Обь-Иртышской поймы со степенью разложения $R = 20\%$ и опил сосны обыкновенной, произрастающей на территории Советского района ХМАО – Югры.

Групповой состав сырья и продуктов механохимического воздействия представлен в табл. 1, 2.

Элементный и функциональный состав полученных образцов целлюлозы изучали по методикам, описанным в [6, 9]. Элементный анализ препаратов выполняли на СНН-анализаторе EuroVector марки EA 3000 путем сжигания и последующего количественного анализа продуктов сжигания на содержание углерода, водорода и азота в навеске в соответствии с методикой, приведенной в [9]. Массовую долю кислорода при изучении элементного состава вычисляли по разности. Функциональный состав полиоз качественно охарактеризован на основе ИК-спектров, полученных на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum One (Perkin-Elmer Instruments). Снятие спектров проводили в смеси КВг с массовой долей образца 3 %. Степень полимеризации целлюлозы изучалась вискозиметрически по методике [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам сравнительного анализа массовой доли полиоз в составе продуктов при механохимическом воздействии (см. табл. 1, 2), деструкция полимерных цепей обусловлена щелочным гидролизом глюкозид-

ТАБЛИЦА 3

Степень полимеризации (СП) целлюлоз, выделенных из твердого остатка (ТО) торфа и ОМДС после кавитации в водных растворах щелочей

Источник целлюлозы	СП
Исходный торф	215
ОМДС	130
ТО торфа в водном растворе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84
ТО торфа в растворе NaOH	72
ТО торфа в растворе КОН	70
Продукт кавитации ОМДС	70

ных связей. На этот механизм указывает зависимость интенсивности деструкции полиоз от силы основания, используемого в качестве среды при кавитации. Выдвинутое предположение подтверждается результатами вискозиметрического изучения степени полимеризации (СП) целлюлоз, выделенных из продуктов механохимического воздействия (табл. 3).

Интересно отметить, что, независимо от типа ЛУМ, гидролитическое разрушение целлюлозы происходит до некоторого предельного значения. Очевидно, что конечное значение молекулярной массы полимера, в первую очередь, обусловлено интенсивностью механохимического воздействия, а уже потом – силой используемого основания.

Известно, что при кавитации водно-щелочных сред образуется пероксид водорода [10], поэтому в составе полиоз следует ожидать протекания окислительных процессов. Их количественная оценка выполнена на основе элементного анализа (табл. 4).

Видно, что в условиях кавитации вторичного растительного сырья их углеводная часть

ТАБЛИЦА 4

Элементный состав и атомные отношения целлюлоз, выделенных из твердого остатка (ТО) торфа и ОМДС после кавитации в водных растворах щелочей

Источник целлюлозы	Содержание, %				Н/С	О/С	N/C
	С	Н	N	О			
Исходный торф	41.6±0.1	5.8±0.0	2.1±0.0	50.5	1.6	0.9	0.04
ОМДС	38.5±0.3	5.9±0.1	0.9±0.0	54.7	1.8	1.1	0.02
Торф, окисленный в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	38.4±0.3	4.9±0.0	1.1±0.0	55.6	1.5	1.1	0.02
То же, в NaOH	37.6±0.3	4.1±0.1	0.6±0.0	57.7	1.3	1.1	0.01
То же, в КОН	37.8±0.2	3.9±0.0	0.5±0.0	57.8	1.2	1.1	0.01
Продукт кавитации ОМДС	38.4±0.3	5.1±0.0	1.1±0.0	55.4	1.6	1.1	0.02

ТАБЛИЦА 5

Функциональный состав целлюлозы, выделенной из торфа, подвергнутого кавитации в водных растворах щелочей, %

Торф	-COOH	C-OH	C=O
Исходный	3.76±0.21	8.02	1.86±0.14
Обработанный в водном р-ре NH ₃ · H ₂ O	2.23±0.28	6.77	1.88±0.07
Обработанный в водном р-ре NaOH	0.73±0.11	4.09	0.59±0.11

подвержена окислению. Интенсивность окислительной трансформации целлюлозы тем выше, чем больше сила основания, которое используется в качестве щелочной среды процесса кавитации.

Другая немаловажная особенность полученных полиоз – наличие в составе их молекул элементного азота. Кавитация торфа приводит к отщеплению некоторого количества элементного азота, причем этот процесс напрямую коррелирует с силой используемого в процессе основания. Превращения такого рода, по-видимому, обусловлены интенсивным щелочным гидролизом β-D-глюкозидной

связи, который в том числе способствует переходу в раствор мономеров полиоз, содержащих органически связанный азот.

Согласно представленным экспериментальным данным (табл. 4), увеличение числа кислородных атомов в структуре молекул целлюлоз сопровождается уменьшением числа углеродных атомов. Столь значительные изменения в структуре молекулы целлюлозы можно связать с окислением гидроксильных групп и накоплением заметного числа карбоксильных и карбонильных групп.

На основании представленных атомных отношений, а также ранее проведенных ис-

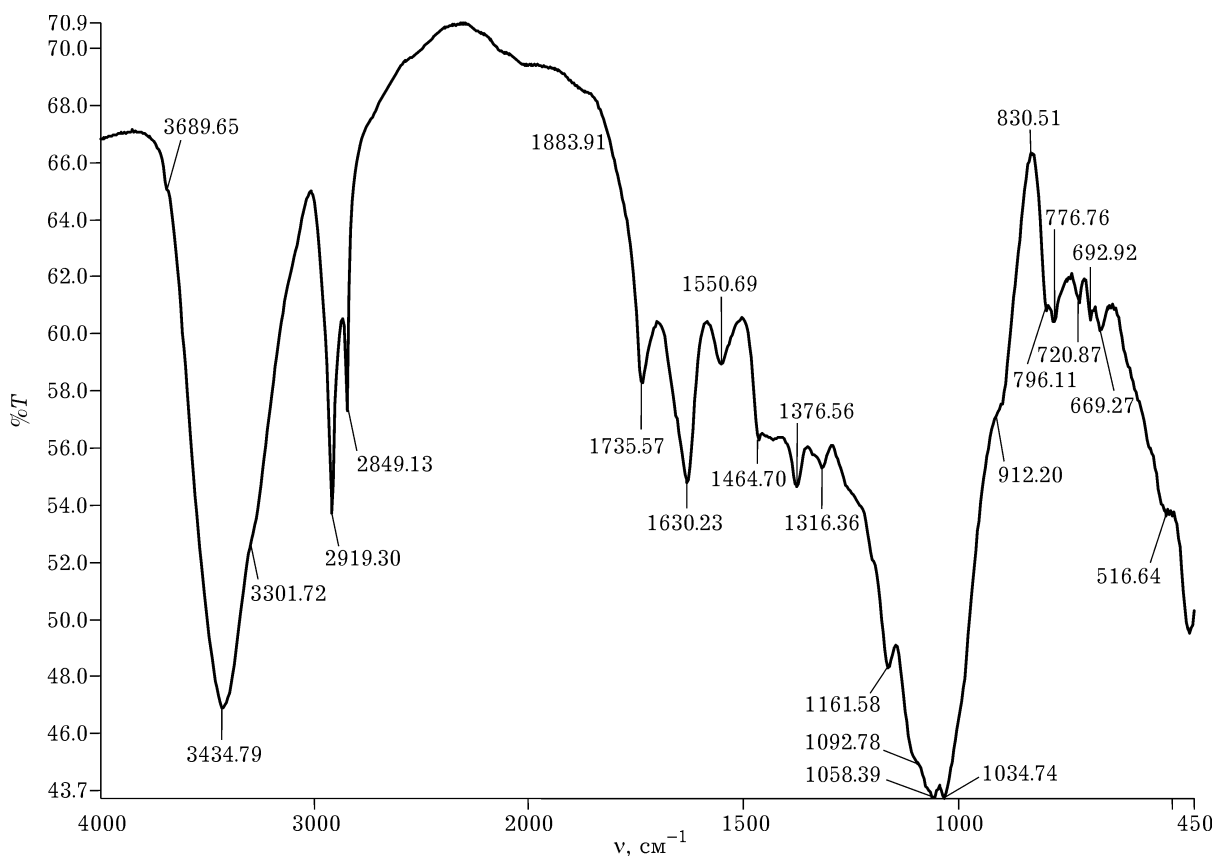


Рис. 1. ИК-спектр целлюлозы, выделенной из исходного торфа.

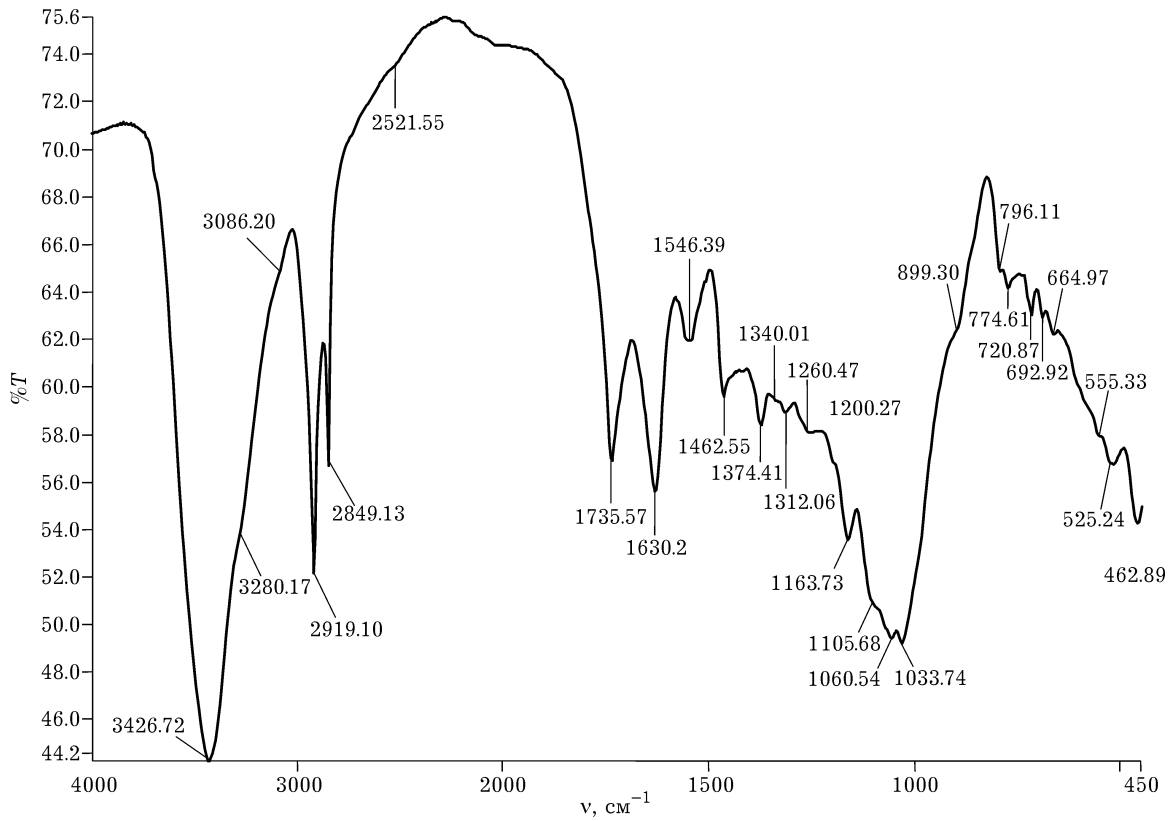


Рис. 2. ИК-спектр целлюлозы, выделенной из торфа после кавитационного воздействия в водном растворе NH_3 .

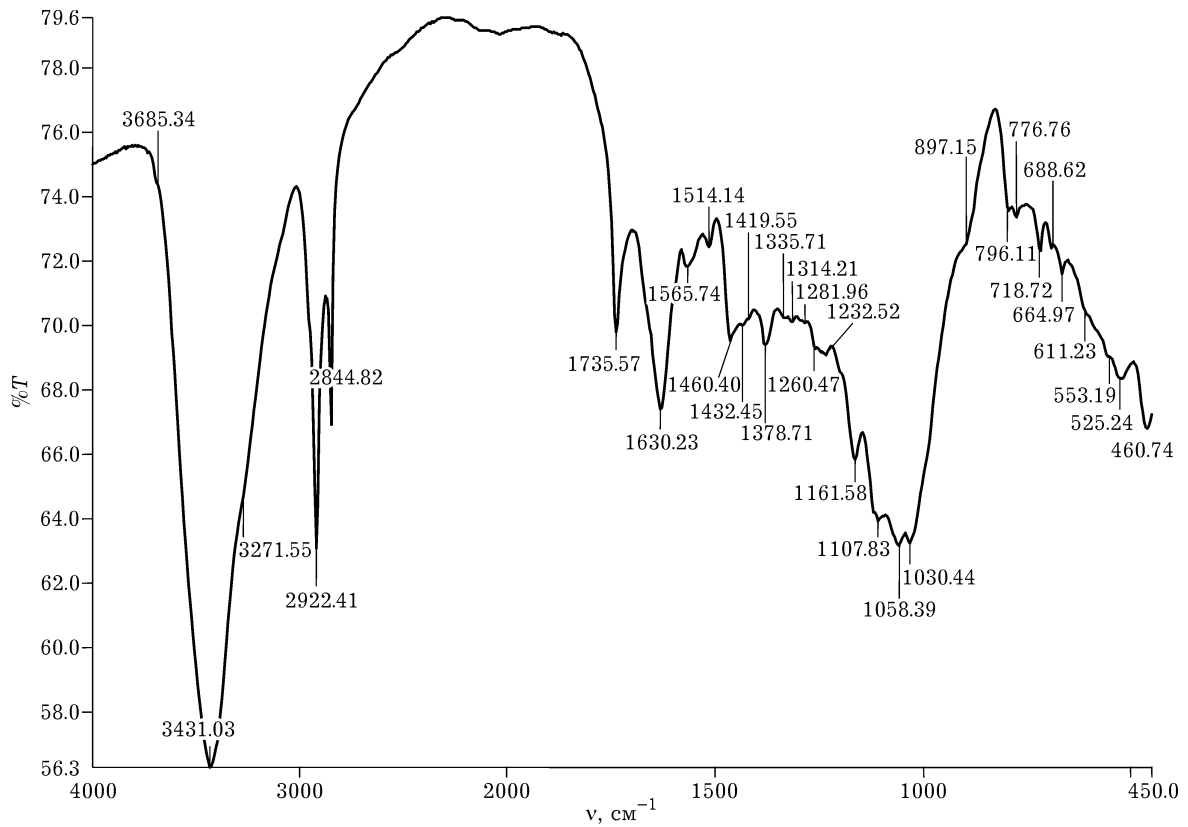


Рис. 3. ИК-спектр целлюлозы, выделенной из торфа после кавитационного воздействия в водном растворе NaOH .

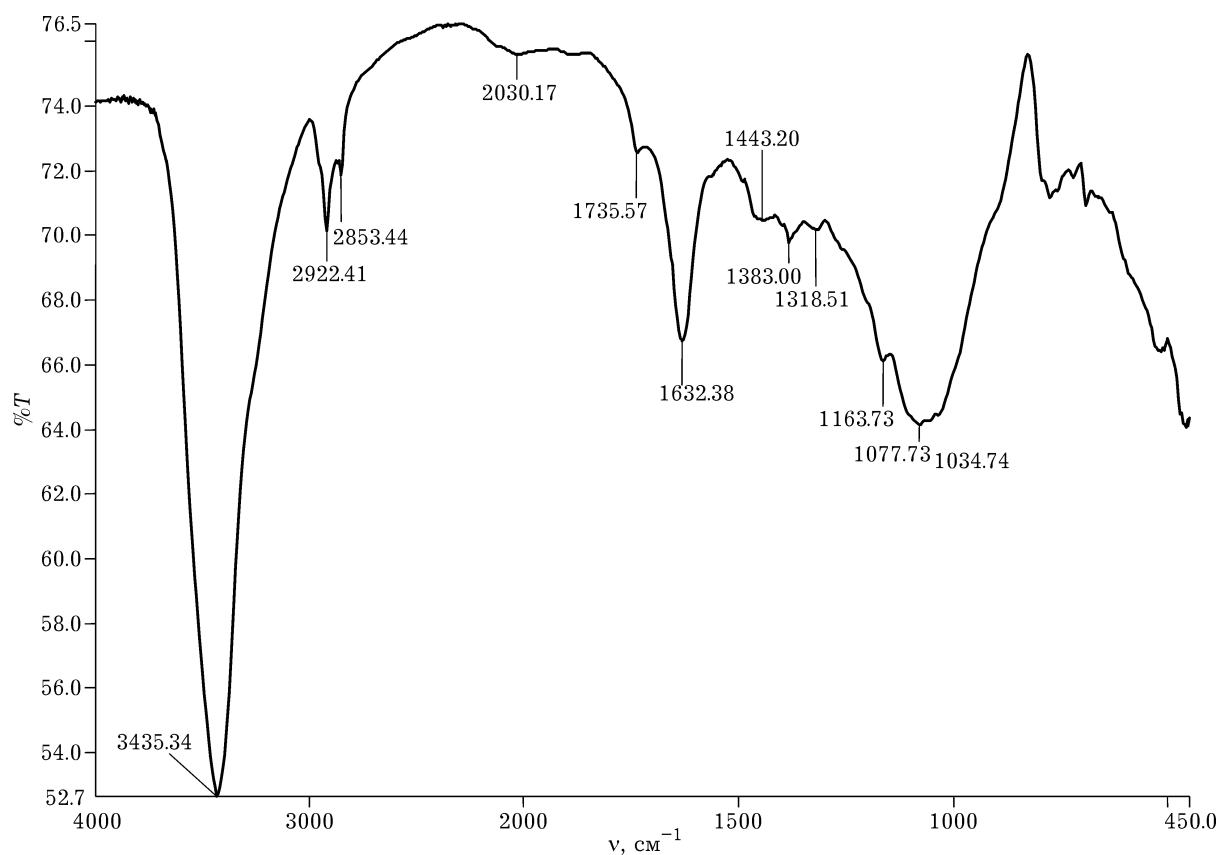


Рис. 4. ИК-спектр целлюлозы, выделенной из торфа после кавитационного воздействия в водном растворе КОН.

следований [11] можно предположить, что на стадии трибохимического воздействия преимущественному окислению подвергается первичный гидроксил глюкозидного кольца, что приводит к трансформации отдельных участков цепи целлюлозы в структуру, напоминающую полиглюкуроновую кислоту. Последующая кавитационная обработка водными растворами щелочей ведет к декарбоксилированию, в результате чего глюкуроновый фрагмент окисленной целлюлозы трансформируется в ксилозидный. При этом вся молекула окисленной целлюлозы превращается в нерегулярный полимер полиглюкуронокислозной химической природы.

Для проверки данного предположения изучен функциональный состав окисленных целлюлоз, выделенных из продуктов кавитации (табл. 5). Видно, что кавитация в щелочных средах способствует окислению гидроксильных групп. Уменьшение числа карбоксильных групп указывает на происходящие в щелочной среде процессы декарбоксилирования. При этом

интенсивность данных процессов напрямую коррелирует с силой используемого основания.

Использование водного раствора аммиака не влияет на содержание карбонильных групп, чего нельзя сказать о более сильном основании – NaOH, которое при кавитации приводит к уменьшению всех типов кислородсодержащих групп. Можно предположить, что причиной этого является щелочной гидролиз или окислительное расщепление глюкозидного кольца полимера.

Подобное предположение подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 1–4), согласно которым, в молекуле целлюлозы уменьшается число первичных гидроксильных групп (полоса поглощения при 2922 и 1280 cm^{-1}), наряду с уменьшением общего числа карбоксильных групп (1740 cm^{-1}) и менее выраженным уменьшением числа карбонильных групп (1630 cm^{-1}).

Поскольку полосы поглощения при 2922 и 1280 cm^{-1} все же присутствуют в спектрах окисленных целлюлоз, можно утверждать, что окисление первичных гидроксильных групп носит случайный характер. В результате молекула окисленной цел-

люлозы построена из случайно повторяющихся мономеров глюкозы, глюкокуроновой кислоты, ксилозы и продуктов их дальнейшего окисления.

Выводы

1. Кавитация торфа и продуктов окислительного аммонолиза растительного сырья приводит к гидролитической деструкции молекул целлюлозы, входящих в их состав.

2. Наряду с гидролизом глюкозидной связи, кавитация растительного сырья в водно-щелочных средах приводит к окислению первичных гидроксильных полиоз и их последующему декарбонилрованию, в результате чего молекулы имеют общие черты в химическом строении как с полиглюкуроновыми кислотами, так и с поликсилосой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Маслов С. Г., Инишева Л. И. // Химия раст. сырья. 1998. № 4. С. 5–7.
- 2 Пат. 2010118361/21 РФ, 2011.
- 3 Пат. 2010122182/13 РФ, 2012.
- 4 Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: СПбЛТА, 1999. 627 с.
- 5 Раковский В. Е., Пигулевская Л. В. Химия и генезис торфа М.: Недра, 1978. 231 с.
- 6 Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- 7 Пат. 98115256/06 РФ, 2000.
- 8 Толстяк А. С., Дудкин Д. В., Фахретдинова Г. Ф. // Вестн. Югорского гос. ун-та. 2012. № 3. С. 50–56.
- 9 Гельман Н. Э., Терентьева Е. А., Шанина Г. М., Кипаренко Л. М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. 295 с.
- 10 Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Наука, 1986. 300 с.
- 11 Дудкин Д. В. Взаимодействие лигноуглеводных материалов с окислителями в водном растворе аммиака при механохимическом воздействии: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2004. 182 с.

