

На правах рукописи



ПЕТРУНИНА ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРЫ ОСНОВНЫХ
ЛЕСООБРАЗУЮЩИХ ПОРОД СИБИРИ –
LARIX SIBIRICA L. и *PINUS SYLVESTRIS* L.**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки
биомассы дерева; химия древесины

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Красноярск – 2022

Работа выполнена на кафедре химической технологии древесины и биотехнологии Сибирского государственного университета науки и технологий им. М. Ф. Решетнева и в Институте леса им. В. Н. Сукачева Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск.

Научный руководитель:

доктор химических наук

Лоскутов Сергей Реджинальдович

Официальные оппоненты:

Юрьев Юрий Леонидович, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», кафедра химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов, профессор.

Гоготов Алексей Федорович, доктор химических наук, профессор.

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова»

Защита диссертации состоится «23» сентября 2022 года в 13:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.249.07 в Сибирском государственном университете науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, ауд. Ц-110 (зал заседаний).

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах) с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, ученому секретарю. E-mail: dissovetsibgtu01@mail.ru

В отзыве указывается фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица, представившего отзыв (п. 28 Положение о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», <https://www.sibsau.ru/disfiles/32461/>

Автореферат разослан « » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Исаева Елена Владимировна

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Возрастающее промышленное использование древесины обуславливает рост отходов ее переработки. Многотоннажным отходом деревообработки является кора. Находясь в короотвалах, отходы окорки наносят большой вред окружающей среде, связанный с захламливанием больших участков земли, отравлением воздуха и гидросферы продуктами горения свалок, токсичными соединениями, выделяющимися при разложении, экстрактивными веществами и т.п. Поэтому задача поиска способов (технологий) утилизации коры не потеряла своей актуальности для лесоперерабатывающих регионов России и Сибири, в частности.

Кора деревьев является ценным возобновляемым биологическим ресурсом, переработкой которого можно получать широкий спектр товаров с повышенной добавленной стоимостью. Для разработки новых технологий использования коры в производстве инновационной продукции требуются детальные знания физико-химических свойств этого весьма специфического растительного сырья, которые могут быть получены на современном уровне развития физико-химических методов анализа материалов. Потребность в знании этих свойств обусловлена возможным использованием коры как наполнителя в теплоизоляционных строительных блоках, композиционных биотехнологических материалов, термические свойства которых имеют важнейшее значение. Малоизученным является пиролиз коры. Экспериментальные данные по базовым термическим характеристикам коры основных хвойных пород Сибири крайне фрагментарны.

В последние годы отмечается повышение интереса к современным высокоинформативным аналитическим системам и методам термического анализа и пиролитической хромато-масс-спектрометрии, с помощью которых решаются самые разные задачи о физико-химических свойствах лигноцеллюлозных материалов, как основы для создания эффективных технологий их переработки.

Цель исследования – провести сравнительный анализ физико-химических свойств коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* L.) и сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.).

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- термогравиметрия (ТГ/ДТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), включая исследование кинетики и определение термодинамических параметров термической деструкции коры на базе изоконверсионных методов;
- разработка методов дифференциации лигноцеллюлозных материалов на примере коры (ритидома) лиственницы и сосны по данным ТГ/ДТГ, ДСК, аналитического пиролиза (Пи-ГХ/МС) и ИК-Фурье спектроскопии (ИКФС);
- определение параметров гигроскопичности коры на базе изотерм сорбции с применением к ним различных моделей (уравнений);

- определение компонентного состава летучих соединений коры по методу парофазного пробоотбора для газовой хроматографии (ГХ/МС);
- определение компонентного состава продуктов флэш пиролиза коры;
- применение реализованного комплексного анализа физико-химических свойств лигноцеллюлозных материалов на примере модифицированной коры (биосорбента) и одубины, получаемой после экстракции коры водно-аминоспиртовым экстрагентом.

Объект исследования. Натуральная кора лиственницы сибирской и сосны обыкновенной, отработанный биосорбент после извлечения тяжелого металла из водного раствора, а также соответствующие образцы одубины, после экстракции пятипроцентной смесью вода-МЭА.

Предмет исследования. Характеристика и дифференциация физико-химических свойств коры лиственницы и сосны на основе массива экспериментальных данных, полученных с помощью комплекса современных методов ТГ/ДТГ, ДСК, ГХ/МС, Пи-ГХ/МС и др.

Научная новизна. Впервые охарактеризованы гигроскопические свойства коры сосны и лиственницы с помощью наиболее информативных моделей сорбции (Брунауэра-Эммета-Теллера, Гугенгейма-Андерсона-де Бура, Френкеля-Холси-Хилла, Цимма-Лундберга, теория объемного заполнения микропор), примененных к экспериментальным изотермам сорбции влаги корой.

Получены новые детальные данные по неизотермической деструкции коры сосны и лиственницы, включающие профили потери массы, показатели скорости термического разложения, кинетическую характеристику термодеструкции (зависимость энергии активации от степени конверсии) и набор термодинамических параметров процесса – ΔH , ΔG , ΔS .

Предложен новый метод детальной визуализации процесса термического разложения коры (любого лигноцеллюлозного материала) и расчета «фракционности» потери массы при нагреве в ТГ-эксперименте по четвертой производной контура ДТГ. Аналогичный способ применен для дифференциации свойств коры (особенностей химического состава) по четвертой производной контуров ИКФС.

Впервые представлен компонентный состав легколетучих соединений и продуктов флэш пиролиза коры лиственницы и сосны.

Практическая значимость. Результаты термического анализа коры, включая данные о легколетучих соединениях (весь перечень найденных параметров), являются базовыми для любых технологий, предполагающих термическую обработку коры как сырья.

Результаты аналитического пиролиза коры указывают на возможность получения пиролитическим способом спектра продуктов с повышенной добавленной стоимостью.

Положения, выносимые на защиту. В рамках специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины (п. 1 – Химия и физико-химия основных компонентов биомассы дерева и некоторых видов растительного сырья (однолетние растения,

водоросли, торф, отходы сельскохозяйственного производства и др.)) на защиту выносятся:

- результаты анализа гигроскопических свойств коры лиственницы и сосны;

- термическая и термодинамическая характеристика (ТГ/ДТГ, ДСК), кинетика термодеструкции коры лиственницы сибирской и сосны обыкновенной;

- компонентный состав легколетучих веществ (парофазный анализ с помощью ГХ/МС) и пиролизатов коры (Пи-ГХ/МС) как сырья для получения востребованных продуктов с повышенной добавленной стоимостью;

- влияние экстракции водным моноэтаноламином, как одного из видов предобработки, на химический состав, пористую структуру коры лиственницы и сосны;

- оценка влияния воздействия на лигноцеллюлозный материал по методу четвертой производной контура ИКФС.

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов экспериментов обеспечена многократным повторением опытов и статистической обработкой данных, а также использованием современных методов анализа и сертифицированного оборудования. Обоснованность научных положений и выводов подтверждена публикациями и положительной оценкой представленных результатов на конференциях. Положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными.

Личный вклад автора. Автор (как специалист Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН) самостоятельно проводил все аналитические измерения (кроме ИКФС и СЭМ), обработку и анализ данных. Доля участия в публикациях по теме диссертации составляет 70–80 %.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы и результаты исследований представлялись на всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» (Красноярск, 2016, 2021 гг.), XVI Международной конференции молодых ученых посвященной 100-летию со дня рождения П. А. Гана «Леса Евразии – жемчужина Тянь-Шаня» (Бишкек, 2016), IX Международном конгрессе: «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2017), VIII Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2020 г.), конференциях молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН «Исследования компонентов лесных экосистем Сибири» (Красноярск, 2018, 2021 гг.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 11 печатных работ, из них 2 статьи в изданиях перечня ВАК, 2 статьи в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus, 7 статей в сборниках материалов международных, всероссийских научных и научно-практических конференций.

Работа выполнена в рамках Программы Фундаментальных Научных Исследований (ФНИ) СО РАН № 0359-2015-0001 «Инновационные продукты технического и пищевого назначения из коры лесообразующих пород Сибири». Номер проекта в ИСГЗ ФАНО 0356-2015-0301; Приоритетное направление V.46 «Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии...», а также в рамках госзадания по базовому проекту ИЛ СО РАН «Ксилогенез основных лесообразующих пород Сибири: инвариантность и изменчивость метаболизма, физико-химических показателей и анатомического строения древесины в изменяющихся условиях (2017–2020 гг.). Направление фундаментальных исследований VI.52, № 0356-2017-0025; рег. № НИОКТР АААА-А17-117101970008-9.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложений. Текст работы изложен на 153 страницах, иллюстрирован 36 рисунками 18 таблицами. Список использованной литературы содержит 187 источника, из которых 100 работ на иностранном языке.

Благодарности. Автор выражает благодарность за консультации и обсуждение результатов исследования д.т.н., профессору Т. В. Рязановой; д.х.н., заведующему лабораторией физико-химической биологии древесных растений С. Р. Лоскутову за научное руководство, консультации и обсуждение полученных результатов. Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории физико-химической биологии древесных растений: н.с. Г. В. Пермяковой за помощь в проведении химических исследований; н.с. А. А. Анискиной за газовую хромато-масс-спектрометрию образцов коры; н.с. М. А. Пляшечник за сканирующую электронную микроскопию образцов коры; н.с., к.б.н. Е. А. Тютьковой за запись ИК-спектров коры.

Основное содержание работы

Во введении рассмотрена актуальность исследования физико-химических свойств лигноцеллюлозных материалов, как основы для создания эффективных технологий их переработки, сформулированы цель и задачи.

В первой главе (литературный обзор) рассмотрены современные тенденции фундаментального исследования уникального по своим свойствам растительного сырья – коры древесных растений – с целью создания научной основы для разработки технологий получения из нее новых, востребованных обществом, продуктов и максимального снижения негативного воздействия этого сырья, которое, к сожалению, в настоящее время рассматривается как многотоннажный отход переработки древесины.

Представлены современные физико-химические методы исследования на примерах работ зарубежных и отечественных ученых. Обобщены весьма фрагментарные данные по гигроскопическим и термическим свойствам коры, продуктам ее быстрого (флэш) пиролиза, ИК-Фурье спектроскопии.

Во второй главе (методическая часть) описаны характеристики объектов

исследования. Исследовалась кора (ритидом) лиственницы сибирской (*Larix sibirica* L.), сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), заготовленные в одной ботанико-географической зоне Красноярского края (Красноярская лесостепь, насаждения II–III классов возраста). Подготовленные для инструментальных анализов образцы коры, изучались с помощью методов термогравиметрии (ТТ/ДТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС), аналитического пиролиза (Пи-ГХ/МС), ИК-Фурье спектроскопии (ИКФС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Такой комплексный подход к анализу физико-химических показателей коры обеспечил получение обширного массива данных, как фундаментального свойства, так и справочного для разработки новых и/или усовершенствования существующих технологий, а также для высокоточной дифференциации лигноцеллюлозного сырья. Представлен химический состав коры лиственницы (КЛ) и сосны (КС).

Подробно изложены способы подготовки образцов коры для исследований и детально прописаны рабочие параметры измерений с помощью использованных аналитических систем: TG 209 F1 и DSC 204 F1 (ФРГ), Agilent 5975C-7890A (США), EGA/PY-3030D/GCMS-QP2020 (Япония), TM-1000-SwiftED-TM EDX (Япония-Великобритания), Vertex 80 (ФРГ).

В третьей главе – обсуждение результатов.

Гигроскопические свойства коры *Larix sibirica* L. и *Pinus sylvestris* L.

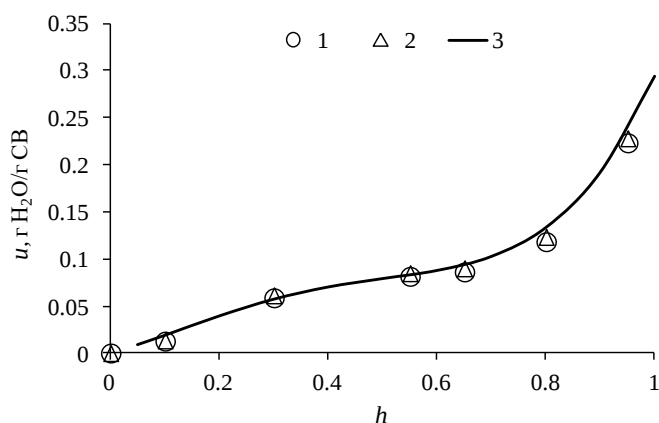


Рисунок 1 – Изотермы сорбции воды корой лиственницы (1) и сосны (2) и аппроксимирующая «обобщенная» изотерма сорбции (3)

На рисунке 1 показаны зависимости равновесного водосодержания u КЛ и КС от относительного давления водяного пара h и аппроксимирующая экспериментальные данные функция сорбции воды корой хвойных.

В таблице 1 представлены уравнения, которые были использованы для определения параметров гигроскопической влаги КЛ и КС, а в таблице 2 – рассчитанные показатели сорбционной системы (кора–водяной пар).

Анализ изотерм сорбции паров воды корой лиственницы и сосны показал, что ее гигроскопичность, практически не зависит от породы при относительной влажности внешней среды h менее 0.80 (см. таблицу 2). Отсутствие внутренних механических напряжений в коре, на что указывает низкая величина характеристической энергии сорбции (ТОЗМ), позволяет не прибегать к предварительной обработке коры для их снятия и улучшения пропитки при изготовлении плитных композиционных материалов.

Таблица 1 – Перечень уравнений (моделей) сорбции, использованных для анализа сорбции воды корой «сибирских» хвойных пород

Название модели	Уравнение
Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)	$h / [u \cdot (1-h)] = 1 / (u_m \cdot C_1) + h \cdot (C_1 - 1) / (u_m \cdot C_1)$
Гугенгейма-Андерсона-де Бура (ГАБ)	$u = \frac{u_m \cdot C \cdot K \cdot h}{(1 - K \cdot h) \cdot (1 - K \cdot h + C \cdot K \cdot h)}$
Френкеля-Холси-Хилла (ФХХ)	$\ln(1/h) = b \cdot (u_m/u)^s$
Цимма-Лундберга (ЦЛ)	$c_1 \cdot G_{11} = (1 - \phi_1) \cdot (\partial \ln \phi_1 / \partial \ln h)$
Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ)	$u = u_{max} \cdot \exp [-(\Delta G/E_c)^n]$
Флори-Хаггинса (ФХ)	$\ln(h) = \ln(1 - v) + v + \chi_1 \cdot v^2$

Таблица 2 – Показатели сорбционных свойств коры

Параметр, рассчитываемый по изотерме сорбции	Значение
БЭТ: u_m , г H ₂ O/г СВ	0.062
$S_{уд}$, м ² /г	223.3
ГАБ: u_m , г H ₂ O/г СВ	0.071
$S_{уд}$, м ² /г	256.4
ФХХ: фрактальная размерность «сорбционной поверхности»	2.44
ЦЛ: начало образования водного кластера в коре при: h	0.62
u , г H ₂ O/г СВ	0.088
ТОЗМ: характеристическая энергия сорбции, Дж/моль	972.6
ФХ: зона гидрофильности по параметру χ_1 при $h < 0.60$	$-5.0 < \chi_1 < -0.5$

На рисунке 2 представлены ТГ-кривые и четвертые производные ДТГ- ($D^4(\text{ДТГ})$) термодесорбции гигроскопической влаги из коры основных лесообразующих хвойных пород Сибири.

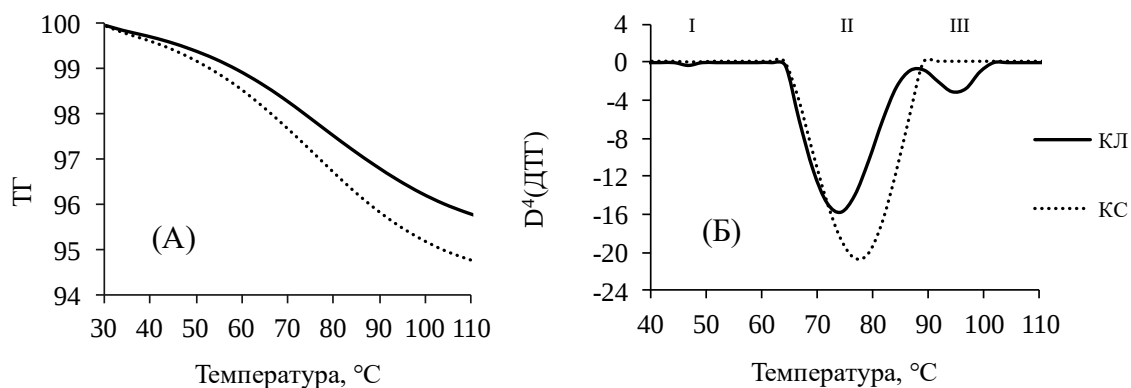


Рисунок 2 – Зависимости потери влаги корой от температуры при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере воздуха (А) и функция $f(t) = D^4(\text{ДТГ}) = d^4(\text{ДТГ})/dt^4$, I–III – «фракции» десорбирующейся воды (Б)

Как видно, термодесорбция воды из коры лиственницы отстает от испарения влаги коры сосны во всем температурном интервале записи ТГ-кривой. Гигроскопическая влага «фракционирована» по энергии связи с веществом коры и параметрам диффузии (рисунок 2). Неодинакова кажущаяся энергия активации неізотермической термодесорбции влаги, рассчитанная по уравнению Бройдо (рисунок 3).

В таблице 3 представлены термодинамические параметры сушки, определенные с помощью ДСК.

Таблица 3 – Параметры неізотермической сушки коры, найденные в экспериментах ДСК

Образец	ДСК _{min} , мВт/мг	t _{min} , °С	ΔH _{исп(1)} , Дж/г	ΔH _{исп(2)} , кДж/моль
КЛ	– 1.577	61	151.34	38.1
КС	– 1.847	66	160.51	38.0

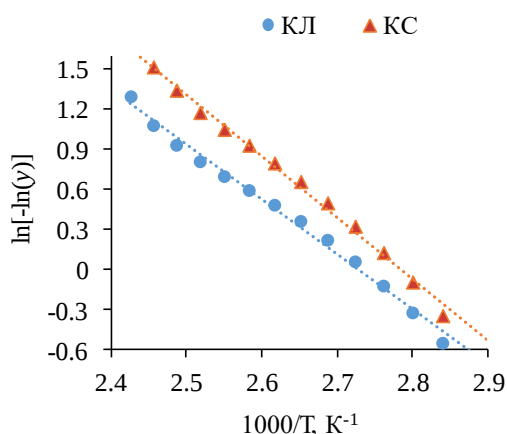


Рисунок 3 – Зависимость потери влаги образцами коры при нагреве в атмосфере воздуха со скоростью 10 °С/мин в координатах уравнения Бройдо: кора лиственницы: $y = -4.4415x + 12.062$, $R^2 = 0.987$; $E_a = 36.91$ кДж/моль; кора сосны: $y = -4.9802x + 13.795$, $R^2 = 0.989$; $E_a = 41.39$ кДж/моль

Низкая теплота термодесорбции влаги и фракционность ее испарения свидетельствуют об одновременном улетучивании при нагреве коры до 110–120 °С не только воды, но и низкомолекулярных органических веществ, с одной стороны, и указывает на сравнительно небольшие затраты энергии на сушку коры при промышленном использовании, например в производстве пеллет из коры хвойных пород Сибири – с другой.

Компонентный состав летучих соединений коры лиственницы и сосны

Большое значение при использовании измельченных необработанных лигноцеллюлозных материалов, включая кору хвойных, имеет химический (компонентный) состав эмиссии летучих соединений, которые, как правило, обладают заметной биологической активностью.

Нами впервые были проведены соответствующие исследования по технологии Headspace (парофазный пробоотбор) с использованием аналитической хромато-масс-спектрометрической системы «Agilent» (США). В таблице 4 представлен компонентный состав летучих соединений КС и КЛ.

Таблица 4 – Состав летучих соединений коры лиственницы и сосны

Наименование соединения, формула	КЛ		КС	
	Время удерживания, мин	А, % от общего содержания	Время удерживания, мин	А, % от общего содержания
1	2	3	4	5
Монотерпены				
α-Туйен, C ₁₀ H ₁₆	9.64	0.40	9.65	0.08
α-Пинен, C ₁₀ H ₁₆	10.04	34.00	10.09	59.55
Камфен, C ₁₀ H ₁₆	11.01	1.28	11.01	2.63
Бицикло[3.1.0]гекс-2-ен, 4-метил-1(1-метилэтил), C ₁₀ H ₁₄	11.43	0.27	11.43	0.19

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5
1,3,5-Циклогептатриен, 3,7,7-триметил, C ₁₀ H ₁₄	12.51	0.66	12.51	0.10
β-Пинен, C ₁₀ H ₁₆	12.83	7.33	12.83	4.00
2,6-Диметил-1,3,5,7- октатетраен, E,E-, C ₁₀ H ₁₄	—	—	13.84	0.06
β-Мирцен, C ₁₀ H ₁₆	13.99	0.24	14.00	0.27
α-Фелландрен, C ₁₀ H ₁₆	14.59	0.34	14.60	0.31
δ-3-Карен, C ₁₀ H ₁₆	14.90	18.32	14.90	3.10
α-Терпинен, C ₁₀ H ₁₆	15.29	0.49	15.29	0.28
о-Цимен, C ₁₀ H ₁₄	15.75	1.25	15.75	1.03
Лимонен, C ₁₀ H ₁₆	15.95	1.92	15.95	7.72
α-транс-Оцимен, C ₁₀ H ₁₆	—	—	16.66	0.14
τ-Терпинен, C ₁₀ H ₁₆	17.58	0.50	17.58	0.13
о-Изопропенил толуол, C ₁₀ H ₁₂	18.75	0.57	18.75	0.10
Терпинолен, C ₁₀ H ₁₆	—	—	19.02	0.49
Бензол, 1-метил-4-(1- метилэтенил)-, C ₁₀ H ₁₂	19.07	1.28	19.06	0.39
Сесквитерпены				
α-Кубебен, C ₁₅ H ₂₄	29.36	0.19	—	—
Циклосативен, C ₁₅ H ₂₄	—	—	29.65	0.08
Копаен, C ₁₅ H ₂₄	—	—	29.92	0.08
Иланген, C ₁₅ H ₂₄	—	—	30.10	0.06
Юнипен, C ₁₅ H ₂₄	—	—	30.98	0.11
Юнипен, C ₁₅ H ₂₄	31.20	0.48	—	—
Кариофиллен, C ₁₅ H ₂₄	31.68	0.29	—	—
Аристолен, C ₁₅ H ₂₄	—	—	32.45	0.04
α-Кариофиллен, C ₁₅ H ₂₄	32.76	0.24	—	—
Бициклогермакрен, C ₁₅ H ₂₄	—	—	33.64	0.25
α-Мууролен, C ₁₅ H ₂₄	—	—	33.80	0.20
β-Кадинен, C ₁₅ H ₂₄	—	—	34.66	0.45
Кадина-4,9-диен, C ₁₅ H ₂₄	—	—	34.95	1.20
α-Калакорен, C ₁₅ H ₂₀	—	—	35.21	0.07
Кислородсодержащие				
Эвкалиптол, C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	16.07	0.17
Фенхол, C ₁₀ H ₁₈ O	20.15	0.18	20.15	0.58
α-Камфоленал, C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	20.75	0.09
транс-Пинокарвеол, C ₁₀ H ₁₆ O	21.24	0.25	21.24	0.14
Камфора, C ₁₀ H ₁₆ O	21.48	0.20	21.48	0.43
β-Терпинеол, C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	21.59	0.12
Изоборнеол, C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	22.03	0.25
Пинокамфон, C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	22.20	0.08
Бицикло[2.2.1]гептан-3-он, 6,6-диметил-2-метилен,	—	—	22.29	0.05
Борнеол, C ₁₀ H ₁₈ O	22.43	0.35	22.43	0.98
α-Терпинеол, C ₁₀ H ₁₈ O	23.50	0.66	—	—

Окончание таблицы 4

1	2	3	4	5
p-Мента-1,5-диен-8-ол, $C_{10}H_{16}O$	–	–	22.53	0.10
4-Терпинеол, $C_{10}H_{18}O$	–	–	22.93	0.12
Миртена, $C_{10}H_{14}O$	23.69	0.23	23.50	2.39
Вербенон, $C_{10}H_{14}O$	24.22	0.63	–	–
Метилвый эфир тимол, $C_{11}H_{16}O$	25.28	0.72	–	–
Терпингидрат, $C_{10}H_{20}O_2$	–	–	27.15	0.04
цис-Миртанол, $C_{10}H_{18}O$	26.15	0.26	–	–
Борнилацетат, $C_{12}H_{20}O_2$	27.15	0.48	–	–
Терпин, $C_{10}H_{20}O_2$	–	–	27.77	0.08
δ -Кадиол, $C_{15}H_{26}O$	–	–	38.40	0.14
Кадалин, $C_{15}H_{18}$	–	–	38.52	0.12
Дегидроабиетил, $C_{20}H_{28}O$	50.80	0.28	–	–
Дитерпены				
Тунберген Цембрен, $C_{20}H_{32}$	45.95	6.27	–	–
Фенантрен, 7-этилен- 1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a- додекагидро-4a,7-диметил-1- метилен-, [4AS- (4aa,4aa,7a,10aa)]-, $C_{19}H_{28}$	46.10	0.25	–	–
Биформен, $C_{20}H_{32}$	48.59	0.24	–	–

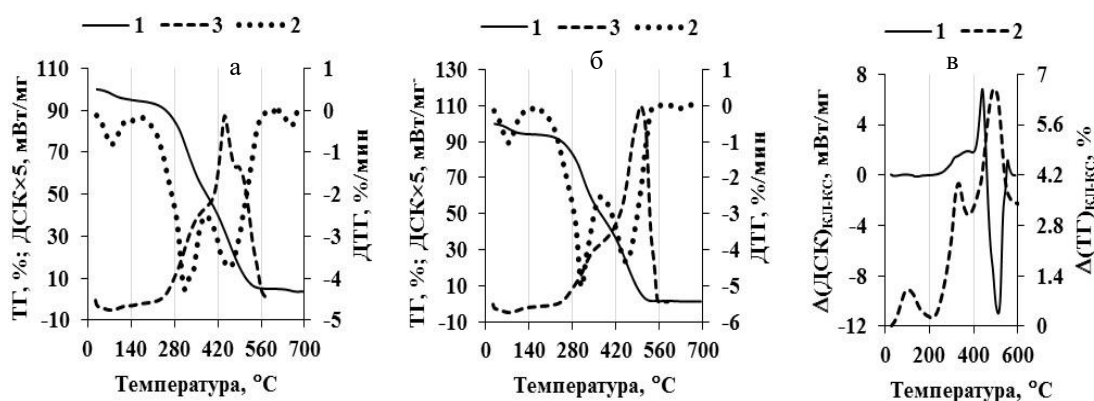
Различие в составе летучих веществ КЛ и КС проявляется в качественном и количественном отношении. В коре сосны, например, на долю пиненовой фракции приходится более 60 % от общего содержания летучих веществ, а в лиственнице их доля чуть больше 40 %. Кроме того, в составе летучих веществ лиственницы присутствуют дитерпены, которые отсутствуют в составе сосны. Легколетучие соединения КЛ и КС существенно различаются по составу сесквитерпенов и кислородсодержащих веществ.

Термогравиметрия коры лиственницы и сосны

На рисунке 4 представлены термограммы КЛ и КС, а в таблицах 5 и 6 – результаты обработки экспериментальных термограмм.

Результаты измерений свидетельствуют о сходстве (рисунок 4 а, б) и различии (рисунок 4 в) термических параметров КЛ и КС (таблицы 5, 6).

В температурном диапазоне 154(168)–335(381) °С происходит преимущественное термическое разложение углеводного комплекса – гемицеллюлоз и целлюлозы, а в интервале 373(381)–421(436) °С подвергается термодеструкции, в основном, лигнин и другие термостабильные компоненты ароматической природы. Параллельно с началом термического разложения коры при температуре выше ~170 °С происходит частичное обугливание исследуемых образцов. Образовавшийся уголь окисляется в температурном интервале 571(578)–698 °С.



На графиках (а) и (б): 1 – ТГ – потеря массы, %; 2 – ДТГ – скорость потери массы, %/мин; 3 – тепловой поток (ДСК), мВт/мг. На графике (в): 1 – $\Delta(\text{ДСК})_{\text{КЛ-КС}}$; 2 – $\Delta(\text{ТГ})_{\text{КЛ-КС}}$

Рисунок 4 – ТГ/ДТГ и ДСК коры лиственницы (а) и сосны (б)

Таблица 5 – Термическое разложение коры в окислительной среде: температурные интервалы и соответствующая им потеря массы

Образец	Температурный интервал, °C							ОМ, %
	Потеря массы, %							
КЛ	<u>29–133</u> 4.87	<u>133–168</u> 0.75	<u>168–335</u> 29.79	<u>335–381</u> 14.03	<u>381–436</u> 15.94	<u>436–578</u> 29.58	<u>578–698</u> 1.38	3.66
КС	<u>29–123</u> 5.51	<u>123–154</u> 0.38	<u>154–373</u> 44.64		<u>373–421</u> 13.18	<u>421–571</u> 34.74	<u>571–698</u> 0.28	1.28
Примечание – ОМ – остаточная масса								

Примечание – ОМ – остаточная масса

Таблица 6 – Основные параметры коры, полученные в эксперименте по ДСК

Образец	Температурный интервал, °C	$t_{\min}$, эндотермы °C	$Q_{\text{эндо}}$, Дж/г	Температурный интервал, °C	$t_{\max}$ экзотермы, °C			$Q_{\text{экзо}}$, кДж/г
КЛ	40–128	78	91.4	224–582	389*	442; 482*	540*	15.1
КС	33–131	78	147.2	215–561	319*; 364*	—**	501; 539*	15.9

* Температура в точке перегиба ДСК-кривой.

**Прочерк означает отсутствие максимума на кривой ДСК. Инструментальная погрешность определения теплового эффекта ($Q_{\text{эндо/экзо}}$) не превышала 5 %.

Графики на рисунке 4 (в) указывают на три основных стадии ($20 < t_1 < 200$; $200 < t_2 < 400$; $400 < t_3 < 600$ °C) термического разложения и свидетельствуют о несколько повышенной термоустойчивости коры лиственницы.

Анализ зависимости энергии активации от степени термической конверсии КЛ и КС (рисунок 5) показал, что термодеструкция экстрактивных веществ, гемицеллюлоз и целлюлозы КЛ и КС в температурном интервале (от 168 до ~365 °C) с точки зрения кинетики этого процесса, протекает, практически одинаково ($0.1 < \alpha < 0.4$). Существенное различие термодеструкции наблюдается в диапазоне температуры 350–550 °C ($0.4 < \alpha < 0.7$) преимущественного разложения лигнина и других термостабильных

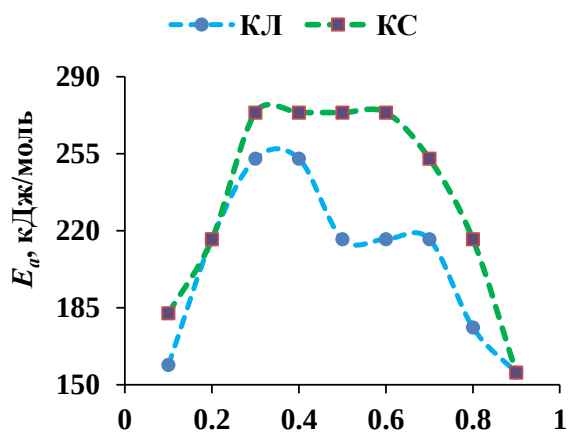


Рисунок 5 – Зависимость энергии активации термоокислительной деструкции коры от степени конверсии

компонентов коры, а также окисления образовавшегося угля. Средние значения энергии активации при ($0 < \alpha < 0.9$) термического разложения КЛ и КС составляют 206.69 и 235.29 кДж/моль соответственно.

На рисунке 6 представлены зависимости термодинамических параметров термодеструкции сухого вещества коры от степени конверсии, которые предоставляют ценную информацию о теплосодержании, осуществимости процесса, протекании произвольных реакций и т.п. для

эффективного проектирования и требуемого масштабирования процессов термической обработки и пиролиза не только коры, но и других лигноцеллюлозных материалов. Из рисунков 5 и 6 видно, что ΔH и ΔG изменяются симбатно E_a . ΔH отражает теплопередачу между активированным комплексом и реагентами: более высокие значения означают более высокую реакционную способность и более высокую скорость реакции. Характер зависимостей ΔH и E_a от α очень схож: для КЛ и КС при $E_a > \Delta H$ и всех значениях α , разность $(E_a - \Delta H)$ изменяется в пределах 5.61 ± 0.61 кДж/моль.

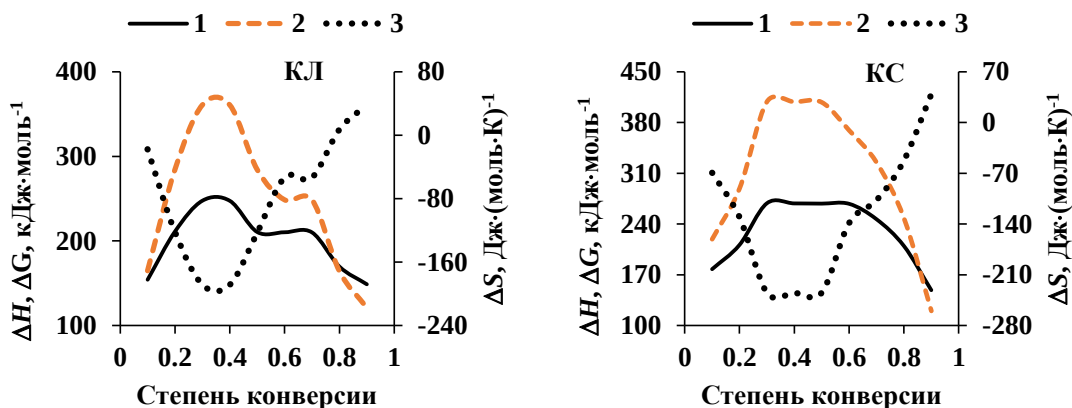


Рисунок 6 – Изменение энтальпии (1), свободной энергии Гиббса (2) и энтропии (3) в процессе термического разложения коры лиственницы и сосны

Энергия Гиббса ΔG является мерой самопроизвольности протекания процесса. При $\Delta G > 0$, что наблюдается при термодеструкции коры в неизотермических условиях (см. рисунок 6), протекают произвольные реакции в результате прогрессирующего нагрева образцов КЛ и КС.

Изменение энтропии $\Delta S = f(\alpha)$ при $0 < \alpha < 0.8$ принимает отрицательные значения, а при $\alpha > 0.8$ достигает величины $+38.2$ Дж/(моль·К) для КЛ и $+39.1$ Дж/(моль·К) для КС. Последнее означает, что при термическом разложении от ~ 170 °С, до 470 °С для КЛ и до 490 °С для КС, параллельно

улетучиванию продуктов термодеструкции происходит образование упорядоченных конденсированных структур при обугливании.

Термограммы, полученные в результате ДСК КЛ и КС при температуре выше 200 °С, характеризуются неодинаковыми параметрами: температурой в точках перегиба и максимумов на кривой теплового потока, а также интенсивностью теплового потока на заключительном этапе термоокислительной деструкции коры. Тепловой поток при термическом разложении КС при $t > 443$ °С существенно интенсивнее, чем при разложении КЛ. Вместе с тем, интегральные тепловые эффекты термического разложения КЛ и КС довольно близки – 15.1 и 15.9 кДж/г соответственно.

Детальное представление о различии внутреннего содержания контуров теплового потока при ДСК термического разложения КЛ и КС в окислительной среде дает их четвертая производная (рисунок 7).

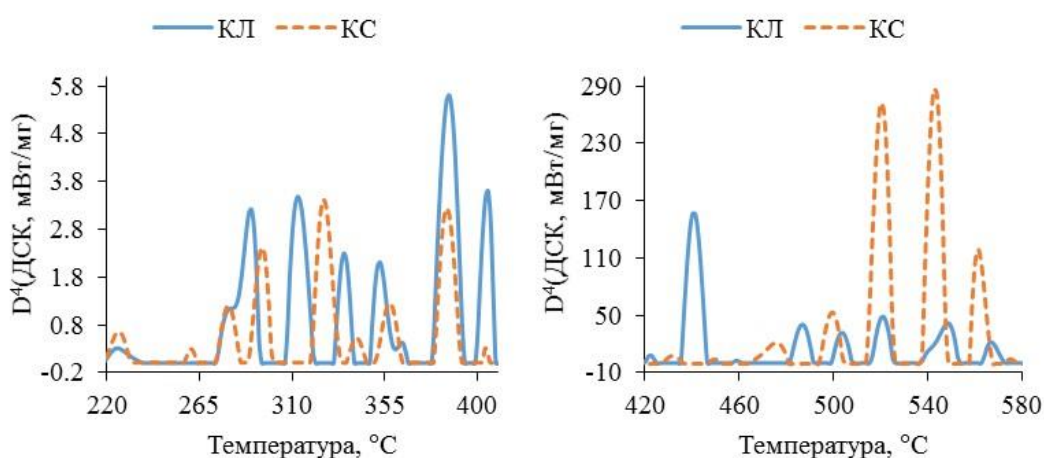


Рисунок 7 – Четвертые производные теплового потока по температуре при дифференциальной сканирующей калориметрии КЛ и КС

Представленные данные термического анализа коры «сибирских» хвойных пород свидетельствуют о возможности её использования в качестве смешанного насыпного теплоизоляционного материала с улучшенными санитарными свойствами, обусловленными пролонгированной эмиссией биологически активных терпенов, а также в качестве сырья для производства биотоплива (например, пеллет, или, композитных с отходами зернопроизводства, топливных брикетов) с приемлемой удельной теплотой сгорания около 20 МДж/кг.

Компонентный состав продуктов пиролиза коры лиственницы и сосны

Большой практический интерес представляет детальное знание продуктов флэш пиролиза КЛ и КС как сырья для пиролитической переработки с целью получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. На рисунке 8 представлена типичная пирограмма КС, а в таблице 7 идентифицированные продукты флэш пиролиза КЛ и КС.

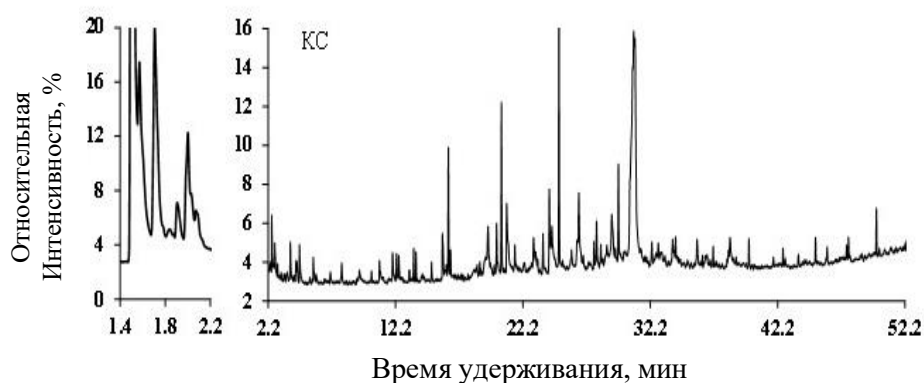


Рисунок 8 – Пирограмма коры сосны

Таблица 7 – Продукты флэш пиролиза коры лиственницы и сосны

Компонент	КЛ		КС		Проис- хождение
	ВУ, мин	A, %	ВУ, мин	A, %	
1	2	3	4	5	6
Глицидол	1.58	3.47	1.60	2.87	
Ацетон	1.73	4.59	1.67	3.21	ПС
2,3-Бутандион	1.98	1.02	1.98	1.54	ПС
Уксусная кислота	2.03	0.73	2.11	0.73	ПС
Фуран, 2-метил-	2.09	1.07	—	—	ПС
2-Пропанон, 1-гидрокси-	2.48	1.33	2.50	0.93	
Гептан, 1-фтор-	—	—	2.69	0.47	ПС
1-Гептен	2.81	0.34	2.75	0.20	
Фуран, 2,5-диметил-	2.91	0.41	—	—	ПС
Пропановая кислота, 2-оксо-, метиловый эфир	—	—	4.43	0.37	
2-Пропанон, 1-гидрокси-	3.83	0.70	—	—	
Пропановая кислота, 2-оксо-, метиловый эфир	4.38	0.49	—	—	
1-Гептен, 3-метил-	4.51	0.21	—	—	
Фурфурол	5.64	1.13	5.67	10.66	ПС
4-Циклопентен-1,3-дион	6.70	0.15	5.80	0.17	ПС
2-Фуранметанол	—	—	6.43	0.19	
Стирол	7.73	0.22	7.84	0.08	ПС
1-Нонен	8.00	0.21	8.06	0.21	ПС*
Гексанал, 3-метил-	8.86	0.98	8.88	0.83	
2-Циклопентен-1-он, 2-гидрокси-	9.33	0.63	9.40	0.31	
Камфен	—	—	10.32	0.17	
2-Фуранкарбоновый альдегид, 5-метил-	10.89	0.43	10.84	0.15	ПС
Фенол	11.98	1.70	12.05	0.59	ПС
1-Децен	12.19	0.30	12.36	0.37	Л
2-Циклопентен-1-он, 2-гидрокси-3-метил-	—	—	13.58	0.12	
Оксазолидин, 2,2-диэтил-3-метил-	12.25	1.00	—	—	
о-Цимен	—	—	13.66	0.44	
D-Лимонен	—	—	13.73	0.34	
Фенил, 2-метил-	15.05	1.54	15.11	0.33	Л

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6
р-Крезол	15.90	2.33	15.91	1.19	Л
Фенол, 2-метокси-	16.36	1.54	–	–	Л
1-Ундецен	16.40	0.15	–	–	
Фенол, 2-метокси-	–	–	16.41	2.00	ПС
1-Ундецен	–	–	16.60	0.29	Л*
Мальтол	17.15	0.10	17.15	0.05	Л*
Фенол, 3,5-диметил-	18.76	0.39	–	–	Л
Фенол, 4-этил-	19.60	0.20	–	–	Л
Креозол	20.54	2.66	20.59	2.45	Л
Катехол	20.91	4.57	21.05	5.10	Л
Бензофуран, 2,3-дигидро-	21.60	0.70	21.60	2.56	Л*
5-Гидроксиметилфурфурол	21.75	1.17	21.73	0.59	ПС
1,2-Бензендиол, 3-метил-	23.05	0.81	23.05	0.37	Л*
Фенол, 4-этил-2-метокси-	23.80	0.72	23.86	0.69	Л
1,2-Бензендиол, 4-метил-	24.20	4.04	24.16	3.37	Л*
2-Метокси-4-винилфенол	25.06	3.50	25.10	3.75	Л
Фенол, 4-(2-пропенил)-	25.89	0.12	25.96	0.42	Л
Эвгенол	26.53	0.77	26.53	0.65	Л
1-Тетрадецен	27.74	0.26	27.75	0.37	
Ванилин	28.01	1.11	28.06	0.70	Л
Транс-изоэвгенол	28.27	0.34	28.36	0.35	Л
β -D-Глюкопираноза, 1,6-ангидро-	29.30	2.93	29.31	1.73	ПС
Транс-изоэвгенол	29.73	2.00	29.66	1.54	Л
Апоцинин	30.84	1.94	30.82	8.79	
β -D-Глюкопираноза, 1,6-ангидро-	30.87	1.75	31.03	20.14	ПС
β -D-Глюкопираноза, 1,6-ангидро-	31.27	13.95	–	–	ПС
2-Пропанон, 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)	32.28	0.56	32.28	0.31	ПС
Цетен	–	–	34.18	0.28	
1-Пропанол, 3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-1-ацетат	35.85	0.40	35.94	0.56	
1-Гептадецен	37.12	0.20	–	–	
(Е)-4-(3-Гидроксипроп-1-ен-1-ил)-2-метоксифенол	–	–	38.52	0.91	Л
Кониферилловый альдегид	38.24	1.04	38.24	0.65	Л
(Е)-4-(3-Гидроксипроп-1-ен-1-ил)-2-метоксифенил	38.41	0.66	–	–	
1-Нонадецен	42.61	0.19	42.61	0.31	
1-Гептакозанол	54.21	0.78	54.26	0.34	
Гексадекановая кислота, 2-гидрокси-1-(гидроксиметил)этиловый эфир	–	–	56.00	1.35	
(Е)-3,3'-Диметокси-4,4'-дигидроксистильбен	57.88	1.22	57.88	1.08	
γ -Ситостерол	58.71	1.61	58.74	1.31	
Примечание – ВУ – время удерживания, А – относительная площадь пика, прямо пропорциональна массовой доле компонента, ПС – полисахариды, Л – лигнин. Суммарная площадь идентифицированных пиков КЛ – 77.6 %, КС – 89.7 %. Вероятность соответствия с базой данных «NIST» 91–99 %.					
* Предположительное происхождение, требующее дополнительного подтверждения.					

В экспериментах по Пи-ГХ/МС коры было идентифицировано по 55 соединений на пирограммах КЛ и КС. В пиролизатах КЛ и КС присутствуют соединения, используемые в производстве различных товаров: уксусная кислота; ванилин; эвгенол; фуран, 2-метил-; 2-метокси-4-винилфенол; фенол, 4-этил-2-метокси- и др. являющиеся продуктами с повышенной добавленной стоимостью.

Поскольку в составе пиролизатов значительную долю составляют продукты фенольного характера, то при разделении пиролизной жидкости можно получить комплекс фенольных производных, имеющий практическое применение при создании новых композиций фенолформальдегидных смол и в производстве жестких пенополиуретанов.

Ряд продуктов пиролиза коры лиственницы и сосны найдут применение в производстве синтетической резины, пестицидов, ароматизаторов в парфюмерии и пищевой промышленности, что указывает на экономическую целесообразность использования коры в качестве сырья для пиролизической переработки с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью.

В диссертации представлены два раздела, демонстрирующие возможности предлагаемого комплексного подхода к анализу физико-химических свойств лигноцеллюлозных материалов на примерах коры (модифицированной) – биосорбента, отработанного биосорбента по извлечению тяжелых металлов из техногенных вод, а также одубины, получаемой после экстракции коры водно-аминоспиртовыми смесями.

ИК-Фурье спектроскопия коры

Из сравнения результатов анализа параметров ИК-спектров КЛ, КС и одубины после экстракции водно-аминоспиртовым экстрагентом по методу сравнения отношений интенсивности поглощения на характеристических частотах (волновых числах, см^{-1}) для полимеров корового вещества (гемицеллюлоз, целлюлозы, лигнина – $I_{1508/1735}$, $I_{1606/1735}$, $I_{1508/1101}$, $I_{1735/1024}$) – идентифицированы различия химического состава полимерных комплексов КЛ и КС и установлено влияние экстракции исходного сырья.

По новому варианту, предлагаемому нами для оценки изменений в строении анализируемого материала, заключающемся в сравнении четвертых производных ИК-спектров натуральной и проэкстрагированной коры, установлены с большой точностью «адреса воздействия экстрагента» на коровое вещество по интенсивности и частоте полос поглощения.

На рисунке 9 (А) представлены ИК-спектры коры лиственницы и сосны в диапазоне «отпечатков пальцев».

Из рисунка 9 (Б) видно, что ряд полос поглощения в ИК-спектрах КЛ и КС (1793, 1735, 1623, 1515, 1438, 1318, 1282, 1213, 1107 и 783 см^{-1}) являются характеристическими для их (коры) дифференциации.

Наглядную картину изменения ИК-спектральных показателей между нативными образцами КЛ и КС и между соответствующими образцами одубины (в качестве примера), дает анализ четвертых производных спектров по ряду поддиапазонов волновых чисел (рисунок 10).

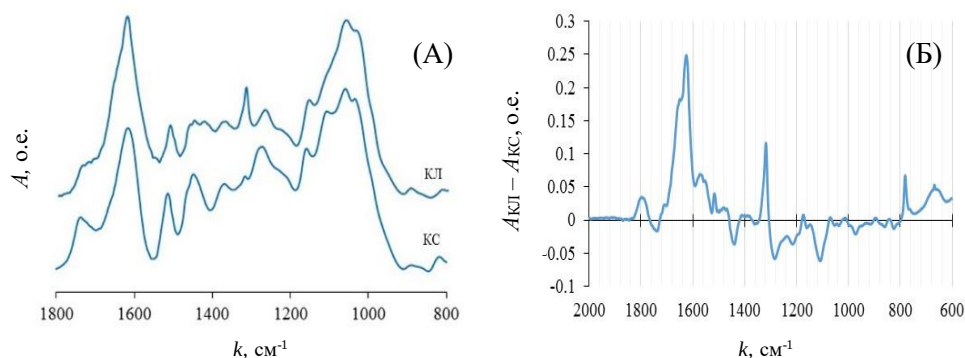
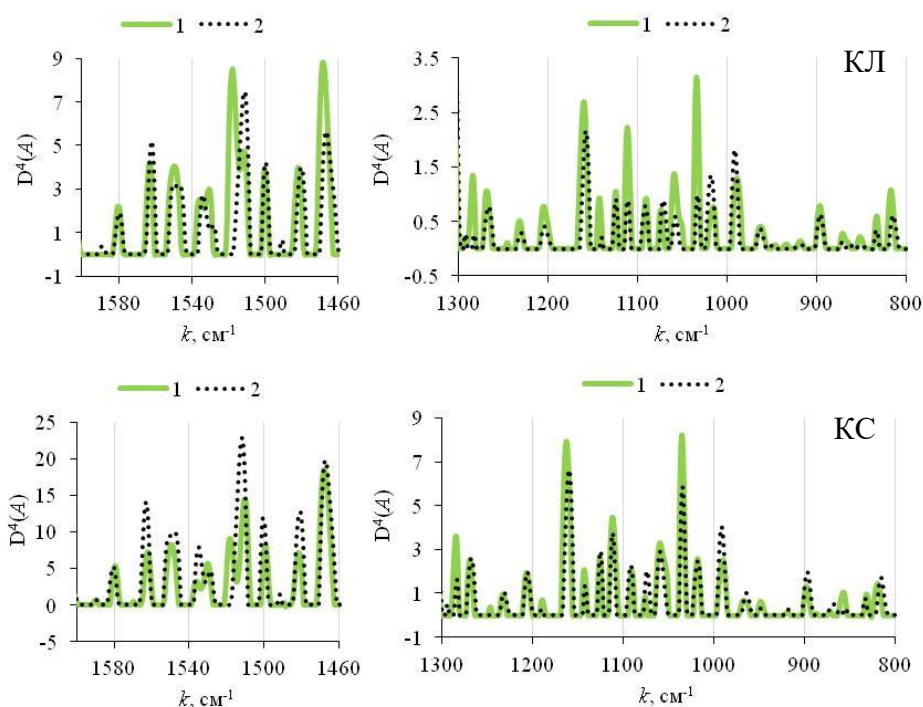


Рисунок 9 (А) – ИК-спектры КЛ и КС; (Б) – разностный спектр КЛ и КС после нормировки индивидуальных спектров на 1024 см^{-1}



1 – нативный образец, 2 – одубина

Рисунок 10 – Четвертые производные спектров поглощения нативной КЛ и КС, а также соответствующих образцов одубины, полученных после экстракции коры пятипроцентной смесью вода-МЭА

Выводы

На базе результатов измерений с помощью комплекса современных методов ТГ/ДТГ, ДСК, ГХ/МС, Пи-ГХ/МС и СЭМ получен ряд новых, актуальных для практического использования в химии древесины и лесохимии результатов исследования элементов биомассы дерева на примере коры лиственницы и сосны.

В результате аналитических измерений и расчета параметров физико-химических свойств коры лиственницы сибирской и сосны обыкновенной установлены (количественно) их сходства и различия.

1. Анализ изотерм сорбции паров воды корой лиственницы и сосны показал, что ее гигроскопичность, практически не зависит от породы при относительной влажности внешней среды h менее 0.80. Вместе с тем, «спектры фракций» гигроскопической влаги КЛ и КС существенно неодинаковы, что обусловлено различием химического состава и морфолого-анатомическим строением на микроскопическом уровне.

Отсутствие внутренних напряжений в коре, на что указывает величина характеристической энергии сорбции (ТОЗМ), позволяет не прибегать к предварительной обработке данного сырья для их снятия с целью улучшения пропитки при изготовлении плитных композиционных материалов с использованием коры.

2. Низкая теплота термодесорбции влаги и фракционность испарения свидетельствуют об одновременном улетучивании при нагреве коры до 110–120 °С не только воды, но и низкомолекулярных органических веществ, с одной стороны, и указывает на сравнительно небольшие затраты энергии на сушку коры при промышленном использовании – с другой.

3. Полученные новые данные термического и газохроматографического анализов коры лиственницы и сосны по технологии парофазного пробоотбора, свидетельствуют о возможности её использования в качестве смешанного насыпного теплоизоляционного материала с улучшенными санитарными свойствами, что обусловлено пролонгированной эмиссией биологически активных терпенов, а также в качестве сырья для производства биотоплива (например, пеллет) или, композитных с отходами зернопроизводства, топливных брикетов с приемлемой удельной теплотой сгорания около 20 МДж/кг.

4. В состав установленных в ходе исследования коры лиственницы и сосны продуктов пиролиза входят соединения, которые применяются в производстве фенолформальдегидных смол, пенополиуретанов, синтетической резины, пестицидов; используются как ароматизаторы в парфюмерии и пищевой промышленности; являются прекурсорами для синтеза веществ, применяемых для создания композиций в парфюмерии и фармацевтике и т.п., что указывает на экономическую целесообразность использования коры в качестве сырья для пиролитической переработки с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью. Высокое сходство компонентного состава продуктов пиролиза КЛ и КС при неодинаковом их соотношении позволяет подвергать пиролизу смесь КЛ и КС, «улучшая» тем самым соотношение компонентов пиролизата.

5. Экстракция коры лиственницы и сосны водой с добавлением моноэтаноламина позволяет извлекать из коры от 16 до 69 % низкомолекулярных веществ. Увеличение массовой доли органического растворителя в экстракте приводит к возрастанию выхода экстрактивных веществ и как следствие, изменению пористости одубины. Состав получаемых экстрактов коры хвойных делает их весьма перспективными для дальнейшей переработки.

6. Удаление из коры веществ, экстрагируемых водно-аминоспиртовыми смесями, приводит к существенному изменению термических показателей одубины, по сравнению с натуральной корой, определяемых с помощью методов термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и кинетического анализа экспериментальных ТГ-профилей.

В температурном диапазоне преимущественного разложения гемицеллюлоз отмечается «многоступенчатость» потери массы малыми порциями, определяемой из сопряженного анализа положения особых точек на ДТГ-кривой и потери массы по ТГ-кривым.

Основное отличие, профилей потери массы в опытах по термогравиметрии натуральной коры лиственницы и одубины заключается в малой потере массы при нагревании до температуры 280–310 °С и повышении термостабильности последней при температуре выше ~400 °С, что позволяет рассматривать одубину как экологически дружелюбный теплоизолирующий материал или как компонент теплоизолирующих композиций.

7. Интегральный экзотермический эффект термического разложения КЛ и КЛ(МЭА) в атмосфере воздуха (15.54 и 14.12 кДж/г), определенный с помощью ДСК, свидетельствует о перспективности использования этого сырья в качестве биотоплива как непосредственно, так и в составе топливных композиций.

8. Предлагаемый нами вариант анализа ряда физико-химических свойств лигноцеллюлозных материалов (термических, термодинамических, структурных и др.) на примере коры хвойных пород по методу четвертых производных контуров ИКФС и ДТГ, применен для данных объектов впервые. Метод позволяет, в частности, определять «адресность» какого-либо воздействия на кору (как, впрочем, на любой лигноцеллюлозный материал), являясь эффективным, экспрессным и не требующим сложной пробоподготовки.

Основные материалы диссертации изложены в следующих работах:

Журналы, индексируемые базами данных Scopus

1. Petrunina, E. A. Physico-chemical parameters of Siberian larch (*Larix sibirica*) bark extracted with water-amino-alcoholic extractants / E. A. Petrunina, O. A. Shapchenkova, S. R. Loskutov // *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. – 2021. – № 2. – P. 103–107, автора – 0.25 п.л.

2. Диагностика ранних изменений физико-химических свойств древесины под действием грибных инфекций / С. Р. Лоскутов, О. А. Шапченкова, Е. А. Петрунина [и др.] // *Химия растительного сырья*. – 2022. – №2. – С. 61–72, автора – 0.15 п.л.

Журналы перечня ВАК России

3. Физико-химические показатели коры лиственницы сибирской: натуральной, химически модифицированной и после адсорбции катионов тяжелых металлов / С. Р. Лоскутов, Е. А. Петрунина, О. А. Шапченкова [и др.]. – Текст : непосредственный // *Лесной весник / Forestry Bulletin*. – 2020. – Т. 24. – № 2. – С. 98–110, автора – 0.39 п.л.

4. Лоскутов, С. Р. Гигроскопические свойства коры хвойных пород Сибири: термический анализ и сорбция / С. Р. Лоскутов, Е. А. Петрунина, А. А. Анискина. – Текст : непосредственный // Сибирский лесной журнал. – 2021. – № 2. – С. 64–71, автора – 0.58 п.л.

Материалы конференций

5. Петрунина, Е. А. Термический анализ коры хвойных пород Сибири / Е. А. Петрунина, О. А. Шапченкова, С. Р. Лоскутов. – Текст : электронный // Леса Евразии – Жемчужина Тянь-Шаня: XVI Межд. конф. молодых ученых, посвященной 100-летию со дня рождения П. А. Гана. – Бишкек : Кыргызтан, 2016. – С. 42–44, автора – 0.12 п.л.

6. Петрунина, Е. А. Термический анализ модифицированной коры лиственницы / Е. А. Петрунина, С. Р. Лоскутов. – Текст : непосредственный // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: сб. статей по материалам Всерос. науч.-практ. конф. – Красноярск : СибГУ, 2016. – Т. 1. – С. 262–266, автора – 0.32 п.л.

7. Пермякова, Г. В. Экстракция коры хвойных водой с добавлением моно- и триэтаноламина / Г. В. Пермякова, Е. А. Петрунина. – Текст : непосредственный // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: сб. статей по материалам Всерос. науч.-практ. конф. – Красноярск : СибГУ, 2016. – Т. 1. – С. 269–273, автора – 0.23 п.л.

8. Утилизация коры хвойных пород с получением продуктов технического назначения / А. В. Семенович, О. А. Шапченкова, А. А. Анискина, Г. В. Пермякова, Е. А. Петрунина, С. Р. Лоскутов. – Текст : непосредственный // Биотехнология: состояние и перспективы развития : IX Междунар. конгресс. – Москва, 2017. – Т. 1. – С. 492–493, автора – 0.04 п.л.

9. Петрунина, Е. А. Термический анализ модифицированной коры лиственницы после ее применения для извлечения катионов меди из водных растворов / Е. А. Петрунина, С. Р. Лоскутов. – Текст : непосредственный // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VIII Всерос. конф. с междунар. участием; под ред. Н. Г. Базарновой, В. И. Маркина. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2020. – С. 13–15, автора – 0.25 п.л.

10. Петрунина, Е. А. Термический анализ коры лиственницы Сибирской, проэкстрагированной водно-аминоспиртовыми экстрагентами / Е. А. Петрунина, О. А. Шапченкова, С. Р. Лоскутов. – Текст : непосредственный // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: сб. материалов по итогам Всерос. науч.-практ. конф. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2020. – С. 292–296, автора – 0.21 п.л.

11. Петрунина, Е. А. Кора *Larix sibirica* Ldb.: гигроскопичность, термический анализ и пиролиз / Е. А. Петрунина, С. Р. Лоскутов. – Текст : непосредственный // Исследования компонентов лесных экосистем Сибири: материалы конкурса-конференции ФИЦ КНЦ СО РАН. – Красноярск : Институт леса им. В.Н. Сукачева ФИЦ КНЦ СО РАН, 2021. – С. 30–31, автора – 0.18 п.л.