

УДК

DOI: 10.17223/24135542/23/1

**С.И. Цыганова, Е.В. Веприкова, А.В. Левданский,
Е.В. Мазурова, О.П. Таран**

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

Влияние экстракции на структуру и сорбционную активность коры лиственницы¹

Представлены результаты исследования трансформации структуры коры лиственницы под действием «зеленых» малотоксичных растворителей, таких как H_2O , C_2H_5OH , H_2O_2 и $NaOH$, которые позволили выявить потенциальную возможность использования коры в качестве сорбента специального назначения.

С помощью рентгенофазового анализа показано, что после экстракции в спектре коры наблюдается смещение основного рефлекса отражения (002) в сторону больших углов, свидетельствующее об уменьшении межплоскостных расстояний кристаллических структур. Наибольшая трансформация с формированием структур дальнего порядка наблюдается в коре, обработанной пероксидом водорода.

Инфракрасный спектральный анализ выявил «чувствительные» функциональные группы в структуре коры, к которым относятся карбоксильные, карбонильные и сложноэфирные группы, содержащиеся в лигнине и гемицеллюлозах. Интенсивность спектральных полос этих групп заметно падает в спектрах экстрагированной коры. Наиболее заметные структурные изменения функционального состава наблюдаются в спектрах коры, обработанной пероксидом водорода и гидроксидом натрия.

Анализ сорбционной активности показал, что величины сорбции по йоду имеют достаточно высокие величины (выше 150 мг/г) для коры лиственницы до и после экстракции и свидетельствуют о наличии микропористой структуры в исследуемых образцах.

Сорбционная активность по метиленовому синему заметно повышается после процесса экстракции коры лиственницы. Максимальная сорбционная активность (118 мг/г) наблюдается у коры, обработанной пероксидом водорода, и она в 6,5 раз выше сорбционной активности исходной коры. Предполагается, что формирование мезопористой поверхности проэкстрагированной коры происходит за счет «мягкой» трансформации лигино-целлюлозной биомассы с образованием структур дальнего порядка и удаления веществ, содержащихся в лигнине и гемицеллюлозах коры.

Представленные структурные изменения и величины сорбционной активности в зависимости от типа используемого экстрагента указывают на воз-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и краевого фонда науки (грант № 20-43-242904) в рамках Государственного задания ИХХТ СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, проект 0287-2021-0017.

возможность создания микро-, мезопористого сорбента путем обработки коры пероксидом водорода и гидроксидом натрия, которые в наибольшей степени способствуют раскрытию мезопористой поверхности коры.

Ключевые слова: *кора лиственницы, экстракция, структура, сорбционная активность, морфология*

Введение

В последние годы устойчивое и ресурсоэффективное использование природного сырья становится приоритетным жизнеобеспечением. В этом ракурсе возрастает значимость древесины в различных отраслях, что обостряет конкуренцию за доступные ресурсы и, как следствие, способствует росту цен [1, 2]. В связи с этим использование коры деревьев становится все более актуальным.

В настоящее время кора является отходом деревоперерабатывающих производств и в основном сжигается или используется как мульча и компост [3, 4]. Огромные скопления коры занимают большие площади и представляют серьезную экологическую проблему из-за своей пожароопасности и выделения токсичных летучих веществ. Поэтому идет активный поиск способов ее применения в качестве сырья для получения ценных экстрактивных веществ, сорбентов, теплоизоляционных материалов, плит и др. [5–9].

В этом отношении переработка коры лиственницы сибирской является наиболее актуальной задачей ввиду того, что лиственница является одним из самых толстокорых быстрорастущих хвойных деревьев, доля коры в которой достигает от 16 до 31% от общего объема ствола [10, 11]. По химическому составу лиственничная кора невероятно богата ценными компонентами, такими как дубильные вещества, камедь, пектины, липиды (в виде воска), арабиногалактан (обладает способностью повышать иммунитет организма) и другие, которые извлекают в основном экстракционным способом [12–14]. Наиболее важные полифенольные соединения (таниды и фенольные кислоты) экстрагируют спиртом, водой и водно-спиртовым раствором при температурах 80–100°C. К сожалению, до сих пор эти способы малоэффективны ввиду низкого коэффициента извлечения и большой продолжительности процесса, а также большого выхода отработанной коры, которая практически не используется.

При поиске и разработке новых методов экстракции и оптимизации условий проведения процесса (подбор растворителей, продолжительность, температура, последовательность стадий и т.д.) важен комплексный подход, предполагающий использование отработанной коры в качестве сорбентов, сырья для получения активированных углей, фанеры и др. [4, 15]. При этом рассматриваются в основном лишь технические характеристики материала – пористость и сорбционная емкость, без детального изучения структурной трансформации коры до и после экстракции, которая, по сути, является одной из важных характеристик как для получения экстрактов определенного состава, так и при создании новых материалов из отрабо-

танной коры. Изучение трансформации структуры коры под действием «зеленых», малотоксичных растворителей позволяет не только определить наиболее активные группы, способствующие выделению определенных компонентов, но и исследовать процесс раскрытия пористой структуры коры. Изучение изменения структуры коры в процессе последовательной экстракции различными растворителями, на наш взгляд, позволит выявить потенциальную возможность ее использования в качестве сорбентов специального назначения. Помимо водной и спиртовой экстракции, которая широко используется для извлечения главным образом дубильных веществ, представляло интерес применить перекись водорода – известный «зеленый» реагент, активно разрушающий макромолекулу лигнина и широко используемый для отбеливания целлюлозы [16].

Цель работы заключалась в изучении влияния водной, этанольной, пероксид-водородной, а также щелочной обработки на трансформацию структуры коры лиственницы и определении сорбционной активности коры до и после обработки.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного сырья использовали опилки коры лиственницы Сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) фракции менее 2 мм. Опилки заливали дистиллированной водой, выдерживали в течение суток и затем отфильтровывали с последующей сушкой при температуре 90°C. Этанольная обработка включала предварительное обессмоливание опилок коры гексаном с последующим кипячением 100 г обессмоленной коры в 1 500 мл этанола в течение 3 ч на водяной бане. Затем горячий этанольный раствор отделяли фильтрованием, переносили в перегонную колбу, снабженную нисходящим холодильником, и концентрировали до 100 мл при нормальном давлении. Полученный экстракт высушивали при 80°C до полного удаления этанола. Твердый остаток коры промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при 50°C.

Окисление проэкстрагированной этанолом коры лиственницы пероксидом водорода осуществляли в котле с мешалкой типа КПЭМ-60-ОМР (Россия). Для этого в котел загружали 1 000 г проэкстрагированной этанолом коры лиственницы, заливали 1 500 мл 35%-ного пероксида водорода, 100 мл 98%-ной серной кислоты и 3 400 мл воды. Образовавшуюся смесь при перемешивании нагревали до 80°C и выдерживали при данной температуре в течение 2 ч. Охлажденную смесь отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при 50°C.

Обработку коры экстракцией 0,1%-ным раствором гидроксида натрия проводили в колбе с обратным холодильником, в которую помещали смесь исходной коры с 0,1%-ным раствором гидроксида натрия. Кипячение велось в течение 2 ч на водяной бане. Затем содержимое отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при 50°C.

Таким образом, для исследования структурных и сорбционных характеристик были получены следующие образцы коры лиственницы (КЛ):

1. Кора лиственницы после водной обработки (КЛ- H_2O).
2. Кора лиственницы после этанольной обработки (КЛ- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).
3. Кора лиственницы после этанольной и пероксидной обработки (КЛ- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2$).
4. Кора лиственницы после обработки 0,1%-ным раствором гидроксида натрия (КЛ- NaOH).

Структура образцов исследована с помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Образцы для съемки ИК-спектров готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия. Концентрация вещества постоянна и составляет 2 мг вещества на 1 000 мг КВг. Условия приготовления образцов (время перемешивания с бромистым калием, давление прессования, время вакуумирования) одинаковы. Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН в области $4\,000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, (разрешение 4 см^{-1} , количество сканов 50). Обработка спектральной информации проведена с использованием программы OPUS 5.0.

Идентификацию кристаллических фаз в образцах проводили на основе анализа дифракционной картины, регистрируемой дифрактометром ДРОН-3.

Морфологию поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus (с приставкой для энергодисперсионного микроанализа), предназначенном для измерений линейных размеров элементов микрорельефа и электронно-зондового рентгеноспектрального качественного и количественного микроанализа состава образца. Информацию о поверхности получали путем облучения образца узко сфокусированным электронным пучком. Наблюдения тонкой структуры поверхности образца проводили за счет увеличения и отображения на экране информации, полученной в обратно-рассеянных и вторичных электронах.

Адсорбционную активность образцов определяли по сорбции йода (ГОСТ 6217–74) и по сорбции метиленового синего (ГОСТ 4433–74). При определении сорбции йода образцы предварительно обрабатывали 0,2 Н раствором соляной кислоты в течение 10–30 мин при температуре 100°C для удаления серы, отфильтровывали и промывали горячей дистиллированной водой. Высушивание образцов проводили при 110°C до постоянной массы.

Результаты и обсуждение

Морфология исходной коры и продуктов после ее экстракции показывает, что кора после экстракции имеет более рыхлую, пористую текстуру (рис. 1). На поверхности образцов хаотически расположены частицы, в основном кубической формы, которые отражают минеральную составляющую коры.

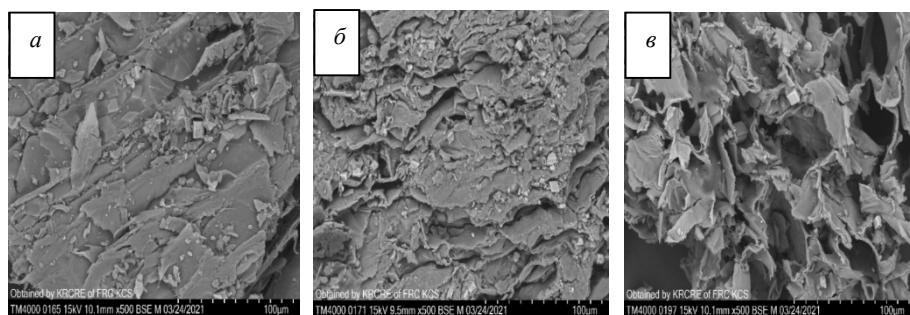


Рис. 1. Снимки исходной коры (а), после ее экстракции водой (б) и смесью этанола с перекисью водорода (в)

С помощью спектрального элементного анализа выявлено, что основными элементами коры являются С, О, а также Р, Са и Cu, причем их содержание при рассмотрении на отдельных участках снимков имеет достаточно широкий разброс. Анализ включений показал, что они состоят в основном из кальция. В качестве примера на рис. 2 представлены снимок и график спектрального распределения элементов для исходной коры ливенницы. Содержание кальция, фосфора и меди характеризует минеральную составляющую коры.

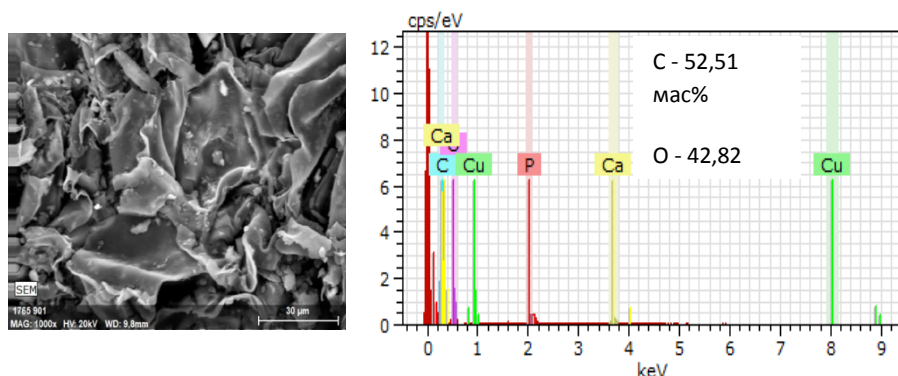


Рис. 2. Энергодисперсионный рентгеновский спектр наночастицы коры ливенницы

Рентгенофазовый анализ образцов показывает, что после обработки различными реагентами наблюдается «мягкая» трансформация структуры коры (рис. 3). На дифрактограммах всех образцов наблюдается два основных пика при 2θ 15 и 22,5°, характеризующих аморфно-кристаллическое строение целлюлозы [17–19]. Спектр целлюлозы содержит два перекрывающихся рефлекса (101) и (002), соответствующих α - и β -целлюлозам. При этом интенсивность основного рефлекса отражения (002) в спектрах коры после экстракции смещается в сторону больших углов, что свидетельствует об уменьшении межплоскостных расстояний кристаллических структур.

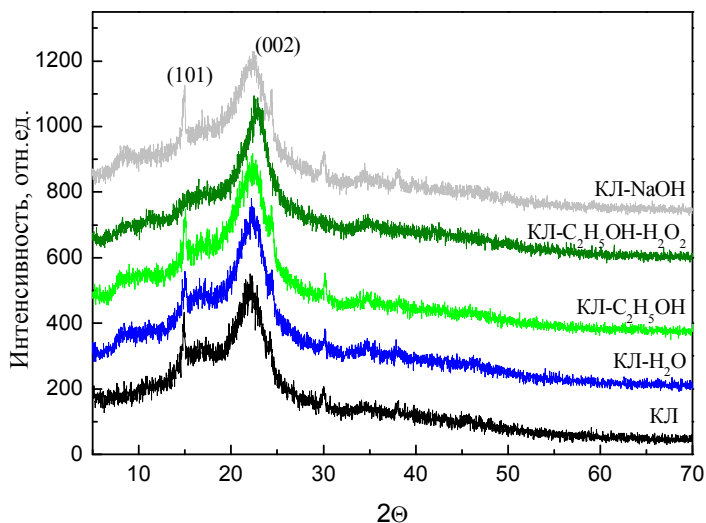


Рис. 3. Дифрактограммы исходной коры лиственницы и образцов после ее экстракции различными реагентами

Уменьшение межплоскостного расстояния, в свою очередь, характеризует меньшее количество атомов, входящих в данную плоскость, а также увеличение ее поверхностной энергии, что указывает на удаление боковых функциональных групп из плоскости структуры α -целлюлозы. В то же время наличие гало в малоугловой области ($8\text{--}10^\circ$) в спектрах коры после экстракции может быть связано с образованием кристаллоподобных структур дальнего порядка, имеющих большие межплоскостные расстояния. Таким образом, в процессе экстракции коры происходит «мягкое» перераспределение атомных структур с удалением некоторых функциональных групп из α -целлюлозы и формирование структур дальнего порядка. При этом наибольшее смещение рефлекса (002) и, следовательно, наибольшая структурная трансформация наблюдаются в спектре $\text{KL-C}_2\text{H}_5\text{OH-N}_2\text{O}_2$.

Для выявления в структуре коры наиболее чувствительных к используемым реагентам функциональных групп проведен сравнительный инфракрасный спектральный анализ полученных образцов. На рис. 4 представлены спектры коры до и после экстракции водой, этанолом, перекисью водорода и гидроокисью натрия. Спектры всех образцов имеют сходную базовую структуру: сильная широкая полоса OH-группы в области $3\,300\text{--}3\,600\text{ см}^{-1}$, C–H-связи в интервале $2\,800\text{--}3\,000\text{ см}^{-1}$ и полосы поглощения в области $1\,750\text{--}500\text{ см}^{-1}$ (fingerprint region).

Интенсивность полос поглощения в спектрах коры после экстракции в основном заметно ниже, чем в спектре исходной коры, что указывает на частичное удаление структурных фрагментов коры под действием реагентов. Наиболее заметное уменьшение интенсивностей полос наблюдается при $1\,738$ и $1\,625\text{ см}^{-1}$ в спектрах коры после экстракции образцов H_2O ,

C_2H_5OH и особенно $NaOH$, что, по-видимому, связано с селективным взаимодействием этих молекул с карбоксильными, карбонильными и сложноэфирными группами лигнина и гемицеллюлоз [19, 20], приводящим к частичному удалению последних.

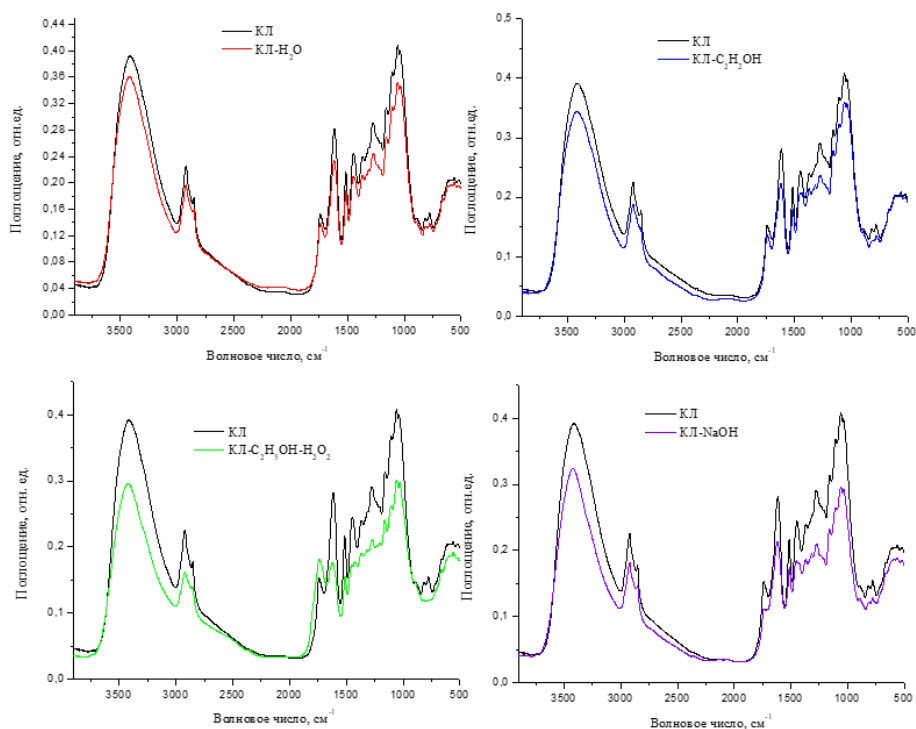


Рис. 4. ИК-спектры коры лиственницы до и после экстракции разными реагентами

Интересно отметить, что последовательная экстракция коры этанолом и пероксидом водорода приводит к усилению в спектре полосы при 1738 см^{-1} , т.е. окисление коры H_2O_2 приводит к образованию дополнительного количества карбоксильных и карбонильных групп в лигнине и гемицеллюлоз коры.

Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии выявлены наиболее реакционноспособные функциональные группы в структуре коры, к которым относятся карбоксильные, карбонильные и сложноэфирные группы, содержащиеся в лигнине и гемицеллюлозах. Отмечено также, что наиболее существенные структурные изменения функционального состава коры наблюдаются при обработке коры пероксидом водорода и гидроксидом натрия.

Полученные образцы тестировали на сорбционную активность по йоду и метиленовому синему. Известно, что краситель метиленовый синий и йод являются модельными сорбатами и используются как «молекулярные

щупы» с размерами молекул 0,2 нм для йода и 1,5 нм для метиленового синего [21].

По величине сорбции йода можно судить о содержании в образце микропор с размерами эффективных диаметров 0,6–1,5 нм, а по сорбции метиленового синего – о содержании мезопор, имеющих большие размеры – 1,5–50 нм.

В таблице приведены результаты анализа по сорбционной активности исследованных образцов. Сорбционная активность по йоду коры лиственницы до и после экстракции имеет достаточно высокие величины (выше 150 мг/г). Данные по сорбции показывают, что наибольшей микропористостью по сравнению с другими обладает образец КЛ-NaOH.

Сорбционная активность (А) коры лиственницы до и после экстракции водой, этанолом, пероксидом водорода и гидроксидом натрия

Образец	$A_{\text{йод}}$, мг/г	$A_{\text{МС*}}$, мг/г
КЛ	171,26	18,28
КЛ-Н ₂ O	158,78	59,59
КЛ-С ₂ H ₅ ОН	183,88	64,18
КЛ-С ₂ H ₅ ОН-Н ₂ O ₂	151,31	118,35
КЛ-NaOH	206,30	96,19

МС* – метиленовый синий.

Сорбционная активность по метиленовому синему достаточно высока у образцов, обработанных С₂H₅ОН-Н₂O₂ и NaOH, т.е. в процессе экстракции этими реагентами можно увеличить доступность мезопористой поверхности коры молекулам данного вещества. Можно предположить, что формирование микро- и мезопористой поверхности проэкстрагированной коры происходит за счет как трансформации структуры лигнино-целлюлозной биомассы с образованием структур дальнего порядка, так и удаления веществ, содержащихся в лигнине и гемицеллюлозах коры.

Выводы

Показана возможность создания микро-, мезопористого сорбента путем обработки коры различными реагентами. Наилучшей сорбционной активностью по йоду обладает кора, обработанная 0,1%-ным раствором NaOH, а по метиленовому синему – кора, обработанная С₂H₅ОН-Н₂O₂.

Установлено, что в процессе экстракции коры различными реагентами происходят перераспределение атомных структур и формирование структур дальнего порядка.

Выявлены наиболее реакционноспособные функциональные группы в структуре коры, к которым относятся карбоксильные, карбонильные и сложноэфирные группы, содержащиеся в лигнине и гемицеллюлозах. Отмечается, что наиболее существенные структурные изменения наблюдаются при последовательной обработке коры этанолом и пероксидом водорода.

да, которые приводят не только к трансформации лигнино-целлюлозной структуры и удалению наиболее реакционноспособных веществ, но и к образованию «новых» активных центров в виде карбоксильных и карбонильных групп в лигнине и гемицеллюлозах коры.

Литература

1. Barbu M., Paulitsch M. Development of wood-based products worldwide // *ProLigno*. 2015. № 11 (4). P. 104–109.
2. Lilja K., Loukola-Ruskeeniemi K. Wood-based bioeconomy solving global challenges. The Ministry of Economic Affairs and Employment of Finland, 2017. 64 p.
3. Pásztor Z., Mohácsiné I.R., Gorbacheva G., Börösök Z. The utilization of tree bark // *Bioresources*. 2016. № 11 (3). P. 7859–7888.
4. Kain G., Lienbacher B., Barbu M.-C., Richter K., Petutschnigg A. Larch (*Larix decidua*) bark insulation board: interactions of particle orientation, physical–mechanical and thermal properties // *European Journal of Wood and Wood Products*. 2018. № 76. P. 489–498.
5. Tudor E.M., Barbu M.C., Petutschnigg A., Réh R., Krišt'ák L. Analysis of larch-bark capacity for formaldehyde removal in wood adhesives // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2020. Vol. 17, № 764. P. 1–9.
6. Svoikin F., Birman A., Bacherikov I., Mater O., Bozhbov V. Perspectives of bark dump recycling at wood processing enterprises // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 817. Art. 012033.
7. Grazhdannikov A.E., Kornaukhova L.M., Rodionov V.I., Pankrushina N.A., Shults E.E., Fabiano-Tixier A.S., Popov S.A., Chemat F. Selecting a green strategy on extraction of birch bark and isolation of pure betulin using monoterpenes // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. № 6 (5). P. 6281–6288.
8. Rhazi N., Hannache H., Sesbou A., Charrier B., Pizzi A., Charrier F., Bouhtoury E. Green extraction process of tannins obtained from Moroccan *Acacia mollissima* barks by microwave: Modeling and optimization of the process using the response surface methodology RSM // *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. № 12 (8). P. 2668–2684.
9. Veprikova E.V., Kuznetsova S.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Obtaining of organomineral fertilizers on the basis of wood bark (review) // *J. Siberian Federal University. Chemistry*. 2016. № 4 (9). P. 414–429.
10. Rudkovsky A.V., Fetisova O.Yu., Chesnokov N.V. Sorption of oil products by carbon sorbents from Siberian larch bark // *J. Siberian Federal University. Chemistry*. 2016. № 9. P. 109–118.
11. Ravber M., Knez Ž., Škerget M. Isolation of phenolic compounds from larch wood waste using pressurized hot water: extraction, analysis and economic evaluation // *Cellulose*. 2015. № 22 (5). P. 3359–3375.
12. Faggian M., Bernabè G., Ferrari S., Francescato S., Baratto G., Castagliuolo I., Dall'Acqua S., Peron G. Polyphenol-rich *Larix decidua* bark extract with antimicrobial activity against respiratory-tract pathogens: a novel bioactive ingredient with potential pharmaceutical and nutraceutical applications // *Antibiotics*. 2021. № 10 (7). P. 789.
13. Bianchi S., Krosalakova I., Janzon R., Mayer I., Saake B., Pichelin F. Characterization of condensed tannins and carbohydrates in hot water bark extracts of European softwood species // *Phytochemistry*. 2015. № 120. P. 53–61.
14. Baldan V., Sut S., Faggian M., Gassa E.D., Ferrari S., De Nadai G., Francescato S., Baratto G., Dall'Acqua S. *Larix decidua* bark as a source of phytoconstituents: an LC-MS study // *Molecules*. 2017. № 22. P. 1974.
15. Matsumae T., Horito M., Kurushima N., Yazaki Y. Development of bark-based adhesives for plywood: utilization of flavonoid compounds from bark and wood. II // *Journal of Wood Science*. 2019. № 65 (9). P. 1–9.

16. Wu Y., Wu J., Yang F., Tang C., Huang Q. Effect of H₂O₂ bleaching treatment on the properties of finished transparent wood // *Polymers*. 2019. № 11 (5). Art. 776.
17. Ahvenainen P., Kontro I., Svedström K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials // *Cellulose*. 2016. № 23 (2). P. 1073–1086.
18. Алешина Л.А., Гуртова В.А., Мелех Н. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе. Петрозаводск : Изд-во ПетрГУ, 2014. 240 с.
19. Lionetto F., Del Sole R., Cannoletta D., Vasapollo G., Maffezzoli A. Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity // *Materials*. 2012. № 5. P. 1910–1922.
20. Dobrică I., Bugheanu P., Stănculescu I., Ponta C. FTIR spectral data of wood used in Romanian traditional village constructions // *Analele Universității din București – Chimie*. 2008. Vol. 17, № 1. P. 33–39.
21. Елифанцева Н.С., Симкин Ю.Я. Изменение химического состава древесины и свойств получаемых активных углей в зависимости от длительности сроков усыхания дерева // *Современные проблемы науки и образования*. 2008. № 4. С. 111–112.

Информация об авторах:

Цыганова Светлана Ивановна, кандидат химических наук, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: light@icct.ru

Веприкова Евгения Владимировна, кандидат технических наук, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: veprikova2@mail.ru

Левданский Александр Владимирович, кандидат химических наук, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: alexsander.l@mail.ru

Мазурова Елена Валентиновна, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: len.mazurowa@yandex.ru

Таран Оксана Павловна, доктор химических наук, профессор, Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (Красноярск, Россия). E-mail: taran.op@icct.krasn.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 23, 6–18. DOI: 10.17223/24135542/23/1

S.I. Tsyganova, E.V. Veprikova, A.V. Levdansky, E.V. Mazurova, O.P. Taran

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

Effect of extraction on the structure and sorption activity of larch bark

This paper presents the results to study the transformation of the structure of larch bark under the influence of “green” low-toxic solvents, such as H₂O, C₂H₅OH, H₂O₂ and NaOH which revealed the potential for using the bark as a sorbent for special purposes.

It was shown by X-ray phase analysis that a shift of the main reflection (002) towards large angles in the spectrum of the extracted bark is observed, which indicates

a decrease in the interplanar distances of crystal structures. The greatest transformation with the formation of long-range order structures is observed in the bark treated with hydrogen peroxide.

IR spectral analysis revealed "sensitive" functional groups in the structure of the bark which include carboxyl, carbonyl and ester groups contained in lignin and hemicelluloses. The intensity of the spectral bands of these groups decreases markedly in the spectra of the extracted bark. The most noticeable structural changes of functional composition are observed in the spectra of the bark extracted with hydrogen peroxide and sodium hydroxide.

Sorption activity for iodine has rather high values (more than 150 mg/g) for larch bark before and after extraction and indicate the presence of a microporous structure.

The sorption activity for methylene blue increases markedly after the extraction of larch bark. The maximum sorption activity (118 mg/g) is observed in the bark treated with hydrogen peroxide, which is 6.5 times higher than the sorption activity of the original bark. It is assumed that the formation of the mesoporous surface of the extracted bark occurs due to the "soft" transformation of the lignin-cellulose biomass with the formation of long-range order structures and the removal of substances contained in lignin and hemicelluloses of the bark.

The presented structural changes and values of sorption activity depending on the type of used extractant indicate the possibility of creating a micro-, mesoporous sorbent by treating the bark with hydrogen peroxide and sodium hydroxide which to the greatest extent contribute to the opening of the mesoporous surface of the bark.

Keywords: larch bark, extraction, structure, sorption activity, morphology.

References

1. Barbu M., Paulitsch M. Development of wood-based products worldwide. *ProLigno*. 2015, 11(4), 104–109.
2. Lilja K., Loukola-Ruskeeniemi K. Wood-based bioeconomy solving global challenges. The Ministry of Economic Affairs and Employment of Finland, 2017, 64 p.
3. Pásztor Z., Mohácsiné I.R., Gorbacheva G., Börcsök Z. The utilization of tree bark. *Bio-resources*. 2016, 11(3), 7859–7888.
4. Kain G.; Lienbacher B.; Barbu M.-C.; Richter K., Petutschnigg A. Larch (*Larix decidua*) bark insulation board: interactions of particle orientation, physical–mechanical and thermal properties. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2018, 76, 489–498.
5. Tudor E. M., Barbu M. C., Petutschnigg A., Réh R., Krišťák L. Analysis of larch-bark capacity for formaldehyde removal in wood adhesives // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2020, 17, 764, 1–9.
6. Svoikin F., Birman A., Bacherikov I., Mater O., Bozhbov V. Perspectives of bark dump recycling at wood processing enterprises. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020, 817, 012033.
7. Grazhdannikov A.E., Kornaukhova L.M., Rodionov V.I., Pankrushina N.A., Shults E.E., Fabiano-Tixier A.S., Popov S.A., Chemat F. Selecting a green strategy on extraction of birch bark and isolation of pure betulin using monoterpenes. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018, 6(5), 6281–6288.
8. Rhazi N., Hannache H., Sesbou A., Charrier B., Pizzi A., Charrier F., Bouhtoury E. Green extraction process of tannins obtained from Moroccan *Acacia mollissima* barks by microwave: Modeling and optimization of the process using the response surface methodology RSM. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8), 2668–2684.
9. Veprikova E.V., Kuznetsova S.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Obtaining of organomineral fertilizers on the basis of wood bark (review). *J. Siberian Federal University. Chemistry*. 2016, 4 (9), 414–429.

10. Rudkovsky A.V., Fetisova O.Yu., Chesnokov N.V. Sorption of oil products by carbon sorbents from siberian larch bark. *J. Siberian Federal University. Chemistry.* 2016, 9, 109–118.
11. Ravber M., Knez Ž., Škerget M. Isolation of phenolic compounds from larch wood waste using pressurized hot water: extraction, analysis and economic evaluation. *Cellulose*, 2015, 22(5) 3359–3375.
12. Faggian M., Bernabè G., Ferrari S., Francescato S., Baratto G., Castagliuolo I., Dall'Acqua S., Peron G. Polyphenol-rich *Larix decidua* bark extract with antimicrobial activity against respiratory-tract pathogens: a novel bioactive ingredient with potential pharmaceutical and nutraceutical applications. *Antibiotics.* 2021, 10(7), 789.
13. Bianchi S., Krosłakova I., Janzon R., Mayer I., Saake B., Pichelin F. Characterization of condensed tannins and carbohydrates in hot water bark extracts of European softwood species. *Phytochemistry*, 2015, 120, 53–61.
14. Baldan V., Sut S., Faggian M., Gassa E.D., Ferrari S., De Nadai G., Francescato S., Baratto G., Dall'Acqua S. *Larix decidua* bark as a source of phytoconstituents: an LC-MS study. *Molecules.* 2017, 22, 1974.
15. Matsumae T., Horito M., Kurushima N., Yazaki Y. Development of bark-based adhesives for plywood: utilization of flavonoid compounds from bark and wood. II // *Journal of Wood Science*, 2019, 65(9), 1–9.
16. Wu Y., Wu J., Yang F., Tang C., Huang Q. Effect of H₂O₂ bleaching treatment on the properties of finished transparent wood. *Polymers.* 2019, 11, 776.
17. Ahvenainen P., Kontro I., Svedström K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. *Cellulose*, 2016, 23(2), 1073–1086.
18. Aleshina L.A., Gurtova V.A., Melekh N. *Struktura i fiziko-himicheskie svojstva cellyuloz i nanokompozitov na ih osnove* [Structure and physicochemical properties of celluloses and nanocomposites based on them]. Petrozavodsk: Izd-vo PetrGU. 2014, 240 p. (in Russian)
19. Lionetto F., Del Sole R., Cannoletta D., Vasapollo G., Maffezzoli A. Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity. *Materials.* 2012, 5, 1910–1922.
20. Dobrică I., Bugheanu P., Stănculescu I., Ponta C. FTIR spectral data of wood used in Romanian traditional village constructions. *Analele Universității din București – Chimie.* 2008, 17, 1, 33–39.
21. Epifanceva N.S., Simkin YU.YA. *Izmenenie himicheskogo sostava drevesiny i svojstv poluchaemykh aktivnykh uglej v zavisimosti ot dlitelnosti srokov usyhaniya dereva* [Changes in the chemical composition of wood and the properties of the obtained active carbons, depending on the duration of the drying time of the tree]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya.* 2008, 4, 111–112. (in Russian)

Information about the authors:

Tsyganova Svetlana Ivanovna, Ph.D., Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: light@icct.ru

Veprikova Evgenia Vladimirovna, Ph.D., Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: veprikova2@mail.ru

Levdansky Alexander Vladimirovich, Ph.D., Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: alexsander.l@mail.ru, 660036

Mazurova Elena Valentinovna, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: len.mazurova@yandex.ru

Taran Oksana Pavlovna, director, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: taran.op@icct.krasn.ru