

УДК 519.242/54.05

DOI: 10.17223/24135542/23/5

**В.А. Ионин<sup>1,2</sup>, А.С. Казаченко<sup>1,2</sup>, Е.В. Елсуфьев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН  
(г. Красноярск, Россия)*

<sup>2</sup> *Сибирский федеральный университет (г. Красноярск, Россия)*

## **Переработка коры кедра сибирского (*Pinus sibirica*) с экспериментальной и математической оптимизацией выделения танинов и этаноллигнинов<sup>1</sup>**

*Предложен метод интегрированной переработки коры кедра сибирского с математической оптимизацией для выделения танинов и этаноллигнинов. Установлено влияние времени экстракции и концентрации этилового спирта на выход танинов, а также влияние температуры и времени обработки на выход этаноллигнина из коры кедра сибирского. Методом экспериментальной оптимизации обнаружено, что при высокой концентрации этилового спирта, используемого в процессе экстракции, выделение танинов со временем резко снижается, а при использовании более разбавленных растворов извлечение интенсифицируется. Методом математической оптимизации показано, что максимальный выход танинов – до 15,5% – достигается при концентрации водного раствора этилового спирта 70,1% и продолжительности экстракции 11,2 ч. Установлено, что оптимальными условиями получения этаноллигнина коры кедра с выходом 19,4% являются концентрация этилового спирта 61,1% и температура процесса 232,2°C. Выделенные танины и этаноллигнины коры кедра охарактеризованы методом ИК-спектроскопии.*

**Ключевые слова:** *кора кедра, танины, этаноллигнин, оптимизация, ИК-спектроскопия*

### **Введение**

Кордревесные отходы, составляющие 13–21 мас. % от древесной биомассы [1, 2], являются основными твердыми углеродсодержащими отходами современных деревообрабатывающих, целлюлозно-бумажных производств [3].

В настоящее время более половины отходов коры складировается, а оставшаяся часть используется как дешевый источник энергии на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности или компостируется для применения в сельском хозяйстве. Однако кора характеризуется высоким содержанием золы, низкой точкой спекания и низкой теплотворной

---

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

способностью по сравнению с древесиной. Следовательно, она не является лучшим сырьем для прямого производства энергии. Тем не менее кора содержит высокие концентрации экстрактивных веществ (полифенольных веществ, танинов, урсонических кислот, БАВ и др.), а также лигнина [4, 5], применение которых активно развивается в химической промышленности. Таким образом, полная переработка коры в химические продукты и материалы имеет большие технологические и экономические преимущества перед ее утилизацией.

Кора кедрa сибирского, широко распространенного на территории Западной и Восточной Сибири, Северной Монголии и Китая [6–8], помимо основных компонентов содержит гемицеллюлозы с преимущественным содержанием глюкозы и арабинозы, органические кислоты – протокатеховую, эпигаллокатехиновую, сириноголовую, ванилиновую и др. [9], флавоноиды – кверцетин, дигидрокверцетин, таксифолин, пиносильвин [9], а значит, служит перспективным сырьем для получения веществ с высокой добавленной стоимостью и может использоваться при получении функциональных материалов.

Цель данной работы – численная оптимизация процессов выделения из коры кедрa сибирского максимального количества танинов и этанолигнинов, которые имеют наиболее широкое применение среди вторичных компонентов кородревесных отходов.

### **Материалы и методы**

**Подготовка коры кедрa сибирского.** В качестве сырья для проведения экспериментов использовали кору кедрa, предварительно измельченную на роторной ножевой мельнице марки РМ-120 (Вибротехник, г. Санкт-Петербург) с отверстиями разгрузочного полотна 3 мм. Из измельченной коры удаляли влагу до содержания не более 1% выдержкой в сушильном шкафу при температуре 100–105°C.

**Выделение экстрактивных веществ коры кедрa.** Навески образцов коры кедрa экстрагировали гексаном до полного удаления смолистых веществ в аппарате Сокслета объемом 250 мл при 60–65°C в течение 16 ч.

Обессмоленную кору кедрa сибирского экстрагировали в аппарате Сокслета кипящими растворами этилового спирта концентрацией, достигающей до 90%, в течение 12 ч. Твердый остаток после экстракции промывали дистиллированной водой при гидромодуле 1:20, температуре 65–70°C, отфильтровывали на воронке Бюхнера, фильтрат концентрировали на ротационном испарителе. Выход дубильных веществ определяли по изменению массы твердого остатка коры кедрa с учетом равновесной влажности.

Во избежание случайных ошибок одновременно проводили по три опыта и усредняли результаты. Полученные экстракты дубильных веществ анализировали методом ИК-спектроскопии.

**Получение этанолигнина коры кедрa сибирского.** Процесс получения этанолигнина коры кедрa сибирского проводили в автоклавном реакторе

ChemRe SYStem R-201 (Корея) объемом 300 мл. В реактор загружали 10,0 г коры кедр сибирского после выделения танинов, а также 100 мл раствора этилового спирта (60, 78 или 96% в зависимости от условий проведения процесса). Автоклав герметизировали, троекратно продували аргоном, после чего нагревали до необходимой температуры (190, 220 или 250°C). Процесс проводили в течение 3 ч, после чего автоклав остужали до комнатной температуры, реакционную смесь фильтровали на бумажном фильтре и промывали этиловым спиртом до прозрачных промывных вод. Твердый остаток сушили на воздухе.

Фильтрат упаривали на ротационном испарителе до объема 30 мл, охлаждали до температуры 5°C, после чего добавляли охлажденную до 4°C дистиллированную воду в объеме 270 мл. Выпавший осадок оставляли в холодильнике (при температуре не выше 10°C) на 12 ч, после чего фильтровали на воронке Бюхнера и сушили при температуре 50°C до постоянной массы. Выход этанолигнина определяли отношением массы выделенного этанолигнина к массе навески коры кедр.

**Математическая оптимизация.** Математическую оптимизацию процесса выделения дубильных веществ и этанолигнина коры кедр проводили с использованием программного обеспечения Statgraphics Centurion XVI, DOE block (Design of Experiment) согласно методике [10, 11].

**Физико-химический анализ полученных веществ.** Регистрацию ИК-спектров дубильных веществ и этанолигнинов проводили на ИК-Фурье спектрометре IR Tracer-100 (Shimadzu, Япония) в области 4 000–400 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия при одинаковых условиях (2 мг на 1 000 мг бромида калия).

Определение элементного состава исходной и проэкстрагированной коры кедр было проведено на CHNSO элементном анализаторе Vario EL cube (ELEMENTAR, Германия).

### **Обсуждение результатов**

**Экстракционная обработка коры кедр сибирского.** Согласно работам [12, 13], измельчение и последовательная экстракция коры растворителями с возрастающей полярностью позволяет интенсифицировать процессы экстракции и получить экстракты более узкого фракционного состава. В результате проведения предварительного обессмоливания повышается доступность и извлекаемость получаемых веществ, что, однако, сказывается на их идентификации физико-химическими методами ввиду наложения некоторых фракций.

**Оптимизация процесса выделения танинов этиловым спиртом.** В исследование включены в качестве независимых переменных два фактора. Экспериментальные данные, интервалы варьирования факторов ( $X_1$  – концентрация раствора этилового спирта, %;  $X_2$  – время экстракции, ч) и выходной параметр ( $Y_1$  – выход экстрактивных дубильных веществ, %) приведены в табл. 1.

**Выход танинов в результате обработки растворами этилового спирта**

Концентрация водного раствора этилового спирта, % ( $X_1$ )	Время экстракции, ч ( $X_2$ )	Выход экстрактивных дубильных веществ, % ( $Y_1$ )
70	4	6,911
70	8	13,101
70	12	14,982
80	4	7,345
80	8	10,761
80	12	12,666
90	4	8,111
90	8	8,995
90	12	9,004

Согласно табл. 1, после 4 ч экстракции в присутствии 90%-ного раствора этилового спирта выделяется большее количество танинов, чем в случае использования более разбавленных растворов этилового спирта, однако при увеличении времени экстракции наибольшее количество танинов выделяется в присутствии 70%-ного раствора этилового спирта. Такое явление может быть связано со способностью высококонцентрированных растворов этилового спирта образовывать пленку на поверхности волокон целлюлозы, затрудняя проникновение растворителя, применяемого в экстракции, вглубь коры, а, следовательно, и извлечение экстрактивных веществ.

Зависимость выхода экстрактивных танинов от переменных факторов – концентрации водного раствора этилового спирта и времени экстракции – аппроксимированы уравнением регрессии:

$$Y_1 = -19,7838 + 0,328167X_1 + 5,30004X_2 - 0,000733333X_1^2 - 0,0448625X_1X_2 - 0,0697396X_2^2. \quad (1)$$

Дисперсионный анализ показал, что в границах принятых условий эксперимента наибольший вклад в суммарную дисперсию вносит фактор  $X_2$  – время экстракции (табл. 2). Влияние источника дисперсии на выходной параметр считается статистически значимым, если уровень значимости  $P < 0,05$ , соответствующий доверительной вероятности 95%.

На рис. 1 представлены результаты сравнения значений выходного параметра  $Y_1$ , полученных в эксперименте, со значениями, прогнозируемыми по уравнению (1). Близость большинства экспериментальных точек к прямой указывает на хорошие прогностические свойства уравнения регрессии.

Графическое представление влияния переменных факторов процесса – концентрации водного раствора этилового спирта и времени экстракции – на выход танинов в виде поверхности отклика показано на рис. 2.

Согласно построенной по уравнению (1) модели, оптимальными условиями получения танинов с выходом 15,5% являются концентрация водного раствора этилового спирта 70,1% и продолжительность экстракции 11,2 ч.

Дисперсионный анализ для  $Y_1$  (выход танинов, %), зависящего от переменных факторов –  $X_1$  (концентрация этилового спирта, %) и  $X_2$  (время экстракции, ч)

Влияние фактора (Source)	Эффективность влияния (F-ratio)	Уровень значимости (P-value)
$X_1$	29,29	0,0124
$X_2$	75,74	0,0032
$X_1^2$	0,02	0,8868
$X_1X_2$	28,68	0,0127
$X_2^2$	5,55	0,0999
$R^2$	97,9	
$R_{ADJ}^2$	94,4	

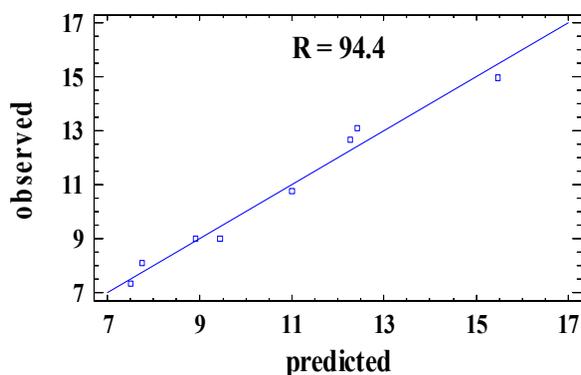


Рис. 1. График прогнозируемых по модели (сплошная линия) и наблюдавшихся в эксперименте (точки) значений выходного параметра (выход танинов, %)

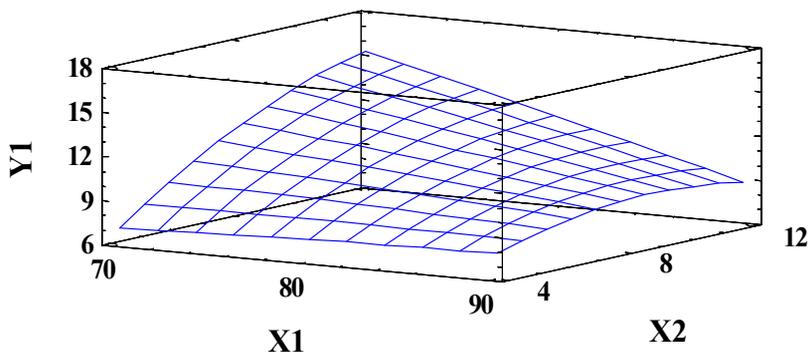


Рис. 2. Поверхность отклика выходного параметра  $Y_1$  (выход танинов, %), зависящего от переменных факторов –  $X_1$  (концентрация этилового спирта, %) и  $X_2$  (время экстракции, ч)

На рис. 3 приведены ИК-спектры танинов, выделенных из коры кедра при помощи растворов этилового спирта различной концентрации. Все

ИК-спектры полученных веществ обладают схожим профилем. Первый отличительный пик в области полосы поглощения  $3415\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о высокой степени вовлеченности ОН-групп в образование водородных связей [14], в то время как раздвоенный пик в областях  $2922$  и  $2851\text{ см}^{-1}$  связан с колебаниями связи С–Н в  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ -группах [15, 16].

Пик в области  $1701\text{ см}^{-1}$  говорит о колебании групп С=О карбоновых кислот, альдегидов и др.,  $1616\text{ см}^{-1}$  – о высоких значениях колебаний ароматического кольца [17], характерных для танинов. В зарегистрированных ИК-спектрах отмечаются полосы поглощения при  $1516\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных связей С–С неконденсированных ароматических соединений. Интенсивность полос поглощения при  $1280\text{ см}^{-1}$  позволяет судить о колебании симметричных связей С–О–С, а также о колебании связей С–О кольцевой структуры флавоноидосоединений танинов и С–CHR–С-преобразованиях. Интенсивная полоса поглощения при  $1315\text{ см}^{-1}$  характерна для валентных колебаний связи С–N [14], в то время как пик в области полосы поглощения  $779\text{ см}^{-1}$  позволяет предположить наличие незначительного количества групп  $\text{NH}_2$ .

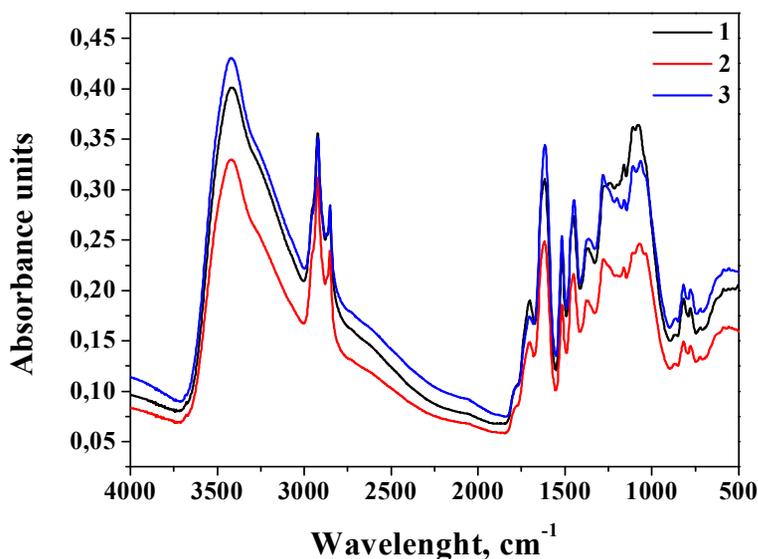


Рис. 3. ИК-спектры танинов, выделенных из коры кедр после 8 ч экстракции: 1 – 90%-ным раствором этилового спирта; 2 – 80%-ным раствором этилового спирта; 3 – 70%-ным раствором этилового спирта

Для оценки изменения химического состава после извлечения экстрактивных компонентов, образцы коры сосны были изучены методами элементного анализа (табл. 3).

**Результаты элементного анализа (CHNSO) образцов коры  
кедра сибирского до и после переработки**

Образец	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
До экстракции	50,51	5,92	0,45	0	41,09
После экстракции	48,44	5,58	0,38	0	44,08
Целлюлоза	44,4	6,20	0	0	49,40

Согласно полученным данным, в результате переработки отмечается снижение доли углерода и повышение доли кислорода, что вызвано сольватационными взаимодействиями экстрактивных веществ с кислородосодержащими функциональными группами в процессе переработки коры кедр. Содержание азота в образцах незначительно и колеблется за счет реакций конденсации органических веществ.

**Оптимизация процесса получения этаноллигнинов коры  
кедра сибирского**

Для получения этаноллигнина коры кедр был взят образец после экстракции танинов с максимальным выходом. В расчет численной оптимизации процесса получения этаноллигнинов коры кедр включены в качестве независимых переменных два фактора (в скобках – уровни их варьирования):  $X_3$  – концентрация водного раствора этилового спирта (60, 78, 96%);  $X_4$  – температура процесса (190, 220, 250°C). Результат процесса получения этаноллигнина коры кедр характеризовали выходным параметром:  $Y_2$  – выход этаноллигнина коры кедр, мас. %.

**Влияние концентрации водного раствора этилового спирта и температуры  
процесса на выход этаноллигнина коры кедр**

Концентрация водного раствора этилового спирта ( $X_3$ ), %	Температура процесса ( $X_4$ ), °C	Выход этаноллигнина коры кедр ( $Y_2$ ), %
60	190	16,3
78	190	11,5
96	190	7,3
60	220	17,9
78	220	16,2
96	220	9,4
60	250	19,3
78	250	13,5
96	250	7,9

Согласно данным, представленным в табл. 4, при увеличении концентрации этилового спирта в процессе идет уменьшение выхода этаноллигнина. При использовании 96%-ного этилового спирта, при переходе от 190 к 220°C происходит увеличение выхода этаноллигнина коры кедр на 2,1%.

При переходе от докритических условий (220°C) к сверхкритическим (250°C) при использовании 96%-ного этилового спирта выход уменьшается с 9,4 до 7,9 мас. %, что может быть связано с деструкцией этанолигина в сверхкритических условиях.

При использовании 60%-ного водного растворов этилового спирта в сверхкритических условиях достигается максимальный выход этанолигина коры кедрa (19,3 мас. %).

Зависимость выхода этанолигина коры кедрa от переменных факторов – концентрации водного раствора этилового спирта и температуры процесса – аппроксимирована уравнением регрессии:

$$Y_2 = -103,904 + 0,321914X_3 + 1,0304X_4 - 0,0022119X_3^2 - 0,001111X_3X_4 - 0,0020741X_4^2. \quad (2)$$

Дисперсионный анализ показал, что в границах принятых условий эксперимента наибольший вклад в суммарную дисперсию вносит фактор концентрации водного раствора этилового спирта –  $X_3$  (табл. 5). На это указывают высокие значения дисперсионных отношений  $F$ , а также низкие значения коэффициента  $P$ .

Т а б л и ц а 5

**Дисперсионный анализ для  $Y_2$  (выход этанолигина, %), зависящего от переменных факторов –  $X_3$  (концентрация этилового спирта, %) и  $X_4$  (температура процесса, °C)**

Влияние фактора (Source)	Эффективность влияния (F-Ratio)	Уровень значимости (P-Value)
$X_3$	96,27	0,0023
$X_4$	3,61	0,1534
$X_3^2$	0,71	0,4612
$X_3X_4$	1,00	0,3919
$X_4^2$	4,82	0,1157
$R^2$		97,3
$R_{adj}^2$		92,7

Результаты сравнения значений выходного параметра  $Y_2$ , полученных в эксперименте, со значениями, прогнозируемыми по уравнению (2), приведены на рис. 4. Прямая линия соответствует расчетным (прогнозируемым) значениям  $Y_2$ , точки – экспериментальные значения.

Графическое представление влияния переменных факторов процесса – концентрации водного раствора этилового спирта  $X_3$  и температуры процесса  $X_4$  – на выход этанолигина коры кедрa в виде поверхности отклика приведено на рис. 5.

Согласно построенной по уравнению (2) модели, оптимальными условиями получения этанолигина коры кедрa с выходом 19,4% является концентрация водного раствора этилового спирта 61,1% и температура процесса 232,2°C.

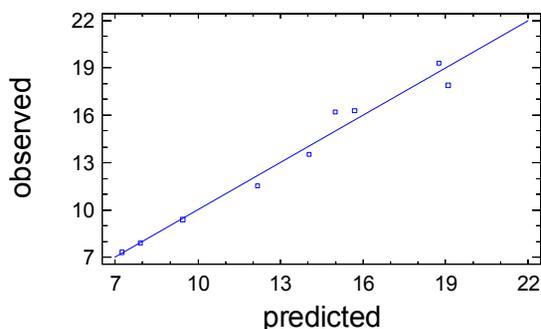


Рис. 4. График прогнозируемых по модели (сплошная линия) и наблюдавшихся в эксперименте (точки) значений выходного параметра (выход этаноллигнина, %)

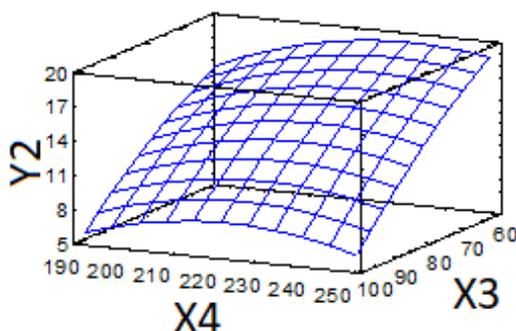


Рис. 5. Поверхность отклика выходного параметра  $Y_2$  (выход этаноллигнина, %), зависящего от переменных факторов –  $X_3$  (концентрация этилового спирта, %) и  $X_4$  (температура процесса, °C)

В ИК-спектре образцов этаноллигнина (рис. 6), полученного в среде до- и сверхкритического этанола, наблюдаются интенсивные полосы поглощения  $3\ 000\text{--}2\ 800$  и  $1\ 467$ ,  $1\ 462$ ,  $1\ 452\ \text{см}^{-1}$ , обусловленные валентными и деформационными колебаниями алифатических  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп [15, 16], полосы при  $1\ 367$  и  $1\ 379\ \text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям групп  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $761\ \text{см}^{-1}$  – колебаниям скелета  $(\text{CH}_2)_4$ .

Триплет полос с максимумами  $\approx 1\ 600$ ,  $\approx 1\ 510$  и  $\approx 1\ 455\ \text{см}^{-1}$  обусловлен колебаниями связей  $\text{C}=\text{C}$  бензольного кольца [17].

Наблюдается увеличение интегрального значения полос поглощения при  $1\ 706\ \text{см}^{-1}$ , описывающих колебание карбоксильной группы (для этаноллигнина коры кедр сибирского, полученного в сверхкритическом этаноле (96% -ный этиловый спирт,  $250^\circ\text{C}$ )), по сравнению с полосой поглощения  $1\ 605\ \text{см}^{-1}$  (для этаноллигнина коры кедр сибирского, полученного в докритическом этаноле (60%-ный этиловый спирт,  $190^\circ\text{C}$ )), описывающей колебание бензольного кольца, что может быть связано с увеличением количества карбоксильных групп вследствие окисления части бензольных групп.

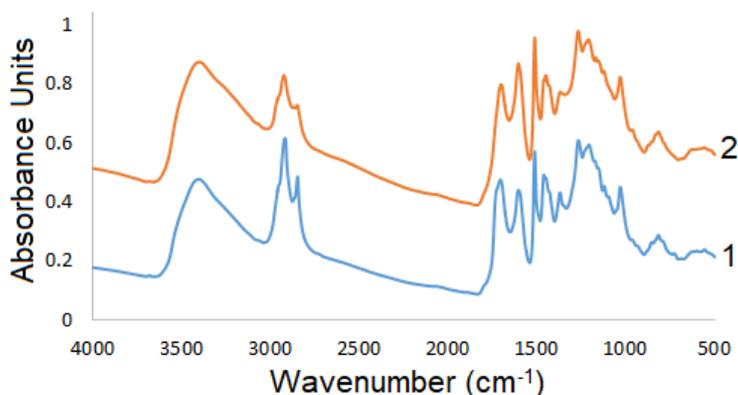


Рис. 6. ИК-спектры: 1 – этаноллигнин коры кедр сибирского, полученный в сверхкритическом этаноле (96%-ный этанол, 250°C); 2 – этаноллигнин коры кедр сибирского, полученный в докритическом этаноле (60%-ный этанол, 190°C)

### Заключение

Проведена экстрактивная обработка растворами этилового спирта предварительно обессмоленных измельченных образцов коры кедр сибирского. Впервые методом экспериментальной и математической оптимизации определены условия экстракции на выход танинов с максимальным выходом 15,5 мас. %: концентрация водного раствора этилового спирта 70,1% и продолжительность процесса 11,2 ч.

Впервые методом экспериментальной и математической оптимизации установлены условия максимального выхода этаноллигнина из коры кедр сибирского. Установлено влияние концентрации водного раствора этилового спирта и температуры процесса на выход этаноллигнина коры кедр сибирского. Показано, что оптимальными условиями получения этаноллигнина коры кедр с выходом 19,4% является концентрация водного раствора этилового спирта 61,1% и температура процесса 232,2°C.

Полученные танины и этаноллигнины были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии.

### Литература

1. Feng S., Cheng S., Yuan Z., Leitch M., Xu C. Valorization of bark for chemicals and materials : A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. Vol. 26. P. 560–578.
2. Miranda I., Gominho J., Mirra I., Pereira H. Chemical characterization of barks from *Picea abies* and *Pinus sylvestris* after fractioning into different particle sizes // Industrial Crops and Products. 2012. Vol. 36, № 1. P. 395–400.
3. Pratima Bajpai. Pulp and Paper Industry. Elsevier, 2016. 258 p.
4. Handbook of wood chemistry and wood composites / ed. by R.M. Rowell. Taylor Francis, 2005. 473 p.
5. Jablonsky M., Nosalova J., Sladkova A., Haz A., Kreps F., Valka J., Miertus S., Frecer V., Ondrejovic M., Sima J., Surina I. Valorisation of softwood bark through extraction of utilizable chemicals : A review // Biotechnology Advances. 2017. Vol. 35, № 6. P. 726–750.

6. Matveeva R.N., Bratilova N.P., Butorova O.F., Kolosovsky E.V., Svalova A.I. Siberian cedar in subordinate crops // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2020. Vol. 548 (5). Art. 052018.
7. Wang Qiu-yu, Jia Hong-bai, Shang Jie. Geographic variation and genetic performance of *Picea koraiensis* in growth and wood characteristics // J. Forest. Res. 2005. № 16 (2). P. 93–96.
8. Stashkevich N.Yu. Growth of *Pinus sibirica* Du Tour in crops and under the canopy of pinebirch forests in the sub taiga zone of the Western Sayan // Forestry Journal. 2015. № 3. P. 35–42.
9. Tiina A., Lantto H.J., Dorman D., Shikov A.N., Pozharitskaya O.N., Makarov V.G., Tikhonov V.P., Hiltunen R., Raasmaja A. Chemical composition, antioxidative activity and cell viability effects of a Siberian pine (*Pinus sibirica* Du Tour) extract // Food Chemistry. 2009. № 112 (4). P. 936–943.
10. Казаченко А.С., Васильева Н.Ю., Судакова И.Г., Левданский В.А., Лутошкин М.А., Кузнецов Б.Н. Численная оптимизация процесса сульфатирования этаноллигнина древесины пихты сульфаминовой кислотой в среде 1,4-диоксана в присутствии мочевины // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2020. № 13 (2). С. 232–246.
11. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion. Красноярск : СибГТУ, 2014. 291 с.
12. Ionin V.A., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Veprikova E.V., Belash M.Yu., Taran O.P. Experimental and mathematical optimization of the  $\beta$ - sitosterol extraction from mechanically activated pine bark // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2021. № 14 (3). P. 302–314.
13. Веприкова Е.В., Ионин В.А., Белаш М.Ю., Скрипников А.М., Левданский А.В., Таран О.П. Влияние различных способов механической активации на выход экстрактивных веществ из коры сосны // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2020. № 13 (3). С. 430–446.
14. Sokrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts. West Sussex : Wiley Sons, 2001. 347 p.
15. Watkins D., Nuruddin M., Hosur M., Tcherbi-Narteh A., Jeelani S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources // Journal of Materials Research and Technology. 2015. № 4 (1). P. 26–32. DOI: 10.1016/j.jmrt.2014.10.009
16. Sammons R.J., Harper D.P., Labbé N., Bozell J.J., Elder T., Rials T.G. Characterization of organosolv lignins using thermal and FT-IR spectroscopic analysis // BioRes. 2013. № 8 (2). P. 2752–2767.
17. Larkin P. Infrared and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation. Elsevier, 2018. 230 p.

#### **Информация об авторах:**

**Владислав Александрович Ионин**, младший научный сотрудник, Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (Красноярск, Россия); ассистент преподавателя кафедры органической и аналитической химии, Институт цветных металлов и материаловедения, Сибирский федеральный университет (Красноярск, Россия). E-mail: [ionin.va@icct.krasn.ru](mailto:ionin.va@icct.krasn.ru)

**Александр Сергеевич Казаченко**, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (Красноярск, Россия); доцент кафедры органической и аналитической химии, Институт цветных металлов и материаловедения, Сибирский федеральный университет (Красноярск, Россия). E-mail: [leo\\_lion\\_leo@mail.ru](mailto:leo_lion_leo@mail.ru)

**Евгений Викторович Елсуфьев**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (Красноярск, Россия). E-mail: [yelsufyev@gmail.com](mailto:yelsufyev@yelsufyev@gmail.com)

V.A. Ionin<sup>1,2</sup>, A.S. Kazachenko<sup>1,2</sup>, E.V. Elsufov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
Federal Research Center KSC SB RAS (Krasnoyarsk, Russia)

<sup>2</sup> Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia)

### **Siberian cedar bark processing with mathematical optimization of tannin and ethanol-lignin extraction**

*A method for the Siberian cedar bark integrated processing with mathematical optimization for tannins and ethanol-lignins obtaining was proposed. The effect of the extraction time and the concentration of ethanol on the yield of tannins and the effect of the temperature and processing time on the yield of ethanol-lignin from the bark of Siberian cedar have been established. By the method of experimental optimization, it was found that high concentration of ethanol used in the extraction process, the release of tannins sharply decreases over time, and when more dilute solutions are used, the extraction is intensified. By the method of mathematical optimization, it is shown that the maximum yield of tannins up to 15.5% is achieved at a concentration of an aqueous solution of ethyl alcohol of 70.1% and an extraction duration of 11.2 hours. It has been established that the optimal conditions for obtaining ethanol-lignin of cedar bark with a yield of 19.4% are the concentration of ethyl alcohol 61.1% and the process temperature 232.2 C. The isolated tannins and ethanol-lignins of the cedar bark were characterized by FTIR spectroscopy.*

**Keywords:** cedar bark, tannins, ethanol lignin, optimization, FTIR-spectroscopy.

#### **References**

1. Feng S.; Cheng S.; Yuan Z.; Leitch M.; Xu C. Valorization of bark for chemicals and materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. V. 26. P. 560–578.
2. Miranda I.; Gominho J.; Mirra I.; Pereira H. Chemical characterization of barks from Picea abies and Pinus sylvestris after fractioning into different particle sizes. *Industrial Crops and Products*. 2012. V. 36. N. 1. P. 395–400.
3. Pratima Bajpai. *Pulp and Paper Industry*. Elsevier. 2016. 258 p.
4. *Handbook of wood chemistry and wood composites* /edited by Rowell R.M. Taylor Francis, 2005.
5. Jablonsky M.; Nosalova J.; Sladkova A.; Haz A.; Kreps F.; Valka J.; Miertus S.; Frecer V.; Ondrejovic M.; Sima J.; Surina I. Valorisation of softwood bark through extraction of utilizable chemicals. A review. *Biotechnology Advances*. 2017. V. 35. N. 6. P. 726–750.
6. Matveeva R.N.; Bratilova N.P.; Butorova O.F.; Kolosovsky E.V.; Svalova A.I. Siberian cedar in subordinate crops. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 548 052018.
7. Wang Qiu-yu; Jia Hong-bai; Shang Jie. Geographic variation and genetic performance of Picea koraiensis in growth and wood characteristics J. *Forest. Res.* 2005 16(2) 93–96
8. Stashkevich N.Yu. Growth of Pinus sibirica Du Tour in crops and under the canopy of pinebirch forests in the sub taiga zone of the Western Sayan. *Forestry Journal* 2015 3 35–42
9. Tiina A.; Lantto H.J.; Dorman D.; Shikov A.N.; Pozharitskaya O.N.; Makarov V.G.; Tikhonov V.P.; Hiltunen R.; Raasmaja A. Chemical composition, antioxidative activity and cell viability effects of a Siberian pine (Pinus sibirica Du Tour) extract. *Food Chemistry*, 2009, 112(4), p 936–943

10. Kazachenko A.S.; Vasileva N.YU.; Sudakova I.G.; Levdanskij V.A.; Lutoshkin M.A.; Kuznecov B.N. CHislennaya optimizaciya processa sulfatirovaniya etanollignina drevesiny pihty sulfaminovoj kislotoj v srede 1,4-dioksana v prisutstvii mocheviny. ZHurn. Sib. feder. un-ta. Himiya, 2020. 13(2) [Kazachenko A.S.; Vasilyeva N.Y.; Sudakova I.G.; Levdansky V.A.; Lutoshkin M.A.; Kuznetsov B.N. Numerical Optimization of the Abies Ethanol Lignin Sulfation Process with Sulfamic Acid in 1,4-Dioxane Medium in the Presence of Urea. Journal of Siberian Federal University. Chemistry, 2020. 54(2): p. 232–246 (in Russian)].
11. Pen R.Z. Planirovanie eksperimenta v Statgraphics Centurion. Krasnoyarsk: SibGTU, 2014. 291 s. [Pen R.Z., Planning an experiment at Statgraphics Centurion. Krasnoyarsk: SibSTU, 2014. 291 p. (in Russian)].
12. Ionin V.A.; Kazachenko A.S.; Skripnikov A.M.; Veprikova E.V.; Belash M.Yu.; Taran O.P. Experimental and mathematical optimization of the  $\beta$ - sitosterol extraction from mechanically activated pine bark, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2021, 14(3), 302–314.
13. Veprikova E.V.; Ionin V.A.; Belash M.YU.; Skripnikov A.M.; Levdanskij A.V.; Taran O.P. / Vliyanie razlichnyh sposobov mekhanicheskoy aktivacii na vyhod ekstraktivnyh veshchestv iz kory sosny // ZHurn. Sib. feder. un-ta. Himiya, 2020. 13(3). S. 430–446. [Veprikova E.V.; Ionin V.A.; Belash M.Yu.; Skripnikov A.M.; Levdanskii A.V.; Taran O.P. Influence different methods of mechanical activation on yield extractive substances from pine bark, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2020, 13(3), 430–446. (in Russian)].
14. Sokrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts. *West Sussex: Wiley Sons*, 2001. 347 p
15. Watkins D.; Nuruddin M.; Hosur M.; Tcherbi-Narteh A.; Jeelani, S. (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(1), 26–32. doi:10.1016/j.jmrt.2014.10.009
16. Sammons R.J.; Harper D.P.; Labbé N.; Bozell J. J.; Elder T.; Rials T. G. (2013). "Characterization of organosolv lignins using thermal and FT-IR spectroscopic analysis," *BioRes.* 8(2), 2752–2767.
17. Peter Larkin. Infrared and Raman Spectroscopy; *Principles and Spectral Interpretation. Elsevier.* ISBN978-0-12-386984-5.

#### **Information about the authors:**

**Vladislav Aleksandrovich Ionin**, corresponding author, junior researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology, SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center, SB RAS" (Krasnoyarsk, Russia); Lecturer assistant, Department of Organic and Analytical Chemistry, Institute of Non-Ferrous Metals and Materials Science, Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: ionin.va@icct.kras.ru

**Aleksandr Sergeevich Kazachenko**, PhD in Chemistry, researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology, SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center, SB RAS" (Krasnoyarsk, Russia); Docent, Department of Organic and Analytical Chemistry, Institute of Non-Ferrous Metals and Materials Science, Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: leo\_lion\_leo@mail.ru

**Evgeniy Viktorovich Elsufov**, PhD in Chemistry, Senior researcher Institute of Chemistry and Chemical Technology, SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center, SB RAS" (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: yelsufyev@gmail.com