

УДК 630*81

DOI: 10.18698/2542-1468-2020-2-98-110

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ: НАТУРАЛЬНОЙ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ И ПОСЛЕ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

С.Р. Лоскутов, Е.А. Петрунина, О.А. Шапченкова,
М.А. Пляшечник, В.В. Стасова

Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН — Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50/28

petrunina@ksc.krasn.ru

Представлен сравнительный анализ физико-химических свойств натуральной коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.), химически модифицированной для придания ей катионообменных свойств и после использования в качестве биосорбента катионов меди из водных растворов сульфата меди. Показано, что химическое модифицирование коры в целях придания ей катионообменных свойств не приводит к заметному изменению морфолого-анатомического строения, а полученный биосорбент адсорбирует катионы Cu^{2+} из водного раствора с образованием агрегатов на частицах биосорбента, содержащих металл, который можно обнаружить рентгеноспектральным анализатором сканирующего электронного микроскопа. С помощью хромато-масс-спектрометрии по методу парофазного пробоотбора проанализировано изменение состава легколетучих компонентов коры — моно- и сесквитерпенов, дитерпенов и кислородсодержащих углеводов, вызванное модифицированием. По анализу термогравиметрических данных, полученных при проведении опытов в окислительной среде (на воздухе), установлены температурные диапазоны отдельных стадий термодеструкции опытных образцов, соответствующие им изменения массы и скорости потери массы при программируемом нагреве. Кинетический анализ этих данных осуществлен двумя методами: изоконверсионным методом Озавы — Флинна — Уолла и методом Бройдо. Рассчитанные значения энергии активации в зависимости от степени конверсии позволяют дифференцировать исследованные образцы по изменению их термических свойств, связанному с модифицированием и адсорбцией катионов металла. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии опытным путем установлены изменения тепловых эффектов в процессе окислительной термодеструкции при нагревании со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в температурном диапазоне от 25 до $700\text{ }^\circ\text{C}$, вызванные химическим модифицированием коры и сорбцией тяжелого металла (Cu^{2+}).

Ключевые слова: натуральная кора лиственницы сибирской, модифицированная кора (биосорбент тяжелых металлов), термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, хромато-масс-спектрометрия, физико-химические показатели

Ссылка для цитирования: Лоскутов С.Р., Петрунина Е.А., Шапченкова О.А., Пляшечник М.А., Стасова В.В. Физико-химические показатели коры лиственницы сибирской: натуральной, химически модифицированной и после адсорбции катионов тяжелых металлов // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2020. Т. 24. № 2. С. 98–110. DOI: 10.18698/2542-1468-2020-2-98-110

В результате переработки древесины на предприятиях лесного комплекса образуется многоотходный отход — кора, поэтому поиск путей утилизации коры признан актуальной задачей. В некоторых исследованиях показано, что таннидосодержащее растительное сырье можно химически модифицировать с получением сорбента, обладающего катионообменными свойствами. Частично свойства таких сорбентов и способы их использования для улавливания тяжелых металлов из обедненных промышленных стоков рассмотрены в работах [1–7]. Несмотря на невысокую обменную емкость, их использование для обезвреживания водных стоков с низкой концентрацией высокотоксичных катионов металлов экономически более выгодно по сравнению с синтетическими сорбентами, обладающими катионообменными свойствами и большой обменной емкостью, ввиду сравнительно недорогого производства. Вместе с тем слабо изучены изменения

физико-химических показателей древесной коры, вызванные модифицированием, и свойства отработанного биосорбента, что необходимо, с одной стороны, для совершенствования методов модифицирования, с другой — для определения способов финальной утилизации использованного продукта.

Проведение термического анализа позволяет оценить влияние той или иной обработки растительного сырья по убыли массы на отдельных стадиях термической деструкции, температурным интервалам индивидуальных стадий, скорости термического разложения (rate of thermal decomposition) и величине тепловых эффектов в исследуемом температурном диапазоне [8]. Кинетический анализ термогравиметрических данных с помощью некоторых методов (моделей) [9–13] дает возможность четко дифференцировать исследуемые образцы по характеру изменения энергии активации на отдельных стадиях (по Бройдо)

и в зависимости от степени термодеструкции (по изоконверсионному методу Озавы — Флинна — Уолла — ОФУ) [11, 12, 14, 15].

Отмеченные характеристики зависят от химического состава растительного материала и взаимодействия компонентов. Содержанием гемицеллюлоз, целлюлозы, лигнина и экстрактивных веществ определяется вид ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривых (ТГ — термогравиметрия, ДТГ — дифференциальная термогравиметрия, ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия) анализируемых образцов и, как следствие, значение кинетических параметров термодеструкции [16–18], поэтому изменение количественного соотношения основных компонентов и/или структурных характеристик коры под действием модифицирования должно быть отражено параметрами этих кривых.

При неизотермическом термоокислительном разложении коры в ходе ТГ- и ДСК-опытов происходит испарение влаги, разложение гемицеллюлоз, целлюлозы, экстрактивных веществ, лигнина и окисление (сгорание) образовавшегося угля [19–21]. Протекание стадий термодеструкции после испарения влаги (при температуре выше ~180...200 °С) характеризуется некоторым перекрыванием температурных диапазонов термического разложения компонентов вещества коры, степень которого зависит от предыстории и типа образца [8, 17].

Авторы работы [8] отмечают, что при термическом разложении коры ели в окислительной среде четко выделяются три стадии термодеструкции в температурных диапазонах 57...188, 228...455 и ~750...810 °С при соответствующей потере массы: 9,8 % (от испарения влаги); 47,6 (от термического разложения целлюлозы) и 35,0 % (от термодеструкции лигнина). Неразложившийся остаток составляет 7,6 %. Рассчитанные значения энергии активации по методу Фримена — Кэрола для температурных диапазонов 200...245 и 245...370 °С равны 134,9 и 45,3 кДж·моль⁻¹ соответственно. Авторы [8] также отмечают, что процессы термической дегградации целлюлозы и лигнина перекрываются в условиях неизотермического ТГ-анализа.

В исследовании [22] представлены результаты ТГ-исследования коры и основных компонентов *Pinus taeda* L.: коры, обессмоленной экстракцией нейтральными растворителями; полифенольных веществ, экстрагированных однопроцентным раствором гидроксида натрия; послеэкстракционного остатка; холоцеллюлозы и лигнина. Термоокислительная деструкция всех исследованных образцов наблюдалась практически в одном и том же температурном диапазоне — от ~200 до ~510 °С. Однако зависимость потери массы и,

соответственно, вид ДТГ-кривых в этом температурном интервале отличались убылью массы в одних и тех же температурных интервалах, положением максимумов, шириной и высотой пиков.

Аналогичное исследование по ТГ коры *Quercus variabilis* проведено авторами работы [13]. Основное заключение, которое можно сделать из опубликованных результатов, состоит в следующем. Сложность химического состава коры и различная термостабильность компонентов обуславливает многостадийность процесса окислительной термодеструкции с некоторым перекрыванием стадий потери массы при нагреве необработанной коры. Какая-либо обработка (например, экстракция) коры приводит к заметному изменению параметров ТГ- и ДТГ-кривых и, как следствие, к изменению кинетических показателей термического разложения.

В исследовании [23] по термическому анализу экстрактов конденсированных таннинов коры веймутовой сосны (*Pinus strobus* L.) установлено, что присутствие в экстрактах водорастворимых полисахаридов до 30 % приводит к снижению термостабильности полифенольных соединений на ~50 °С и увеличению энергии активации термодеструкции от 270 до ~640 кДж/моль.

Комплекс ТГ-, ДТГ-, ДСК-параметров и кинетики термического разложения природных и модифицированных образцов коры позволяет дифференцировать их по влиянию на них той или иной обработки исходного (природного) материала.

Цель работы

Цель работы — сравнительный анализ термических характеристик натуральной коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.), химически модифицированной в целях придания получаемому продукту катионообменных свойств, а также характеристик использованного биосорбента после извлечения катионов меди из водного раствора.

Материалы и методы

Объектом исследований служила кора лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.), заготовленная в лесостепной зоне Красноярского края в насаждениях II–III классов возраста. Крупные куски коры высушивали на воздухе при комнатной температуре (21 ± 2 °С), измельчали и отделяли фракцию 0,5...1,0 мм, которую использовали в экспериментах.

Термин «кора» применяется для обозначения всех тканей, находящихся снаружи от камбия: вторичной флоэмы, первичных тканей, которые еще могут оставаться снаружи от вторичной флоэмы, перидермы и мертвых тканей снаружи от

перидермы [24]. Кора лиственницы, как и других хвойных, имеет сложное строение. Она состоит из живой (флоэма или луб) и мертвой (корка, или ритидом) частей. Строение коры хвойных растений (особенно живой ее части) наиболее подробно описано в работах В.М. Еремина [25, 26] и Л.И. Лотовой [27].

Корка, или ритидом, представляет собой наружную зону коры, в которой отмершие участки луба разделены перидермами. В состав перидермы входят феллоген (пробковый камбий), феллема (пробка) и феллодерма. Клетки феллогена на поперечном срезе прямоугольные, уплощенные по радиусу, на продольных — прямоугольные или полигональные, иногда довольно неправильные. Клетки пробки имеют почти призматическую форму, располагаются компактно, без межклетников, оболочка клеток суберинизирована. Суберин обычно встречается в виде отдельной пластинки, покрывающей исходную первичную целлюлозную оболочку, которая может одревесневать [24]. У лиственницы кроме типичной формируются также губчатая и каменистая пробки. Губчатая пробка состоит из нескольких слоев крупных прозрачных тонкостенных клеток, оболочки клеток суберинизированы. Именно по этим клеткам происходит разрыв при слущивании чешуек коры. Каменистая пробка сложена клетками с толстыми, слоистыми, пористыми стенками, содержащими лигнин. Ширина перидерм составляет 0,4...0,7 мм, прослойки отмерших тканей — до 1 мм [26]. Отмершие участки тканей, «отрезанные» от луба перидермами, состоят из тонкостенных гипертрофированных паренхимных клеток с извилистыми стенками, склерейд, кристаллоносных клеток и пустых смолеместилец; ситовидные клетки и лучи четко не выявляются [27].

Приведем химический состав коры лиственницы сибирской [28] (содержание, % абс. сух. коры):

Углеводный комплекс: пентозаны, пектин, уроновые кислоты и др.	47,67
Липиды	3,75
Фенольные вещества (фенолоксилоны, танины и т. п.)	21,15
Лигнин	23,3
Зольные вещества	2,25

Модифицирование коры осуществляли по методу фенолформальдегидной конденсации с использованием серной кислоты в качестве катализатора [2, 29].

Визуальный контроль образцов исходной (натуральной) коры лиственницы, биосорбента, полученного химическим модифицированием исходного сырья, и «отработанного» биосорбента по извлечению меди из водного раствора сульфата меди, осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ТМ-1000

(НИТАСН, Япония) с рентгеноспектральным анализатором SwiftED-TM EDX (Oxford Instruments Analytical Ltd., Великобритания).

Термогравиметрию и ДСК проводили соответственно с помощью приборов TG 209 F1 и DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия). Образцы коры проанализированы в атмосфере воздуха при следующих условиях:

ТГ: скорость нагрева 10, 20 и 40 °С·мин⁻¹ в диапазоне 25...700 °С; скорость потока защитного и продувочного газов 20 мл·мин⁻¹; масса образца 7,00...9,55 мг; тигель корундовый цилиндрической формы;

ДСК: скорость нагрева 10 °С·мин⁻¹ в диапазоне от 25...590 °С, скорость потока защитного и продувочного газов 40 мл·мин⁻¹; масса образца 0,20...1,24 мг; тигель алюминиевый с перфорированной крышкой; эталон — пустой алюминиевый тигель.

Калибровка приборов осуществлялась с использованием реперных веществ, прилагаемых к приборам. Образцы взвешивали для анализа на лабораторных весах XFR-125E.

Все измерения проведены с использованием «усредненных» образцов. Для определения инструментальной погрешности статистический анализ определяемых величин выполнен для «стандартного» образца древесины лиственницы в пяти аналитических повторностях. Стандартное отклонение потери массы на разных стадиях термодеструкции изменялось в пределах от 0,21 до 1,07 %, температура максимумов ДТГ — от 0,36 до 0,84 °С, а ДТГ_{max} — от 0,08 до 0,68 °С·мин⁻¹ ($P = 0,05$). Различия параметров термодеструкции исследованных образцов, которые превышали экспериментально установленную погрешность измерений, считали достоверными.

Результаты измерений обработаны с помощью пакета программ «NETZSCH Proteus Thermal Analysis 4.8.4» (рис. 1).

Анализ кинетики термодеструкции образцов коры проводили на основе ТГ-данных с использованием изоконверсионного метода ОФУ [15, 16] и по методу Бройдо [14].

Метод ОФУ часто используется для расчета кинетических характеристик процессов термодеструкции различных материалов по ТГ-кривым. В соответствии с этим методом уравнение для расчета энергии активации имеет вид [30]

$$\ln \beta \cong \ln \left(\frac{AE_a}{RF\alpha} \right) - 5,3305 - 1,052 \frac{E_a}{RT}, \quad (1)$$

где T — температура;

β — скорость нагрева;

A — предэкспоненциальный множитель (частный фактор);

E_a — энергия активации;

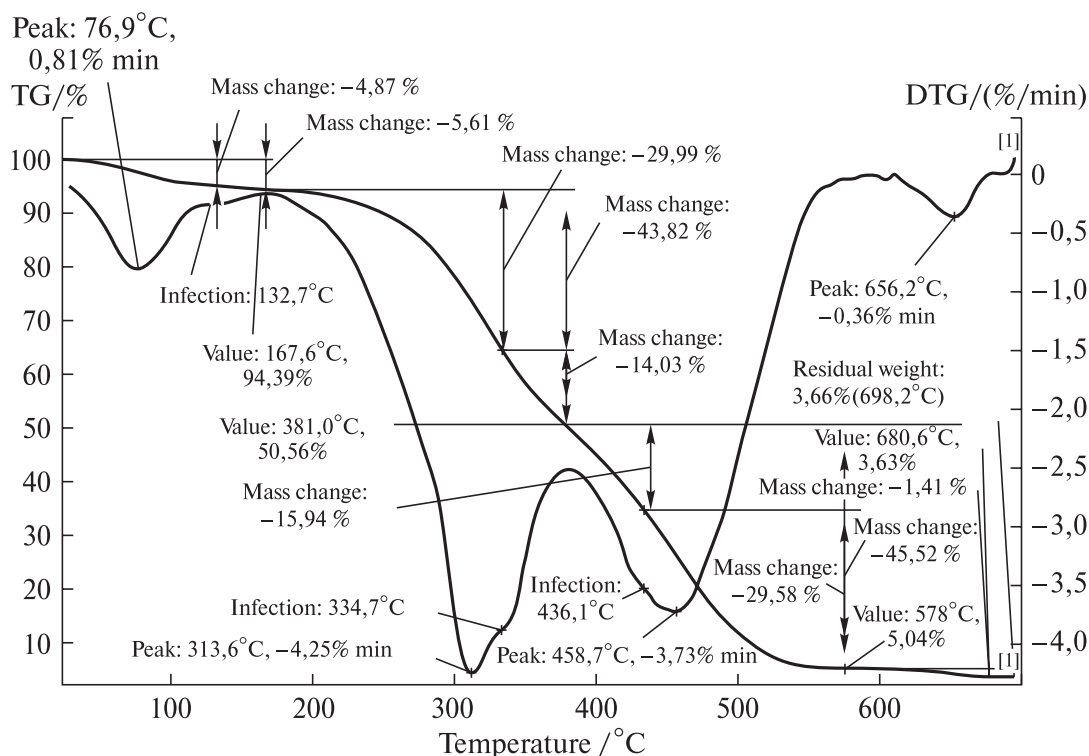


Рис. 1. Пример первичной обработки результатов термогравиметрии и дифференциальной термогравиметрии натуральной коры лиственницы сибирской

Fig. 1. An example of the primary processing of thermogravimetry and differential thermogravimetry of the natural bark of Siberian larch results

R — универсальная газовая постоянная;

$F\alpha$ — математическое представление кинетической модели;

$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$ — степень превращения, здесь m_0 — начальная масса образца в термогравиметрическом опыте; m — текущее значение массы при температуре T ; m_f — масса образца после завершения процесса термодеструкции.

Метод ОФУ основан на предположении о том, что скорость реакции при постоянном значении степени термического разложения α зависит только от температуры. Энергия активации E_a термического разложения исследуемого образца определяется значением угла наклона прямой, построенной в координатах

$$\ln \beta - \frac{1}{T}$$

для некоторых значений α , при этом не требуется знания механизма (порядка) реакции.

Бройдо впервые получил уравнение, которое применил для расчета энергии активации термического разложения целлюлозы [14, 31]:

$$\ln \left(\ln \frac{1}{y} \right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln \frac{ART_m^2}{\beta E_a}, \quad (2)$$

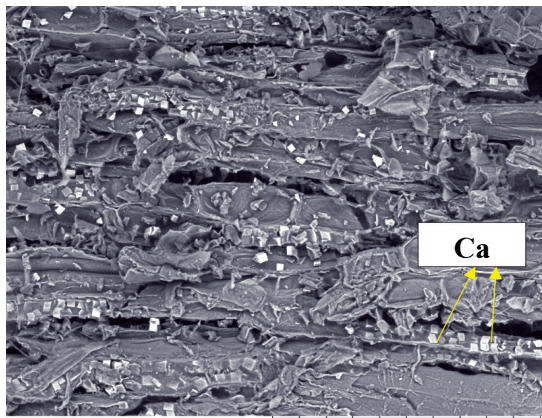
где y — массовая доля неразложившегося анализируемого вещества;

T_m — температура, соответствующая максимуму на ДТГ-кривой.

В последние годы это уравнение широко используется для расчета кинетических характеристик по ТГ-кривым различных материалов для процессов, протекающих по механизму реакции порядка $n \leq 1$ [32–35]. Из уравнения (2) следует, что энергия активации E_a определяется по углу наклона прямой, построенной в координатах

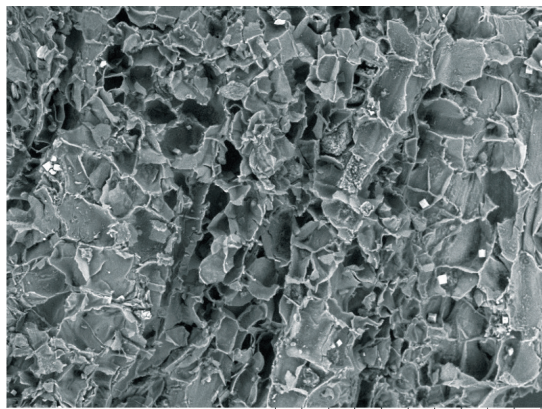
$$\ln \left(\ln \frac{1}{y} \right) - \frac{1}{T}.$$

Определение компонентного состава летучих веществ образцов натуральной коры лиственницы сибирской (НКЛ) и ее модифицированной коры (МКЛ) осуществляли с помощью хромато-масс-спектрометра Agilent 5975C-7890A фирмы Agilent (США) с использованием парофазного пробоотборника (varor probatory HeadSpace Sampler G 1888). Масса образца для анализа составляла около 200 мг. Применяли 30-метровую кварцевую колонку HP-5 (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан) с внутренним диаметром 0,25 мм. В качестве газа-носителя использовался гелий с постоянным потоком 1,1 мл/мин. Температура колонки: начальный изотермический участок 50 °C (10 мин), повышение температуры со скоростью 4 °C·мин⁻¹ от 50 до 200 °C, со скоростью



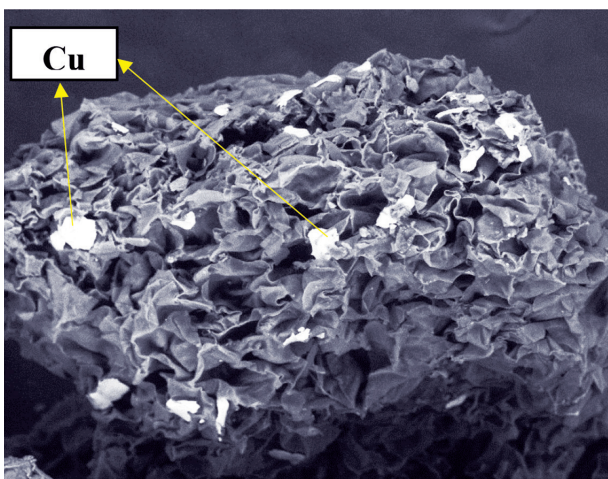
TM-1000_3068 2019.04.26 L D3.7 ×250 300 мм

a



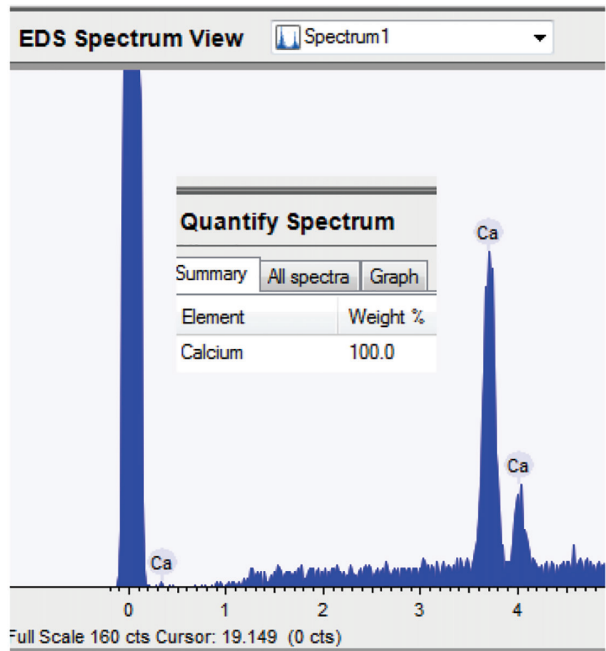
TM-1000_3071 2019.04.26 L D3.7 ×250 300 мм

b



TM-1000_2434 2016.08.10 L D2.7 ×300 300 мм

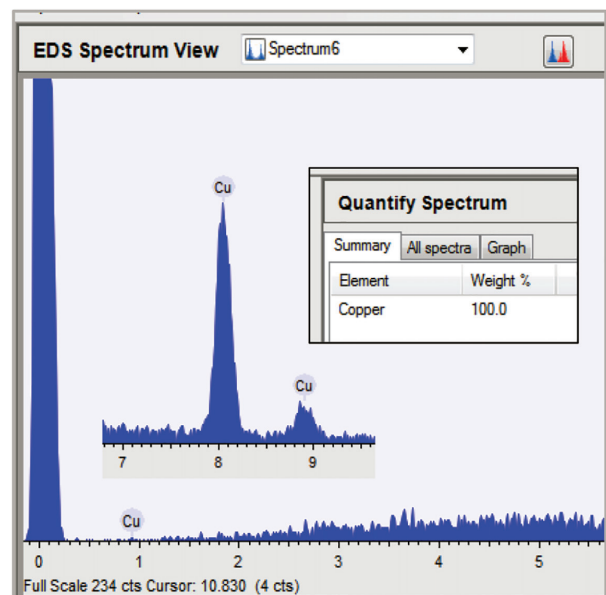
a



b

Рис. 2. СЭМ-изображения коры лиственницы сибирской: *a* — НКЛ с включениями кристаллов оксалата кальция; *b* — МКЛ; *в* — энергодисперсионный спектр минеральных включений

Fig. 2. SEM images of the Siberian larch bark: *a* — NKL with inclusions of calcium oxalate crystals; *b* — MKL; *в* — energy dispersive spectrum of mineral inclusions



b

Рис. 3. СЭМ-изображение частицы МКЛ-Cu²⁺ с агрегатами минеральных включений (*a*) и их энергодисперсионный спектр (*б*)

Fig. 3. SEM image of MKL-Cu²⁺ particles with aggregates of mineral inclusions (*a*) and their energy dispersive spectrum (*б*)

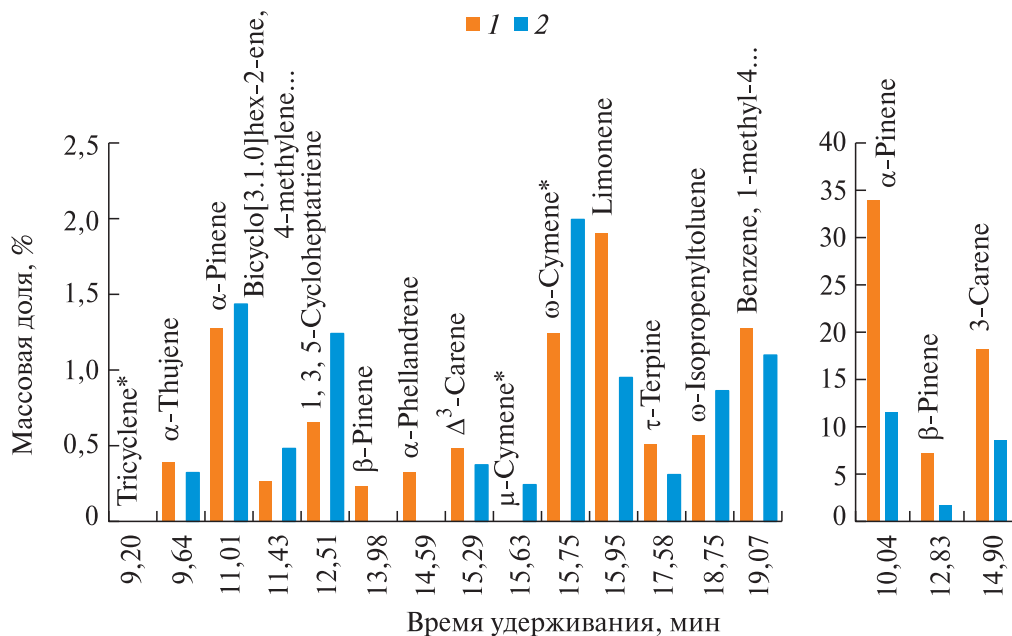


Рис. 4. Летучие вещества коры лиственницы: 1 — НКЛ, 2 — МКЛ; звездочкой обозначены следы
 Fig. 4. Volatile substances of larch bark: 1 — NKL, 2 — MKL; asterisk marks traces

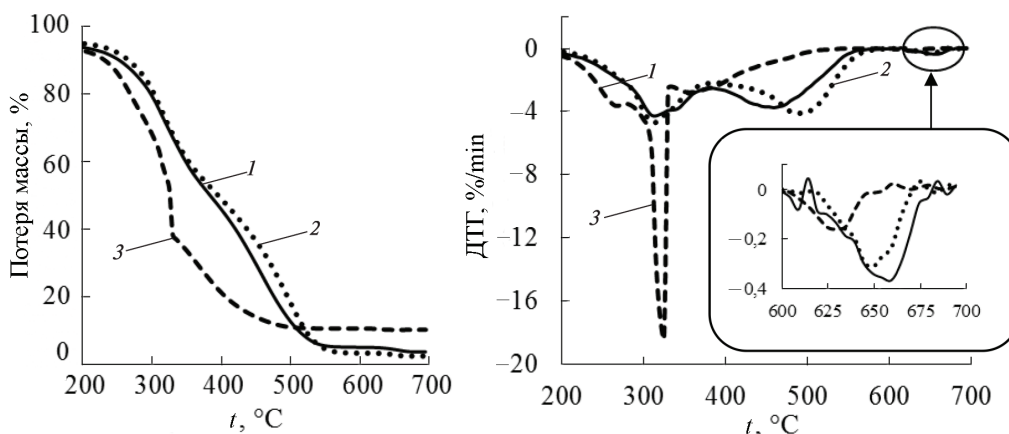


Рис. 5. ТГ- и ДТГ-профили термодеструкции экспериментальных образцов в окислительной среде (воздух) при нагревании со скоростью 10 °С·мин⁻¹: 1 — НКЛ, 2 — МКЛ, 3 — МКЛ-Cu²⁺
 Fig. 5. TG and DTG profiles of thermal degradation of experimental samples in an oxidizing medium (air) upon heating at a rate of 10 °C·min⁻¹: 1 — NKL, 2 — MKL, 3 — MKL-Cu²⁺

20 °С·мин⁻¹ — до 280 °С, (изотермический участок — 5 мин).

Приведем параметры парофазного пробоотборника:

Температура, °С	
термостата	160
петли	170
НС-интерфейса	175
испарителя	280
ионизационной камеры	170

Время выдержки образца в термостате пробоотборника, мин	7
Энергия ионизации, эВ	70
Идентификацию компонентов проводили ме-	

тодом сравнения по наличию и соотношению характеристичных ионов-фрагментов с использованием базы данных стандартных образцов из масс-спектральной библиотеки «NIST05a. L» и значениям линейных индексов удерживания, используя программу обработки данных AMDIS («The Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System»).

Результаты и обсуждение

Изображения НКЛ (рис. 2, а) МКЛ (рис. 2, б) и энергодисперсионный спектр минеральных включений (рис. 2, в) получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

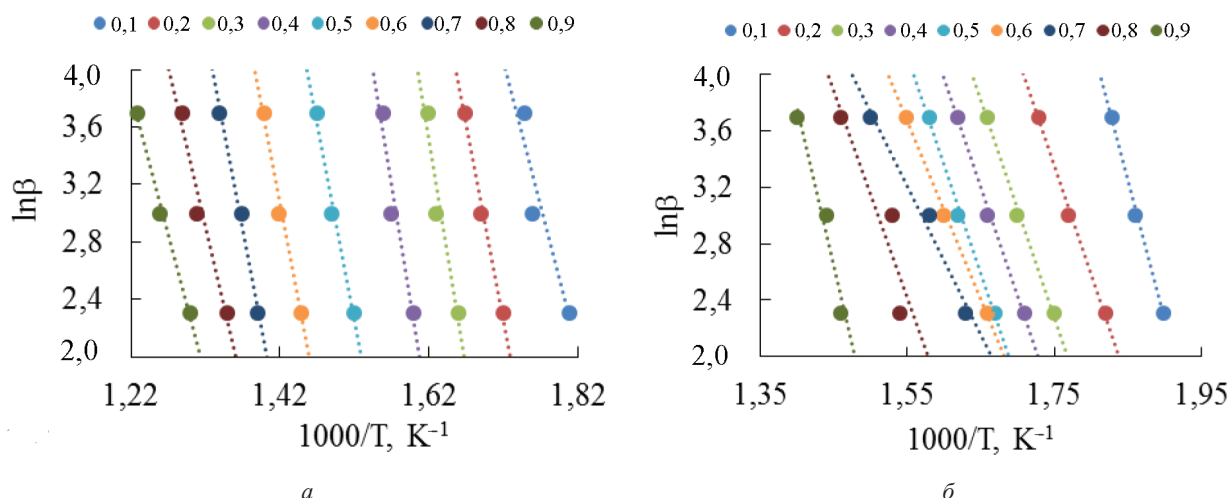


Рис. 6. Зависимость термического разложения НКЛ (а) и МКЛ-Cu²⁺ (б) от нагревания со скоростью 10, 20 и 40 °С·мин⁻¹ при степени конверсии от 0,1 до 0,9

Fig. 6. The dependence of the thermal decomposition of NKL (a) and MKL-Cu²⁺ (b) on heating at a rate of 10, 20 and 40 °C·min⁻¹ with a degree of conversion from 0,1 to 0,9

Изображение отработанного биосорбента после контактирования с водным раствором сульфата меди (МКЛ-Cu²⁺) получено (рис. 3) с помощью СЭМ.

Из рис. 2 и 3 видно, что модифицирование коры и последующая адсорбция меди на полученном биосорбенте не оказывают заметного влияния на строение ткани коры. Вместе с тем наличие серной кислоты в модифицирующей среде приводит к существенному выносу из коры оксалата кальция в ходе модифицирования (см. рис. 2, б). При контактировании биосорбента с водным раствором сульфата меди происходит адсорбция катионов Cu²⁺ по механизму ионного обмена с образованием агрегатов сорбата на активных центрах биосорбента (см. рис. 3) [4, 7, 29].

При нагревании образцов НКЛ и МКЛ в ТГ-опыте до ~170 °С органические вещества улетучиваются (кроме влаги) без разложения. Хромато-масс-спектрометрический анализ показал преобладание в составе коры летучих веществ углеводородов, обусловивших изменение состава и относительного их содержания в результате модифицирования коры (рис. 4). Наиболее заметные (≥ 50 %) изменения коснулись некоторых монотерпенов: α-Pinene; β-Pinene; Δ³-Carene; Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene,4-methylene-1(1-methylethyl); 1,3,5-Cycloheptatriene, 3,7,7-trimethyl; μ-Cymene; Limonene; τ-Terpinen и ω-Isopropenyltoluene.

Сравнение процесса термодеструкции экспериментальных образцов по результатам ТГ (рис. 5) показало, что зависимость потери массы образцами НКЛ и МКЛ от температуры в диапазоне 200...380 °С, отвечающем преимущественному термическому разложению углеводного комплекса (гемицеллюлозы и целлюлоза) и кон-

Т а б л и ц а 1

Термическое разложение коры лиственницы сибирской в окислительной среде: температурный диапазон и соответствующая ему потеря массы

Thermal decomposition of Siberian larch bark in an oxidizing environment: temperature range and its corresponding mass loss

Образец коры	Δt, °С	Потеря массы (ТГ), %	Остаточная масса*, %
НКЛ	29...133	4,87	3,66
	133...168	0,74	
	168...335	29,99	
	335...381	14,03	
	381...436	15,94	
	436...578	29,58	
	578...681	1,41	
МКЛ	29...138	4,42	2,44
	138...174	0,44	
	174...332	28,04	
	332...388	15,62	
	388...601	48,18	
	601...698	0,85	
МКЛ-Cu ²⁺	29...165	6,40	10,18
	165...276	16,64	
	276...333	39,69	
	333...544	26,80	
	586...698	0,36	

*Зольные вещества и недоокисленный уголь.

денсированным танинам, практически совпадают. Существенное различие хода ТГ- и ДТГ-кривых для этих образцов наблюдается при температуре выше 400 °С. При этом происходят преимущественная термодеструкция лигнина и окисление образующегося угля. Наиболее существенное

Т а б л и ц а 2

Скорость потери массы при термодеструкции образцов коры лиственницы: температура максимумов и соответствующие им величины ДТГ при нагревании со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в окислительной среде

The rate of mass loss during thermal degradation of larch bark samples: the temperature of the maxima and the corresponding DTG values when heated at a rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in an oxidizing medium

Образец коры	t_{max}	ДТГ _{max}	t_{max}	ДТГ _{max}	t_{max}	ДТГ _{max}	t_{max}	ДТГ _{max}	t_{max}	ДТГ _{max}
НКЛ	77	0,81	314	4,25	459	3,73	656	0,36	–	–
МКЛ	75	0,72	313	4,65	490	4,09	648	0,30	–	–
МКЛ-Cu ²⁺	76	0,88	267	3,62	325	16,58	357	2,77	630	0,16

отличие термических свойств МКЛ от НКЛ заключается в скорости потери массы, температуре и величине пика ДТГ в температурном диапазоне от 400 до 580 °С (см. рис. 5).

Образец МКЛ-Cu²⁺ кардинально отличается от НКЛ и МКЛ по параметрам термодеструкции (см. рис. 5, табл. 1, 2), что обусловлено адсорбированной медью. Во всем температурном интервале термической конверсии МКЛ-Cu²⁺ потеря массы существенно опережает этот показатель для НКЛ и МКЛ. В температурном диапазоне от 200 до 380 °С появляются два четких пика ДТГ: при 265 и 325 °С. «Высота» второго пика более чем в 4 раза превышает величину соответствующих пиков для НКЛ и МКЛ. На ДТГ-кривой в «зоне» разложения лигнина отсутствует экстремум, а на заключительной стадии термодеструкции (от 600 до 650 °С) пик ДТГ для МКЛ-Cu²⁺ в 2,3 раза меньше, чем пики для образцов НКЛ и МКЛ, и смещен в низкотемпературную область на 29 град.

Температурный диапазон термического разложения экспериментальных образцов разделен на отдельные участки между точками перегиба и экстремумов на ДТГ-кривой и на соответствующие им величины потери массы по ТГ-кривой (см. рис. 1).

Изменение физико-химических свойств коры, обусловленное модифицированием и адсорбцией Cu²⁺, обнаруживается при анализе ТГ-данных с помощью изоконверсионного метода ОФУ и уравнения Бройдо (рис. 6).

Графики зависимости энергии активации от степени конверсии вещества анализируемых образцов располагаются на разной «высоте» относительно оси абсцисс (рис. 7). Вместе с тем на всех кривых $E_a = f(\alpha)$ можно выделить по два участка с максимумами (образцы НКЛ и МКЛ) и минимумами (МКЛ-Cu²⁺) при степени конверсии от 0,1 до 0,5 и от 0,5 до 0,8. Существенное снижение энергии активации термической деструкции образца МКЛ-Cu²⁺ свидетельствует, по-видимому, о каталитическом действии адсорбированной меди.

«Формальное» использование метода Бройдо для анализа ТГ-данных позволяет дифференци-

Т а б л и ц а 3

Температурный диапазон и соответствующая ему энергия активации испарения гигроскопической воды и летучих органических веществ при термогравиметрии экспериментальных образцов со скоростью нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в окислительной среде

The temperature range and the corresponding evaporation energy activation of hygroscopic water and volatile organic substances during thermogravimetry of experimental samples with a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in an oxidizing environment

Образец коры	Показатель	Гигроскопическая вода	Летучие органические вещества
НКЛ	E_a , кДж/моль	49,6	7,4
	Δt , °С	44...74	99...179
МКЛ	E_a , кДж/моль	54,7	7,7
	Δt , °С	39...74	94...169
МКЛ-Cu ²⁺	E_a , кДж/моль	45,1	6,6
	Δt , °С	45...75	100...180

ровать исследованные образцы по эффективным значениям энергии активации (в иностранной литературе часто используется термин «apparent activation energy») на отдельных стадиях термического разложения, идентифицируемых по линейным анаморфозам ТГ-кривых в координатах уравнения Бройдо. Результаты такого анализа однозначно указывают на изменения термических свойств коры, вызванных ее модифицированием и адсорбцией катионов меди.

В качестве примера построены графики (рис. 8) двух участков ТГ-кривой МКЛ в координатах уравнения (2), а также рассчитаны значения энергии активации для всех образцов коры (табл. 3, 4).

Составлены ДСК-кривые экспериментальных образцов (рис. 9) и получены результаты их обработки (табл. 5). Термодинамические параметры окислительной термодеструкции исследованных образцов, по ДСК, свидетельствуют о существенном влиянии модифицирования коры и адсорбции

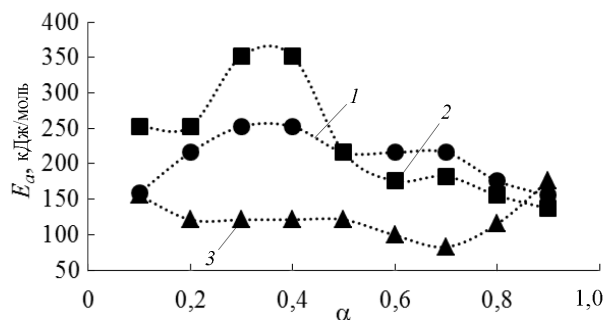


Рис. 7. Зависимость энергии активации E_a от степени термического разложения α экспериментальных образцов: 1 — НКЛ, 2 — МКЛ, 3 — МКЛ- Cu^{2+}

Fig. 7. The dependence of the activation energy E_a on the degree of thermal decomposition α of the experimental samples: 1 — NKL, 2 — MKL, 3 — MKL- Cu^{2+}

Т а б л и ц а 4

Показатели термической деградации вещества НКЛ, МКЛ и МКЛ- Cu^{2+} , рассчитанные по уравнению Бройдо

Thermal degradation indicators of the substance NKL, MKL and MKL- Cu^{2+} calculated according to the Broydo equation

Образец коры	Показатель	Энергия активации и температурные интервалы		
		E_a , кДж/моль	Δt , °C	
НКЛ	E_a , кДж/моль	83,0	31,3	105,9
	Δt , °C	194...319	335...485	499...559
МКЛ	E_a , кДж/моль	82,2	27,9	68,4
	Δt , °C	194...329	359...459	479...539
МКЛ- Cu^{2+}	E_a , кДж/моль	78,0	33,8	—
	Δt , °C	200...325	330...500	—

Т а б л и ц а 5

Основные параметры термического разложения образцов коры лиственницы

Main thermal decomposition parameters of larch bark samples

Образец коры	Температурный интервал Δt , °C	$Q_{\text{эндо}}$, Дж·г ⁻¹	Δt , °C	t_{max} , экзо, °C		$Q_{\text{экзо}}$, кДж·г ⁻¹	
НКЛ	40...128	91,4	224...582	389	442	482	15,1
МКЛ	31...122	163	200...585	354	—	499 508	10,1
МКЛ- Cu^{2+}	29...124	279,2	225...563	319 384	451	495 504	13,6

Примечание. Инструментальная погрешность определения теплового эффекта $Q_{\text{эндо/экзо}}$ не превышала 5%. Выделена температура в точке перегиба ДСК-кривой.

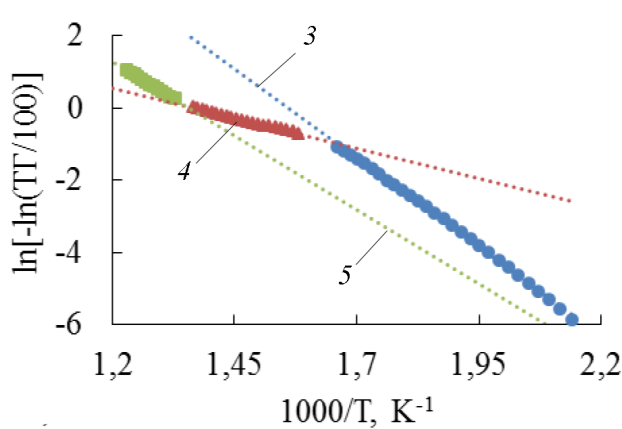
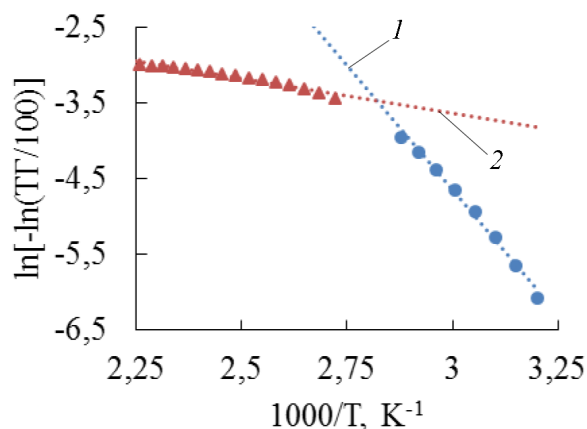


Рис. 8. ТГ-кривые МКЛ в координатах уравнения Бройдо и стадии термического разложения вещества МКЛ, выявляемые с помощью уравнения Бройдо: 1 — испарение воды; 2 — испарение летучих органических веществ; 3–5 — стадии разложения

Fig. 8. TG curves of MKL in the coordinates of the Broydo equation and the stage of thermal decomposition of the substance MKL, detected using the Broydo equation: 1 — evaporation of water; 2 — evaporation of volatile organic substances; 3–5 — decomposition stages

катионов меди на физическое состояние вещества МКЛ и МКЛ- Cu^{2+} . Изменилось положение точек перегиба и максимумов на ДСК-кривых. Соотношение теплоты испарения влаги из НКЛ, МКЛ и МКЛ- Cu^{2+} — 1 : 1,8 : 3,1 соответственно также

свидетельствует о влиянии модифицирования коры и адсорбции меди. Значения суммарного теплового эффекта термического разложения МКЛ и МКЛ- Cu^{2+} отличаются от такового для НКЛ на 33,1 и 9,9 % соответственно.

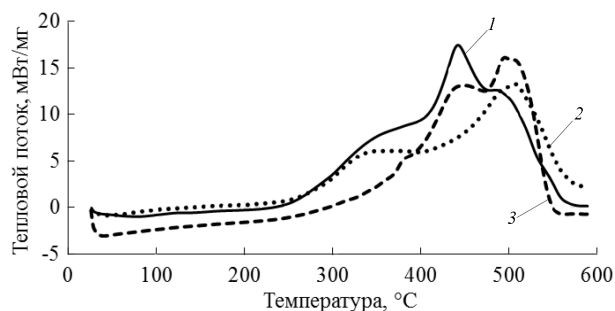


Рис. 9. ДСК исходной (1), модифицированной (2) и модифицированной коры лиственницы после адсорбции Cu^{2+} (3) при скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ на воздухе

Fig. 9. DSC of the initial (1), modified (2) and modified larch bark after Cu^{2+} adsorption (3) at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in air

Выводы

Использование комплекса физико-химических методов — сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, хромато-масс-спектрометрии (метод парофазного пробоотбора) — является эффективным при сравнительном исследовании изменений свойств натуральной и подвергнувшейся химическому и/или физико-химическому модифицированию коры древесных растений.

По результатам сканирующей электронной микроскопии установлено, что модифицирование коры *Larix sibirica* L. для придания ей катионообменных свойств не приводит к заметному изменению морфолого-анатомического строения. Отмечено лишь удаление большей части оксалата кальция и низкомолекулярных органических веществ из коры модифицирующим раствором. Полученный биосорбент адсорбирует катионы Cu^{2+} из водного раствора с образованием агрегатов, содержащих металл, обнаруживаемый с помощью рентгеноспектрального анализатора СЭМ.

На ТГ- и ДТГ-профилях образцов НКЛ и МКЛ в температурном диапазоне $133\text{...}138\text{...}168\text{...}174\text{ }^\circ\text{C}$ выделяются две стадии потери массы: испарение воды и улетучивание терпеновых углеводородов. В результате модифицирующей обработки нативной коры произошло уменьшение массовой доли идентифицированных моно-терпенов на 54,5 %, сесквитерпенов — на 66,1 и дитерпенов — на 28,3 %, но увеличилась массовая доля кислородсодержащих углеводородов — на 11,7 %. Содержание гигроскопической влаги в МКЛ- Cu^{2+} возросло в среднем на 27,4 % по сравнению с НКЛ и МКЛ.

Вид ТГ- и ДТГ-кривых термодеструкции вещества НКЛ и МКЛ сходен и характеризуется наличием двух пиков на ДТГ-кривой приблизительно одинаковой высоты, которые соответ-

ствуют термическому разложению полимерных углеводной и ароматической компонент, но отличающихся по температуре. Термогравиметрический «портрет» МКЛ- Cu^{2+} радикально отличается от соответствующих профилей НКЛ и МКЛ, что, по-видимому, объясняется каталитическим действием адсорбированной меди на процесс термодеструкции образца МКЛ- Cu^{2+} .

Результаты анализа кинетики термического разложения экспериментальных образцов в рамках моделей ОФУ и Бройдо четко указывают на различия основных параметров протекания термодеструкции (энергии активации, стадийности процесса, температурных диапазонов), обусловленных химическим модифицированием коры и адсорбцией меди.

Данные ДСК показывают, что модифицирование коры и адсорбция меди на полученном биосорбенте обуславливают существенное изменение положения точек перегиба, температуры пиков на ДСК-кривых и значений тепловых эффектов термического разложения исследованных образцов.

В исследовании использовались аналитические приборы и оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

- [1] Randall J.M., Hautala E., Waiss A.C., Tschernitz J.L. Modified barks as scavengers for heavy metal ions // *Forest Prod. J.*, 1976, v. 26, no. 8, pp. 46–50.
- [2] Fujii M., Shioya S., Ito A. Chemically modified coniferous wood barks as scavengers of uranium from seawater // *Holzforchung*, 1988, v. 4, no. 5, pp. 295–298.
- [3] Лоскутов С.Р., Бутанаева В.Н., Семенович А.В. Сорбционные свойства модифицированной коры *Larix sibirica* L., *Pinus sylvestris* L. и *Abies sibirica* L. по отношению к ионам тяжелых металлов (на примере Cu^{2+}) // *Растительные ресурсы*, 1995. Т. 31. Вып. 4. С. 71–76.
- [4] Seki K., Saito N., Aoyama M. Removal of heavy metal ions from solutions by coniferous barks // *Wood Science and Technology*, 1997, v. 31, iss. 6, pp. 441–447.
- [5] Rypíńska I., Biegańska M. Modification of *Salix americana* willow bark for removal of heavy metal ions from aqueous solutions // *Polish J. of Chemical Technology*, 2014, v. 16, pp. 41–44. DOI: 10.2478/pjct-2014-0067
- [6] Su W., Yang Y., Dai H., Jiang L. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution on Chinese fir bark modified by sodium hypochlorite // *BioResources*, 2015, v. 4, no. 4, pp. 6993–7008.
- [7] Şen A., Pereira H., Olivella M.A., Villaescusa I. Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent // *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2015, no. 12, pp. 391–404. DOI: 10.1007/s13762-014-0525-z
- [8] Dulman V., Odochian L., Dumitras M., Cucuman S. A study by non-isothermal thermal methods of spruce wood bark materials after their application for dye removal // *J. Serb. Chem. Soc.*, 2005, v. 70, no. 11, pp. 1325–1333.
- [9] Shen D.K., Gua S., Luo K.H., Bridgwater A.V., Fang M.X. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment // *Fuel*, 2009, v. 88, pp. 1024–1030.

- [10] Cruz G., Crnkovic P.M. Investigation into the kinetic behavior of biomass combustion under N_2/O_2 and CO_2/O_2 atmospheres // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, v. 123, pp. 1003–1011. DOI: 10.1007/s10973-015-4908-2
- [11] Лоскутов С.Р., Шапченкова О.А., Анискина А.А. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород средней Сибири // *Сибирский лесной журнал*, 2015. № 6. С. 17–30.
- [12] Tyutkova E.A., Loskutov S.R., Shashkin A.V., Benkova V.E. Thermal analysis of earlywood and latewood of larch (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) found along the Polar tree line. Correlation of wood destruction values with climatic factors // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, v. 130, pp. 1391–1397. DOI: 10.1007/s10973-017-6550-7
- [13] Shangguan W., Chen Z., Zhao J., Song X. Thermogravimetric analysis of cork and cork components from *Quercus variabilis* // *Wood Sci. Technol.*, 2018, v. 52, pp. 181–192. DOI: 10.1007/s00226-017-0959-9
- [14] Broido A.A. Simple, sensitive graphical methods of treating thermogravimetric analysis data // *J. Polym. Sci. Part A-2.*, 1969, v. 7, no. 10, pp. 1761–1773.
- [15] Ozawa, T.A. New method of analyzing thermogravimetric data // *Chem. Soc. Jpn.*, 1965, v. 38, no. 11, pp. 1881–1886.
- [16] Poletto M., Dettenborn J., Pistor V., Zeni M., Zattera F.J. Materials Produced from Plant Biomass. Part I: Evaluation of Thermal Stability and Pyrolysis of Wood // *Materials Research*, 2010, v.13, no. 3, pp. 375–379.
- [17] Haykiri-Acma H., Yaman S. Comparison of the combustion behaviors of agricultural wastes under dry air and oxygen // *World Renewable Energy Congress. Linköping. Sweden. 8–13 May. Bioenergy Technology*, 2011, pp. 251–257.
- [18] Souzaa A.R., Cavassanb O., Almeidaa M.V., Legendrea A.O., Bannacha G. Flame retardant properties of the bark powder of *Anadenanthera peregrina* var. *falcata* (Benth.) Altschul (angico) studied by coupled thermogravimetry–Fourier transform infrared spectroscopy // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, v. 106, pp. 187–189.
- [19] Brostow W., Menard K.P., Menard N. Combustion properties of several species of wood // *Chem. Chem. Technol.*, 2009, v. 3, no. 3, pp. 173–176.
- [20] Emandi A., Vasiliu C.I., Budrugaec P., Stsmatin I. Quantitative investigation of wood composition by integrated FT-IR and thermogravimetric methods // *Cellulose Chem. Technol.*, 2011, v. 45, no. 9 (10), pp. 579–584.
- [21] Sebío-Puñal T., Naya S., López-Beceiro J., Tarrío-Saavedra J., Artiaga R. Thermogravimetric analysis of wood, hemicellulose, and lignin from five wood species // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, v. 109, pp. 1163–1167. DOI: 10.1007/s10973-011-2133-1
- [22] Fang P., McGinnis G.D., Parish E.J. Thermogravimetric analysis of loblolly pine bark components // *Wood and Fiber*, 1975, v. 7, no. 2, pp. 136–145.
- [23] Gaugler M., Grigsby W.J. Thermal degradation of condensed tannins from radiata pine bark // *J. Wood Chemistry and Technology*, 2009, v. 29, no. 4, pp. 305–321. DOI: 10.1080/02773810903165671
- [24] Эззу К. *Анатомия семенных растений*. М.: Мир, 1980. 400 с.
- [25] Еремин В.М. *Анатомия коры видов рода Larix (Pinaceae) Советского Союза* // *Бот. журн.*, 1981. Т. 66. Вып. 11. С. 1595–1605.
- [26] Еремин В.М., Чавчавадзе Е.С. *Анатомия вегетативных органов сосновых (Pinaceae Lindl.)*. ИМГиГ ДВО РАН, БИН РАН. Брест: Полиграфика, 2015. 692 с.
- [27] Лотова Л.И. *Анатомия коры хвойных*. М.: Наука, 1987. 152 с.
- [28] Левин Э.Д., Астапкович И.И., Рязанова Т.В. Экстракция коры лиственницы сибирской спиртовыми растворами щелочи // *Химия древесины*, 1980. № 4. С. 93–97.
- [29] Semenovich A.V., Shapchenkova O.A., Aniskina A.A., Loskutov S.R. Removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} and Ni^{2+} cations from aqueous solutions by modified bark // *Bulletin of Altai state agrarian University*, 2016, v. 14, no. 1, pp. 76–81.
- [30] Mamleev V., Dourbigot S., Le Bras M., Lefebvre J. Three model-free methods for calculation of activation energy in TG // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2004, v. 78, pp. 1009–1027.
- [31] Wendlandt W.W. *Thermal Methods of Analysis*. New York: Wiley, 1964, 424 p.
- [32] Liu A.N., Fan W.C., Lin Q.Z. Thermogravimetric analysis on global mass loss kinetics of leaf, bark and wood pyrolysis in air atmosphere // *Fire safety science*, 2001, v. 10, no. 3, pp. 125–134.
- [33] Gao M., Sun C. Y., Wang C. X. Thermal degradation of wood treated with flame-retardants // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2006, v. 85, no. 3, pp. 765–769.
- [34] Muralidhara K.S., Sreenivasan S. Thermal degradation kinetic data of polyester, cotton and polyester-cotton blended textile material // *World Appl. Sci. J.*, 2010, v. 11, no. 2, pp. 184–189.
- [35] Saiyed B.A. The study of thermal stability and decomposition in cadmium oxalate single crystals // *IJERT*, 2012, v. 1, iss. 8, pp. 1–5.

Сведения об авторах

Лоскутов Сергей Реджинальдович — д-р хим. наук, академик ИАВС, Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН — Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, lsr@ksc.krasn.ru

Петрунина Елена Александровна — инженер, Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН — Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, petrunina@ksc.krasn.ru

Шапченкова Ольга Александровна — канд. биол. наук, ст. науч. сотр., Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН — Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, sholga@ksc.krasn.ru

Пляшечник Мария Анатольевна — науч. сотр., Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН — Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, lilwood@ksc.krasn.ru

Стасова Виктория Викторовна — канд. биол. наук, ст. науч. сотр., Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН — Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, vistasova@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2019.

Принята к публикации 20.01.2020.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF NATURAL, CHEMICALLY MODIFIED, AND POST- HEAVY-METAL- CATION-ADSORPTION SIBERIAN LARCH BARK

S.R. Loskutov, E.A. Petrunina, O.A. Shapchenkova, M.A. Plyashechnik, V.V. Stasova

Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» SB RAS, 50/28, Akademgorodok, 660036, Krasnoyarsk, Russia

petrunina@ksc.krasn.ru

This paper is focused on a comparative analysis of natural Siberian larch bark physical and chemical properties with those obtained after the bark was chemically modified to make it capable of exchanging cations, and after it was used to adsorb copper cations from copper sulfate water solutions of various concentrations. To visualize sample microstructure, we used a scanning electron microscope. The modification resulted in neither morphological, nor anatomical changes of the bark. Adsorption of Cu^{2+} cations from a water solution by the biosorbent obtained was accompanied by the occurrence of aggregates on its particle surfaces. The microscope x-ray analyzer helped reveal the aggregates to contain copper. We applied gas chromatography-mass-spectrometry to analyze the modification-induced changes in the composition of the bark volatile components, such as mono- and sesquiterpenes, diterpenes and oxygen-containing hydrocarbons, by the vapor-phase sampling method. Analyzing the results of thermogravimetry in an oxidizing atmosphere enabled to determine the temperature ranges of some stages of sample thermal decomposition and the corresponding sample weight loss and its rate at programmed heating (TG/DTG). A kinetic analysis of the thermogravimetry data was done using Ozawa-Flynn-Wall isoconversion method and Broido's method. The activation energy values calculated based on the degrees of conversion resulting from Ozawa-Flynn-Wall method and from Broido's graphs allowed us to differentiate samples whose thermal properties changed due to chemical modification from those with metal cation adsorption-induced changes of the properties. Our differential scanning calorimetry experiments revealed that thermal effects that occurred in the process of sample oxidative thermal degradation when heated at $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in 25 to 700 $^\circ\text{C}$ temperature range changed, compared to the natural bark state, as a result of chemical modification of the bark, or by heavy metal (Cu^{2+}) sorption.

Keywords: Siberian larch natural bark, modified bark (heavy metal biosorbent), thermal analysis, scanning electron microscopy, chromato-mass-spectrometry, physicochemical properties

Suggested citation: Loskutov S.R., Petrunina E.A., Shapchenkova O.A., Plyashechnik M.A., Stasova V.V. *Fiziko-khimicheskie pokazateli kory listvennitsy sibirskoy: natural'noy, khimicheski modifitsirovannoy i posle adsorbtsii kationov tyazhelykh metallov* [Physicochemical properties of natural, chemically modified, and post- heavy-metal-cation-adsorption Siberian Larch Bark]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2020, vol. 24, no. 2, pp. 98–110. DOI: 10.18698/2542-1468-2020-2-98-110

References

- [1] Randall J.M., Hautala E., Waiss A.C., Tschernitz J.L. Modified barks as scavengers for heavy metal ions. *Forest Prod. J.*, 1976, v. 26, no. 8, pp. 46–50.
- [2] Fujii M., Shioya S., Ito A. Chemically modified coniferous wood barks as scavengers of uranium from seawater. *Holzfor-schung*, 1988, v. 4, no. 5, pp. 295–298.
- [3] Loskutov S.R., Butanaeva V.N., Semenovich A.V. *Sorbtsionnye svoystva modifitsirovannoy kory Larix sibirica L., Pinus sylvestris L. i Abies sibirica L. po otnosheniyu k ionam tyazhelykh metallov (na primere Cu^{2+})* [Sorption properties of the modified bark Larix sibirica L., Pinus sylvestris L. and Abies sibirica L. with respect to heavy metal ions (for example, Cu^{2+})]. *Rastitel'nye resursy* [Plant resources], 1995, v. 31, iss. 4, pp. 71–76.
- [4] Seki K., Saito N., Aoyama M. Removal of heavy metal ions from solutions by coniferous barks. *Wood Science and Technol-ogy*, 1997, v. 31, iss. 6, pp. 441–447.
- [5] Rypińska I., Biegańska M. Modification of Salix americana willow bark for removal of heavy metal ions from aqueous solu-tions. *Polish J. Chemical Technology*, 2014, v. 16, pp. 41–44. DOI: 10.2478/pjct-2014-0067
- [6] Su W., Yang Y., Dai H., Jiang L. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution on Chinese fir bark modified by sodi-um hypochlorite. *BioResources*, 2015, v. 4, no. 4, pp. 6993-7008.
- [7] Şen A., Pereira H., Olivella M.A., Villaescusa I. Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2015, no. 12, pp. 391–404. DOI: 10.1007/s13762-014-0525-z
- [8] Dulman V., Odochian L., Dumitras M., Cucuman S. A study by non-isothermal thermal methods of spruce wood bark materi-als after their application for dye removal. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2005, v. 70, no. 11, pp. 1325–1333.
- [9] Shen D.K., Gua S., Luo K.H., Bridgwater A.V., Fang M.X. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel*, 2009, v. 88, pp.1024–1030.
- [10] Cruz G., Crnkovic P.M. Investigation into the kinetic behavior of biomass combustion under N_2/O_2 and CO_2/O_2 atmospheres. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, v. 123, pp. 1003–1011. DOI: 10.1007/s10973-015-4908-2
- [11] Loskutov S.R., Shapchenkova O.A., Aniskina A.A. *Termicheskiy analiz drevesiny osnovnykh lesoobrazuyushchikh porod sredney Sibiri* [Thermal analysis of wood of the main tree species of central Siberia]. *Sibirskiy lesnoy zhurnal* [Siberian Forest Journal]. 2015, no. 6, pp. 17–30.
- [12] Tyutkova E.A., Loskutov S.R., Shashkin A.V., Benkova V.E. Thermal analysis of earlywood and latewood of larch (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) found along the Polar tree line. Correlation of wood destruction values with climatic factors. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, v. 130, pp. 1391–1397. DOI: 10.1007/s10973-017-6550-7
- [13] Shangguan W., Chen Z., Zhao J., Song X. Thermogravimetric analysis of cork and cork components from *Quercus variabilis*. *Wood Sci. Technol.*, 2018, v. 52, pp. 181–192. DOI: 10.1007/s00226-017-0959-9

- [14] Broido A.A. Simple, sensitive graphical methods of treating thermogravimetric analysis data. *J. Polym. Sci. Part A-2.*, 1969, v. 7, no. 10, pp. 1761–1773.
- [15] Ozawa, T.A. New method of analyzing thermogravimetric data. *Chem. Soc. Jpn.*, 1965, v. 38, no. 11, pp. 1881–1886.
- [16] Poletto M., Dettenborn J, Pistor V., Zeni M., Zattera F.J. Materials Produced from Plant Biomass. Part I: Evaluation of Thermal Stability and Pyrolysis of Wood. *Materials Research*, 2010, v.13, no. 3, pp. 375–379.
- [17] Haykiri-Acma H., Yaman S. Comparison of the combustion behaviors of agricultural wastes under dry air and oxygen. *World Renewable Energy Congress. Linköping. Sweden. 8–13 May. Bioenergy Technology*, 2011, pp. 251–257.
- [18] Souza A.R., Cavassanb O., Almeida M.V., Legendrea A.O., Bannacha G. Flame retardant properties of the bark powder of *Anadenanthera peregrina* var. *falcata* (Benth.) Altschul (angico) studied by coupled thermogravimetry–Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, v. 106, pp. 187–189.
- [19] Brostow W., Menard K.P., Menard N. Combustion properties of several species of wood. *Chem. Chem. Technol.*, 2009, v. 3, no. 3, pp. 173–176.
- [20] Emandi A., Vasiliu C.I., Budrugaec P., Stsatin I. Quantitative investigation of wood composition by integrated FT-IR and thermogravimetric methods. *Cellulose Chem. Technol.*, 2011, v. 45, no. 9 (10), pp. 579–584.
- [21] Sebío-Puñal T., Naya S., López-Beceiro J., Tarrío-Saavedra J., Artiaga R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, v. 109, pp. 1163–1167. DOI: 10.1007/s10973-011-2133-1
- [22] Fang P., McGinnis G.D., Parish E.J. Thermogravimetric analysis of loblolly pine bark components. *Wood and Fiber*, 1975, v. 7, no. 2, pp. 136–145.
- [23] Gaugler M., Grigsby W.J. Thermal degradation of condensed tannins from radiata pine bark // *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2009, v. 29, no. 4, pp. 305–321. DOI: 10.1080/02773810903165671
- [24] Ezau K. *Anatomiya semennykh rasteniy* [Anatomy of seed plants]. Moscow: Mir, 1980, 400 p.
- [25] Eremin V.M. *Anatomiya kory vidov roda Larix (Pinaceae) Sovetskogo Soyuz* [Anatomy of the cortex of species of the genus *Larix* (Pinaceae) of the Soviet Union]. *Botanicheskiy zhurnal* [Botanical journal]. 1981, v. 66, iss. 11, pp. 1595–1605.
- [26] Eremin V.M., Chavchavadze E.S. *Anatomiya vegetativnykh organov Sosnovykh (Pinaceae Lindl.)* [Anatomy of Pine's Vegetative Organs (Pinaceae Lindl.)]. IMGiG DVO RAN, BIN RAN [IMGiG FEB RAS, BIN RAS]. Brest: Poligrafika, 2015, 692 p.
- [27] Lotova L.I. *Anatomiya kory khvoynnykh* [Coniferous bark anatomy]. Moscow: Nauka, 1987, 152 p.
- [28] Levin E.D., Astapkovich I.I., Ryazanova T.V. *Ekstraksiya kory listvennitsy sibirskoy spirtovymi ras-tvorami shchelochi* [Extraction of larch bark of Siberian alcohol solutions of alkali]. *Khimiya drevesiny* [Wood chemistry]. 1980, no. 4, pp. 93–97.
- [29] Semenov A.V., Shapchenkova O.A., Aniskina A.A., Loskutov S.R. Removal of Cu²⁺, Zn²⁺, Cr²⁺, Pb²⁺ and Ni²⁺ cations from aqueous solutions by modified bark. *Bulletin of Altai state agrarian University*, 2016, v. 14, no. 1, pp. 76–81.
- [30] Mamleev V., Dourbigot S., Le Bras M., Lefebvre J. Three model-free methods for calculation of activation energy in TG. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2004, v. 78, pp. 1009–1027.
- [31] Wendlandt W.W. *Thermal Methods of Analysis*. Wiley, New York, 1964, 424 p.
- [32] Liu A.N., Fan W.C., Lin Q.Z. Thermogravimetric analysis on global mass loss kinetics of leaf, bark and wood pyrolysis in air atmosphere. *Fire safety science*, 2001, v. 10, no. 3, pp. 125–134.
- [33] Gao M., Sun C. Y., Wang C. X. Thermal degradation of wood treated with flame-retardants. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2006, v. 85, no. 3, pp. 765–769.
- [34] Muralidhara K.S., Sreenivasan S. Thermal degradation kinetic data of polyester, cotton and polyester-cotton blended textile material. *World Appl. Sci. J.*, 2010, v. 11, no. 2, pp. 184–189.
- [35] Saiyed B.A. The study of thermal stability and decomposition in cadmium oxalate single crystals. *IJERT*, 2012, v. 1, iss. 8, pp. 1–5.

Authors' information

Loskutov Sergey Redzhinaldovich — Dr. Sci. (Chemistry), Fellow of the IAWS, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» SB RAS, lsr@ksc.krasn.ru

Petrulina Elena Alexandrovna — Engineer, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» SB RAS, petrunina@ksc.krasn.ru

Shapchenkova Olga Aleksandrovna — Cand. Sci. (Biology), Senior Scientist, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» SB RAS, sholga@ksc.krasn.ru

Plyashechnik Maria Anatolyevna — Staff Scientist, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» SB RAS, lilwood@ksc.krasn.ru

Stasova Victoria Viktorovna — Cand. Sci. (Biology), Senior Scientist, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» SB RAS, vistasova@mail.ru

Received 30.09.2019.

Accepted for publication 20.01.2020.