

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**LIGNĪNA – KVIEŠU SALMU BIORAFINĒŠANAS
BLAKUS PRODUKTA, MĒRĶTIECĪGA OKSIDATĪVA
MODIFIKĀCIJA, IZMANTOJOT
HETEROPOLIANJONU $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ KĀ
KATALIZATORU**

BAKALAURA DARBS

Autors: Laura Martinova

Studenta apliecības Nr.: Im09044

Darba vadītāji: Dr. ķīm., prof., Arturs Vīksna

Dr. habil. ķīm., Tatjana Dižbite

Zinātniskais asistents, Lilija Jašina

RĪGA

2012

ANOTĀCIJA

Lignīna – kviešu salmu biorafinēšanas blakus produkta, mērķtiecīga oksidatīva modifikācija, izmantojot heteropolianjonu $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ kā katalizatoru. Martinova L., zinātniskais vadītāji: Dr. ķīm., prof. Vīksna A., Dr. habil. ķīm. Tatjana Dižbite; konsultants: maģ. zinātniskais asistents Lilija Jašina, Bakalaura darbs, (56 lappuses, 18 attēli, 9 tabulas, 62 literatūras avoti, 2 pielikumi. Latviešu valodā.

Darbā ir veikta kviešu salmu lignīna oksidējoša modifikācija un analīze trīs veidu lignīniem t.i. izejas lignīns, lignīns, kurš oksidēts izmantojot POM(poliokometalāts)/ O_2 (6 paraugi) un lignīns, kurš oksidēts POM/ H_2O_2 . Šo paraugu analizēšanai izmantotas vairākas metodes: funkcionālo grupu noteikšana, elementsastāva noteikšana, infrasarkanā (IS) Furjē spektroskopija, porainas struktūras raksturojums, atomu absorbcijas spektrofotometrija, cietvielu ^{13}C kodolmagnētiska rezonanses spektroskopija. Izpētīta lignīnu paraugu sorbcijas spēja attiecīgi smago metālu katjoniem (Cd^{2+} , Pb^{2+}).

LIGNĪNS, LIGNĪNA STRUKTŪRA, LIGNĪNU FUNKCIONĀLĀS GRUPAS, POLIOKSOMETALĀTI, Cd (II), Pb (II) KATJONU SORBCIJA, FT-IS, KMR SPEKTROSKOPIJA.

ABSTRACT

Purposeful oxidative modification of lignin - by-product from biora refinery of wheat straw, using heteropolyanion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ as a catalyst. Martinova L., supervisors: Dr. Chem., prof. Vīksna A., Dr. habil. chem. Dižbite T.; consultant: Mg. Sc. scientific assistant Jašina L., Bachelor work, 56 pages, 18 images, 9 tables, 62 literature references, 2 attachments. In Latvian.

In the present work, an oxidative modification of wheat straw lignin has been performed and three types of lignin analyzed, that is: parent lignin, lignin, which was oxidized by POM/O₂ (6 samples) and lignin, which was oxidized by POM/H₂O₂. A number of methods were used in order to analyze these samples: functional groups determination, elements analysis, FT-IR spectroscopy, a porous structure characterization, atomic absorption spectrophotometry, solid state high resolution C¹³ NMR spectroscopy.

LIGNIN, LIGNIN STRUCTURE, LIGNIN FUNCTIONAL GROUPS, POLYOXOMETALATES, ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY, FT-IR, NMR SPECTROSCOPY, Cd (II), Pb (II) CATIONS SORPTION

SATURS

Apzīmējumu saraksts.....	7
Ievads.....	8
1. Literatūras apskats	9
1.1. Lignīns	9
1.1.1. Lignīna struktūra	10
1.1.2. Lignīna monomēru vienības.....	12
1.1.3. Lignīna makromolekula un saišu tipi.....	13
1.1.4. Funkcionālās grupas.....	15
1.2. Tehnisko lignīnu veidi	16
1.2.1. Lignosulfonāti	17
1.2.2. Kraftlignīni	17
1.2.3. Organošķīstošie lignīni	18
1.2.4. Tvaika eksplozijas lignīni	19
1.2.5. Natronlignīni	19
1.2.6. Hidrolīzes lignīni.....	20
1.2.7. Lignīnu sorbcijas īpašības.....	21
1.3. Smago metālu ietekme uz apkārtējo vidi.....	21
1.4. Polioksometalāti	22
1.4.1. POM vēsture	23
1.4.2. POM Struktūra	23
1.4.3. POM kā lignīna oksidatīvas destrukcijas katalizātori	24
2. Eksperimentālā daļa.....	26
2.1. Pētāmais paraugs, to sagatavošana analīzēm un modifikācijai.....	26
2.2. Izmantotā aparatūra un reaģenti	26
2.3. Parauga oksidēšana	28
2.3.1. Lignīna oksidēšana ar polioksometalātu $H_3[PMo_{12}O_{40}]$	28
2.3.2. Oksidētā lignīna skalošana.....	29
2.4. Funkcionālo grupu noteikšana	30
2.4.1. Metoksigrupu noteikšana ar Fībika-Švapaha metodi.....	30

2.4.2. Hidroksilgrupu noteikšana	32
2.5. Elementsastāva noteikšana	35
2.6. FT-IS spektroskopija.....	37
2.7. Produkta porainas struktūras raksturojums.....	38
2.8. Metālu katjonu sorbcija	39
2.9. Kodolmagnētiskas rezonanses spektroskopija.....	40
3. Rezultāti un to izvērtējums	43
3.1. Oksidējošo modifikācijas ietekme uz „Biolignin TM ” funkcionālo sastāvu.....	43
3.2. Funkcionālo grupu noteikšanas rezultāti	43
3.3. Elementsastāva rezultāti	44
3.4. FT-IS spektroskopijas rezultāti.....	45
3.5. Produkta porainās struktūras rezultāti.....	47
3.6. Kodolmagnētiska rezonanses spektroskopijas rezultāti.....	48
3.7. Cd (II), Pb (II) katjonu sorbcijas rezultāti.....	52
Secinājumi	55
Izmantotā literatūra.....	56
Pielikumi.....	61
1. pielikums. Reaģentu riska un drošības frāzes un to atšifrējumi	61
2. pielikums. Funkcionālo grupu analīžu rezultāti	63

LIETOTO APZĪMĒJUMU SARAKSTS

CIMV lignīns – (franču valodā: *Compagnie Industrielle de la Matière Végétale*) izejas lignīns;

POM – polioksometalāts;

L-OX-1 – pirmais oksidētais lignīns (POM/O₂ klātbūtnē);

L-OX-2 – otrais oksidētais lignīns (POM/O₂ klātbūtnē);

L-OX-3 – trešais oksidētais lignīns (POM/O₂ klātbūtnē);

L-OX-4 – ceturtais oksidētais lignīns (POM/O₂ klātbūtnē);

L-OX-5 – piektais oksidētais lignīns (POM/O₂ klātbūtnē);

L-OX-6 – sestais oksidētais lignīns (POM/O₂ klātbūtnē);

CH-Ox-PMo-H₂O₂ – oksidētais lignīns (POM/H₂O₂ klātbūtnē);

FT-IS – Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija;

KMR – Kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija;

G – gvajacillignīns (lapu koku lignīns);

S – siringillignīns (lapu koku lignīns);

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

FPV – fenil-propana vienība

IEVADS

Bakalaura darbs tika veikts Latvijas Valsts KĶI lignīna ķīmijas laboratorijā pēc tēmas, kura ir saistīta ar LZP grantu Nr. 09.1547 un FP 7 „BIOCORE” projektu.

Kā pētniecības objekts tika izmantots lignīns, izolēts no kviešu salmiem izmantojot ekstrakciju ar organiskām skābēm (metānskābe un etiķskābe) jaunā augu biomasas rafinēšanas procesā CIMV. Paraugs tika iegūts CIMV pilotiekārtā (Pomaclē, Francijā) un saņemts no partneriem BIOCORE projektā.

Lignīns ir viens no koksnes pamatkomponentiem, kā arī tas ir visplašāk sastopamais dabīgais polimērs. Šobrīd tas tiek izmantots kā kurināmais. Ik gadu lignīns tiek atdalīts (vairāki tūkstoši tonnu) no celulozes papīra rūpniecībai. Zemā lignīna cena to padara par pieejamu materiālu apkārtējās vides uzlabošanai. Tas pārstāv interesantu un bagātīgu, neapstrādātu atjaunojamo materiālu. Ļoti būtisks faktors ir tas, ka lignīnam piemīt spēja sorbēt metāliskos elementus.

Dotajā darbā, ar mērķi paaugstināt lignīna sorbcijas īpašības, videi draudzīgo lignīnu tika veikta katalītiskā modifikācija, izmantojot Keggina tipa polioksimetelātu (POM)— oksidēšanas katalizatoru, kas imitē lignīna oksidatīvo enzīmu aktīvus centrus.

Darba mērķis:

Modificēt kviešu salmu biorafinēšanas blakus produktu – lignīnu, saglabājot to polimēro dabu, izmantojot heteropolianjonu $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ kā oksidēšanas katalizatoru, noraksturot izmaiņas lignīna struktūrā un noteikt modificēta lignīna sorbcijas spējas ar smagiem metāliem.

Darba uzdevumi:

1. Izmantojot heteropolianjonu $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, iegūt no izejas lignīna 6 oksidētā lignīna partijas un vienu CH-Ox-PMo-H₂O₂ partiju;
2. Noteikt izejas lignīna un to modifikācijas produktu partiju funkcionālo grupu analīzi, elementsastāvu, struktūras analīzi, paraugu porainas struktūras raksturojumu; uzņemt kodolmagnētisko rezonanses spektrus;
3. Noteikt smago metālu Cd²⁺ un Pb²⁺ sorbcijas kapacitāti, izmantojot katjonu sorbcijas metodi.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Lignīns

Starp dabas sintezētajām vielām maz ir tādu, kuru ķīmiskā struktūra nebūtu izzināta. Viena no tādām vielām ir lignīns [1, (10.-14. lpp.)]. Termins tika ieviests 1819. gadā un atvasināts no latīņu vārda *lignum*, kas nozīmē koksne. Lignīns pēc celulozes ir otrs uz Zemeslodes visplašāk sastopamais dabīgais polimērs [2, (519.–549. lpp.)]. Tas kopā ar celulozi un hemicelulozi ir viens no galvenajiem vaskulāro augu audu komponentiem dabā. Piemēram, koksne satur ap 25-30 % lignīna. Lignīns ir amorfa aromātiska viela, un tā nešķīst ūdenī un parastajos organiskajos šķīdinātājos. Lignīna savienojumi nav toksiski. Tie ir ļoti daudzpusīgi [3, (229.-240. lpp.)].

Komerčiāli pieejamais lignīns ir celulozes un papīra rūpniecības atkritumprodukti, kas katru gadu tiek atdalīti no koksnes 50-100 000 000 tonnu apmērā. Lignocelulozes izmantošanas etanola degvielas nozares attīstībā pastāvošā Eiropas Komisijas stimulējošā politika veicina lignīna ražošanu. Tomēr, pašlaik šī materiāla vairākums tiek izmanto kā degvielu uzlabojošs komponents, kas palielina enerģijas bilances galvenajiem procesiem, un tikai neliela daļa (1-2%) tiek pārstrādāti produktos ar pievienoto vērtību [4, (10. lpp.), 5].

Lignīns sastopams divos veidos:

- ✓ dabīgais (trīsdimensionāls polimērs ar sakrustotiem posmiem, kas sastāv no metoksilētām fenilpropāna (C₆-C₃) vienībām, saistītām ar dažādu tipu ēteriskām un C - C saitēm.
- ✓ rūpnieciskais lignīns (dažādu biomasas hidrolytiskās degradācijas produktu kopums, kas sastāv no augu šūnu lignīna, ogļhidrātiem, to sadalīšanās produktiem, neorganisko vielu piemaisījumiem). Tas ir galvenais fitomasas ķīmiskas pārstrādes blakus produkts. Atkarībā no biomasas pārstrādes metožu, rūpnieciskie lignīni atšķiras ar to šķīdību, funkcionālo grupu sastāvu, molekulasmasu izkliedi, sakrustoto vienību blīvumu un ne-lignīna izcelsmes piemaisījumu daudzumu. Tieši savu specifisko īpašību dēļ lignīna preparāti tiek lietoti augsnes auglības uzlabošanā [6; 7, 512. lpp.; 8, 14.-15.lpp.; 9, 577. lpp.]

Augu valstībā lignīns kā dabas polimērs daudzuma ziņā ieņem otro vietu pēc celulozes. Pateicoties savai struktūrai, lignīns daudzkārt palielina augu šūnu mehāniskās īpašības, pateicoties tam, koki var izaugt līdz pat 100 m garumam. Augos lignīna saturs ir dažāds, kokaugi satur 20 - 40% lignīna. Skuju koksne satur no 24 līdz 33% lignīna, bet lapu koksne – no 19 līdz

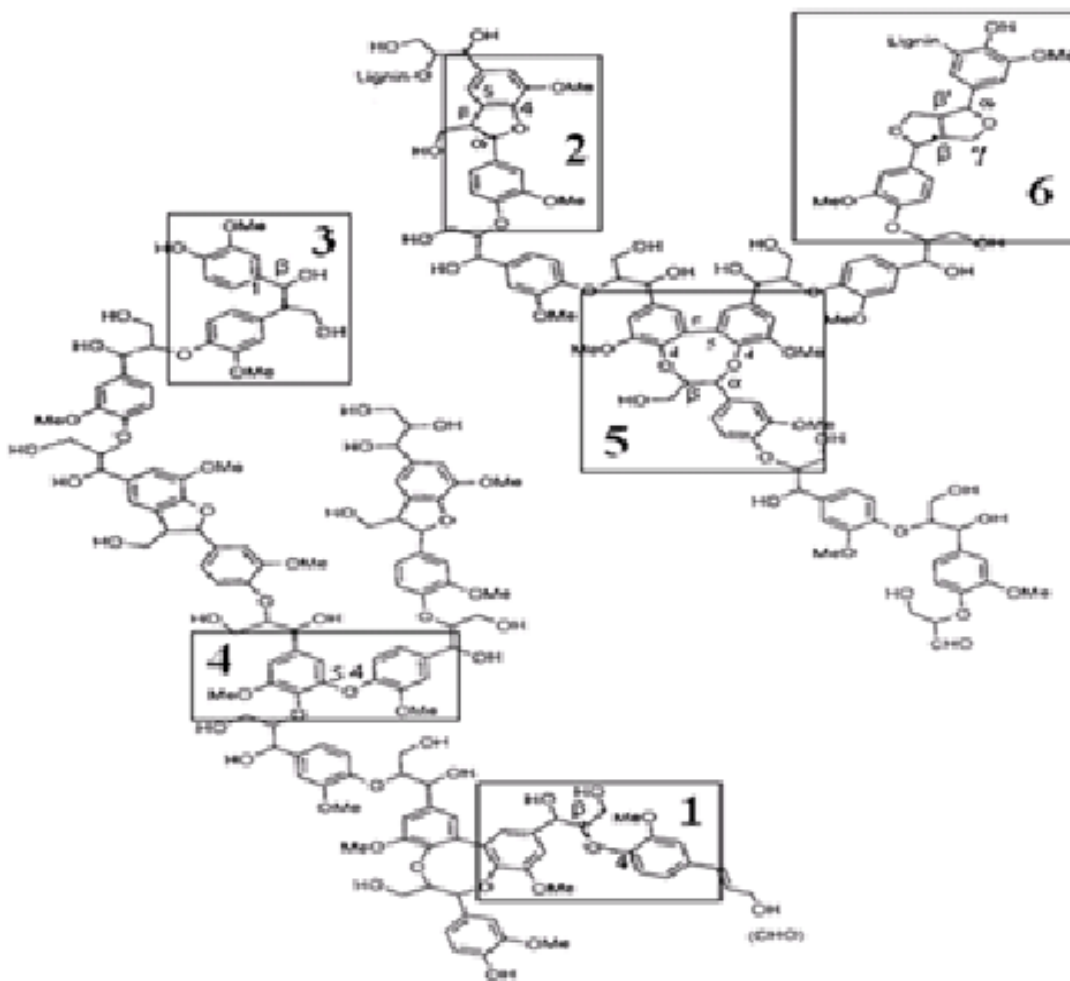
28%, Lignīna sadalījums šūnas sienīnā dažādās koka daļās ir nevienmērīgs. Vislielākais lignīna daudzums raksturīgs viszemākajai, visaugstākajai un vidusdaļām stumbrā [10, 3.-17. lpp.; 11, 9.-17. lpp.; 12, 511. lpp.]. Zālaugos lignīna saturs daudz zemāks, sākot no 3% kokvilnas, linu un kaņepju stiebro, līdz 11-15% sisalā un džūtā. Bambusniedru, cukurniedru un labības augu stiebro tas svārstās no 15 līdz 25% [13, 1.-6. lpp.].

Lignīna veidošanās un uzkrāšanās šūnu sienīnās notiek augu organisma fizioloģisko procesu rezultātā. Lignīna makromolekulu veidošanās augos ir komplicēts bioloģisku, ķīmisku un bioķīmisku procesu kopums.

1.1.1. Lignīna struktūra

Jebkuras organiskas vielas pamatraksturojums ir tā elementsastāvs. Daudzām organiskajām vielām atomu C, H, O sastāvs ir konstants, taču lignīnam tā nav. Tas izskaidrojams ar to, ka lignīnam ir notiek makromolekulas struktūras izmaiņas dažādos izdalīšanas procesos, kā arī ar izcelsmi – koku suga. [14, (38.-39. lpp.)]. Lignīns būtiski atšķiras no koksnes polisaharīdiem ar to, ka tam ir lielāka funkcionālo grupu dažādība. Visraksturīgākā funkcionālā grupa lignīnam ir metoksilgrupa $-OCH_3$. Tās saturs ir dažāds gan skuju, gan lapu koksnes lignīnos. Lignīnam raksturīgas 3 veidu hidroksilgrupas $-OH$: pirmējā alifātiskā, otrējā alifātiskā, fenoliskā. Lignīns satur arī karbonilgrupas: aldehīdgrupas, ketogrupas. Daži no lignīnu preparātiem var saturēt arī karboksilgrupas $-COOH$. Pie pamatfaktoriem, kas ietekmē lignīna parauga ķīmisko struktūru, funkcionalitāti, sastāvu un īpatnības ir: lignīna avots (auga suga, lokalizācijas vieta augā un tā šūnas sienīnā); izdalīšanas metodes; izolētā lignīna attīrīšanas metodes. Funkcionālo grupu noteikšanai ir svarīga nozīme, ja ir vajadzība konkrētā lignīna parauga reakcijspējas novērtēšanā, kā arī lignīna struktūras noskaidrošanā [15, (712. lpp.)].

Lignīna struktūras komponentu dažādību demonstrē Brunova modelis (skat. 1.1. att.).



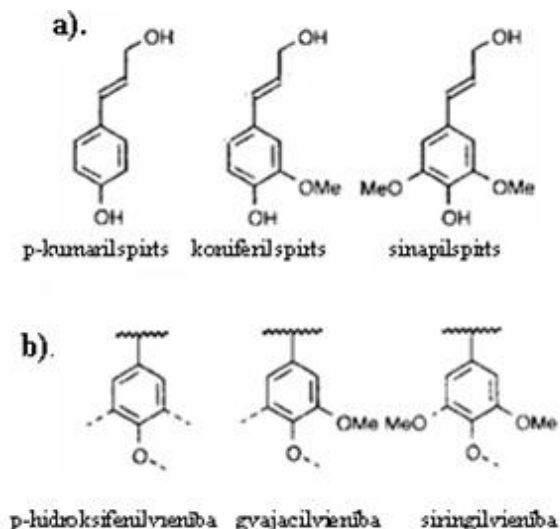
1.1. att. Skujkoku lignīna fragmenta shēma un galvenās struktūrvienības [16]

Lignīnu galvenais saites tips ir β -O-4 saite (1 - 1.2.att.), kas sastāda vairāk nekā pusi no visu saišu tipiem starp struktūrvienībām. Galvenās lignīnu funkcionālās grupas ir: metoksilgrupas; fenola hidroksilgrupas; alifātiskās hidroksilgrupas; karboksilgrupas; karbonilgrupas (propāna ķēdes α -, β - un γ -stāvoklis) un hinonās grupas; C=C dubultsaites propāna ķēdē.

Lignīns šūnas apvalkā asociēts ar polisaharīdiem, veidojot lignīn-ogļūdeņraža kompleksu. Kompleksa veidošanās notiek pateicoties ne tikai Van-der-Vālsa spēkiem un ūdeņraža saitēm, bet arī ķīmiskajām saitēm. Ar lignīnu ir saistītas poliozes. Šajos kompleksos eksistē ēteru, esteru un glikozīdsaites, tādēļ lignīnu ir grūti izdalīt no koksnes [4, (10. lpp.)].

1.1.2. Lignīna monomēru vienības

Lignīna galvenie monomēri ir trīs p-hidroksikanēļspirti: p-kumarilspirts, koniferilspirts un sinapilspirts (skat. 1.2. att. a). Šie monolignoli atšķiras pēc to metoksilēšanas pakāpes. Polimērā tie veido p-hidroksifenilvienības, gvajacilvienības un siringilvienības (skat. 1.2. att. b).



1.2. att. a) Galvenie lignīna monomēri; b) Galvenās lignīna vienības [16]

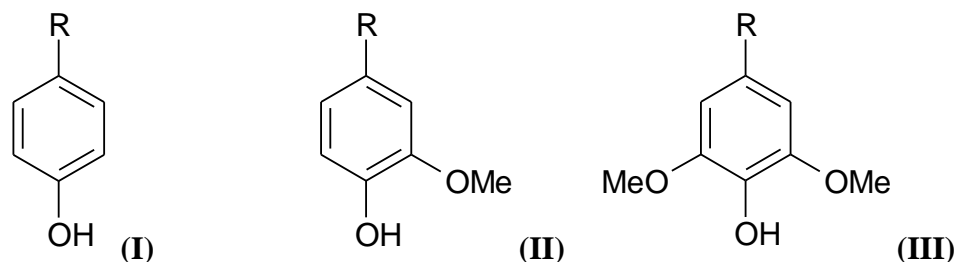
Lignīna makromolekulu veidošanas bioķīmiska procesa pirmais etaps ir p-hidroksikaneļspirtu fermentatīva dehidrogenizācija, kuras rezultātā tiek atņemts protons un veidojas mezomēra radikāļu sistēma [17]. Otrajā etapā notiek radikāļu rekombinācijas. Pateicoties elektron-delokalizētu radikāļu spējai savienoties dažādās vietās, veidojās polimērs ar dažādām struktūras vienībām.

Tālāka polimerizācija notiek monolignoliem saistoties ar di- vai oligolignolu fenola galagrupām vai arī saistoties divām radikāļu galagrupām veidojot sazarota polimēra tri-, tetra- vai oligolignolus [16, (131.–147. lpp.), 18, (808. lpp.), 19, (79-146. lpp.), 20, (576. lpp.)].

Tiek uzskatīts, ka lignīna makromolekula veidojas ne pēc noteikta ģenētiska regulāra mehānisma, bet monolignolu nejaušas savienošanās rezultātā. Sintēze var notikt arī starp divām galējām radikālgrupām ar veidošanos caur tri-, tetra- vai oligolignoliem un pēc tam notiek polimēra sazarošānās. Tomēr, pēdējos gados ir iegūti dati, kuri norāda uz ģenētiskais kontroli lignīna biosintēzē un fermentu lakkāzes un peroksidāzes iedarbību šajā procesā.

Dažādu augu lignīns atšķiras ne tikai pēc satura, bet arī pēc struktūras monomēro pamatvienību attiecības. Skujkoku lignīns, galvenokārt, satur koniferilspirta vienības. Raksturīga

asimetriska gvajacilpropāna vienība ar vienu metoksilgrupu (skat. 1.3.att. (II)). Lapu koku lignīns satur gan sinap-, gan koniferilspirta vienības. Raksturīga simetriska siringilpropāna vienība ar divām metoksilgrupām (skat. 1.3.att.(III)). Turklāt šo abu tipu lignīni satur nenozīmīgus p-hidroksifenilpropāna struktūrvienību daudzumus.



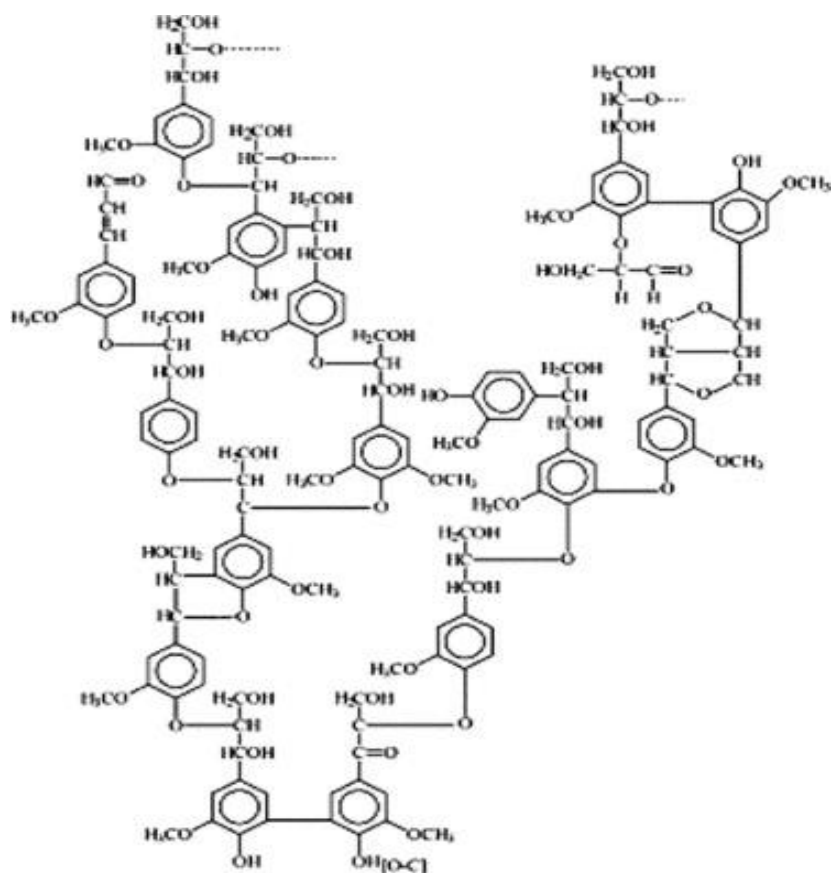
1.3.att. Lignīna struktūras monomēru pamatvienības [3]

Skujkoku lignīni pārsvarā satur gvajacillignīnu (G) un tikai nelielu siringil- un p-hidroksifenilpropāna vienību daudzumu. Skujkoku sugu lignīniem neeksistē vienota struktūrvienību daudzumu attiecība. Noteiktas attiecības dotas egles lignīnam - G:S:H=94:1 :5 [3]. Lapu koku lignīnam sastāvs mainās vairāk kā skujkoku lignīnam. Siringilvienību daļa variējas no 20 – 60%. Dižskābārža lignīnam noteikta šāda struktūrvienību attiecība - G:S:H=56:40:4. Lapu koku lignīni pieder pie tā sauktajiem G - S lignīniem.

Zālaugu lignīni ir komplicētāki nekā koksnes lignīni. Lielākajā daļā zālaugu lignīnos dominē siringil-, gvajacilvienības un papildus hidroksifenilpropāna vienības. Zālaugu lignīniem savā starpā raksturīga būtiska atšķirība G:S:H attiecībā. Hidroksifenilpropāna vienību daudzums var mainīties no 3 līdz 27, turpretim gvajacil- un siringilpropāna vienību daudzums no 20 līdz 50. Kviešu salmu lignīnā ir augsts p-hidroksifenilpropāna vienību saturs, kas parādās perifērijā kā p-kumāresteru grupas, saistītas pie kodola lignīna struktūrām. Siringil- un gvajacilvienības ir apmēram līdzīgus daudzumos [1, (10.-14. lpp.), 4, (10. lpp.)].

1.1.3. Lignīna makromolekula un saišu tipi

Lignīns ir polifenolu, neregulāri sašūts, trīsdimensiju polimērs. Lignīna struktūras elementi savā starpā saistīti ar dažādu tipu ēteriskām un C - C saitēm (skat. 1.4.att.).



1.4. att. Kviešu salmu lignīna makromolekulas uzbūves shēma [16]

Monomērās struktūrvienības, kuras trifunkcionāli saistītas ar citiem monomērajiem posmiem, veido lignīna tīklveidīgās struktūras centrus. Visizplatītākais ētera saites tips ir β -O-4 saites (4/5) starp aromātisko gredzenu un propāna ķēdi. Šādu saišu daudzums dižskābārža lignīnā var būt no 65 uz 100 FPV. Iespējams arī α -O-4 ēterisko saišu(1/2) klātbūtne.

Lapu koku sugu lignīnos no C - C saitēm visvairāk izplatīta β -1 saite, līdz 15 uz 100 FPV (skat. 1.4.att. 7/8). Skujkoku lignīns ir vairāk kondensēts, satur β -5 saites līdz 15 uz 100 FPV un ievērojamu daudzumu bifenilo 5-5 saišu līdz 9,5 salīdzinot ar 2.3 uz 100 FPV lapu lignīna gadījumā (9/10). Lapu koku lignīnu mazāka kondensēšanās pakāpe saistīta ar otrās metoksilgrupas klātbūtni 5-stāvoklī. Lapu koksnes lignīnam raksturīgas ir arī β - β saites starp divu monomēro posmu propāna ķēdēm.

Divu vai vairāku saišu esamība starp monomērajiem vienībām veido lignīnam raksturīgās, cikliskās fenilkumarānā tipa (14/15) un pinorezinolā tipa (21/22) struktūras. Dubulto saišu saturs sānu ķēdēs ir 10 uz 100 FPV [1, (10.-14. lpp.)].

1.1.4. Funkcionālās grupas

Metoksilgrupas ir īpaši raksturīgas lignīniem. To daudzums mainās diezgan plašās robežās un ir atkarīgs no auga sugas un no lignīna izdalīšanas metodēm. Skujkoku lignīnos metoksilgrupu saturs vidēji ir 14-16%, bet lapu koku lignīnos 17-22% [21, (230. lpp.)]. Metoksilgrupu satura ziņā zālaugu lignīni ieņem vietu starp skujkoku un lapu koku lignīniem un sastāda, piemēram, 17,5% cukurniedru un bambusniedru lignīnos [3, (229.-240. lpp.)].

Hidroksilgrupas ir lignīnam raksturīgas funkcionālās grupas, kuras nosaka lignīna reaģēt spēju izolēšanas procesā, kā arī daudzās ķīmiskās reakcijās. Fenolisko un alifātisko hidroksilgrupu attiecība lignīnā ir apmēram 1:3 [22, (288. lpp.)]. Alifātiskās hidroksilgrupas lignīnā prezentētas kā pirmējās pie sānu ķēdes γ -C oglekļa atoma, bet vairāk kā otrējās pie α -C atoma [8, (14.-15. lpp.)]. Fenolisko hidroksilgrupu skābes īpašības mainās atkarībā no saišu tipa starp FPV un funkcionālo grupu klātbūtnes propānķēdē (karbonilgrupa vai dubultā saite). Ja propānķēdē ir konjugētas karbonilgrupas vai dubultsaites, fenolisko grupu pH ir 7-8, oglekļa aizvietotāja klātbūtnē 5-stāvoklī pazemina fenolisko grupu skābumu (pH=10-14) [21, (230. lpp.)].

Karboksilgrupu saturs ir diezgan nenozīmīgs (0,05 uz FPV), tomēr tehniskajos lignīnos to saturs ievērojami palielinās. Karbonilgrupas var atrasties jebkurā sānu ķēdes stāvoklī un to saturs maigi izdalītā egles lignīnā var būt 0,2 uz FPV, ieskaitot hinona grupējumus [21, (230. lpp.)].

Lignīna izdalīšanas procesā norit konkurējošās destrukcijas un kondensācijas reakcijas, būtiski mainot lignīna struktūru. Kondensācijas reakciju rezultātā palielinās C - C saišu daudzums. Ēterisko saišu destrukcijas rezultātā novērojama fenolisko hidroksilgrupu satura palielināšanās. Eliminēšanas reakcijas pazemina alifātisko hidroksilgrupu saturu. Oksidēšanas reakciju rezultātā var ievērojami palielināties karboksilgrupu saturs. Aromātisko un alifātisko konjugēto saišu un hidroksilgrupu klātbūtne nodrošina lignīna makromolekulas augsto reaģēt spēju un uz tā balstās lielākā daļa stratēģiju lignīna kā makromonomēra izmantošanā [23, (63.-64. lpp.)].

Izolētie lignīni, sevišķi tehniskie, kas ir blakusprodukti biomasas ķīmiskajā pārstrādē celulozes un cukuru ieguves procesā, ievērojami atšķiras ar struktūru, molekulāro svaru un molekulāriem izmēriem no dabas lignīna un savā starpā, atkarībā no pielietotā izejmateriāla, izdalīšanas un attīrīšanas metodēm. Visi izolētie lignīni satur vairāk vai mazāk aizvietotus benzola gredzenus ar metoksilgrupām, fenoliskajām hidroksilgrupām un alifātiskajām saitēm, kas

saistītas ar funkcionālajām grupām nepiesātinātām C=C, ēteriem, karbonil-, OH un COOH grupām, kuru relatīvais daudzums ir mainīgs [23, (63.-64. lpp.)].

Sakarā ar to, lignīnus, kas iegūti no jauna veida izejmateriāla vai jaunajos delignifikācijas procesos, ir vispusīgi jāizpēta ar mērķi atrast to racionālās pielietojanas virzienus.

Zālaugu lignīni, salīdzinot ar koksnes lignīniem, ir daudz mazāk izpētīti. To ķīmiskais sastāvs ir sarežģītāks un tie pieder pie G:S:H lignīniem, jo satur ievērojamus p-hidroksifenilpropāna vienību daudzumus. Pie kam monomēro pamatstruktūru vienību daudzuma attiecība svārstās daudz plašāk, salīdzinot ar koksnes lignīnu, ne tikai atkarībā no auga sugas, bet arī no tā daļas. G:S:H attiecība maltā kviešu salmu lignīnā sastāda 51:34:15.

Zālaugu lignīniem ir dažas kopīgas īpašības:

- 1) Zems molekulārais svars,
- 2) Augsts fenolisko un karboksilgrupu saturs, kas ir svarīgs faktors lignīna modifikācijai,
- 3) Augsts p-hidroksifenilpropāna vienību saturs salīdzinājumā ar koksnes lignīniem.

Kviešu salmu lignīnā ir mazāk β -O-4 saites un lignīns ir vairāk kondensēts (vairāk C-C saites), salīdzinot ar koksnes lignīniem [3, (229.-240. lpp.)].

Pēc literatūrā dotajiem datiem kviešu salmu natronlignīnā metoksilgrupu saturs ir 1.0, fenolisko grupu saturs ir 0,6 – 0,9, alifātisko 0,7 – 0,8, karboksilgrupu 0.35 uz FPV [24, (305-308. lpp.), 25, (127.-130. lpp.)].

1.2. Tehnisko lignīnu veidi

Lignīnus lielos daudzumos iegūst kā blakusproduktus dažādos fitomasa ķīmiskās pārstrādes tehnoloģiskajos procesos, piemēram, celulozes vārīšanā bioetanola ražošanā. Šādi tehniskie lignīni būtiski atšķiras pēc struktūras, funkcionalitātes, molekulārā svara, molekulāriem izmēriem un šķīdības no lignīna *in situ* un savā starpā, satur neorganisko savienojumu un ogļhidrātu piemaisījumus [26, (115.-118. lpp.), 27, 28, (39.-48. lpp.)].

Tehniskos lignīnus pirmoreiz sāka izmantot 1880. gados ādas miecēšanai. Kopš tā laika tika iegūti daudzi vērtīgi produkti no tehniskiem lignīniem, tai skaitā plastmasu un citu kompozītmateriālu pildvielas, sorbenti, jonu apmaiņas aģenti, saistvielu komponenti, mēslojumi, vanilīns u.c. Neskatoties uz lignīnu kā potenciāli vērtīgu izejvielu, tie visbiežāk tiek izmantoti kā kurināmais [29, (220.-223. lpp.)].

Mūsdienas komerciāli izmanto ~1000000 t/gadā lignosulfonātus no sulfītvārīšanas un ~100000 t/gadā kraftlignīnu no sulfātvārīšanas procesa. Šos lignīnus galvenokārt izmanto kā saistvielas, plastifikatorus, dispersantus.

1.2.1. Lignosulfonāti

Lignosulfonāti komercializētās kvantitātes ziņā ir svarīgākais lignīnu tips. Gadā tiek realizētas apmēram 1 000 000 tonnas lignosulfonātu. Lignosulfonāti rodas celulozes sulfītvārīšanas procesā (ar šo celulozes vārīšanas metodi darbojas 5-10% no visas pasaules celulozes vārīšanas ražošanas). Šīs metodes priekšrocība ir tā, ka šajā procesā iegūst viegli balināmu celulozi ar augstu tīrības pakāpi. Sulfītvārīšanas procesā parasti izmanto skuju, lapu koksni un arī zālaugus. Atkarībā no celulozes iegūšanas tehnoloģijas lignosulfonāti satur nātrija, kalcija, magnija vai amonija katjonus un, pie tam, izmantojot jonu apmaiņu, var arī ievadīt citu metālu katjonus.

Lignosulfonāti satur lielu daudzumu sulfonātu grupas, kas padara lignīnu viegli šķīstošu ūdenī un piedod tam augstu virsmas aktivitāti. Tā ir priekšrocība esošiem lignosulfonātiem tirgū [30, (583.-61. lpp.)].

Lielākais lignosulfonātu ražotājs – *Borregaard-Lignotech* – dominē pasaules tirgū. Papildus ir arī neliels daudzums neatkarīgu lignosulfonātu ražotāju, kuru produkcija nepārsniedz 25% no pasaules kopējās lignosulfonātu produkcijas.

1.2.2. Kraftlignīni

Kraftlignīnus var iegūt no skuju un lapu koksnes. Kraftlignīniem ir piemīt hidrofoobās īpašības, tie šķīst sārnu šķīdumos un dažos organiskos šķīdinātājos (dimetilsulfoksīds, dioksāns).

Kraftlignīni rodas Kraft jeb sulfātvārīšanas procesā (ar šo celulozes vārīšanas metodi darbojas vairāk nekā 90% no visas pasaules celulozes vārīšanas ražošanas). Sulfātvārīšanas procesā notiek reakcijas, kuru rezultātā lignīnā veidojas stirēna un stilbēna struktūras [31]. Šīs metodes priekšrocība ir tā, ka šajā procesā iegūst celulozi, kura tiek visvairāk izmantota papīra rūpniecībā kā izejviela, ar lielu izturību.

Kraftlignīnu apgrozība tirgū ir apmēram 100 000 tonnas gadā. Kraftlignīnu var izmantot agroķīmiskajā rūpniecībā, krāsvielu rūpniecībā, cementa un betona rūpniecībā, ceļu būvē, u.c. [32, (441.-495. lpp.)].

Neskatoties uz daudzajiem mēģinājumiem, kraftlignīnu tirgus līmenis nav palielinājies. Lielāko daļu celulozes ražošanas uzņēmumi, sadedzina kraftlignīnus ķīmikāliju reģenerācijai un enerģijas iegūšanai [31].

1.2.3. Organošķīstošie lignīni

Nesenā pagātnē ir veikti dažādi pētījumi ar mērķi aizstāt industriālos procesus, kuros iekļautas sēra saturošas ķīmikālijas, ar videi draudzīgākiem celulozes iegūšanas procesiem, kuros nav sēra klātbūtnes. Šim nolūkam tika izmantoti dažādi šķīdinātāji: fenols (*Batelle*), etanols (*Alcell, Repap*), metanols (*Organocell, Thyssen*), etiķskābe (*Acetosolv, Veba Oel*), skudrskābe (*Milox, Finish Pulp and Paper Research Institute*).

Organošķīstošos lignīnus iegūst tos izšķīdinot (ekstrahējot) lignīnus no lignocelulozes. Neizšķīdušo celulozi atdala un lignīnu izgulsnē no lignīna saturoša šķīduma ar CO₂. Nogulsnes izžāvē, un iegūst lignīna pulveri. Šādā veidā iegūtajiem lignīniem ir augsta tīrības pakāpe, relatīvi mazs molekulārais svars [33, (39.48. lpp.)].

Dotā darba pētījumu objekts - lignīns „*BioligninTM*” iegūst **no augu biomasas (kviešu salmiem) izmantojot ekstrakciju ar organiskām skābēm** (metānskābe un etiķskābe) jaunā augu biomasas rafinēšanas procesā CIMV. Šis process ir jauna alternatīva celulozes un papīra rūpniecībai, sakarā ar to, kā tas dod iespēju atdalīt trīs augu biomasas galvenos komponentos (celuloze, lignīns un hemicelulozes) bez to degradāciju. Procesā apstākļos lignīns šķīstas metānskābes un etiķskābes maisījumā un nogulsnēt pēc to atšķaidīšanas ar ūdeni. *BioligninTM* lignīna tīrība ir apmēram 95%. Atzīme, kā CIMV lignīns nav šķīstos ūdenī un, atšķirībā no citiem organošķīstošiem lignīniem, šķīst organiskos šķīdinātajos tikai daļēji.

1.2.4. Tvaika eksplozijas lignīni

Tvaika eksplozija pārstāv celulozes iegūšanas veidu, kur iegūto celulozi neizmanto papīra ražošanā. Sākumā šis process tika attīstīts celulozes iegūšanai ar mērķi turpmāk izmantot to papīrrūpniecībā, bet iegūtā celulozes šķiedras neatbilda nepieciešamajām prasībām. Iegūto celulozes produktu var izmantot rūpniecībā, piemēram, celulozes ķīmisko atvasinājumu iegūšanai. Tagad tvaika eksplozijas hidrolīze tiek apskatīta kā biomasas iepriekšējās apstrādes metode integrētā hidrolīzes tehnoloģijā, kas ir virzīta uz monomēro ogļhidrātu iegūšanu ar sekojošu metanola iegūšanu enerģētiskām vajadzībām.

Tvaika eksplozijas procesā izmanto skuju un lapu koksni, un arī zālaugus. Šī procesa priekšrocība ir tā, ka var iegūt lignīnu ar augstu iznākuma procentu [33, (39.48. lpp.)].

1.2.5. Natronlignīni

Natronlignīnus iegūst celulozes vārīšanas procesā ar nātrija hidroksīda ūdens šķīdumu zem spiediena pie temperatūras $>150^{\circ}\text{C}$, kurā netiek izmantotas sēru saturošas ķīmiskas vielas. Izmantojot antrahinona katalizatoru, var paaugstināt celulozes un lignīna iznākumu [34].

Šobrīd pilotiekārtā Francijā (*Thonon*) pēc *Granit* tehnoloģijas gadā ražo 150 tonnas natronlignīnus no lauksaimniecības atkritumiem, bet ir plānots tā ražošanu attīstīt līdz 5000 tonnām gadā.

Šajā procesā izmanto pārsvarā ne koksnes augus: graudaugu salmi, cukurniedres, kaņepes, kenafs, sisals, abaka, lini, džuta u.c. Natronvārīšanas procesu var arī pielietot eikaliptam un pat koksnei, bet šajā gadījumā antrahinona klātbūtne ir obligāta. No dažādiem izejmateriāliem iegūtie natronlignīni ir atšķirīgi. Molekulārais svars, funkcionālās grupas un pamatvienību (fenilpropāna vienību) kompozīcija var variēt lielos diapazonos. Tomēr, lignīniem, kuri ir iegūti no viengadīgiem augiem, ir dažas kopīgas īpašības: relatīvi zems molekulārais svars, laba reakcijas spēja, augsts karboksilgrupu saturs, zems nogulsnešanas pH (4 – 6). Pateicoties šīm īpašībām zālaugu natronlignīnus var izmantot daudzās jomās [33, (39.48. lpp.)].

1.2.6. Hidrolīzes lignīni

Hidrolīzes lignīni rodas biomasas ogļhidrātu hidrolīzes procesa rezultātā. Atšķirībā no iepriekš pieminētiem lignīniem, kurus iegūst kā šķīstošu produktu, hidrolīzes lignīnus iegūst, hidrolizējot izejmateriāla (lapu un skuju koksnes, kā arī zālaugu un dažādo lauksaimniecības atkritumu) ogļhidrātus par cukuriem, kā cietu, nešķīstošu atlikumu.

Rūpnieciskos apmēros koksnes un lauksaimniecības atkritumu hidrolīze (etanola un raugu ieguvei) bija visplašāk realizēta bijušajā PSRS (perkolācijas hidrolīze visbiežāk ar atšķaidītu sērskābi).

Tomēr degvielas etanola iegūšana no lignocelulozes turpina piesaistīt uzmanību, un tiek celtas pilotiekārtas. Piemēram, 2004. gada augustā sāka darboties liela bioetanola ražošanas pilotiekārta Zviedrijā (Ornkoldsvika), tāpat palaišanai gatavojas rūpnīcas Anglijā un Spānijā. Pie tam tiek apspriestas blakusprodukta – hidrolīzes lignīna izmantošanas iespējas, lai paaugstinātu bioetanola ražošanas ekonomiskos rādītājus.

Pēc struktūras un funkcionāliem rādītājiem hidrolīzes lignīns stipri atšķiras no dabas lignīna un parasti satur daudz ogļhidrātu degradācijas produktu, ekstraktvielu un neorganisko savienojumu piemaisījumus. Tas ir ierobežoti šķīstošs gan ūdenī, gan organiskos šķīdinātājos [35, (115.-118. lpp.)].

Izvērtējot visu lignīnu veidus var secināt, ka neraugoties uz atšķirībām, kas rodas izejmateriāla, delignifikācijas paņēmiena un režīma un lignīna izdalīšanas procedūras no produktu maisījuma izmantošanas rezultātā, komponentu sastāvā, ķīmisko struktūru, funkcionalitāti un fizisko-ķīmiskajām īpašībām, industriālos lignīnus visumā var raksturot kā neregulārus fenoliskos polimērus, kas satur kā fenoliskās hidroksilgrupas tā arī citas reaģētspējīgas grupas un kas var darboties gan kā koreāģenti, gan kā kokkomponenti, gan kā aktīvās pildvielas dažādām multikompozītām sistēmām un kompozītmateriāliem, tai skaitā arī celulozi saturošiem materiāliem. Šajās sistēmās lignīni, pateicoties savām telpiski izvietotām fenoliskām grupām un π -konjugētām substruktūrām, spēj realizēt aizsargājošas īpašības, kas lignīnam piemīt kā šūnu sienīņu komponentam.

1.2.7. Lignīnu sorbcijas īpašības

Lignīna un lignocelulozes materiālu uzskata par daudzsološu biosorbentu. Funkcionālo grupu kā, piemēram, karboksil-, hidroksil- un karbonil-, klātbūtne lignīna makromolekulā kopā ar tā aromātisko struktūru nodrošina lignīna spēju savienot daudzus organiskus un neorganiskus toksikantus, galvenokārt pēc jonu apmaiņas mehānisma un kompleksveidošanas. Parādīta lignīna spēja adsorbēt metāliskos elementus [36, (219.-243. lpp.), 37, (675.-681. lpp.)], radionuklīdus [38, (715.-721. lpp.)], poliaromātiskos oglekļa hidrokarbus. Zemā lignīna cena un viņa potenciālā pieejamība lielos daudzumos ir papildus faktors, padarot to par pievilcīgu materiālu vides sakopšanai.

Lai uzlabotu lignīna sorbcijas īpašības ir izstrādātas dažādas metodes, tostarp aminēšanas [39, (831.-839. lpp.)], sintēze nanoporaina lignīna/silīcija hibrīda materiāliem [40, (221.-228. lpp.)] vai siltuma pārvēršana oglekļa materiālos, ieskaitot aktīvo ogli [41, (687.-690. lpp.), 42, (2301.-2312. lpp.)]. Pēdējos gados, izstrādā alternatīvu pieeju lignīna modifikācijai, pamatojoties uz lignīna biodegradāciju kā prototipu. Lignīna biodegradāciju var izcelt kopā ar citiem procesiem, piemēram, tādiem procesiem kā depolimerizācija, kondensācija, un mineralizācija (ieskaitot karboksil- un karbonilgrupu pieaugumu) [43, (121.-126. lpp.)].

Lignīna konversiju var veikt, izmantojot lignīnu - modificējošos enzīmus, lakkāzes un peroksidāzes [44, (129.-145. lpp.)], vai pārejas metālu kompleksos savienojumus, kas imitē enzīmu aktīvus centrus [45, (2563.-2605. lpp.)]. Polioksometaltāti (POM) tiek uzskatīti par oksidāzes ķīmiskajiem modeļiem [46, (206.-222. lpp.)], kas ir viens no daudzsološākajiem materiāliem mērķtiecīgai lignīna modifikācijai [47].

1.3. Smago metālu ietekme uz apkārtējo vidi

No aptuveni 90 ķīmiskajiem elementiem, no kuriem 9 elementi sastāda 99 % zemes garozas masas. Pārējos elementus, kuru saturs zemes garozā nepārsniedz 0,14 % parasti sauc par mikroelementiem. Tiem ir svarīga nozīme dzīvības procesos uz zemes. Latvijā no smagajiem metāliem izplatītākie ir: Cd, Pb, Hg, Cu, Zn.

Kadmiji ir mīksts, sudrabaini balts metāls ar zilganu spīdumu - viens no ekoloģiski bīstamākajiem smagajiem metāliem. Dabas vidē kadmijs ir atrodams tikai mikroaudzumos,

tāpēc tā toksiskumam un iedarbībai ilgu laiku netika pievērsta uzmanība. Faktiski tikai pēdējo desmitgažu laikā ir sākusies tā ieplūšana dabas vidē. Kadmijs ir atrodams mazāk attīrītajās eļļās, dīzeļdegvielā, akumulatoros, baterijās u.c. Saskaņā ar visām šīm vielām to nolietojuma procesā vai tās sadedzinot, kadmijs nokļūst gaisā un ūdenī, kā arī piesārņo augsni. Kadmijs, galvenā iedarbības īpatnība ir tā, ka tas ja reiz nokļuvis apkārtējā vidē, tātad no tās tiek arī izvadīts. Pārtikas produktos kadmijs galvenokārt nokļūst gaisa piesārņojuma ceļā. Dzīvnieki un augi uzkrāj no gaisa nākošo metālu daļiņas, un tajos vienlaicīgi notiek to koncentrēšanās. Kadmijs uzkrājas kaulos, padarot tos trauslus, sevišķi, ja pārtikā nepietiek kalcija, dzelzs un olbaltumvielu vai ir pārmērīgi daudz taukvielu [48].

Svins ir tāpat kā kadmijs ir samērā mīksts, bet tomēr smags metāls ar zilgani pelēku spīdumu, kas gaisā oksidējas un pārklājas ar blīvu svina oksīda aizsargkārtiņu. Dabā svins atrodas tādu rūdu veidā. Taču svina saturs iežos ir neliels, līdz ar to svinu var pieskaitīt pie mazizplatītiem elementiem. Svina plaši izmanto akumulatoru, munīcijās, kā arī dažādās ierīcēs aizsardzībai pret radioaktīvo starojumu. Svina izmantošanas iespējas ir novedušas pie tā, ka lieli svina daudzumi nokļūst apkārtējā vidē. Atmosfērā atrodas ap 180 000 tonnu svina. Veselības aizsardzības apsvērumu dēļ svina lietošana jau ir samazināta daudzu produktu, piemēram, krāsu, keramikas izstrādājumu ražošanā. Svins var iedarboties uz teju visiem cilvēka orgāniem. Kā to rāda daudzi pētījumi, svins intensīvi uzkrājas augos, stādījumos un kokos, kas aug tiešā autoceļu tuvumā [49].

1.4. Polioksometalāti

Polioksometalāti ir metālu oksīdu apakškopa, kas pārstāv molekulāros klasterus ar gandrīz nepārspējamu klāstu fizikālo īpašību un spēju veidot dinamiskas struktūras, kas var būt ar dažādiem izmēriem, sākot no nano, beidzot ar mikrometru skalu.

Ķīmijā POM ir poliātomisks jons, parasti anjons, kas sastāv no trim vai vairākām pārejas grupas metālu oksanjonu, kas savukārt savienoti ar skābekļa atomiem, lai izveidotu lielu, slēgtu trīs dimensionālu sistēmu. Heteropolianjonu centrā ir heteroatoms (-i), ap kuru tiek veidota metālokso sistēma. POMi ir koordinācijas savienojumi, kas parasti veidojas kondensācijas procesā no neorganiskajiem savienojumiem. Tiek izmantoti piektās vai sestās grupas pārejas metāli ar augstākām oksidācijas pakāpēm. Šajā stāvoklī to oksidācijas pakāpe parasti ir d_0 vai d_1 , piemēram, vanādijs(V), niobijs(V), tantāls(V), molibdēns(VI) un volframs(VI). Pārejas metālu

oksianjonu grupu struktūras ļauj pievienot vienu vai vairākus heteroatomus, piemēram, fosforu vai silīciju, paši dalot blakus esošos skābekļa atomus ar sistēmu. Piemēram, fosforvolframāta anjons $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ sastāv no divpadsmit ietvertiem oktaedriskiem volframa oksianjoniem, kas orientēti ap centrālo fosfāta grupu [50, (298.,9. lpp.)].

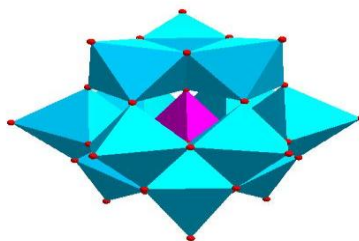
1.4.1. POM vēsture

Pirmais polioksometalāta savienojuma piemērs bija amonija fosfora molibdāts $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ anjons, kas tika atklāts 1826.gadā [50, (298.,9. lpp.)]. Šim anjonam ir tāda pati struktūra kā fosforvolframāta anjonam, kura struktūra tika noteikta 1934.gadā. Šo struktūru dēvē par Keggina (*Keggin*) struktūru – tās atklājēja vārdā [51, (75.-100. lpp.)]. Pēc šī atklājuma tika atklātas arī citas fundamentāli nozīmīgas struktūras, piemēram, tika atklāts Velsa–Dausona (*Wells-Dawson*) jons, un tika konstatētas tā katalītiskās īpašības.

Mūsdienās POMi ir pamatkomponenti organisko/neorganisko hibrīda materiālu lielam daudzumam [52, (46. lpp.)]. Šie savienojumi magnētisko [53, (517. lpp.)] un optisko [54, 73. lpp.] īpašību dēļ, ir potenciāli kandidāti dažādās jaunajās tehnoloģijās, medicīnā, piemēram, pret vēža un pretvīrusu ārstēšanā.

1.4.2. POM Struktūra

Nesen ir atklāti lieli, ļoti simetriski polioksomolibdāti, tādi kā riteņa formas molibdēnzilā anjoni un keplerāti (angļu val. „*keplerates*”). Daži strukturālie tipi ir atrodami dažādos savienojumos. Pirmais zināmais piemērs bija Keggina jons, kura struktūra bija līdzīga molibdātu un volframa struktūrai ar atšķirīgiem centrālajiem heteroātomiem. Lindkvista jons ir izopolioksometalāts, pārējie trīs ir heteropolioksometalāti. Keggina un Dausona (*Dawson*) struktūrām ir tetraedrāli koordinēti heteroatomi, kā P un Si, bet Andersona (*Anderson*) struktūrai ir oktaedriska centrālā atoma ir Al. Piemēram, 1.5. attēlā attēlota Keggina struktūra.



1.5. att. **Keggina (Keggin) struktūra** [51]

Keggina struktūra ir aptuveni sfēriski un tās vispārējā formula ir $[XM_{12}O_{40}]^{4-}$, kur X tiek dēvēts par heteroatomu, bet M ir papildinošie atomi. Struktūra balstās uz centrālo XO_4 tetraedru, kuru apņem divpadsmit MO_6 oktaedri, kas saistīti kopā ar skābekļa atomiem. Heteroatoms X visbiežāk ir fosfors vai silīcijs; papildinošie atomi M ir pārejās grupas metāli ar augstām oksidācijas pakāpēm, galvenokārt W(VI) un Mo(VI) [51, (75.-100. lpp.)].

1.4.3. POM kā lignīna oksidatīvas destrukcijas katalizātori

POM ir plaši izmantots tādās jomās kā katalīze, medicīna, magnētisko materiālu, starp kuriem katalīze ir pati svarīgākā. Pašlaik, apmēram, ir ap 80% patentu par POM lietošanu, attiecas arī uz to izmantošanu kā katalizatoru.

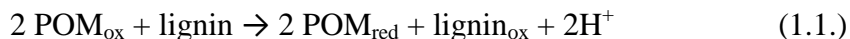
POM efektīvi katalizē skābju - bāzes, kā arī oksidēšanās – reducēšanās reakcijas, tam pieder unikāls krājums ar svarīgām īpašībām, kas nepieciešamas katalizatoram: šķīdība un stabilitāte ūdens vidē, diezgan šaurā noteikumu diapazonā (temperatūra, pH) un atgriezeniski redoks īpašībām, zema toksicitāte, relatīvi lēti. POM var izmantot viendabīgās, divu fāžu un neviendabīgajās sistēmās. Bieži, sistēmās ar POM skābekli vai ūdeņraža peroksīdu (zaļie reaģenti) izmanto kā oksidētāju.

POM ir piesaistījis sev zinātnieku uzmanību kā piemērotākais katalizators skābekļa delignifikācijai lignocelulozes izejvielām, kas ir apstiprināts ar testu uz izmēģinājuma iekārtās. Vieglos procesa nosacījumos, POM spēj daļēji oksidēt lignīnu ar daļējo destrukciju sānu propanoīdu ķēdēs, demetoksilēšanās, oksidēšanās, kondensācijas, aromātisko gredzenu šķelšanās

Alternatīvi, oksidatīvos apstākļos, POM lietošana izmanto lignīna oksidēšanai līdz zemākiem molekulāriem produktiem [55, (7754.-7761. lpp.)]. POM izmantošanas iespējas skābekļa delignifikācijas augu izejvielām vai skābekļa/peroksīda balināšanas tehniskās celulozes

sakarā ar to zemāko potenciālu radikāļu-ķēdes oksidēšanās reakcijās, kas ved pie nelabvēlīga polisaharīda degradācijas [56, (304.-310. lpp.)].

POM katalītiski oksidē lignīnus sekojošās reakcijās:



kur POM_{ox} – POM (izejas katalizators vai atjaunots 1.2. reākcijā), POM_{red} - reducēta POM forma, $\text{lignin}_{\text{ox}}$ - polimēru vai zemolekulārie (atkarībā no procesa nosacījumiem) produkti lignīna oksidēšanai. POM netiek patērēts reakcijās, jo pēc 1.1 reakcijas notiek tā reģenerēšanās, noris POM oksidēšanas 1.2 reakcijā.

Principā, POM var būt tikts izmantots iepriekš minētajā procesā kā reģenerējošs stehiometrisks oksidants [56, (304.-310. lpp.)] vai kā katalizators. Stehiometriskie procesi, ko izmanto, lai novērstu celulozes šķiedru noārdīšanos skābekļa klātbūtnē, notiek anaerobos apstākļos, nodalot 1.1 un 1.2 reakcijas, lai celuloze neatrastos 1.2. reakcijas zonā. Šajos procesos, kur POM izmanto kā katalizatoru, abas reakcijas veidojas vienā aerobā stadijā.

Saskaņā ar jaunākajiem literatūras datiem [57, (298.-307. lpp.)] POM, atsevišķi, vai kopā ar fenola-oksidāzi, var tikt uzskatīti par labiem kandidātiem selektīvās oksidācijas modifikācijai *krafta* lignīniem.

Izanalizējot literatūru par darba tēmu, var secināt, neskatoties uz lielu pētījumu skaitu, kas ir veltīts sorbentu iegūšanai uz lignīnu bāzes, organošķīstošie lignīni maz izpētīti kā izejas materiāli priekš šā mērķa. Līdz šim, oksidēšana ar POM bija izmantota tikai cita lignīna tipa – *kraft* lignīna modifikācijai.

Tāpēc, šajā darbā ir ielānots modificēt jauno tipa organošķīstošo lignīnu, saglabājot to polimēro dabu, izmantojot heteropolianjonu $[\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ kā oksidēšanas katalizatoru, noraksturot izmaiņas lignīna struktūrā un noteikt modificēta lignīna sorbcijas spējas ar smagiem metāliem.

2. EKSPERIMENTĀTLĀ DAĻA

2.1. Pētāmais paraugs, to sagatavošana analīzēm un modifikācijai

Darbā tika pētīts lignīns „Biolignin TM”, kuru ieguva no kviešu salmiem izmantojot ekstrakciju organisko skābju vidē – jauno biorafinēšanas tehnoloģijas produkts (pilotiekārta CIMV, Francijā).

❖ Pirms analīzēm un modifikācijas izejas lignīnu mazgāja un žāvēja gaisā.

Lignīna iesvaru suspendēja destilētā ūdenī (temperatūra 20°C, lignīns/ūdens masas attiecība 1/20), suspensiju maisīja 6 stundas un pēc tam lignīnu atdalīja ar filtrēšanu (Bunzena kolba). Procedūru atkārtoja 3-5 reizi, līdz lignīna pH 4,05 (mērījumi 3% ūdens suspensijā). Atmāzgāto lignīnu žāvēja gaisā līdz konstantai masai. Gaisā izžāvētu lignīnu frakcionēja izmantojot sijāšanas metodi un analīzei ņēma frakciju ar daļiņu izmēriem <400 μm. Pēc priekšapstrādes lignīna mitruma saturs bija 7,3 %. Pirms analīzēm lignīnu papildus žāvēja vakuumāžāvētavā 24 stundas 50 °C temperatūrā.

2.2. Izmantotā aparatūra un reaģenti

Aparatūra:

- ✓ Tehniskie sviri „KERN” , Nr. 440-33, precizitāte ±0,01g;
- ✓ Analītiskie sviri Precisa, max = 120 g, precizitāte: ± 0,0001 g;
- ✓ Mehāniskais maisītājs, 100 apgr/min;
- ✓ Kratītājs ELMI Sky Line, 150 apgr/min;
- ✓ pH metrs - jonometrs ЭВ-74;
- ✓ Centrifūga EBA 20, LaboChema; 5800 apgr/min;
- ✓ Sorptometrs Kelvin 1040/1042;
- ✓ Ūdens vanna – termostats WB-4MS, BIOSAN;
- ✓ Automātiskais kulonometriskais titrators *Radiometer analytical CDM 210*;
- ✓ Elementanalīzes aparātūra *Vario MACRO*;
- ✓ FTIS spektrometrs PerkinElmer “Spectrum One”;

- ✓ Kodolmagnētiskās rezonanses spektrometrs Bruker Avance 400;
- ✓ Atomu absorbcijas spektrofotometrs AA-6300, Shimadzu;
- ✓ Vakuumžāvkapis P Selecta Veciotem-T; 50 °C, vakuums (10^{-1} bara);
- ✓ Mikroviļņu mineralizācijas sistēma, MARS-CEM.

Reāģenti:

- ✓ HCl, 2M šķīdums (Pagatavo ņemot 16,7 mL 12 M HCl un atšķaida līdz 100 mL ar destilētu ūdeni);
- ✓ HCl, 0,1M šķīdums (Pagatavo ņemot 1 mL 12 M HCl un atšķaida līdz 100 mL ar destilētu ūdeni);
- ✓ CH₃COOH, tīrības pakāpe 99,8 %, Lach:ner;
- ✓ NaOH, tīrības pakāpe 99,8 %, 1 M šķīdums, Lach:ner;
- ✓ NaOH, tīrības pakāpe 99,8 %, 0,1 M šķīdums, Lach:ner;
- ✓ NaOH, tīrības pakāpe 99,8 %, 0,05 M šķīdums, Lach:ner;
- ✓ BaCl₂, tīrības pakāpe 99 %, Chempur, 10 % šķīdums;
- ✓ Etanols, tīrības pakāpe 96,5 %, SIA Jaunpagasts plus;
- ✓ KBr IS spektroskopijai, Carl Roth;
- ✓ (CH₃COO)₂Ca, tīrības pakāpe 99 %, 0,4M šķīdums, Carl Roth;
- ✓ Bufēršķīdums - (CH₃COOH, 1N šķīdums + NaOH, tīrības pakāpe 99,8 %, 1M šķīdums);
- ✓ Acetons, tīrības pakāpe 99,5 %, Lach:ner;
- ✓ (CH₃CO₂)₂O, tīrības pakāpe 98 %, Lach:ner;
- ✓ HI, tīrības pakāpe 57 %, Acōrs organic;
- ✓ Fenols, tīrības pakāpe 99 %, Acōrs organic;
- ✓ Etiķskābes anhidrīds, tīrības pakāpe 99,5 %, Lach:ner;
- ✓ CH₃COONa, 20 %, šķīdums, Lach:ner;
- ✓ HCOOH, 4 % šķīdums, Acōrs organic;
- ✓ Broms šķīdums, tīrības pakāpe 99,8 %, Acōrs organic;
- ✓ Sarkana fosfora suspensija ūdenī, 1%;
- ✓ H₂SO₄, 10 % šķīdums, Lach:ner;
- ✓ KI, tīrības pakāpe 99,5 %, Lach:ner;
- ✓ Na₂S₂O₃, 0,1M šķīdums, Lach:ner;
- ✓ Ciete, 0,02 % šķīdums;

- ✓ Indikātors metilsarkanais, 0,2 % šķīdums;
- ✓ Piridīns hromatogrāfijas kvalitātes, Carl Roth;
- ✓ HNO₃, tīrības pakāpe 65 %, Lach:ner;
- ✓ Pb(NO₃)₂, Lach:ner;
- ✓ Cd(NO₃)₂ · 4H₂O, Lach:ner;
- ✓ H₃[PMo₁₂O₄₀], Acōrs organic.

2.3. Parauga oksidēšana

2.3.1. Lignīna oksidēšana ar polioksametalātu H₃[PMo₁₂O₄₀]

Lignīna selektīvai oksidēšanai sešiem paraugiem izmantoja polioksometālatu [PMo₁₂O₄₀]³⁻ gaisa padeves klātbūtnē, un vienam paraugam udeņraža peroksīda klātbūtnē izmantojot mazāku (~50 reizes) POM koncentrāciju; oksidēšanas apstākļi (katalizators/lignīns molārā attiecība, reakcijas vide un temperatūra) tika atlasīti iepriekš LV KĶI lignīna ķīmijas laboratorijā.

- ❖ Pētījuma uzsākšanai aprēķināja mitrā lignīna nepieciešamo daudzumu pēc 2.1. formulas:

$$m_{mitram} = \frac{100 * m_{sausā\ masa}}{m_{visam\ sausam\ paraugam}} \quad (2.1.)$$

kur

m_{mitram} – masa mitram paraugam;

m_{sausam} – masa sausam paraugam;

$m_{visam\ sausam\ paraugam}$ – masa mitram paraugam uz 100 g.

- ❖ Kā arī bija jāaprēķina nepieciešamo H₃[PMo₁₂O₄₀] - (POM) daudzumu, ko aprēķina izmantojot 2.2. un 2.3. formulas:

$M=1824,85$ g/mol

$C_1=0,05$ M

$V=750$ mL

$$n = C * V \quad (2.2.)$$

$$m = n/M \quad , \quad (2.3.)$$

kur

m – $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ masa, g;

n – molu daudzums;

M – molmasa $H_3[PMo_{12}O_{40}]$, g/mol;

V – nepieciešamais šķīduma tilpums, L;

C – POM šķīduma koncentrācija, M.

Darba gaita:

- ✓ Koniskajā kolbā ieleja 750 mL destilēta ūdens;
- ✓ Uz analītiskajiem svāriem nosvēra 68,4318 g $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ un nosvērto vielu izšķīdināja 750 mL ūdens, lai iegūtu nepieciešamo koncentrāciju – 0,05 M;
- ✓ Šķīdumu ar $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ vielu pārlēja trīskaklu apaļkolbā, kuru iestiprināja statīvā un kurā bija ievietots mehāniskais maisītājs, kapilārs ar gaisa padevi un atteces dzesinātāju;
- ✓ Nosvēra 16,18 g lignīna uz tehniskajiem svāriem un iebēra trīskaklu kolbā pie ieslēgta maisītāja;
- ✓ Kolbu lika ūdens vannā; maisīja un sildīja 90 °C temperatūrā divas stundas;
- ✓ Pēc divām stundām, šķīdumu atdzesēja ledus-NaCl vannā un atstāja uz nakti.

2.3.2. Oksidētā lignīna skalošana

Darba gaita:

- ✓ Atdzesēto šķīdumu dekantēja;
- ✓ Iegūtās nogulsnes mazgāja ar 300 mL 2M HCl (Gatavoja: ņema 166,67 mL 12M HCl un atšķaidīja līdz 1 L);
- ✓ Iegūto šķīdumu maisīja ar kratītāju 30 minūtes pie 150 apgriezieniem;
- ✓ Iegūto šķīdumu filtrēja un nogulsnes mazgāja ar aukstu 300 mL destilēto H_2O .

Mazgāšanu ar ūdeni atkārtoja deviņas reizes.

Ik pēc trim reizēm tika mērīts pH:

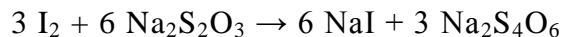
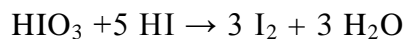
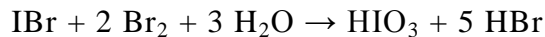
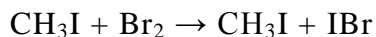
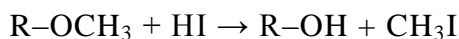
- pēc trešās reizes – pH=3
 - pēc sestās reizes – pH=3,75
 - pēc devītās reizes – pH=4,05
- ✓ Iegūtās nogulsnes pēc devītās skalošanas lika žāvēties gaisā 24 stundas;

- ✓ Izžāvētās nogulsnes sasmalcināja piestā un lika žāvēties vakuumžāvskapī 24 stundas 50 °C temperatūrā.

2.4. Funkcionālo grupu noteikšana

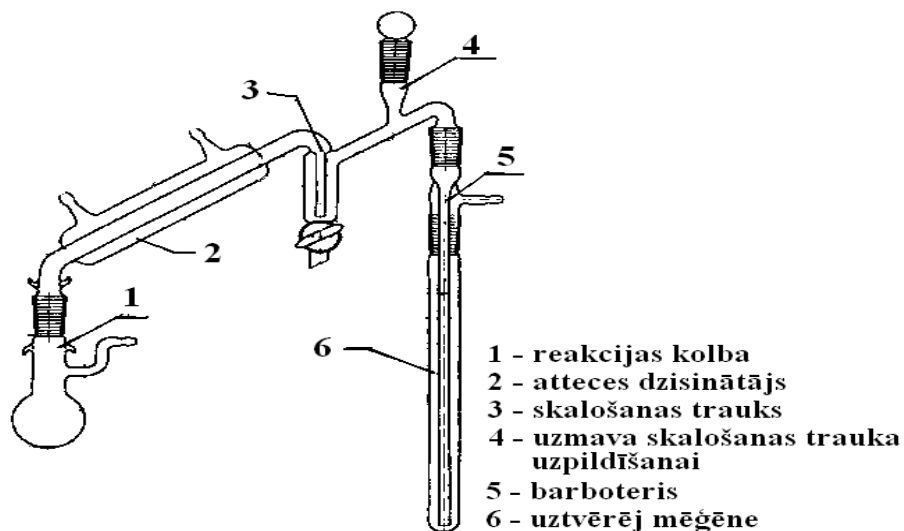
2.4.1. Metoksigrupu noteikšana ar Fībika-Švapaha metodi.

Metode balstās uz kvantitatīvi notiekošajām reakcijām:



Šāda metoksigrupu noteikšanas metode ir viena no precīzākajām analīzes metodēm organiskajā ķīmijā. Metoksigrupu saturs raksturo lignīna izmaiņas dažādos tehnoloģiskos un dabas procesos.

- ❖ Analīzes veikšanai tika izmantota 2.1. un 2.2. att. redzamā aparatūra, kuras konstrukcija izveidota KĶI Lignīna laboratorijā.



2.1. att. Iekārta metoksigrupu noteikšanai (shēma)



2.2. att. Iekārta metoksigrupu noteikšanai laboratorijā

Darba gaita:

- ✓ Ieslēdza termostatu, no kura caur dzesinātāju plūda ūdens ar temperatūru 50 °C;
- ✓ Reakcijas kolbiņā iesvēra analizējamo paraugu;
- ✓ Kolbiņā pievienoja ~0,5 g fenola, 6 pilienus etiķskābes anhidrīda un 3 mL 57% HI;
- ✓ Caur pievadu un skalotni līdz pusei piepilināja ar sarkanā fosfora suspensiju;
- ✓ Uztvērējmēģenē ieleja 15 mL broma šķīduma, ievietoja barbotieri un pievienoja aparātam;
- ✓ Uztvērējmēģeni savienoja ar skalotni, kurā atrodas 10% HCOOH šķīdums (metānskābe adsorbē broma tvaikus un neļauj tam nonākt atmosfērā);
- ✓ Reakcijas kolbiņas sānu pievadu ar gumijas cauruli savienoja ar CO₂ avotu;
- ✓ Reakcijas kolbiņu turēja 30 minūtes termoregulējamajā vannā 140 °C temperatūrā, kā arī bija jāseko CO₂ vienmērīgai plūsmai;
- ✓ Kad bija pagājušas 30 minūtes izslēdza sildīšanas iekārtu, kolbu izņēma no vannas, atvienoja uztvērēju ar barbotieri, pārtrauca gāzes plūsmu, atvienoja kolbu no dzesinātāja;
- ✓ 250 mL Erlenmeijera kolbā ielēja 25 mL 20% CH₃COONa;
- ✓ Uztvērējšķīdumu ar destilēto ūdeni kvantitatīvi pārnese 250 mL Erlenmeijera kolbā, kurā atradās 20% CH₃COONa šķīdums;
- ✓ Tad lēja klāt 4% HCOOH līdz šķīdums atkrāsojas;
- ✓ Tad pievienoja 2 pilienus (var arī nedaudz vairāk) metilsarkanā šķīdumu un novēroja krāsas izmaiņas;

- ✓ Kad viss broms pilnībā sadalījies kolbā ievadīja 20 mL 10% H₂SO₄ un 5 mL 10% KI, kolbu noslēdza un atstāja stāvēt 5 minūtes;
- ✓ Izdalīto jodu titrēja ar 0,1 N Na₂S₂O₃ līdz gaiši oranžai krāsai, tad pielika 2 mL cietes šķīdumu, un titrēja līdz šķīdums atkrāsojās.

❖ Metoksigrupu saturu aprēķināja pēc 2.4. formulas:

$$\text{OCH}_3 = \frac{v \cdot f \cdot 0,5172}{m \cdot \left(1 - \frac{W_r}{100}\right)} * 100\% \quad 2.4.$$

kur :

OCH₃ – metoksigrupu saturs paraugā, %;

m – analizējamā parauga iesvara masa, mg;

W_r – parauga relatīvais mitrums, %;

0,5172 – metoksigrupas –OCH₃ masa, kas atbilda 1 mL 0,1 N Na₂S₂O₃ šķīdumam, mg;

f – 0,1 N Na₂S₂O₃ šķīduma daudzums, mL;

v – titrēšanā patērētais Na₂S₂O₃ šķīdums, mL.

2.4.2. Hidroksilgrupu noteikšana

Noteikšana ar acetilēšanas metodi

Ar acetilēšanas metodi noteica hidroksilgrupu (alifātisko un fenolisko) kopējo saturu lignīnā.

Darba gaita:

- ✓ Uz analītiskajiem svāriem nosvēra tukšo mikromēģenīti ar aizbāzni;
- ✓ Tad iepildīja tajā analizējamo paraugu ~20 mg un atkal nosvēra;
- ✓ No šļircs tieši pirms analīzes veikšanas mēģenītē iepildīja 0,1 mL acetilējošā maisījuma, ko pagatavoja no 4,7 mL Ac₂O un 4 mL piridīna;
- ✓ Mēģenīti atkal nosvēra, lai uzzinātu pareizu masu acetilējošajam maisījumam;
- ✓ Mēģenītes ievietoja statīvā, kuru ievietoja uz 24 stundām termostatā 50 °C temperatūrā;
- ✓ Reakcijas maisījumu pēc 24 stundām izņēma no termostata un atdzesēja;
- ✓ Pēc atdzišanas reakcijas maisījumu un 10 mL acetona pārnesa titrēšanas glāzītē, pielika nepieciešamo ūdens daudzumu un titrēja ar 0,1 M NaOH;

Katrai analīzes sērijai izdarīja 3 tukšos mēģinājumus!

❖ Acetilējošos –OH grupu saturu analizējamajā paraugā aprēķināja pēc 2.5. formulas.

$$[OH] = \frac{(V_0 - V_{steh}) * f * 17 * 100\%}{m_{iesv.}}, \quad 2.5.$$

kur:

v, v₀ – 0,1 M NaOH tilpums, kas patērēts titrējot paraugus un tukšajā mēģinājumā, mL;

m_{iesv.} – analizējamā parauga iesvara masa, mg;

f – 0,1 M NaOH faktors.

Noteikšana ar hemosorbcijas metodi

BaCl₂ hemosorbcija, ar kuru noteica kopējās skābās grupas: [OH_{fen.} un OH_{COOH}].

Darba gaita:

- ✓ Nosvēra masu iesvaram 40 mg;
- ✓ 25 mL mērkolbā pievienoja 5 mL 0,1 M NaOH un 2 mL etanola;
- ✓ Tad 3 minūtes mērkolbu karsēja ūdens vannā;
- ✓ Tūlīt pēc izņemšanas pievienoja 1 mL BaCl₂ un atdzesēja;
- ✓ Mērkolbu piepildīja līdz atzīmei;
- ✓ Kolbas saturu pārnesa vārglāzē un pievienoja 5 mL 0,1 M HCl;
- ✓ Tad šķīdumu titrēja ar 0,1 M NaOH.

❖ Kopējo skābo grupu saturu aprēķināja pēc 2.6. formulas:

$$[OH_{fen.} + OH_{COOH}] = \frac{(v - v_0) * f * 1,7 * 1,25 * 100}{m_{iesv.}} = \frac{(v - v_0) * f * 212,5}{m_{iesv.}}, \% \quad 2.6.$$

kur:

v, v₀ – 0,1 M NaOH tilpums, kas tika patērēts titrējot paraugus un tukšajā mēģinājumā, mL;

1,7 – -OH grupu masa, ekvivalenta 1 mL 0,1 M NaOH, mg;

1,25 – atšķaidīšanas faktors;

m_{iesv.} – iesvara masa analizējamajam paraugam, mg;

f – 0,1 M NaOH faktors.

Kalcija acetāta hemosorbcija, ar kuru noteica stipri skābās [-COOH] grupas.

Darba gaita:

- ✓ Masa iesvaram ~ 40 mg;
- ✓ Sausā mērkolbā ievietoja analizējamo paraugu un pievienoja 20 mL 0,4 M (CH₃COO)₂Ca;
- ✓ Šķīdumu karsēja pusstundu 85°C temperatūrā;
- ✓ Kad šķīdums bija izkarsējies, mērkolbu atdzesēja;
- ✓ Kad šķīdums mērkolbā bija atdzisis, tad uzpildīja līdz atzīmei ar destilētu ūdeni;
- ✓ Tad 20 mL šķīduma pārnesa vārglāzē un titrēja ar 0,05 M NaOH.
 - ❖ Stipri skābo grupu saturu aprēķināja pēc 2.7. formulu:

$$[OH_{COOH}] = \frac{(v-v_0) \cdot f \cdot 1,25 \cdot 0,85 \cdot 100}{G_w \left(1 - \frac{W_r}{100}\right)} = \frac{(v-v_0) \cdot f \cdot 106,2}{m_{iesv.}}, \%$$
 2.7.

kur:

v, v₀ – 0,05 M NaOH tilpums, kas tika patērēts titrējot paraugus un tukšajā mēģinājumā, mL;

0,85 – -OH grupu masa, ekvivalenta 1 mL 0,05 M NaOH, mg;

1,25 – atšķaidīšanas faktors;

m_{iesv.} – analizējamā parauga iesvara masa, mg;

G_w – gaisa sauss analizējamais iesvars, mg;

W_r – parauga relatīvais mitrums;

f – 0,1 M NaOH faktors.

- ❖ Analīžu veikšanai tika izmantota aparatūra, kas redzama 2.3. att..



2.3. att. Iekārta hidroksilgrupu noteikšanai

2.5. Elementsastāva noteikšana

Elementu analīze tika veikta elementanalizatoru **Vario MACRO** CHNS firmas ELEMENTAR. Aparāta uztveršanas diapazons: C: 0,002% - 100%; H: 0,015% - 100%; N: 0,004% - 100%; S: 0,004% - 100%.



2.4. att. Iekārta elementu analizēšanai

Lieko skābekli un iespējamus halogēnus spēj aizturēt sudraba šķiedra. Tādējādi gāzes plūsma sastāv tikai no nesējgāzes, kas, piemēram, ir He, N₂, CO₂, H₂O un SO₂. Plūsma iet caur SO₂, H₂O un CO₂ adsorbcijas kolonām. Slāpekļis var brīvi pārvietoties uz mērīšanas šūnu un tas tiek nomērīts kā pirmais komponents. Kad N₂ daudzuma integrācija ir pabeigta, tiek mērīti citi komponenti viens pēc otra noteiktā secībā: CO₂, H₂O un SO₂. Tika noteikta elementu N, C, H, O saturs paraugā.

Ierīces darba tika vadīta un fiksēta datorizētā režīmā. Tika izmantota programmatūra VARIOEL V5.16.10. Rezultātus programma izsniedz procentuāla izteiksmē. Kā arī tika veikti 3 atkārtojumi katram paraugam.

Darba gaita:

- ✓ Homogenizētu paraugu iepakojā alvas folijā; parauga masa bija, apmēram, 50 mg. Parasti varēja ņemt mazāku iesvara masu.
- ✓ Nosvēra un pievienoja WO₂ pulveri attiecībā 1:1 līdz 1:3, atkarībā no parauga dabas;
- ✓ Tad to sapresēja tabletē un ievietoja automātiskajā paraugu piedevējā.

2.6. FT-IS spektroskopija

Infrasarkanā (IS) Furje spektroskopija, vai Furje Transform Infra-Red (FTIR) spektroskopija ir moderna metode, kura tiek plaši pielietota pēdējos gados sakarā ar datortehnikas attīstību.

FTIS spektrometru gaismas spēja ir daudz lielāka par to, kas ir spektrometriem, kuru darbības pamatā ir gaismas dispersija (monohromatori). Ņemot vērā, ka IS gaismas avotu intensitāte parasti ir ļoti zema, FTIS spektroskopijas metodes pielietošana ļauj pētīt daudzas parādības, kuras principiāli nevarēja novērot lietojot citus spektroskopiskos instrumentus.

Metode pielietojama gan kvalitatīvās, gan kvantitatīvās analīzes veikšanai. Metodes izmantošanai dažkārt ir pietiekams vielas parauga daudzums nanogramu līmenī. Ar šo metodi var pētīt cietās vielas, šķīdumus, gāzes. Ļoti plašs FTIS metodes pielietošanas loks ir saistīts ar organisko vielu izpēti, jo ļauj identificēt vielas ķīmisko formulu. FTIS spektroskopiju izmanto arī kriminālistikā, apkārtējās vides piesārņojuma kontrolē, virsmas fizikā (materialu korozijas, adhēzijas un pārklājumu pētījumi), defektu fizikā u.c. [58].

Analizējamā parauga optisko blīvumu mērija ar KBr, diferenciālajā spektroskopijā analizējamo paraugu pakļāva modificēšanai un tā optisko blīvumu mērija attiecībā pret nemodificētās vielas optisko blīvumu, šajā gadījumā oksidētajam lignīnam. FT-IS spektrus ieguva ar iekārtu PerkinElmer, Spectrum One. Spektri tika uzņemti viļņu garuma diapazonā $4000-450\text{ cm}^{-1}$. Izšķirtspēja 4 cm^{-1} . Viena spektra iegūšanai tika izmantotas 32 skenēšanas.

Darba gaita:

- ✓ Nosvēra no 1 līdz 2 mg analizējamā parauga;
- ✓ Pievienoja 200 mg kālija bromīda;
- ✓ Rūpīgi abas vielas sasmalcināja piestā;
- ✓ Iegūto maisījumu ievietoja presētājā;
- ✓ Tad to sapresēja tabletē ar hidraulisko presi;
- ✓ Pēc pāris minūtēm izņēma tableti no presētāja, ievietoja to tablešu turētājā un uzņēma spektru.

2.7. Produkta porainas struktūras raksturojums.

Lignīna paraugu porainā struktūra tika raksturota ar slāpekļa sorbcijas-desorbcijas izotermu metodi. Tika izmantots firmas Costech sorptomerts KELVIN 1040/1042.

Darba gaita:

- ✓ Nosvēra 0,5 g parauga;
- ✓ Ievietoja aparātā – U-veida stikla trubiņā;
- ✓ Pirms sorbcijas-desorbcijas mērīšanas, paraugi tika degazēti hēlija plūsmā, pie 303K;
- ✓ Pēc tam tika mērīts slāpekļa daudzums, kuru adsorbēja paraugi pie 77K temperatūras, pie savādākām slāpekļa koncentrācijām gāzes-nesēja, šajā gadījumā – hēlija plūsmā;
- ✓ Tad temperatūru pacēla līdz 293 K un tikai tad mērīja slāpekļa daudzums, kas desorbējas no parauga;

Eksperimentālo datu apstrādei, izotermu zīmēšanai un porainas struktūras parametru aprēķināšanai izmantoja programmu Kelvin 1040/1042.

Lai noteiktu īpatnējās poru virsmas laukumu, izmantoja BET vienādojums, bet poru sadalījums tika noteikts, izmantojot BJH metodi.

- ❖ Analīžu veikšanai izmantoja aparāturu, kas redzama 2.6. att..



2.6. att. Sorptomets Kelvin 1042

2.8. Metālu katjonu sorbcija

Atomu absorbcijas spektrofotometriju (AAS) lietoja, lai noteiktu konkrētā elementa koncentrāciju analizējamajā paraugā. Šajā pētījumā molārās koncentrācijas noteica Cd^{2+} un Pb^{2+} elementiem.

Darba gaita:

✓ Pagatavoja acetāta buferšķīdumu:

- 1) Ņēma 11,7 g 98 % CH_3COOH un pievienoja 200 g H_2O , kārtīgi samaisīja;
- 2) Ņēma no iegūtā šķīduma 143,53 g un sajauc ar 100 mL 1 M NaOH un atšķaidīja līdz 1 L.

✓ Pagatavoja kadmija sāļu šķīdumus ar noteiktām koncentrācijām (skat. 2.1. tabulu) un analogiski pagatavoja Pb^{2+} šķīdumus:

2.1. tabula

Kadmija sāļu šķīdumu pagatavošana

Nr.	C, mol/L	Pagatavošana
1.	0,00001	Ņem 10 mL 3. šķīduma, ko pārnes 100 mL mērkolbā un atšķaida ar ūdeni līdz atzīmei
2.	0,00005	Ņem 50 mL 3. šķīduma, ko pārnes 100 mL mērkolbā un atšķaida ar ūdeni līdz atzīmei
3.	0,0001	Ņem 0,0078 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ un atšķaida līdz 250 mL ar acetāta buferšķīdumu, pH=5
4.	0,0005	Ņem 10 mL 6. šķīduma, ko pārnes 100 mL mērkolbā un atšķaida ar ūdeni līdz atzīmei
5.	0,001	Ņem 20 mL 6. šķīduma, ko pārnes 100 mL mērkolbā un atšķaida ar ūdeni līdz atzīmei
6.	0,005	Ņem 0,3856 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ un atšķaida līdz 250 mL ar acetāta buferšķīdumu, pH=5

- ✓ Sagatavoja 7 paraugus ar izejas lignīnu un oksidēto lignīnu L-OX-1, ņēma iesvara masu 0,2 g un pārlēja ar 20 mL pagatavoto buferšķīdumu;
- ✓ Pagatavotos šķīdumus maisīja 3 stundas;
- ✓ Pēc 3 stundām visus paraugus filtrēja un nogulsnes lika žāvēties gaisā, istabas temperatūrā;

- ✓ Izžāvētās nogulsnes nosvēra, pierakstīja rezultātus, iebēra mēģenēs(spiediena) un pievienoja 10 mL HNO₃;

Sausā mineralizācija:

- ✓ Visas 14 mēģenes(spiediena) lika turētājā un turētāju aparātā;
- ✓ Pirmās 10 minūtes temperatūra aparātā uzkarša līdz uzstādītajai, t.i., 170 °C, tad 10 minūtes turpināja karsēt noteiktajā temperatūrā un pēc tam 5 minūtes atdzesēja;
- ✓ Kad bija atdzesējušies visi šķīdumi, tos pārnesa 100 mL mērkolbās, kuras uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni;
- ✓ Tālāk veica AAS mērījumus – plastmasas mēģenīte ielej 10 mL pagatavotā šķīduma un mērīja sorbciju!
 - ❖ Analīžu veikšanai izmantoja aparātūra, kas redzama 2.7. att..



2.7. att. Iekārta atomu absorbcijas spektrofotometrijai

2.9. Kodolmagnētiska rezonanses spektroskopija

Darbā bija izmantota cietvielu ¹³C savstarpējās („cross”) polarizācijas burvju leņķa vēršanās(angļu valodā: „*magic-angle spinning*”) kodolmagnētiskas rezonanses spektroskopijas (¹³C CP/MAS NMR) metode, kas ļāva veidot augstas izšķirtspējas apstākļus nešķīstošo paraugu KMR spektra uzņemšanai. Augstas izšķirtspējas apstākļu cietvielu KMR spektroskopija dod

iespēju sadalīties signālus, kuri atšķirties tikai ar ppm (viena miljona daļa no visu magnētiska diapazona). KMR signāla platums ir proporcionāls oglekļa atoma daudzumam katrā struktūras vienībās vai funkcionālā grupā, kas dod KMR spektroskopijai priekšrocību attiecīgi dažām citām spektroskopijas metodēm, piemērām IS.

Izejas un modificēto lignīnu spektri iegūti ar Bruker Avance 400 KMR spektrometru (2.8. att.) pie magnētiska lauka lielumu 9,4 T, kas atbilst ^{13}C rezonanses frekvences 100,6 MHz. Pirms KMR analīžu veikšanas paraugi tika papildus homogenizēti aparātā Retch MM200, $t = 90$ min ar biežumu 30 s^{-1} , un izžāvēti vakuuma skapī VacioTerm-T (P-Selecta) (40°C , 3 diennaktis).



2.8. att. Bruker AVANCE-400 MHz KMR Spectrometers ar CP-MAS

KMR spektri bija uzņemti ar Bruker Avance 400 KMR spektrometru Aveiro (Portugālē) Universitātes Ķīmisko departamentā saskaņā ar BIOCORE projekta programmai.

Darba gaita:

- ✓ Parauga iesvaru fasēja 4-mm cilindveida reaktorā, kurš izgatavots no cirkonijadioksīda;
- ✓ Cieši noslēdza ar Kel-FTM vākiem;
- ✓ Ievietoja MAS modulī (skat. 2.9. att.);
- ✓ Un uzgriezta griešanas ātrumu 5 kHz;
- ✓ ^1H un ^{13}C 90° impulsi bija 4 mikrosekundes, kontakta laiks 2 milisekundes un ilgums starp katru impulsu 4 sekundes;

Viena spektra datorizētai uzbūvei skenēšanu akumulācijas laiks sasniegt 12 stundas (10000-12000 skenēšanas); ^{13}C CP MAS spektru uzbūvei izmantoja firmas Bruker datora programmatūru

XWIN-NMR-3.1, pielietojot tetrametilānu (TMS) par standartvielu, ņemot to ķīmisko nobīde δ = 0 ppm.



2.9. att. MAS moduļa rotors un stators

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Oksidējošo modifikācijas ietekme uz „BioligninTM” funkcionālo sastāvu

Šī darba mērķis ir „BioligninTM” lignīna oksidējoša modifikācija un tās ietekmes uz lignīna ķīmisko struktūru un funkcionalitāti, galvenokārt hidroksilgrupu, kūrī ir aktīvie metālu katjonu sorbcijas centri.

3.2. Funkcionālo grupu noteikšanas rezultāti

Atbilstoši analīžu iegūtajiem rezultātiem, oksidētie lignīna paraugi L-Ox-1 – L-Ox-6, CH-Ox-PMo-H₂O₂ un izejas lignīns būtiski atšķiras pēc skābekļa saturošo funkcionālo grupu daudzumu (skat. 3.1. tabulā).

Novērtējot rezultātus, kas apkopoti tabulā var secināt, ka hidroksilgrupu (OH_{acet.}) saturs izejas lignīnā ir lielāks nekā oksidētajos lignīna paraugos.

Izvērtējot rezultātus par kopējo hidroksilgrupu (OH_{kop.}) saturu izejas un oksidētajos lignīna paraugos var secināt, ka modifikācijas rezultātā lignīnā formējas jaunas hidroksilgrupas. Apskatot iegūtos rezultātus var secināt, ka tas ir saistīts ar būtisko paaugstināšanu (apmēram uz divi reizi) karboksīla (OH_{COOH}) grupu saturu lignīna oksidēšanas rezultātā. Jāatzīmē, kā paralēli oksidētajiem lignīna paraugiem ir arī paaugstināts, kaut gan ne tik stipri, alifātisko hidroksilgrupu saturs.

Izvērtējot iegūtos rezultātus, kurā apkopoti dati par metoksigrupu saturu analizētajos paraugos var secināt, ka oksidētajos lignīnos, it īpaši paraugam, kas oksidējas izmantojot H₂O₂, ir mazāks –OCH₃ grupu saturs nekā izejas lignīnā. Demetoksilēšanu novēroja arī citi pētītie, kur kā katalizators POM lignīna oksidēšanai. Būtiska fenoksilgrupu samazināšana var notikt divu procesu dēļ. Lignīna savienojumos POM iedarbības procesa sākumā oksidējās lignīna struktūrvienības ar fenoksilgrupām. Oksidēšanas procesā notiek arī sasušanas un kondensācijas procesi, kas arī noved pie fenolgrupu samazināšanas.

Funkcionālo grupu apkopotie rezultāti

Paraugs	OH _{phe+COOH} , mmol/g	OH _{COOH} , mmol/g	OH _{acet} , mmol/g	OH _{alif} , mmol/g	OH _{phe} , mmol/g	OCH ₃ , mmol/g	OH _{kop} , mmol/g
L-Ox-1, vidējais	3,59±0,20	2,71±0,08	3,20±0,30	5,03±0,54	0,88±	2,73±0,03	8,62±0,14
L-Ox-2, vidējais	4,06±0,15	3,74±0,30	3,03±0,22	6,44±0,61	0,32±0,16	2,45±0,03	10,50±0,20
L-Ox-3, vidējais	3,91±0,46	3,29±0,33	3,36±0,21	6,05±1,27	0,61±0,17	2,55±0,03	9,95±0,33
L-Ox-4, vidējais	3,16±0,16	3,01±0,21	3,26±0,12	6,11±0,98	0,16±0,06	2,52±0,03	9,28±0,37
L-Ox-5, vidējais	3,80±0,31	3,25±0,17	2,81±0,30	5,51±0,78	0,55±0,15	2,45±0,15	9,31±0,24
L-Ox-6, vidējais	3,65±0,43	3,48±0,24	3,00±0,21	6,30±0,16	0,18±0,09	2,39±0,20	9,95±0,11
CH-Ox- PMo- H ₂ O ₂ , vidējais	4,53±0,20	3,06±0,13	3,88±0,22	5,48±0,78	1,46±0,12	2,03±0,07	10,01±0,88
Izejas lignīns, vidējais	2,39±0,15	1,18±0,51	4,92±0,17	4,89±0,09	1,21±0,40	3,07±0,11	7,28±0,61

3.3. Elementsastāva rezultāti

Elementu analīzes dati (sk. 3.2. tabulu) apliecina funkcionālo analīzes rezultātus. Izejas lignīnu salīdzinot ar oksidētajiem bez 10% H₂O₂ līdzdalības lignīna paraugiem ir izteikti augstāks slāpekļa, oglekļa un ūdeņraža daudzums. Slāpekļa daudzumu var izskaidrot ar to, ka kviešu salmos ir olbaltumvielu piemaisījumi. CIMV procesā apstākļos (skābā vidē), olbaltumvielas kondensējas ar lignīna struktūrvienībām, veidojot lignīna proteīnu kompleksu. Oksidēto lignīnu L-Ox-1 – L-Ox-6 paraugiem ir zemāks slāpekļa, oglekļa un ūdeņraža daudzums, bet ievērojami augstāks skābekļa saturs, kas izskaidrojams ar to, ka šajos paraugos ir vairāk skābekļa saturošo funkcionālo grupu. Savukārt, CH-Ox-PMo-H₂O₂ paraugam, kurš oksidēts ar 10% H₂O₂ līdzdalību, mazāk atšķiras pēc C, H, N, O izejas lignīnu.

Elementanalīzes rezultāti

Paraugs	Masa, mg	N, %	C, %	H, %	O, %
L-OX 1, vidējais	29,93±10,30	1,40±0,05	52,42±0,34	4,73±0,09	41,45±0,39
L-OX 2, vidējais	27,79±4,21	1,31±0,06	49,40±0,07	4,49±0,08	44,80±0,05
L-OX 3, vidējais	29,79±14,11	1,40±0,07	51,76±0,20	4,67±0,07	42,17±0,19
L-OX 4, vidējais	30,13±16,27	1,28±0,01	49,31±0,23	4,49±0,04	44,92±0,26
L-OX 5, vidējais	31,59±9,64	1,32±0,03	49,69±0,30	4,52±0,04	44,48±0,31
L-OX 6 vidējais	29,02±12,79	1,36±0,09	50,39±0,46	4,49±0,24	43,76±0,55
CH-Ox-PMo-H ₂ O ₂ , vidējais	27,34±6,60	1,59±0,03	58,55±0,25	5,41±0,12	34,45±0,41
Izejas lignīns, vidējais	28,68±9,06	1,64±0,03	62,08±0,35	5,48±0,65	30,81±0,74

Izejas lignīnu salīdzinot ar oksidētajiem bez 10% H₂O₂ klātbūtnes lignīna paraugiem ir izteikti augstāks slāpekļa, oglekļa un ūdeņraža daudzums. Slāpekļa daudzumu var izskaidrot ar to, ka kviešu salmos ir olbaltumvielu piemaisījumi. Olbaltumvielas skābā vidē kondensējas lignīna struktūrā. Oksidēto lignīnu L-Ox-1 – L-Ox-6 paraugiem ir ievērojami zemāks slāpekļa daudzums, bet augstāks skābekļa procentuālais daudzums, kas izskaidrojams ar to, ka šajos paraugos ir vairāk skābekļa saturošo savienojumu. Savukārt, izejas lignīnam un CH-Ox-PMo-H₂O₂, kurš oksidēts ar 10% H₂O₂ līdzdalību ir diezgan tuvi rezultāti.

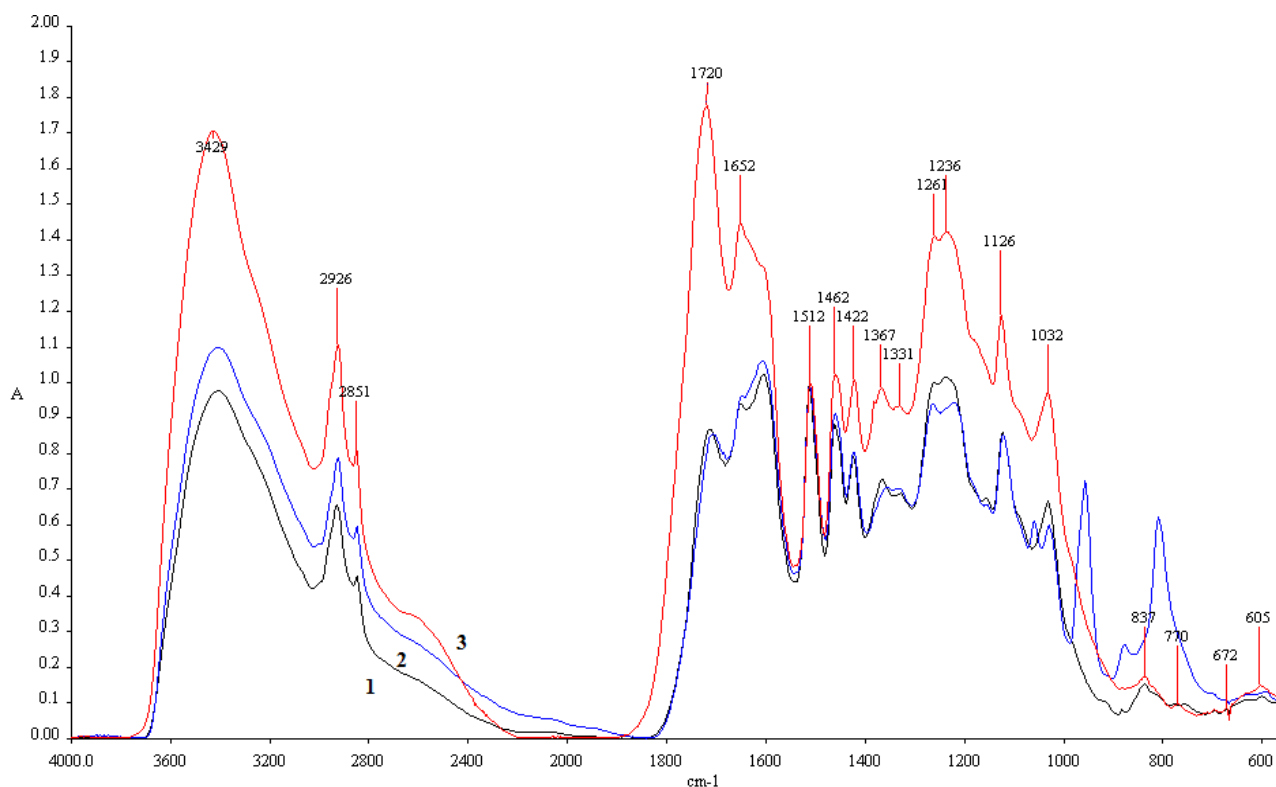
3.4. FT-IS Spektroskopijas rezultāti

FT-IS analīze liecina, ka izejas „BioligninTM” ir gvajacila-siringila tipa lignīns (absorbcijas maksimumi pie 1261 un 1125 cm⁻¹), bet tas satur lignīnam *in situ* un izdalīto lignīnu vairākumu neraksturīgos esteru grupās (absorbcijas maksimums pie 1236 cm⁻¹).

Lignīnu absorbcijas joslu raksturojums FT-IS spektriem

Intervāls, cm^{-1}	Sorbcijas interpretācija
1030-1035	C-O saites deformācija pirmējos spirtos
1125-1188	Pierāda siringila struktūras esamību
1205-1250	C-O esteru saites svārstības
1266-1270	Pierāda gvajacila struktūras esamību
1420-1430	Aromātiskā gredzena svārstības kopā ar C-H saites deformāciju
1510-1515	Aromātiskā gredzena svārstības lignīna skeletā
1593-1605	Aromātiskā gredzena svārstības kopā ar C=O svārstībām
1655-1675	Konjugētās C=O saites svārstības
1700-1715	C=O saites svārstības karbonil un karboksilgrupās
2842-3000	C-H saites svārstības metil un metilēngrupās
3412-3460	O-H saites svārstības

Spektra apgabalā $3412-3460 \text{ cm}^{-1}$ var novērot O-H saites svārstības (skat. 3.3. tabulu). Lignīnu paraugu FT-IS spektri, parādītie uz 3.1. att. Liecina, ka tieši šajā intervālā oksidētajiem lignīniem salīdzinot ar izejas lignīnu ir paaugstināta absorbcijas intensitāte. Šie rezultāti labi saskanēja ar funkcionālas analīzes datiem (skat. 3.2. tabulu).



3.1. att. FT-IR spektrs izejas CIMV lignīnam (1), oksidētā lignīna paraugiem: L-Ox-1 (2) un CH-Ox-PMo-H₂O₂ (3)

Salīdzinot lignīna paraugu spektri, jāatzīmē, ka CH-PMo-H₂O₂ paraugam, kas tika oksidēts 10% H₂O₂ klātbūtnē, ir paaugstināta absorbcijas intensitāte intervālos 1593 – 1605 cm⁻¹ (aromātiskā gredzena svārstības kopā ar C=O saites svārstībām), 1700 – 1715 cm⁻¹ (C=O svārstības karbonil un karboksilgrupās) un 1030 – 1035 cm⁻¹ (C-O saites deformācija pirmējos spirtos). Pieņemot vērā funkcionālo analīzes datus (vismazāko OCH₃-grupu saturu), relatīvi mazo paraugu izmācumu un to gaišo krāsu, FT-IR rezultāti var izskaidrot polisaharīdu relatīvo saturu paaugstināšanu CH-PMo-H₂O₂ paraugā lignīna konversijai uz mazmolekulāriem savienojumiem dēļ oksidēšanas gaitā. Tas bija apstiprināts ar analītisko pirolīzes rezultātiem (šajā darba nav parādīti).

3.5. Produkta porainās struktūras rezultāti

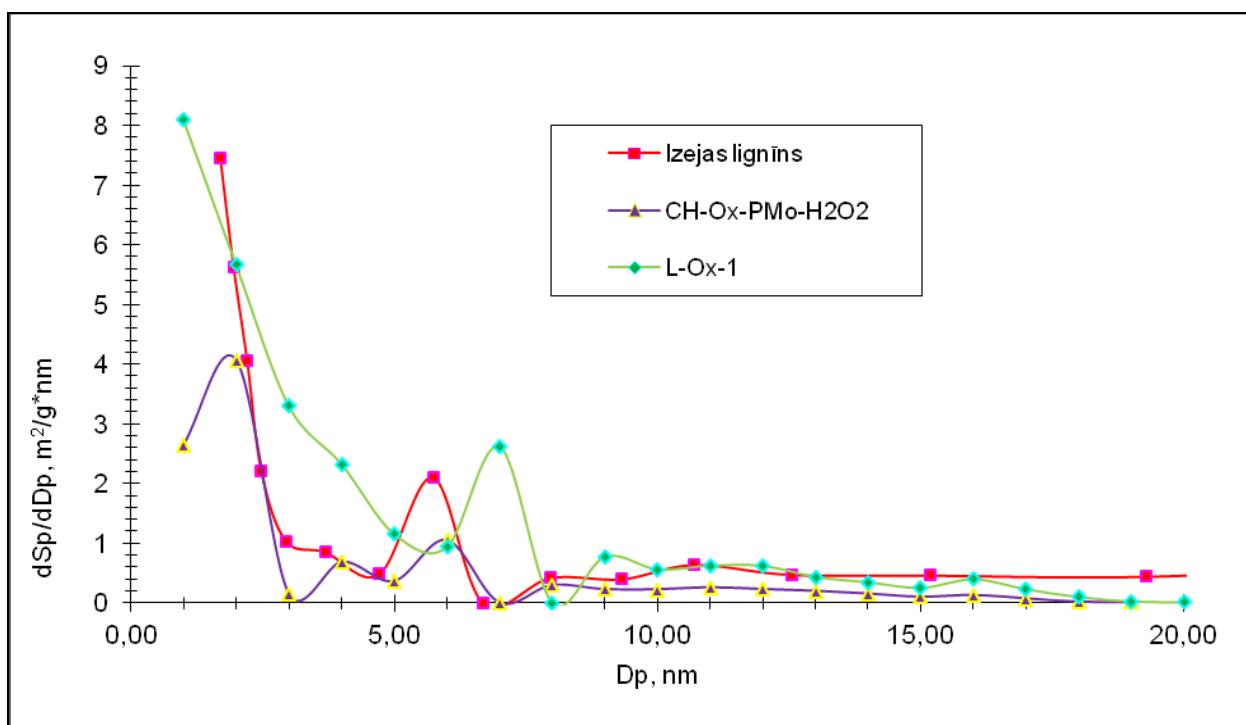
Kā redzams no 3.4. tabulas virsmas laukums (BET) un porainā struktūra L-Ox-1 un izejas lignīnam praktiski neatšķiras. Modificētā lignīnā nedaudz paaugstina mezoporu izmērs.

Analizētā parauga CH-Ox-PMo-H₂O₂ BET un poru tilpuma lielums ir apmēram divas reizes mazāki nekā izejas lignīnam un L-Ox-1.

3.4. tabula

Sorbcijas rādītāji

Paraugs	BET virsmas laukums, m ² /g	Poru tilpums, mm ³ /g
Izejas lignīns	24,36	161,19
L-Ox-1	24,75	134,1
CH-Ox-PMo-H ₂ O ₂	11,12	77,81



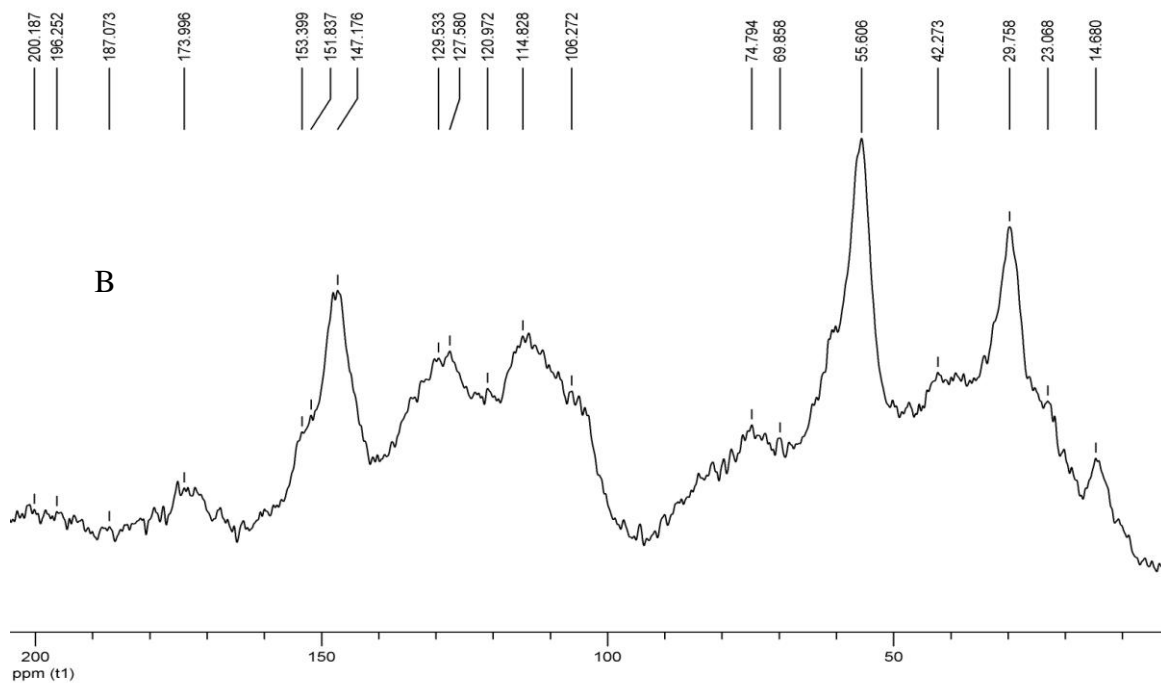
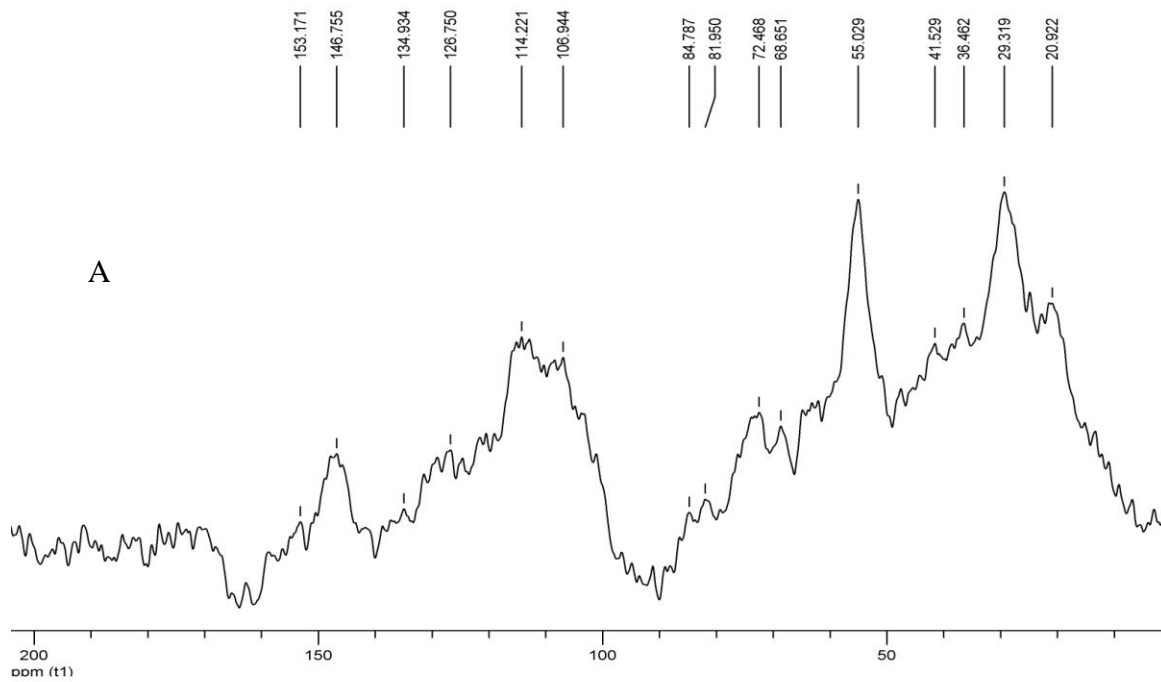
3.3. att. Poru izmēra sadalījums

3.6. Kodolmagnētiska rezonances spektroskopijas rezultāti

Izmaiņas BIOLIGNINTM lignīna struktūrā pēc oksidēšanas POM/O₂ sistēmā tika noskaidrota izmantojot cietvielu ¹³C KMR spektroskopiju. Lignīnu spektru parasti sadala 4 tipiskos diapazonos: 0-50; 50-100; 100-160; 165-210 ppm. 3.7. tabulā var redzēt lignīnam raksturīgo ķīmisko nobīžu interpretāciju.

Dažādu ķīmisko nobīžu attiecināšana lignīnu cietvielas stāvoklī

Ķīmiskā nobīde, ppm	Attiecināšana
0-50	Alifātisks bez skābekļa ogleklis
50-100	Alifātisks oksidēts ogleklis
100-160 (165)	Aromātiskais ogleklis
100-105	Aromātiskie terciārie oglekļi (siringil grupas)
110-120	Aromātiskie terciārie oglekļi (gvajacila grupas)
120-142	Aromātiskais kvartārais ogleklis
142-160	Aromātiskais skābekli saturošais ogleklis
147-154	C-3,5 gvajacil/siringilgrupās
165-210	Karboksil- un karbonilogleklis
190-210	-CHO, >C=O (α)
172-183	>C=O g-laktonā b-b, hinonos
169	-C α O ₂ H
200-220	Ogleklis ketonos



3.6. att. Izejas (A) un oksidatīvi modificēto (B) BioligninTM lignīna cietvielu ¹³C CP/MAS KMR spektri.

KMR 3.8. tabulā ir parādīts oksidatīvās modifikācijas ietekme uz dažādu struktūras relatīvo daļu lignīnā, kas aprēķināta balstoties uz iegūtiem ¹³C KMR spektriem (skat. 3.6. att.).

3.8. tabula

Relatīvs oglekļa signāla sadalījums dažādās lignīna struktūras vienībās, atkarībā no signālu diapazona

Paraugs	Normalizēta NMR signāla integrēta intensitāte, %				Aromatizēšanas pakāpe*
	¹³ C KMR spektra ķīmisko nobīžu diapazoni, ppm				
	0-50	50-100	100-160	165-210	
Izejas lignīns	44	33	22	1	18
Oksidēts lignīns	23	29	42	6	29

*Aromatizēšanas pakāpe = (Integrēta intensitāte diapazonā 110-140 ppm)/((Integrēta intensitāte diapazonā 0-140 ppm)

Salīdzinot ar izejas lignīnu oksidēta lignīna spektrs parāda būtisku signāla intensitātes palielināšanu 165 – 210 ppm ķīmisko nobīžu diapazonā, kas atteicas uz karboksilgrupas oglekļa atomiem (3.8. tabula). Palielināta integrāla spektra intensitāte bija novērota pie 163 – 167 ppm (ogleklis benzoskābes -COOH grupās vai mukonskābes tipa struktūrās, kuras rodas benzola gredzena oksidēšanas rezultātā [59, (302.-312. lpp.), 60, (675.-680. lpp.)], pie 192 – 194 un 196 – 205 ppm (attiecīgi, benzaldehīda vai cinnamilaldehīda un ketones karbonilgrupas [61, (137.-158. lpp.)]).

Spektra intensitātes pazemināšana 0 – 85 ppm diapazonā norada uz lignīna alifātiskās sānu ķēdes daļējo noārdīšanu un metoksilgrupu atšķelšanu modifikācijas procesā. Turpretī, aromātisko struktūru relatīvs saturs („*aromaticity degree*”) pieaug, par ko liecina signālu intensitātes palielināšana 110-140 un 140-160 diapazonos. Oksidētā lignīna spektrā ir redzama pieaugoša rezonanses sērija pie 123 – 127 ppm, kas raksturīgs kvartāriem aromātiskajam oglekļa atomiem [61, (137.-158. lpp.)]. Tas norada uz jauno C-C saišu formēšanu starp lignīna strukturālām vienībām, citādo runājot, kondensācijas procesu. Kondensācijas reakcijas oksidēšanas sistēmās POM/O₂ tika eksperimentāli pierādītas jau agrāk [62, (1059.-1063. lpp.)]. Kondensācija var notikt pēc diviem mehānismiem: lignīnu radikāļu rekombinācija, kā rezultātā formējas vienu elektronu oksidēšanas process, vai pēc elektrofilās aizvietošana mehānisma [47, (298.-307. lpp.)].

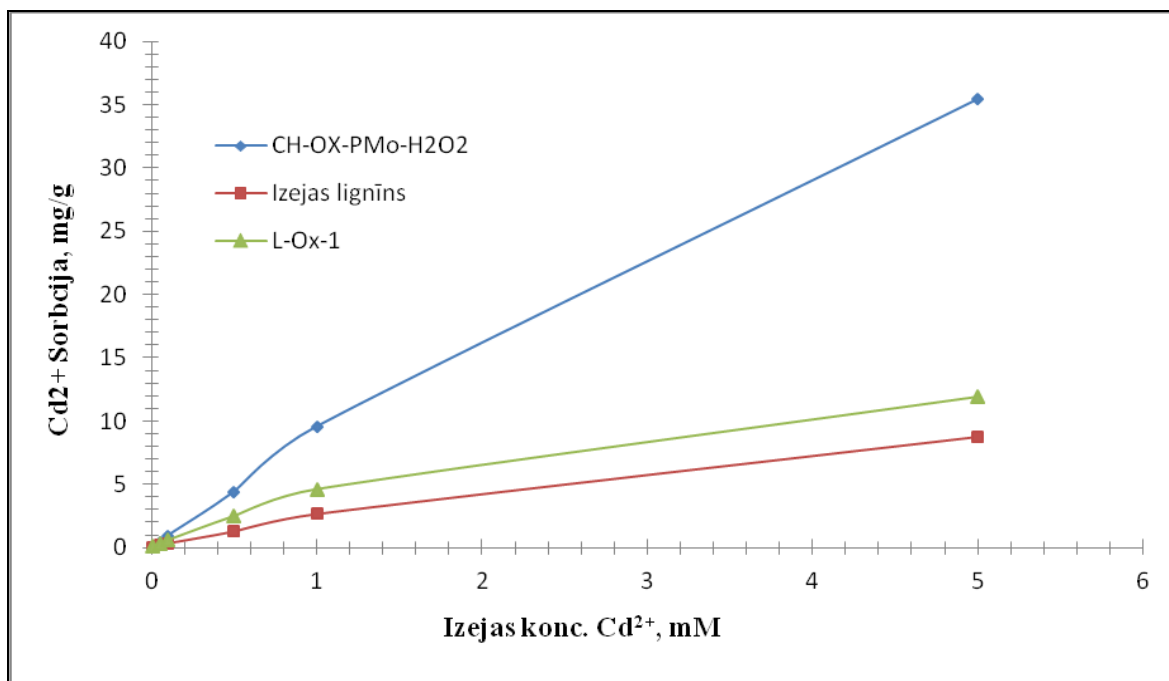
3.7. Cd (II), Pb (II) katjonu sorbcijas rezultāti

Aplūkojot 3.5. tabulu var secināt, ka uz izejas lignīna adsorbējas divreiz mazāks Cd²⁺ nekā uz oksidētā lignīna L-Ox-1, kas, savukārt, ir aptuveni tik pat reiz mazāks par CH-OX-PMo-H₂O₂ (skat. 3.4. att.); jo lielāka koncentrācija, jo vairāk absorbēsies Cd²⁺ visos paraugos.

3.5. tabula

Cd²⁺ sorbcijas kapacitāte uz oksidētajiem un izejas lignīna paraugiem

C _{izejas} Cd ²⁺ , mM/L	CH-OX-PMo-H ₂ O ₂		L-Ox-1		Izejas lignīns
	mg/g	Adsorbcijas paaugstināšanas, %	mg/g	Adsorbcijas paaugstināšanas, %	mg/g
0,01	0,09	96	0,08	75	0,05
0,05	0,45	134	0,31	61	0,19
0,1	0,94	163	0,56	57	0,36
0,5	4,41	247	2,46	107	1,30
1	9,56	258	4,59	71	2,67
5	35,45	305	11,88	35	8,75



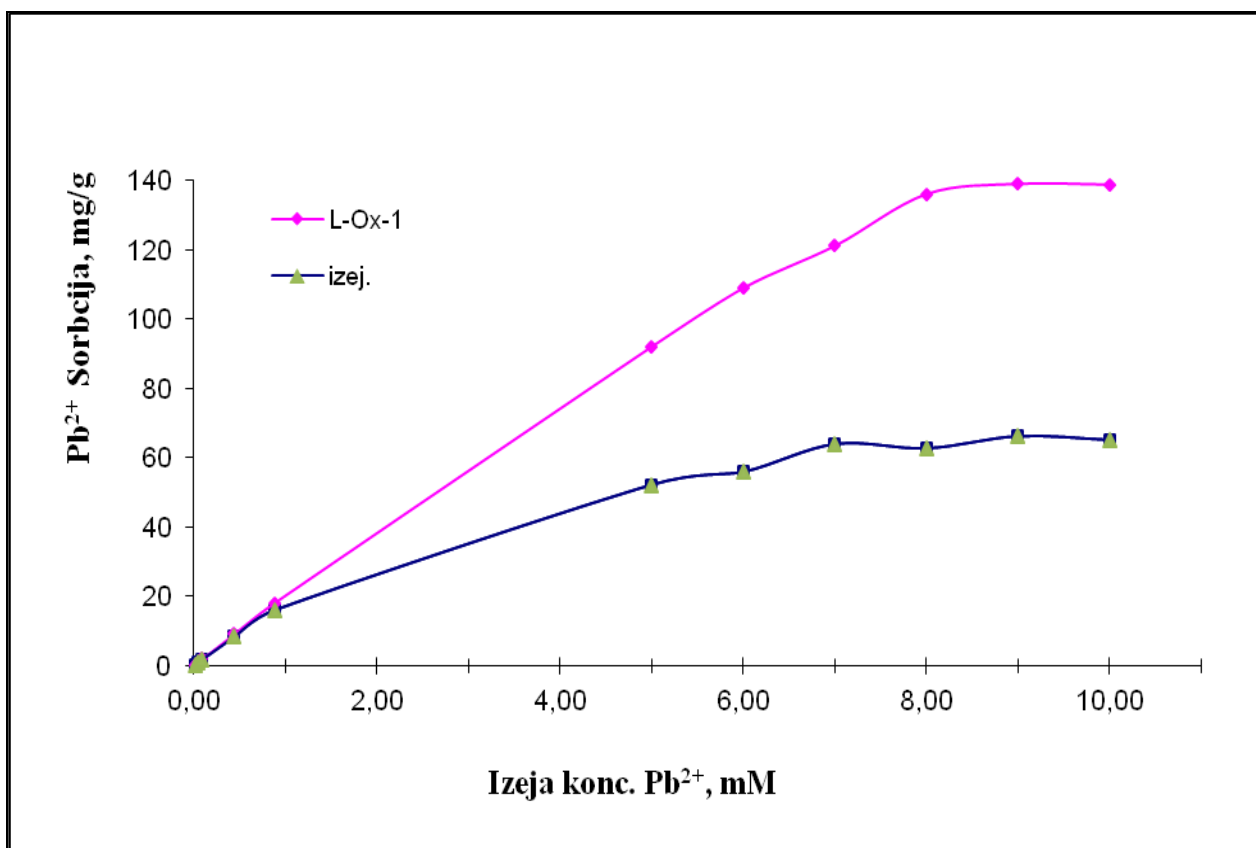
3.4. att. Cd²⁺ sorbcijas salīdzinājumi starp dažādiem lignīnu paraugiem

Izvērtējot iegūtos rezultātus (skat. 3.6. tabula) pēc Pb^{2+} var secināt, ka gan izejas, gan L-Ox-1 lignīns būtiski neatšķiras, bet palielinot koncentrācijas, uzreiz var novērot, ka L-Ox-1 iegūst aptuveni divreiz lielākus rezultātus nekā izejas lignīns (skat. 3.5. att.).

3.6. tabula

Pb^{2+} sorbcijas kapacitāte uz oksidētajiem un izejas lignīna paraugiem

C_{izejas} Pb^{2+} , mM/L	Izejas lignīns	L-Ox-1	
	mg/g	mg/g	Adsorbcijas paaugstināšanas, %
0,01	0,20	0,17	
0,04	0,84	0,88	4
0,09	1,90	1,95	3
0,44	8,40	9,15	9
0,88	16,10	18,14	13
5,00	52,16	92,10	77
6,00	55,82	109,00	95
7,00	63,83	121,17	90
8,00	62,60	136,07	117
9,00	66,09	139,00	110
10,00	65,01	138,79	113



3.5. att. Pb²⁺ sorbcijas salīdzinājumi starp dažādiem lignīnu paraugiem

Analizējot iegūtos rezultātus par COOH grupu palielināšanos lignīna oksidēšanas rezultātā, var redzēt, ka palielinās sorbcijas īpašības salīdzinot ar katjoniem, palielinot katjonu apmaiņas centru daudzumu. Karbonilgrupu palielināšanās oksidētajos lignīna paraugos (FT-IS un KMR spektroskopijas dati) arī ietekmē katjonu sorbcijas paaugstināšanos. Par to liecina augstākais sorbcijas tilpums CH-OX-PMo H₂O₂ paraugam salīdzinot ne tikai ar izejas lignīnu, bet arī ar paraugu, kuru oksidēja POM/O₂ sistēmā.

SECINĀJUMI

1. Jauns lignīna veids BIOLIGNIN™, tika pakļauts oksidatīvām modifikācijām maigos apstākļos. Kā katalizatoru izmantoja POM. Iegūti jauni lignīnu produkti ar iznākumu no teorētiskā 99% (izmantojot skābekli kā oksidētāju) un 60% (izmantojot ūdeņraža peroksīdu kā oksidētāju).
2. Iegūtie analīžu rezultāti rāda, ka oksidatīvās modifikācijas rezultātā stipri palielinās hidroksilgrupu daudzums lignīna saturā, īpaši karboksilgrupu (par 132%) un alifātisko hidroksilgrupu.
3. Ar FT-IR un cietās fāzes¹³C KMR metodes palīdzību ir parādīta karbonilgrupa palielināšanās modificēto lignīnu sastāvā, it īpaši izmantojot ūdeņraža peroksīdu, kā oksidētāju.
4. KMR rezultāti norāda un lignīna alifātiskās sānu ķēdes daļējo noārdīšanos un metoksilgrupu atšķelšanu modifikācijas procesā, aromātisko struktūru relatīvā satura paaugstināšanos un kondensāciju. Ir parādīts, ka oksidētā polimēru modifikācija sistēmā POM/O₂ neved pie polimēra struktūras izmaiņām.
5. Oksidatīvā apstrādāšana noved pie slēdziena, ka lignīna sorbcijas kapacitāte attiecīgi smago metālu katjoniem būtiski palielinās: par 36 - 76 % kadmija(II) un atbilstoši 77 – 113 % svina (II) gadījumā.
6. Ķīmiskās analīzes rezultātu salīdzinājums un FT-IR spektri 5 modificētam lignīna partijām parādīja labu atkārtotamību izvēlēta modifikācijas paņēmienā. Izstrādāta modificētā lignīna BIOLIGNIN™ partija tika nodota Latvijas partneriem „BIOCORE” projekta ietvaros tālākajai modifikācijai un pētīšanai kā polimēru kompozītu komponents.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. **Lebo, Stuart E. Jr.; Gargulak, Jerry D. and McNally, Timothy J. (2001).** "Lignin". *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons,. Retrieved, 2007, p 10-14 p..
2. **W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher** (June 2003). "Lignin bios". *Ann. Rev. Plant Biol.* **54**: 519–549 p..
3. **Wardrop**; The structure of the cell wall in lignified collenchyma of *Eryngium* sp.; **J. Botany**, Austria, 1969, 17: 229-240p..
4. **Lora J. H., G. Glasser W. G.** *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, 10.
5. Lignīns, <http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php> (skatīts 23.04.2012.).
6. Lignīns, <http://raksti.daba.lv/referaati/2004/LMezule/lignins.html>, (skatīts 14.04.2012).
7. **Fengel D., Wegener G.** *Wood (Chemistry. Ultrastructure. Reactions)*. Walter de Gruyter. Berlin - New York, 1984, 512 p.
8. **Glasser W. G., Northey R. A., Shultz T. P.,** Lignin: historical, biological and materials perspectives. American Chemical Society, Washington, 2000, 14-15.
9. **Lin S. Y., Dence C. W.** *Methods in lignins chemistry*. Berlin – Heidelberg, Springer Verlag, 1992, 577 p.
10. **S.Y. Lin, C.W. Dence.** Introduction. In *Methods in Lignin Chemistry*, Ed.-s; Springer: Berlin, 1992, 3-17 p.
11. **К.В.Сарканен, К.Н.Людвиг, Г.В.Хергерт,** Понятие о лигнине, его номенклатура и классификация. В книге *Лигнины - структура, свойства и реакции*; К.В.Сарканен, К.Н.Людвиг, ред.; изд. «Лесная промышленность», Москва, 1975, стр.9-17.
12. **Д.Фенгел, Г.Вегенер.** *Древесина, химия, ультраструктура, реакции*; изд. «Лесная промышленность», Москва, 1988, 511 с..
13. **Jan E.G. van Dam.** "Valoir" – R&D program on Valorization of Lignin. In *Proceedings of 4th International Forum on Lignin from Pulping of Agricultural Plants, present and future*; Lausanne, Switzerland, 1998, (1.-6. p.).
14. **G. Zaķis,** Koksnes ķīmijas pamati, PĒRSE, LV Koksnes ķīmijas institūts, Rīga, 2008.
15. **Н.И.Никитин.** Химия древесины и целлюлозы. АН СССР, Млсква - Ленинград, 1962, 712 с.

16. **Brunow G., Kilpelainen I., Sipila J., Syrjanen K., Karhunen P., Setala H., Rummako P.** In: Lignin and lignan Biosynthesis. Oxidative coupling of phenols and the biosynthesis of lignin. Ed by Lewis N.G., Sarkanen S. American Chemical Society, Washington, 2000, (131.–147. lpp.).
17. **Brauns F. E.** The Chemistry of Lignin. New York, Acad Press, 1952, 808 p..
18. **Lei I. Z., Sarkanen K. V.,** Lignīni-struktūra, īpašības un reakcijas. Lignīnu izdalīšana un pētīšana (krievu valodā). Maskava, Lesnaja Promishlennostj, 1975, 79-146 lpp.
19. **Meshitsuka G., Nakano J.** Structural characteristics of compound middle lamella lignin. J. Wood Chem Techn, 1985, 5, 391-404 p..
20. **Alain M. Boudet, Shinya Kajita, Jacqueline Grima-Pettenati, Deborah Goffner.** Lignins and lignocellulosics: a better control of synthesis for new and improved uses. Trends in Plant Science, 2003, 8, 12, 576 p..
21. **Г.Ф. Закис.** Функциональный анализ лигнинов и их производных; изд. «Зинатне», Рига, 1987, 230 с..
22. **К.Г. Боголицын, В.М. Резников.** Химия сульфитных методов делигнификации *древесины*; изд. «Экология», Москва, 1994, 288 с..
23. **Forum on Market of Sulphur – free Lignin** A. Gandini. Lignins as macromonomers in the synthesis of polymeric materials. In *International*; Saint Martin, France, 1991, 63-64 p..
24. **X. Jingwen, H. Wei, H. Qiping, T. Diasheng.,** Chemical characteristic of technical *graminae* lignins. In Proceedings of ISWPS; 1989, 305-308 p..
25. **T. Dizhbite, G. Telysheva, T. Bikova, G. Rossinska, A. Abächerli.** Soda lignins from agricultural plants: interconnection of functionality and structural characteristics with antioxidant properties. In *Proceedings of 8th EWLP on Utilization of Lignocellulosics and By-products of Pulping*; Riga, Latvia, 2004, 127-130 p..
26. **Gellerstedt G., Lindorfs L.** In Structural changes in lignin during kraft cooking. Svensk. Papperstidn., 1984, 115-118 p..
27. **Lora J. H., Abächerli A., Doppenberg F.,** Debottlenecking the recovery system of soda pulp mills by lignin recovery and wet oxidation – Application to non-wood fibers black liquor Tappi pulping process & Product Quality Conference, Boston, 2000.

28. **Lora H. J., Glasser W. G.**, Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to non-renewable materials. *Journal of Polymers and Environment*, 2002, 10, Nos, 1/2, 39 – 48p..
29. **Vinardell M. P., Ugartondo V., Mitjans M.** Potential applications of antioxidant lignins from different sources. *J. Industrial crops and products*, 2008, 27, 220-223 p..
30. **Хойт К.Х., Гохен Д. В.** „Получение полимерных прдуктов из лгнина” в Сарканена **К.В., Людвиг К.Х.** „Лигнины – структура, свойства и реакции”; Издательство „Лесная Промышленность”, Москва, 1975, сmp: 585 – 613 p..
31. **Gellerstedt G., Lindorfs L.** Structural changes in lignin during kraft cooking, (1984).
32. **Мартон Д.** „Реакии при щелочной варке” в **Сарканена К.В., Людвиг К.Х.** „Лигнины – структура, свойства и реакции”; Издательство „Лесная Промышленность”, Москва, 1975, сmp: 441 – 495 p..
33. **Lora H. J., Glasser W. G.** “Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to non-renewable materials” *Journal of Polymers and Environment*, vol. 10, Nos, 1/2, april 2002, pages: 42 – 46 p..
34. **Lora J. H., Abächerli A., Doppenberg F.** “Debottlenecking the recovery system of soda pulp mills by lignin recovery and wet oxidation – Application to non-wood fibers black liquor” *Tappi pulping process & Product Quality Conference*, Boston, 2000.
- 35 **Gellerstedt G., Lindorfs L.** In *Structural changes in lignin during kraft cooking.* Svensk. Papperstidn., 1984, 115-118 p..
36. **Babel, S.;** Kurniawan, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater. B* 2003, 97, 219–243 p..
37. **Masri, M.S.; Reuter, F.W.; Friedman, M.**, Binding of metal cations by natural substances. *J. Appl. Polymer Sci.* 1974, 18, 675–681 p..
38. **Rachkova, N.G.; Shuktomova, I.I.; Taskaev, A.I.** Sorption of uranium, radium, and thorium from saline solutions on hydrolyzed wood lignin. *Russian J. Appl. Chem.* 2006, 79(5), 715–721 p..
39. **Zhang, W.** Boving, T.B.; Removal of aqueous-phase polynuclear aromatic hydrocarbons using aspen wood fibers. *Chemosphere* 2004, 54, 831–839 p..

40. **Dizhbite, T.; Zakis, G.; Kizima, A.; Lazareva, E.; Rossinskaya, G.; Jurkjane, V.; Telysheva, G.; Viesturs, U.** Lignin a useful bioresource for the production of sorption-active materials. *Bioresour. Technol.* 1999, *67*, 221–228 p..
41. **Telysheva, G.; Dizhbite, T.; Evtuguin, D.; Mironova-Ulmane, N.; Lebedeva, G.; Andersone, A.; Bikovens, O.; Chirkova, J.; Belkova L.** Design of siliceous lignins – Novel organic/inorganic hybrid sorbent materials. *Scripta Materialia* 2009, *60*, 687–690 p..
42. **Suhas; Carrott, P.J.M.; Ribeiro Carrott, M.M.L.** Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresour. Technol.* 2007, *98*, 2301–2312 p..
43. **Zheng, W.; Guo, M.; Chow, T.; Bennett, D.N.; Rajagopalan, N.** Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *J. Hazard. Mater.* 2010, *181*, 121–126 p..
44. **Hofrichter, M.; Steinbüchel, A., Eds.** Hattaka, A. Biodegradation of Lignin In *Biopolymers. Lignin, humic substances and coal*; Wiley-VCH: New York, 2001; Vol. 1, 129–145 p..
45. **Solomon, E.I.; Sundaram, U.M.; Machonkin, T.E.** Multicopper oxidases and oxygenases. *Chem. Rev.* 1996, *96*, 2563–2605 p..
46. **Hage, R.; Lienke, A.** Applications of transition-metal catalysts to textile and wood-pulp bleaching. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, *45*, 206–222 p..
47. **Galli, C.; Gentili, P.; Pontes, A.S.; Gamelas, J.A.F.; Evtuguin, D.V.**, Oxidation of phenols employing polyoxometalates as biomimetic models of the activity of phenoloxidase enzymes. *New J. Chem.*
48. Smagie metāli, <http://www.zb-zeme.lv/kimija/kimisko-vielu-apraksti#K>, (skatīts 12.04.2012).
49. Kadmijs, <http://www.zb-zeme.lv/kimija/kimisko-vielu-apraksti/kadmijs> (skatīts 12.04.2012).
50. **P. Gouzerh, M. Che; L'Actualité Chimique Scheele and Berzelius to Müller: polyoxometalates (POMs) revisited and the "missing link" between the bottom up and top down approaches**, 2006, *298*, 9 p..
51. **J.F. Keggin.** *The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid* *Proc. Roy. Soc., A*, 1934, *144*, 851, 75-100 p..
52. **Y.-F. Song, D.-L. Long, and L. Cronin**, *Non covalently connected frameworks with nanoscale channels assembled from a tethered polyoxometalate- pyrene hybrid*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, *46*, 3900-3904 p..
53. **Achim Müller, Marshall Luban, Robert Modler, Paul Kögerler, Maria Axenovich, Jürgen Schnack, Paul Canfield, Sergey Bud'ko, Neil Harrison.** *Classical and Quantum Magnetism in Giant Keplerate Magnetic Molecules* *ChemPhysChem* 2001, *2*, 517 p..

54. **Jürgen Schnack, Mirko Brüger, Marshall Luban, Paul Kögerler, Emilia Morosan, Ronald Fuchs, Robert Modler, Hiroyuki Nojiri, Ram C. Rai, Jinbo Cao, Janice L. Musfeldt,** *Field-dependent magnetic parameters in Ni₄Mo₁₂: Magnetostriction at the molecular level?* Xing Wei. Phys. Rev. B 2006, 73, 094401.
55. **Gaspar, A.R.; Evtuguin, D.V.;** Pascoal Neto, C. Polyoxometalatecatalyzed oxygen delignification of kraft pulp: a pilot-plant experience. Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 7754–7761.
56. **Weinstock, I.A.; Atalla, R.H.; Reiner, R.S.; Houtman, C.J.; Hill, C.L.** Selective transition-metal catalysis of oxygen delignification using water-soluble salts of polyoxometalate (POM) anions. Part I. Chemical principles and process concepts. Holzforschung 1998, 52, 304–310 p..
57. **D. A. S. Dos Santos, A. Rudnitskaya, D.V. Evtuguin,** Modified kraft lignin for bioremediation applications, *J. Environ. Sci. Health, P. A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 47 (2012) 298-307 p..
58. FT-IS
http://www.cfi.lu.lv/fileadmin/user_upload/lu_portal/projekti/cfi/Studentiem/laboratorijas_darbi/Infrasarkana%20Furje%20spektroskopija.PDF (skatīts 16.05.2012).
59. **Hawkes, G.E.; Smith, C.Z.; Utley, J.H.P.; Vargas, R.R.; Viertler, H.A.** Comparison of solution and solid-state ¹³C NMR spectra of lignins and lignin model compounds. Holzforschung **1993**, 47, 302–312 p..
60. **Evtuguin, D.V.; Rocha, G.; Goodfellow, B.J.** Detection of muconic acid type structures in oxidized lignin employing 2D NMR spectroscopy. Holzforschung **2009**, 63(6), 675–680 p..
61. **Chen, C.-L.; Robert, D.** Characterization of lignin by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. In *Lignin, pectin and chitin*, Wood, W. A.; Kellogg, S. T., Eds.; Methods in Enzymology, Part B: Biomass; Eds.; Academic Press: New York, 1988; Vol. 161, 137–158 p..
62. **Vlasov, Yu.G.; Bychkov, E.A.; Legin, A.V.** Chalcogenide glass chemical sensors: research and analytical applications. Talanta **1994**, 41, 1059–1063 p..

PIELIKUMS

1. pielikums

1.1. tabula

Reaģentu riska un drošības frāzes un to atšifrējumi

Reaģents	Riska un drošības frāzes
(CH ₃ CO ₂) ₂ O	C, R: 10, 20, 22, 34; S:1/2, 26, 36/37/39, 45
Acetons	F, Xi, R:11, 36, 66, 67; S: 9, 16,26, 46
NaOH	C, R:22, 35; S26, 36/37/39, 45
HI	C, R:35; S: 9, 26, 36/37/39, 45
Fenols	T, C, R: 23/25, 34, 48/20/21/22, 68; S: 24/25,26, 28, 36/37/39, 45
Etiķskābes anhidrīds	C, R: 10, 20/22, 34; S: 26, 36/37/39, 45
KI	S: 24/25
H ₃ PO ₄	R: 34; S:26, 45
Broma šķīdums	T+, C, N, R: 26, 35, 50; S: 7/9, 26, 45, 61
Metānskābe	C, R:35; S:23, 26, 45
H ₂ SO ₄	C, R: 35; S: 26, 30, 45
Etanols	F,R: 11, 20, 21, 22, 36, 36, 38, 40
BaCl ₂	T, R: 20, 25; S:1/2, 45
HCl	T, C, S: 26, 36, 37, 39, 45
(CH ₃ COO) ₂ Ca	S: 26
KBr	-
Nātrija acetāts	S: 24/25
Nātrija tiosulfāts	S: 24/25
Etiķskābe	
Pb(NO ₃) ₂	R: 8, 20/22, 33, 50/53, 68; S: 1/2, 17, 45, 53, 60, 61
Cd(NO ₃) ₂ * 4 H ₂ O	R: 8, 20/21/22; S: 2, 17, 46; 60, 61

F – viegli uzliesmojošs

T – toksisks

T+ - ļoti toksisks

C – kodīgs

Xi –kairinošs

Xn - kaitīgs

N – kaitīgs videi

R:

7 – var izraisīt ugunsgrēku;

9 – sajaucot ar degošu materiālu, spradzienbīstams;

- 10 – uzliesmojšs;
- 11 – viegli uzliesmojošs;
- 20/21/22 – kaitīgs ieelpojot, nonākot saskarē ar ādu, norijot;
- 23/24/25 – toksisks ieelpojot, nonākot saskarē ar ādu, norijot;
- 26 – ļoti toksisks ieelpojot;
- 34 – rada apdegumus;
- 35 – rada smagus apdegumus;
- 36/37/38 – kairina acis, ādu un elpošanas sistēmu;
- 39 – var izraisīt neatgriezeniskus efektus;
- 40 – ierobežoti pierādījumi par kancerogenu iedarbību;
- 48 – iespējams kaitējums pēc ilgstošas iedarbības;
- 50 – ļoti toksisks ūdens organismiem;
- 66 – atkārtota iedarbībavar radīt sausus ādu vai izraisīt sprēgāšanu;
- 67 – tvaiki var radīt miegainību un reiboni;
- 68 – iespējams neatgriezenisks iedarbības risks;

S:

- 1 – glabāt slēgta traukā;
- 2 – glabāt bērniem nepieejamā vietā;
- 7/9 – uzglabāt noslēgtā traukā un turēt labi vēdinātā vietā;
- 16 – sargāt no uguns;
- 17 – turēt tālāk no viegli uzliesmojošiem audumiem;
- 23 – izvairīties no gāzes, tvaiku ieelpošanas;
- 24/25 – izvairīties no iekļūšanas acīs un uz ādas;
- 26 – ja nokļūst acīs, tad nekavejoties skalot ar ūdeni un meklēt medicīnisko palīdzību;
- 28 – ja nokļūst uz ādas, tad nekavejoties skalot ar lielu daudzumu ... (norāda ražotājs);
- 30 – nekad nepievienot ūdeni;
- 36/37/39 – izmantot aizsargapģērbu, aizsargcimdus un sejas aizsargu;
- 45 – nelaimes gadījumā meklēt medicīnisko palīdzību;
- 46 – ja norīts, nekavējoties meklēt medicīnisko palīdzību un uzradīt iepakojumu vai marķējumu;
- 53 – izvairīties no saskarsmes – pirms lietošanas izlasīt lietošanas instrukciju;
- 60 – šī viela un tās iepakojums jāglabā kā toksisks produkts;
- 61 – nepieļaut nokļūšanu vidē.

2. pielikums

Funkcionālo grupu analīžu rezultāti

2.1. tabula

Metoksilgrupu (-OCH₃) saturs % izejas lignīnā un oksidētā lignīna paraugos

Paraugs	Nr.p.k.	m _{iesv} , mg	V _{Na2S2O3} , mL	-OCH ₃ , %	-OCH ₃ vid, %	Sn	-OCH ₃ , mmol/g	-OCH ₃ vid, mmol/g	Sn
L-Ox-1	1.	26,1	4,3	8,43	8,45±0,25	0,03	2,72	2,73±0,08	0,01
	2.	26	4,3	8,47			2,73		
L-Ox-2	1.	31,8	4,7	7,57	7,60±0,38	0,04	2,44	2,45±0,12	0,01
	2.	20,8	3,1	7,63			2,46		
L-Ox-3	1.	26,8	4,16	7,87	7,89±0,19	0,02	2,54	2,55±0,06	0,01
	2.	23,1	3,6	7,9			2,55		
L-Ox-4	1.	21	3,2	7,8	7,82±0,19	0,02	2,52	2,52±0,06	0,01
	2.	19,6	3	7,83			2,53		
L-Ox-5	1.	26	3,85	7,58	7,60±1,14	0,16	2,45	2,45±0,36	0,05
	2.	19,8	3	7,76			2,50		
	3.	29,9	4,35	7,45			2,40		
L-Ox-6	1.	42,1	5,9	7,18	7,41±1,49	0,20	2,32	2,39±0,48	0,07
	2.	25	3,65	7,48			2,41		
	3.	24,7	3,65	7,57			2,44		
CH-Ox- PMo- H ₂ O ₂	1.	36,3	4,4	6,37	6,29±0,99	0,11	2,05	2,03±0,32	0,04
	2.	22,9	2,85	6,21			2,00		
Izejas lignīns	1.	20,2	3,8	9,63	9,64±0,13	0,01	3,08	3,07±0,09	0,01
	2.	21,5	4,05	9,65			3,06		

Hidroksilgrupu (OH_{acet}) saturs % izejas lignīnā un oksidētā lignīna paraugos

Paraugs	Nr.p.k.	$m_{\text{iesv.}}$ mg	$m_{\text{Ac}_2\text{O}}$ g	V_0 , mL	V_{steh} , mL	OH_{acet} , %	OH_{acet} vid, %	Sn	f	OH_{acet} , mmol/g	OH_{acet} vid, mmol/g	Sn
L-Ox-1	1.	30,7	0,1039	11,297	10,281	5,63	5,44±0,52	0,21	1,001	3,31	3,20±0,30	0,12
	2.	18,8	0,1028	11,177	10,573	5,47				3,22		
	3.	19,9	0,1037	11,275	10,665	5,22				3,07		
L-Ox-2	1.	19,6	0,0995	10,819	10,236	5,06	5,15±0,38	0,15	1,001	2,98	3,03±0,22	0,09
	2.	18,1	0,1006	10,938	10,400	5,06				2,98		
	3.	20,3	0,1016	11,047	10,412	5,32				3,13		
L-Ox-3	1.	26,8	0,1021	11,276	10,354	5,85	5,72±0,36	0,14	1,001	3,44	3,36±0,21	0,08
	2.	18,4	0,1018	11,243	10,641	5,57				3,27		
	3.	23,8	0,1021	11,276	10,475	5,73				3,37		
L-Ox-4	1.	19,0	0,1042	11,457	10,839	5,64	5,55±0,20	0,08	1,021	3,32	3,26±0,12	0,05
	2.	24,7	0,0629	6,916	6,131	5,52				3,24		
	3.	21,3	0,1010	11,105	10,431	5,49				3,23		
L-Ox-5	1.	16,7	0,1014	11,199	10,745	4,71	4,77±0,51	0,20	1,021	2,77	2,81±0,29	0,12
	2.	18,4	0,1047	11,563	11,033	5,00				2,94		
	3.	23,5	0,1029	11,364	10,741	4,60				2,71		
L-Ox-6	1.	19,0	0,1024	11,309	10,766	4,96	5,10±0,35	0,14	1,021	2,92	3,00±0,21	0,08
	2.	19,0	0,1059	11,696	11,138	5,09				3,00		
	3.	24,4	0,1045	11,541	10,804	5,24				3,08		
CH-Ox-PMo-H ₂ O ₂	1.	23,9	0,1058	11,185	11,125	7,09	6,60±1,09	0,44	1,021	4,17	3,88±0,64	0,26
	2.	22,6	0,1042	11,324	10,954	6,24				3,67		
	3.	22,8	0,1035	11,386	11,023	6,48				3,81		
Izejas lignīns	1.	22,50	0,1038	11,245	10,005	9,8	9,71±0,47	0,19	1,014	4,91	4,92±0,07	0,03
	2.	26,90	0,1036	11,276	9,735	9,87				4,90		
	3.	23,10	0,1047	11,396	10,086	9,77				4,95		

Hidroksilgrupu ($\text{OH}_{\text{phe+COOH}}$) saturs % izejas lignīnā un oksidētā lignīna paraugos

Paraugs	Nr.p.k.	m_{iesv} , mg	a_0 , mL	a , mL	$\text{OH}_{\text{phe+COOH}}$, %	$\text{OH}_{\text{phe+COOH}}$ vid, %	Sn	$\text{OH}_{\text{phe+COOH}}$, mmol/g	$\text{OH}_{\text{phe+COOH}}$ vid, mmol/g	Sn
L-Ox-1	1.	39,7	1,025	2,163	6,09	6,11±0,34	0,14	3,58	3,59±0,19	0,08
	2.	40,2	1,025	2,156	5,98			3,52		
	3.	39,3	1,025	2,181	6,25			3,68		
L-Ox-2	1.	43,1	1,025	2,413	6,84	6,90±0,25	0,10	4,03	4,06±0,15	0,06
	2.	42	1,025	2,411	7,01			4,13		
	3.	43,8	1,025	2,434	6,84			4,02		
L-Ox-3	1.	44,3	1,025	2,338	6,30	6,64±0,78	0,31	3,70	3,91±0,46	0,18
	2.	39,3	1,025	2,302	6,90			4,06		
	3.	40,1	1,025	2,295	6,73			3,96		
L-Ox-4	1.	38,3	1,155	2,145	5,50	5,38±0,27	0,11	3,23	3,16±0,16	0,06
	2.	41,3	1,155	2,181	5,28			3,11		
	3.	40,5	1,155	2,175	5,35			3,15		
L-Ox-5	1.	41,1	1,047	2,342	6,70	6,46±0,52	0,21	3,94	3,80±0,31	0,12
	2.	41,2	1,047	2,284	6,38			3,75		
	3.	41,4	1,047	2,274	6,30			3,70		
L-Ox-6	1.	41,2	1,075	2,332	6,48	6,21±0,72	0,29	3,81	3,65±0,43	0,17
	2.	40,4	1,075	2,265	6,26			3,68		
	3.	41,4	1,075	2,225	5,90			3,47		
CH-Ox-PMo-H ₂ O ₂	1.	40,7	1,018	2,499	7,73	7,70±0,35	0,14	4,55	4,53±0,20	0,08
	2.	42,1	1,018	2,513	7,55			4,44		
	3.	41,2	1,018	2,534	7,82			4,60		
Izejas lignīns	1.	42,1	1,018	1,832	4,11	4,12±0,16	0,06	2,42	2,39±0,09	0,04
	2.	43	1,018	1,841	4,07			2,39		
	3.	38,1	1,018	1,77	4,19			2,36		

Hidroksilgrupu (OH_{COOH}) saturs % izejas lignīnā un oksidētā lignīna paraugos

Paraugs	Nr.p.k.	m _{iesv} , g	a ₀ , mL	a, mL	OH _{COOH} , %	OH _{COOH} vid, %	Sn	OH _{COOH} , mmol/g	OH _{COOH} vid, mmol/g	Sn
L-Ox-1	1.	40,0	0,227	1,951	4,58	4,61±0,13	0,05	2,69	2,71±0,08	0,03
	2.	40,2	0,227	1,995	4,67			2,75		
	3.	40,4	0,227	1,971	4,58			2,70		
L-Ox-2	1.	44,5	0,179	2,937	6,58	6,35±0,51	0,21	3,87	3,73±0,29	0,12
	2.	38,2	0,179	2,427	6,25			3,68		
	3.	39,4	0,179	2,482	6,21			3,65		
L-Ox-3	1.	40,9	0,179	2,433	5,85	5,60±0,57	0,23	3,44	3,29±0,33	0,13
	2.	38,9	0,179	2,202	5,52			3,25		
	3.	39,4	0,179	2,188	5,42			3,19		
L-Ox-4	1.	40,6	0,227	2,210	5,19	5,35±0,35	0,14	3,05	3,15±0,21	0,08
	2.	40,2	0,227	2,293	5,46			3,21		
	3.	41,3	0,227	2,325	5,39			3,17		
L-Ox-5	1.	41,3	0,227	2,333	5,42	5,53±0,29	0,11	3,19	3,25±0,17	0,07
	2.	40,9	0,227	2,401	5,64			3,32		
	3.	40,3	0,227	2,321	5,52			3,25		
L-Ox-6	1.	40,8	0,227	2,553	6,05	5,91±0,40	0,16	3,56	3,47±0,24	0,09
	2.	41,5	0,227	2,543	5,93			3,49		
	3.	40,8	0,227	2,430	5,73			3,37		
CH- Ox- PMo- H ₂ O ₂	1.	39,5	0,107	2,074	5,29	5,21±0,21	0,08	3,11	3,07±0,12	0,05
	2.	41,6	0,107	2,114	5,12			3,01		
	3.	42,2	0,107	2,186	5,23			3,08		
Izejas lignīns	1.	38,4	0,107	0,964	2,37	2,29±0,19	0,08	1,19	1,18±0,11	0,05
	2.	43,0	0,107	1,004	2,22			1,20		
	3.	41,6	0,107	1,004	2,29			1,17		

Bakalaura darbs „Lignīna – kviešu salmu biorafinēšanas blakus produkta, mērķtiecīga oksidatīva modifikācija, izmantojot heteropolianjonu $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ kā katalizatoru” izstrādāts Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītāji:

prof. Dr. chem. Arturs Vīksna: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Dr. h. chem. Tatjana Dižbite: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents lektore, Ruta Gigele: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)