



LATVIJAS  
UNIVERSITĀTE

DANIELA GODIŅA

**LATVIJĀ AUGOŠA BĒRZA (*BETULA PENDULA*)  
BIOMASAS VALORIZĀCIJAS PRODUKTU  
RAKSTUROŠANA UN PROCESU OPTIMIZĀCIJA**

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Zinātnes doktora grāda (Ph. D.) iegūšanai dabaszinātnēs  
Ķīmijas nozarē  
Analītiskās ķīmijas apakšnozarē

Rīga, 2024

Latvijas Universitāte  
Ķīmijas fakultāte

*DANIĒLA GODIŅA*

LATVIJĀ AUGOŠA BĒRZA (*BETULA PENDULA*) BIOMASAS VALORIZĀCIJAS  
PRODUKTU RAKSTUROŠANA UN PROCESU OPTIMIZĀCIJA

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātnes doktora grāda (Ph. D.) iegūšanai dabaszinātnēs  
Ķīmijas nozarē  
Analītiskās ķīmijas apakšnozarē

Rīga, 2024

Promocijas darbs ir izstrādāts Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūta Biorafinēšanas laboratorijā laika periodā no 2019. līdz 2024. gadam.



Darbs sastāv no kopsavilkuma latviešu un angļu valodā un deviņām zinātniskajām publikācijām. Darba forma: publikāciju kopa dabaszinātnēs (ķīmijas nozarē), analītiskās ķīmijas apakšnozarē.

Darba zinātniskie vadītāji:

- 1) profesors, *Dr. chem.* **Arturs Vīksna** (Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte)
- 2) vadošā pētniece, *Dr. chem.* **Kristīne Meile** (Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts)

Darba recenzenti:

- 1) *Dr. chem.* Vadims Bartkevičs (Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte);
- 2) *Dr. chem.* Inese Mieriņa (Rīgas Tehniskā universitāte);
- 3) *Ph.D.* Olga Kockova (Makromolekulārās ķīmijas institūts, *The Institute of Macromolecular Chemistry*, Prāga, Čehija).

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2024. gada 22. februārī, plkst. 16.00 Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē Latvijas Universitātē Ķīmijas fakultātē (Jelgavas iela 1, Rīga, Latvija).

Ar promocijas darbu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā, Rīgā, Raiņa bulvārī 19.

LU Ķīmijas zinātņu nozares promocijas

padomes priekšsēdētājs: \_\_\_\_\_ / *Prof., Dr. Chem.* Edgars Sūna/

padomes sekretāre: \_\_\_\_\_ / *Asoc.prof., Dr. Chem.* Vita Rudoviča /

## ANOTĀCIJA

Latvijā augoša bērza (*Betula pendula*) biomasas valorizācijas produktu raksturošana un procesu optimizācija. Daniela Godiņa. Darba vadītāji: profesors, *Dr. chem.* Arturs Vīksna (Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte), vadošā pētniece, *Dr. chem.* Kristīne Meile (Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts). Zinātnisko publikāciju kopas kopsavilkums, 73 lapaspuses, 30 attēli, 13 tabulas, 95 literatūras avoti. Latviešu valodā.

BIORAFINĒŠANA, BĒRZA BIOMASA, VALORIZĀCIJA, ĀTRĀ PIROLĪZE, HETEROGĒNĀ HIDROLĪZE, SKĀBĀ HIDROLĪZE, EKSTRAKCIJA, DEPOLIMERIZĀCIJA, OĢLHIDRĀTI, BIO-OGLE, LEVOGLIKOZĀNS, LEVOGLIKOZENONS, TRITERPĒNI, SUBERĪNSKĀBES, BIO-POLIOLI.

Sakarā ar arvien pieaugošo pieprasījumu pēc energoresursiem arvien lielāka uzmanība tiek pievērsta atjaunojamajiem resursiem. Viens no šādiem potenciālajiem resursiem ir lignocelulozes biomasas, ko var apstrādāt, lai iegūtu produktus ar augstu pievienoto vērtību. Tādēļ darba mērķis ir analītisko metožu kopas izstrāde bērza (*Betula pendula*) pārstrādes produktu kvalitātes kontrolei, lai veicinātu bērza biomasas – gan koksnes, gan mizas – pilnīgu valorizāciju. Viens no galvenajiem uzdevumiem ir izstrādāt Latvijā augoša āra bērza biomasas valorizāciju, kur bērza biomasas pārstrāde veikta gan koksnei, gan mizai. Analizējamie paraugi iegūti koksnes ātrajā pirolīzē, heterogēnajā hidrolīzē un skābes katalizētajā hidrolīzē, kā arī mizas (tāss) ekstrakcijā un depolimerizācijā. Lignocelulozes biomasas ātrajā pirolīzes procesā kopā ar šķidrajiem produktiem (kondensāts) un sintēzes gāzēm tika iegūts arī cietais atlikums (bio-ogles), kas pēc aktivācijas, tika izmantots heterogēnajā hidrolīzē, lai iegūtu ar monosaharīdiem bagātu frakciju. Atkarībā no pirolīzes apstākļiem un izmantotajiem katalizatoriem tika iegūti dažādi galvenie pirolīzes produkti – levoglikozāns (LG) un levoglikozenons (LGO). No lignocelulozes biomasas (koksnes hemiceluložu frakcijas) iegūti augstas pievienotās vērtības produkti kā furfurols un etiķskābe. Šo savienojumu iegūšanai tika attīstīts jauns biorafinēšanas paņēmiens bērza koksnes pārstrādei, kā arī šis process tika optimizēts, izmantojot programmu *DesignExpert11*. Papildus no lignocelulozes biomasas bērza tāss ekstrakcijas procesā, tika iegūtas ekstraktvielas – triterpēnu savienojumi (betulīns, lupeols un betulīnskābe). Triterpēniem piemīt plašs bioloģiskās aktivitātes īpašību spektrs. Bērza mizas atlikums pēc ekstrakcijas tika izmantots papildus augstas pievienotās vērtības produktu ieguvē - tika veikta suberīna depolimerizācija un suberīnskābju ieguve. Suberīns var tikt izmantots ne vien kā saistviela, bet arī kā izejviela poliolu sintēzē, lai iegūtu cietās poliuretāna putas, tādēļ suberīnskābes papildus tika izmantotas bio-poliolu sintēzē. Visu iepriekš minēto savienojumu un produktu ieguves procesā ir būtiski sekot līdzi izstrādes gaitai, lai iegūtu plānotos rezultātus, tāpēc tika izstrādātas jaunas klasiskās un instrumentālās analīžu metodes, kā arī veikta

šo metožu optimizācija. Promocijas darbā izstrādātās analīžu metožu kopas dod lielu ieguldījumu inovatīvu tehnoloģiju izstrādē, lai iegūtu produktus un savienojumus ar augstu pievienoto vērtību, kam piemīt liels potenciāls tālākai izmantošanai un integrācijai dažādos biorafinēšanas konceptos.

## SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS .....	7
IEVADS .....	9
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	17
1.1. Biorafinēšanas princips .....	17
1.2. Biomasas pārstrādes procesi un iegūtie produkti .....	18
1.3. Hromatogrāfiskās analīžu metodes no biomasas iegūtiem paraugiem.....	24
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....	27
2.1. Eksperimentālais plāns .....	27
2.2. Pētāmo paraugu iegūšana un to raksturošana.....	27
2.2.1. Koksnes pirolīzes un skābes katalizētas hidrolīzes produkti un to analīze (P1) .....	27
2.2.2. LGO iegūšana un analīze (P2).....	28
2.2.3. Bio-ogļu katalizatoru iegūšana un to analīze (P3-P4) .....	28
2.2.4. Lignocelulozes skābes katalizētas hidrolīzes produkti un to analīze (P5-P6).....	29
2.2.5. Bērza mizas ekstrakcijas produkti un to analīze (P7).....	29
2.2.6. Ekstrahētas bērza mizas atlikuma depolimerizācijas produkti un to analīze (P8-P9) .....	30
3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA .....	31
3.1. Šķidruma hromatogrāfijas metožu izveide ātrās pirolīzes produktu analīzēm .....	31
3.1.1. Levoglikozāna un monosaharīdu noteikšanas metodes izstrāde .....	31
3.1.2. Levoglikozenona un tā degradācijas produktu noteikšanas metodes izstrāde.....	34
3.2. No bērza biomasas iegūtu bio-ogļu īpašību un katalītiskās aktivitātes raksturošanas metožu izveide.....	37
3.3. Bērza biomasas katalītiska hidrotermālā priekšapstrāde furfurola un etiķskābes iegūšanai..	41
3.4. Bērza ārējās mizas ekstraktu sastāva izmaiņas pēc pārkristalizācijas ar C2-C5 alkanoliem .	54
3.5. Suberīnskābju izdalīšana, raksturošana un pielietojums .....	57
3.5.1. Suberīnskābju pielietojums adhezīvu ieguvē .....	57
3.5.2. Suberīnskābju raksturošana un pielietojums bio-poliolu sintēzē .....	57
SECINĀJUMI .....	62
LITERATŪRAS SARAKSTS .....	65

## APZĪMĒJUMU SARAKSTS

ACN	acetonitrils ( <i>acetonitrile</i> )
APCI	ķīmiskā jonizācija atmosfēras spiedienā ( <i>atmospheric-pressure chemical ionization</i> )
APPI	fotojonizācija atmosfēras spiedienā ( <i>atmospheric pressure photoionization</i> )
BWC	bērza koksnes skaidas ( <i>birch wood chips</i> )
BOB	bērza ārējā miza ( <i>birch outer bark</i> )
DEG	dietilēnglikols ( <i>diethylene glycol</i> )
DNPH	dinitrofenilhidrazīns ( <i>2,4-Dinitrophenylhydrazine</i> )
ELSD	izkliedētās gaismas detektors ( <i>evaporative light scattering detector</i> )
ESI	elektroizsmidzināšanas jonizācija ( <i>electrospray ionization</i> )
FA	skudrskābe ( <i>formic acid</i> )
FID	liesmas jonizācijas detektors ( <i>flame ionisation detector</i> )
FTIR	Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija ( <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> )
GC	gāzu hromatogrāfija ( <i>gas chromatography</i> )
GPC	gēla caurlaidības hromatogrāfija ( <i>gel permeation chromatography</i> )
5-HMF	5-hidroksimetilfurfuols
HILIC	hidrofilo mijiedarbību šķidrums hromatogrāfija ( <i>hydrophilic interaction liquid chromatography</i> )
HPLC	augstefektīvā šķidrums hromatogrāfija ( <i>high performance liquid chromatography</i> )
LC	lignoceluloze
LG	levoglikozāns
LGO	levoglikozēns
LOD	detektēšanas robeža ( <i>limit of detection</i> )
LOQ	kvantificēšanas robeža ( <i>limit of quantification</i> )
MAE	ekstrakcija ar mikroviļņiem ( <i>microwave-assisted extraction</i> )
MALS	vairāku leņķu gaismas izkliedes detektors ( <i>multi-angle light scattering detector</i> )
MS	masspektrometrija
PAHs	poliaromātiskie ogļūdeņraži ( <i>polyaromatic hydrocarbons</i> )
PU	poliuretāns
RID	refrakcijas indeksa detektors

SA	suberīnskābes ( <i>suberinic acids</i> )
SANTE/SANCO	Veselības un pārtikas nekaitīguma komisija ( <i>Directorate-General for Health and Food Safety/ Directorate-General for Health and Consumers</i> )
SEM	skenējošā elektronu mikroskopija
SFE	superkritiskā šķidrums ekstrakcija ( <i>supercritical fluid extraction</i> )
SPE	cietfāzes ekstrakcija ( <i>solid phase extraction</i> )
TPC	kopējais fenolu daudzums ( <i>total phenolic content</i> )
UE	ekstrakcija ar ultraskaņu ( <i>ultrasound extraction</i> )
UHPLC	ultra augstefektīvā šķidrums hromatogrāfija ( <i>ultra high performance liquid chromatography</i> )
UV	ultravioletais starojums ( <i>ultraviolet</i> )



## IEVADS

Mūsdienās arvien vairāk uzmanības tiek veltīts bioloģiskas izcelsmes izejvielu efektīvai izmantošanai, lai ražotu plašu produktu klāstu, jo aizvien vairāk aktualizējas problēmas, kas saistītas ar enerģijas trūkumu, vides piesārņojumu un fosilo resursu pieejamības samazināšanos. Salīdzinoši zemo izmaksu, plašās pieejamības un atjaunojamības dēļ lignocelulozi (LC) saturoša biomasa tiek plaši pētīta kā izejviela dažādu ķīmisko vielu ražošanai, kā arī enerģijas iegūšanai. Latvijā viens no daudzsološākajiem lignocelulozes biomasas avotiem ir mežrūpniecība, kas papildus mērķa produktiem ražo arī ievērojamu daudzumu atkritumu zāģskaidu, šķeldu, mizu u.c. veidā.

Lignocelulozes biomasa galvenokārt sastāv no trim dažādiem polimēru savienojumiem. Pirmais ir lignīns, kas ir sarežģīta makromolekula, kura lielākoties sastāv no dažādām fenilpropāna vienībām (p-kumarilspirts, koniferilspirts un sinapilspirts). Hemicelulozes ir amorfi ogļhidrāti, kas sastāv no dažādām heksozēm un pentozēm, galvenokārt ksilozes, glikozes, galaktozes, mannozes un arabinozes. Celuloze sastāv no glikozes apakšvienībām, veidojot garas sakārtotas šķiedras ar augstu kristāliskuma pakāpi. Bērza koksnes gadījumā ļoti vērtīga izejviela ir arī bērza miza, kas satur polifenoliskos savienojumus, triterpēnus un suberīnu.

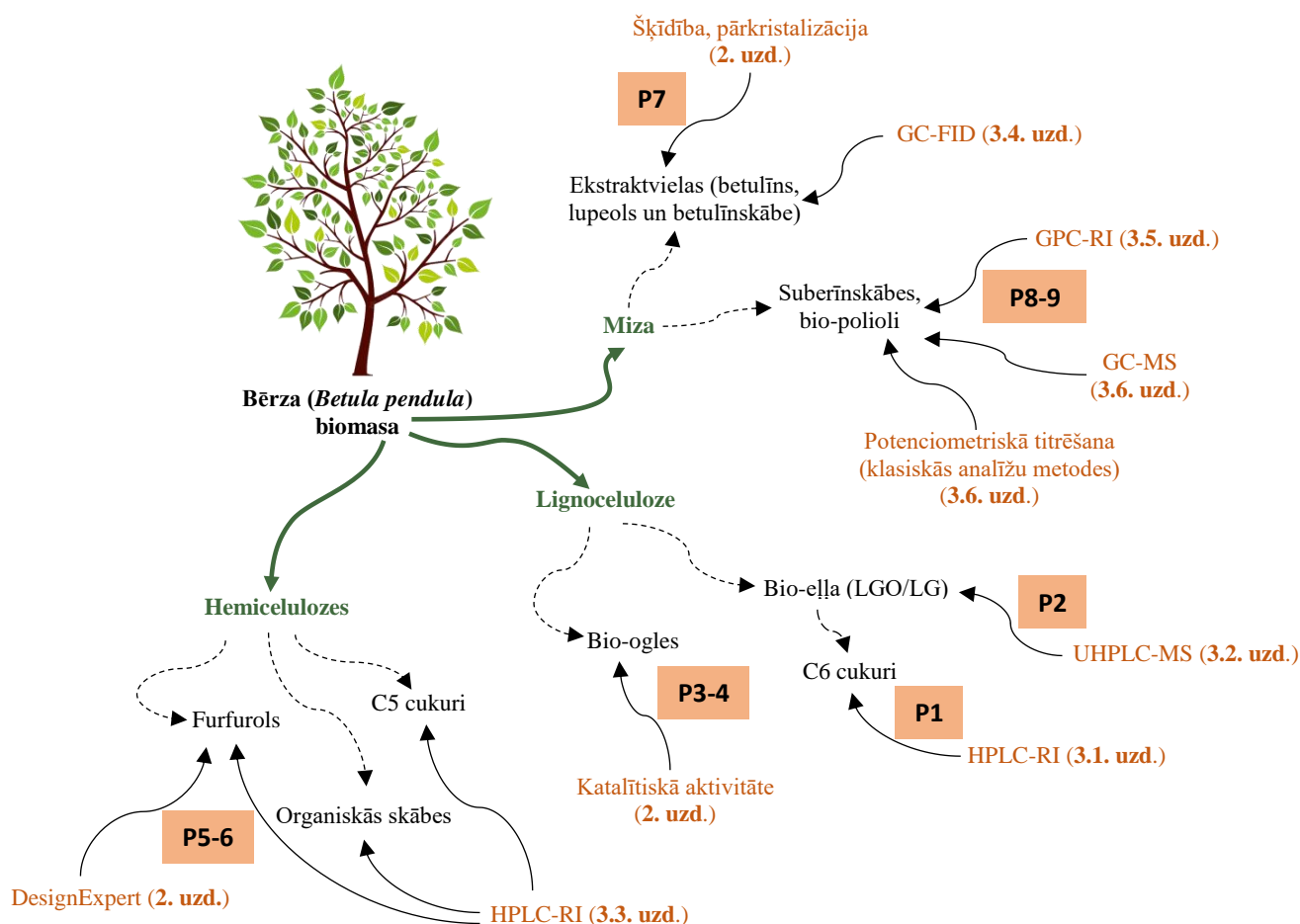
Lai pārvērstu lignocelulozes biomasu (promocijas darbā kā biomasa tiek izmantots Latvijā izplatītais āra bērzs (*Betula pendula*)) produktos ar augstu pievienoto vērtību, neizbēgami ir jāveic koksnes destrukcija mazākos starpproduktos vai mizas ekstraktvielu izdalīšana. Lignocelulozes biomasas (koksnes) noārdīšanai ir divi galvenie veidi. Pirmā ir hidrolīze, izmantojot vai nu skābes (skābes katalizēta hidrolīze), vai enzīmus (enzīmu katalizēta hidrolīze), kur tiek iegūti monomērie ogļhidrāti un citi destrukcijas produkti. Otrā ir termiskā apstrāde, visbiežāk tā ir ātrā pirolīze. Tā ļauj iegūt bio-eļļu, kas ir tumši brūns, šķidr, brīvi plūstošs organisko vielu maisījums ar lielu ūdens daudzumu (parasti no 15 % līdz 35 %). Tā satur daudz dažādu rūpniecībai nozīmīgu ķīmisko vielu, piemēram, furfuroļu, 5-hidroksimetilfurfuroļu (5-HMF), dažādas skābes. Tā kā koksnes organisko vielu pamatmasu (70 – 80 %) sastāda polisaharīdi, tad ir būtiski uzsvērt ogļhidrātu lielo daudzveidību koksnes hidrolīzes un pirolīzes produktos – monomēri (anhidrosaharīdi), oligomēri, fenilglikozīdi. Viens no svarīgiem pirolīzes produktiem ir levoglīkozāns (LG), ko var iegūt ātrajā pirolīzē pārkarsēta tvaika vidē. Katalītiskajā ātrajā pirolīzē var iegūt levoglīkozenonu (LGO). LGO veidojas celulozes depolimerizācijas un dehidratācijas rezultātā, kas notiek selektīvās katalītiskās pirolīzes procesā salīdzinoši zemā temperatūrā. Šo “zaļo ķīmikāliju” var izmantot organiskajā sintēzē, skābās hidrolīzes procesā, farmācijā un daudzos citos procesos. Papildus šiem augstas pievienotās vērtības produktiem, ātrās pirolīzes procesā kā blakus produkts veidojas ievērojams daudzums ogles, ko ir iespējams efektīvi izmantot kā cietfāzes katalizatoru dažādās reakcijās.

Bērza tāss ekstrakcijas procesā iespējams izdalīt dažādus triterpēnu tipa savienojumus, kā betulīnu, lupeolu un betulīnskābi. Šiem savienojumiem piemīt augsta antioksidatīvā aktivitāte, pretvēža īpašības, kā arī tie var tikt izmantoti kā izejviela jaunu farmaceutisko un kosmētisko preparātu ieguvei. Pēc ekstraktvielu ieguves mizas atlikumam, kura sastāvā ir suberīns (lipofila makromolekula), iespējams veikt depolimerizāciju, tā rezultātā iegūstot suberīnskābes (tauskābju, hidroksiskābju un diskābju atvasinājumi), kuras iespējams izmantot gan kā izejvielu polioliu sintēzē un pārklājumos, gan kā saistvielu dažādu materiālu ražošanā un citur.

Visu iepriekš minēto savienojumu un produktu ieguves procesā ir būtiski sekot līdzi izstrādes gaitai, lai iegūtu plānotos rezultātus. Lai to panāktu, ir nepieciešams izstrādāt jaunas vai pielāgot jau esošas klasiskās un instrumentālās analīžu metodes, kā arī veikt šo metožu optimizāciju un pilnu vai daļēju validāciju. Promocijas darbā izstrādāto metožu validācija tika veikta pēc vispārpieņemtiem validācijas kritērijiem, jo no biomasas iegūtiem paraugiem nav izstrādātas konkrētas validācijas vadlīnijas, uz kurām būtu iespējams balstīties, kā arī lai pārliecinātos, ka konkrētā analītiskā metode atbilst izvirzītajam mērķim. Iegūto produktu analīžu metodes tika veidotas ar mērķi veikt procesu kontroli.

Jauno metožu ieviešanai, tika apmeklēti un pabeigti mācību kursi ārzemēs, tādā veidā iegūtas jaunas un vērtīgas zināšanas, kas ir veicinājušas darbā minēto metožu sekmīgu izstrādi un kalpos par atbalstu turpmākā darbā pie biomasas izcelsmes produktu analīzēm LVKĶI un sadarbībā ar koksnes pārstrādes uzņēmumiem, piemēram, "Latvijas Finieri".

Promocijas **darba mērķis** ir veicināt bērza (*Betula pendula*) biomasas – gan koksnes, gan mizas – pilnīgu valorizāciju augstas pievienotās vērtības produktos un izstrādāt šo iegūto produktu analītisko metožu kopu pārstrādes produktu kvalitātes kontrolei. Mērķa īstenošanai tika izvirzīti vairāki darba uzdevumi, kas vizuāli attēloti 1. attēlā un detalizēti izklāstīti tālāk tekstā.



1.att. Promocijas darba mērķa un uzdevumu vizuālais attēlojums (P1-P9 ir promocijas darbā iekļautās publikācijas)

**Promocijas darba mērķa sasniegšanai tika izvirzīti sekojoši uzdevumi:**

1. Apkopot LVKĶI no bērza biomasas iegūtos produktus un piemeklēt katram produktu tipam atbilstošākās analītiskās metodes.
2. Veikt atsevišķu biorafinēšanas pārstrādes procesu optimizāciju.
3. Izstrādāt un optimizēt analītiskās metodes dažādu bērza koksnes un mizas pārstrādes produktu analīzēm:
  - 3.1. HPLC-RI metode LG noteikšanai;
  - 3.2. UHPLC-MS metode LGO un tā blakusproduktu/degradācijas produktu noteikšanai;
  - 3.3. HPLC-RI metode ogļhidrātu, furāna tipa savienojumu un organisko skābju vienlaicīgai noteikšanai;
  - 3.4. GC-FID metode betulīna, lupeola un betulīnskābes noteikšanai;
  - 3.5. GPC-MALS-RI metode suberīnskābju un no tām iegūto poliolu noteikšanai;
  - 3.6. GC-MS metode suberīnskābju noteikšanai;
  - 3.7. klasiskās analīžu metodes suberīnskābju un poliolu analīzēm.

### **Rezultātu zinātniskā nozīme un novitāte:**

1. Ar analītiskajām metodēm (HPLC-RI metode LG noteikšanai un HPLC-RI metode ogļhidrātu, furāna tipa savienojumu un organisko skābju vienlaicīgai noteikšanai) un procesa parametru optimizāciju izvērtētas kompleksas biomasas pārstrādes tehnoloģijas, kas apvieno ātro pirolīzi ar skābes hidrolīzi, tādējādi palielinot monomēro ogļhidrātu saturu gala produktā, kā arī kombinētu furfurola un šķiedru materiāla iegūšanu. Šī pieeja palielina iegūto produktu izmantošanas iespējas tālākas bērza biomasas valorizācijas shēmās.
2. Izstrādājot jaunu UHPLC-MS metodi LGO un tā blakusproduktu/degradācijas produktu noteikšanai, veikts pētījums par LGO stabilitāti, kas līdz šim nav bijis aprakstīts literatūrā, bet sniedz svarīgu informāciju par LGO saturošas bio-eļļas uzglabāšanu un palīdz novērst kļūdas LGO paraugu sagatavošanā un analizēs.
3. Izdarīti jauni atklājumi par bio-ogļu bāzētu katalizatoru dažādu funkcionālo grupu iesaisti hidrolīzes un esterifikācijas reakcijās, kombinējot vairākas analītiskās metodes.
4. Ir veikts pētījums par suberīnskābju struktūras raksturošanu, izmantojot jaunizveidotu GC-MS metodi, un no izdalītajiem suberīnskābju paraugiem sintezēti bio-polioli ar potenciālu izmantot poliuretāna putu ieguvē. Iegūtie bio-polioli analizēti, izmantojot jaunizveidotu GPC-MALS-RI metodi.
5. Pateicoties izstrādātajam promocijas darbam, ir ieviests plašs āra bērza biorafinēšanas pārstrādes cikls, ieviešot LVKĶI jaunas analītiskās metodes šo procesu kontrolei un monitorēšanai, kā arī to apraksti publicēti recenzētos zinātniskajos žurnālos, padarot tās pieejamas plašākai zinātniskajai sabiedrībai un nozares pārstāvjiem.

### **Rezultātu praktiskā nozīme:**

1. Bērza biomasas pārstrādes augstvērtīgo savienojumu un produktu ieguves procesā ir būtiski sekot līdz izstrādes gaitai, lai iegūtu plānotos rezultātus. Lai to panāktu, ir nepieciešams izstrādāt jaunas vai pielāgot jau esošas klasiskās un instrumentālās analīžu metodes, kā arī veikt šo metožu optimizāciju un pilnu vai daļēju validāciju. Tādēļ bērza biomasas pārstrādes produktu kvalitātes kontrolei pielāgotas un izmantotas sekojošas metodes:
  - 1.1. HPLC-RI metode LG noteikšanai ātrajā pirolīzes procesā. Ātrā pirolīze ļauj iegūt bio-eļļu, kas ir dažādu rūpniecībā nozīmīgu ķīmisko vielu, piemēram, furfurola, 5-HMF, dažādu skābju, monomēro ogļhidrātu, anhidrocukuru, kā arī lielāku ogļhidrātu fragmentu un fenola glikozīdu komplekss maisījums. Viens no svarīgiem pirolīzes produktiem ir LG, ko var iegūt ātrajā pirolīzē pārkarsēta tvaika vidē;

- 1.2. UHPLC-MS metode LGO un tā blakusproduktu/degradācijas produktu noteikšanai katalītiskajā ātrajā pirolīzē. LGO veidojas celulozes depolimerizācijas un dehidratācijas rezultātā, kas notiek selektīvās katalītiskās pirolīzes procesā salīdzinoši zemā temperatūrā.
  - 1.3. HPLC-RI metode skābes katalizēta hidrolīzes procesa kontrolei un optimizācijai ogļhidrātu, furāna tipa savienojumu un organisko skābju vienlaicīgai noteikšanai;
  - 1.4. GC metode gan bērza mizas ekstraktvielu (betulīna, lupeola un betulīnskābes) kvantitatīvai noteikšanai, izmantojot liesmas jonizācijas detektoru, kas tiek izmantota betulīna ražošanas procesa kontrolei "Latvijas Finierī", gan no mizas atlikuma izdalīto suberīnskābju kvalitatīvai raksturošanai, izmantojot MS detektoru;
  - 1.5. GPC-RI metode suberīnskābju un no tām iegūto poliolu molekulmasas noteikšanai. Suberīnskābes iespējams izmantot arī bio-poliolu sintēzē un tālāk cieto poliuretāna putu ražošanā. Lai iegūtu cietās poliuretāna putas, izmantotajam bio-poliolam ir jābūt ar atbilstošu viskozitāti un šķērssaistīšanas pakāpi, šie parametri ir atkarīgi no izmantoto SA molekulmasas un bio-poliolu sintēzes apstākļiem;
  - 1.6. klasiskās analīžu metodes no mizas atlikuma izdalīto suberīnskābju funkcionalitātes raksturošanai un no tām sintezēto poliolu analīzēm.
2. Minētās metodes turpmāk tiks izmantotas ne tikai LVKĶI biomasas pārstrādes produktu analīzēm, bet arī šo procesu mērogošanai LVKĶI jaunuzbūvētajā pilotiekārtu angārā.

#### **Iegūtie rezultāti sniedz nozīmīgu ieguldījumu šādu projektu īstenošanā:**

1. ERAF; nr. 1.1.1.1/16/A/010. "Inovatīvas levoglukozenona ieguves tehnoloģijas no lignocelulozes izstrāde"
2. LVKĶI Bioekonomikas grants "BioCat"
3. ERAF; nr. 1.1.1.2/VIAA/3/19/392. "Inovatīva biorafinēšanas koncepcijas izpēte 2-furaldehīda, etiķskābes un celulozes šķiedru ražošanai no bērza koksnes"
4. ERAF; nr. 1.1.1.1/19/A/089. "Bērza miza kā vērtīga, atjaunojama izejviela bez-formaldehīda skaidu plātņu un suberīnskābju poliolu iegūšanai poliuretānu izstrādei"
5. ERAF; nr. 1.1.1.1/16/A/042. "Bērzu mizas pārstrāde ekoloģisku šķiedru biokompozītos un pievienotās vērtības produktos"

**Rezultāti ir izklāstīti 9 SCOPUS indeksētās publikācijās, 9 starptautiski zinātniskās konferencēs.**

#### **Pilna teksta zinātniskās publikācijas:**

1. **Daniela Godina**, Ralfs Pomilovskis, Nadezda Iljina, Kristine Meile, Aivars Zhurinsh, Pyrolysis and acid hydrolysis of lignocellulosic biomass as a tool for

monosaccharide obtaining, Research for Rural Development, 2020.  
DOI: 10.22616/rrd.26.2020.014

*D. Godiņa izstrādāja 70 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (90 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.*

2. **Daniela Godiņa**, Kristīne Meile, Ralfs Pomilovskis, Aivars Zhurinsh, Arturs Viksna, Method development of levoglucosenone analysis in fast pyrolysis samples and aspects of its degradation by UHPLC-UV-MS in aqueous samples, Analytical Methods, 2020. DOI: 10.1039/D0AY01478H

*D. Godiņa izstrādāja 90 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (90 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.*

3. **Daniela Godiņa**, Ralfs Pomilovskis, Kristīne Meile, Nadežda Iljina, Aivars Zhurinsh, Catalytic Activity, Char, Esterification Reaction, Fast Pyrolysis, Lignocellulosic Biomass, Solid State Phenomena, 2021. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.320.193

*D. Godiņa izstrādāja 70 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (90 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.*

4. **Daniela Godiņa**, Kristīne Meile, Aivars Zhurinsh, Obtaining lignocellulosic biomass-based catalysts and their catalytic activity in cellobiose hydrolysis and acetic acid esterification reactions, RSC Advances, 2021. DOI: 10.1039/D1RA02824C

*D. Godiņa izstrādāja 90 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (90 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.*

5. Maris Puke, **Daniela Godiņa**, Mikelis Kirpluks, Janis Rizikovs and Prans Brazdausks, Residual Birch Wood Lignocellulose after 2-Furaldehyde Production as a Potential Feedstock for Obtaining Fiber, MDPI Polymers, 2021. DOI: 10.3390/polym13111816

*D. Godiņa izstrādāja 50 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (90 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla*

*prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.*

6. Maris Puke, **Daniela Godina**, Mikelis Kirpluks, Janis Rizikovs and Prans Brazdausks, Characterization of Birch Wood Residue after 2-Furaldehyde Obtaining, for Further Integration in Biorefinery Processing, MDPI Polymers, 2021. DOI: 10.3390/polym13244366

*D. Godiņa izstrādāja 50 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (90 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.*

7. Raimonds Makars, Aigars Paze, Janis Rizikovs, Rudolfs Berzins, **Daniela Godiņa**, Maris Puke, Kristaps Stankus, Inguss Virsis, Changes in Composition of Birch Outer Bark Extractives After Recrystallization with C2-C5 Alkanols, Key Engineering Materials, 2022. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.850.3

*D. Godiņa izstrādāja 50 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (50 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.*

8. Janis Rizikovs, Prans Brazdausks, Aigars Paze, Ramunas Tupciauskas, Juris Grinins, Maris Puke, Ance Plavniece, Martins Andzs, **Daniela Godina**, Raimonds Makars, Characterization of suberinic acids from birch outer bark as bio-based adhesive in wood composites, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2022. DOI:10.1016/j.ijadhadh.2021.102989

*D. Godiņa izstrādāja 60 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (70 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.*

9. Janis Rizikovs, **Daniela Godina**, Raimonds Makars, Aigars Paze, Arnis Abolins, Anda Fridrihsone, Kristine Meile and Mikelis Kirpluks, Suberinic Acids as a Potential Feedstock for Polyol Synthesis: Separation and Characterization, MDPI Polymers, 2021. DOI:10.3390/polym13244380

*D. Godiņa izstrādāja 70 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (90 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.*

### Starptautiskās zinātniskās koferences:

1. **Godina, D.**; Meile, K.; Viksna, A.; Zhurinsh, A. Biomass based carbohydrates separation using as on-line SPE-HPLC system. In: *Book of Abstracts. The 78th International Scientific Conference of the University of Latvia*. Riga, Latvia. March 6, 2020, pp. 19
2. **Godina, D.**; Meile, K.; Viksna, A.; Zhurinsh, A. Applications of bio-char as a catalyst obtained from lignocellulosic biomass. In: *Book of Abstracts. The 79th International Scientific Conference of the University of Latvia*. Riga, Latvia. February 12, 2021
3. **Godina, D.** Characterisation of suberinic acids and their potential applications. *The 80th International Scientific Conference of the University of Latvia*. Riga, Latvia. November 11, 2022
4. **Godina, D.**; Meile, K.; Viksna, A.; Zhurinsh, A. Biochar catalyst application for glucoside hydrolysis reaction. *Abstract book of the 22nd International scientific conference "EcoBalt 2021"*. Riga, Latvia. October 21-23, 2021, pp. 43
5. **Godina, D.** Experimental design of cellobiose hydrolysis activated biochar catalyst. *Abstract book of the International Conference for Young Scientists on Biorefinery Technologies and Products "BtechPro2022"*. Riga, Latvia. April 27-29, 2022, pp. 33
6. **Godina, D.**; Makars, R.; Abolins, A.; Paze, A.; Kirpluks, M.; Rizikovs, J. Suberinic acids from isolation to feedstock for bio polyol synthesis. *Abstract book of the International Conference for Young Scientists on Biorefinery Technologies and Products "BtechPro2022"*. Riga, Latvia. April 27-29, 2022, pp. 13
7. **Godina, D.**; Plavniece, A.; Liepins, K.; Meile, K.; Zhurinsh, A. Hydrothermal carbonisation of levoglucosan to obtain various value added products. *Abstract book of the 18th International conference of Renewable resources and biorefineries "RRB2022". Biobased solutions for climate change*. Bruges, Belgium, June 1-3, 2022, pp. 83
8. **Godina, D.**; Makars, R.; Rizikovs, J.; Paze, A.; Abolins, A.; Kirpluks, M. Suberinic acid modification and further use in biopolyol synthesis. *Abstract book of the European polymer congress "EPF2022"*. Prague, Czech Republic, June 26 – July 1, 2022
9. **Godina, D.**; Makars, R.; Abolins, A.; Paze, A.; Kirpluks, M.; Rizikovs, J. Suberinic acid isolation and their potential as a feedstock for biopolyol synthesis. *Abstract book of the Baltic polymer symposium 2022*. Vimsii, Estonia, September 21-23, 2022



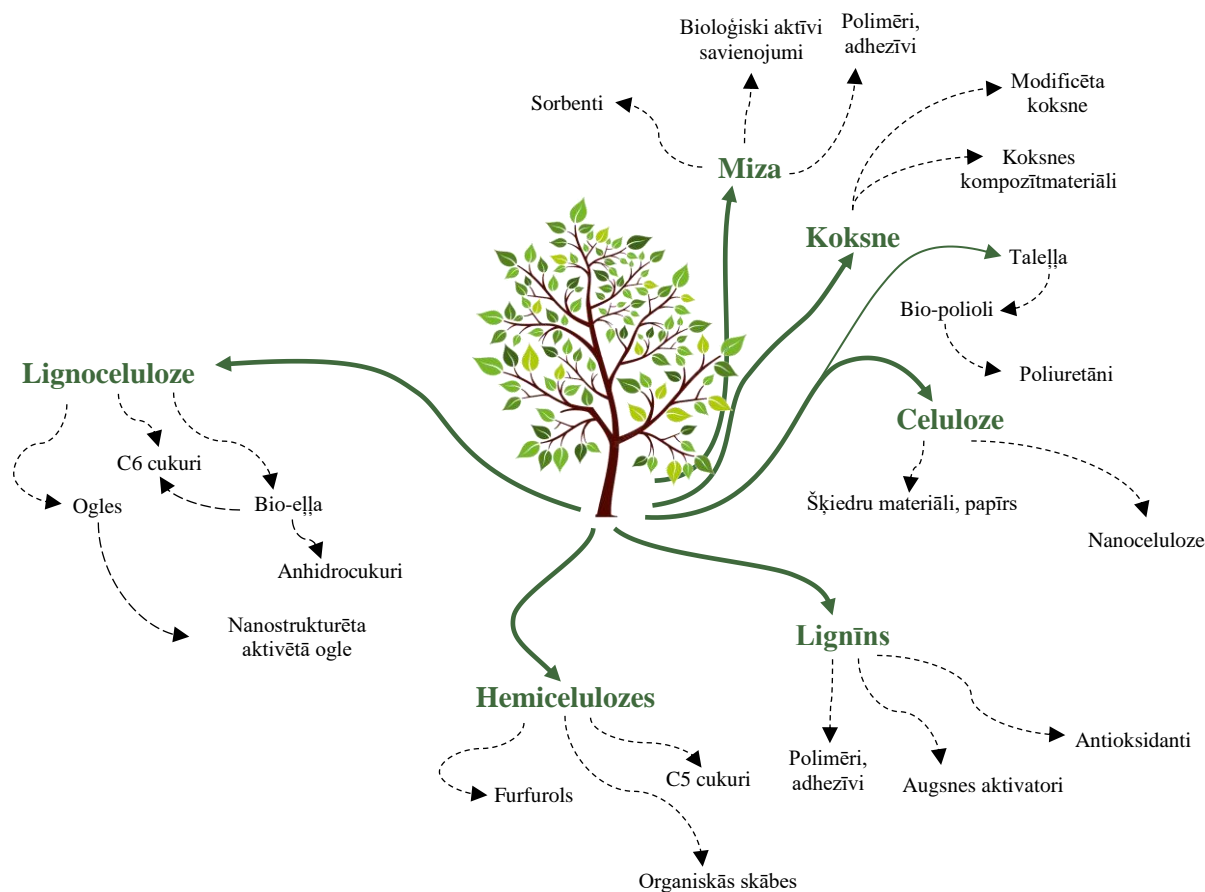
## 1. LITERATŪRAS APSKATS

### 1.1. Biorafinēšanas princips

Starptautiskās enerģētikas aģentūra savā uzdevuma ziņojumā terminu “biorafinēšana” ir definējusi kā “ilgtspējīgu biomasas pārstrādi biomasas bāzētos produktos (pārtika, barība, ķīmikālijas, materiāli) un bioenerģijā (biodegviela, jauda un/vai siltums)” [1]. Pašlaik jēlnafta ir pamatizejviela lielākajai daļai degvielas un ķīmisko vielu, taču tās straujais izaugsme rada spiedienu uz automobiļu un aviācijas nozari. Kopā ar to ir skaidri zinātniski pierādījumi, ka siltumnīcas efekta veicinošu gāzu, piemēram, oglekļa dioksīda (CO<sub>2</sub>), metāna (CH<sub>4</sub>) un slāpekļa oksīda (N<sub>2</sub>O) emisijas, kas rodas fosilā kurināmā sadedzināšanas dēļ, būtiski ietekmē Zemes klimatu [2]. Šajā sakarā pārstrādes industrijā novērojama liela interese par zemu izmaksu atjaunojamo enerģijas resursu atrašanu, kas ne tikai samazinātu atkarību no naftas, bet arī samazina siltumnīcefekta gāzu emisijas. Starp visiem atjaunojamiem enerģijas avotiem biomasas ir lielākais, daudzveidīgākais un visvieglāk pieejamais resurss, kas piedāvā iespēju radīt plašu jaunu polimēru un bioproduktu klāstu [3]. Biorafinēšanas pieeja var būt labs daudzfunkcionāls process, kurā iegūst vairākus enerģētiskos un materiālos produktus [4], tādējādi palielinot izmantoto izejvielu ekonomisko vērtību, vienlaikus samazinot atkritumu plūsmu [5].

Biorafinēšanas sistēmu produktus var iedalīt divās plašās kategorijās: materiālie produkti un enerģijas produkti. Biorafinēšanas produktiem jāspēj aizstāt fosilo degvielu bāzes produktus, kas nāk no naftas pārstrādes rūpnīcām. Saistībā ar ķīmiskajām vielām šo mērķi var sasniegt, ražojot vienas un tās pašas ķīmiskās vielas no biomasas, nevis no fosilajiem resursiem (piemēram, fenolus), vai, ražojot savienojumus ar atšķirīgu struktūru, bet ar līdzīgu funkciju. Kas attiecas uz degvielām, biorafinēšanā parastais fosilais kurināmais (galvenokārt benzīns, dīzeļdegviela, mazuts, ogles un dabasgāze) jāaizstāj ar biodegvielu, ko iegūst, pārstrādājot biomasu.

Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā kā galvenais biomasas avots tiek izmantota koksne un tās pārstrādes blakusprodukti kā, piemēram, miza. Savukārt dažādos pārstrādes procesos iegūtās vērtīgās ķīmiskās vielas un materiāli ir uzskaitīti 1.1 attēlā.



1.1. att. Biomassas pārstrādes procesā iegūstamie produkti

## 1.2. Biomassas pārstrādes procesi un iegūtie produkti

**Ātrā pirolīze pārkarsēta tvaika vidē.** Biomassas pirolīze parasti tiek definēta kā biomassas organiskās daļas termiska sadalīšana neoksidējošā vidē, kā rezultātā veidojas pirolīzes eļļa jeb bio-eļļa, cietais karbonizētais atlikums un nenokondensējamās gāzes. Biomassas pirolīzes procesā veidojas dažādi savienojumi, tai skaitā etiķskābe, metanols, fenoli, furāns un tā atvasinājumi, cukuri, anhidrocukuri un citi [6].

Viens no vistipiskākajiem biomassas piemēriem pirolīzes procesā ir koksne. Koksnes trīs galvenās sastāvdaļas ir lignīns, celuloze un hemiceluloze. Kopējie koksnes pirolīzes produkti veidojas no šo trīs komponentu pirolīzes produktiem. Atkarībā no pirolīzes apstākļiem izdala vairākus pirolīzes veidus. Ātro pirolīzi raksturo strauja temperatūras paaugstināšana un īss karsto tvaiku izturēšanas laiks reaktorā. Šai metodei raksturīgs augsts šķidro produktu iznākums, aptuveni 75 % [7]. Pirolīzes procesā tiek iegūtas četras produktu frakcijas:

- šķidrās destilāts;
- darva;

- kokogle;
- nekondensējamās gāzes.

Katra frakcija ir nehomogēna, jo satur ļoti daudz organisko savienojumu. Šķidrāis destilāts satur ūdenī šķīstošus termiskās destrukcijas produktus – organiskās skābes, spirtus, esterus, ketonus, aldehīdus u.c. No šīm vielām rūpniecisks pielietojums ir etiķskābei, metilspirtam, acetnam, furfurolam. Destilātā atrodams arī ogļhidrātu izcelsmes produkts – levoglīkozāns. Darvā dominē fenoli – lignīna termiskās destrukcijas produkti. Kokogli var uzskatīt par vērtīgāko koksnes ķīmiski termiskās pārstrādes produktu. Kokogli pielieto metalurģijā, aktīvās ogles ieguvē.

Pirolīzes eļļa ir tumši brūns, šķidr, brīvi plūstošs organisko vielu maisījums ar lielu ūdens daudzumu (parasti no 15 % līdz 35 %), kas satur simtiem organiskos savienojumus kā spirtus, organiskās skābes, aldehīdus, ketonus, fenolus, ēterus, esterus, cukurus, furāna atvasinājumus, alkēnus, kā arī cietās daļiņas. Šīs pirolīzes eļļas var tik izmantotas kā kurināmais vai kā izejvielas citu augstas pievienotās vērtības produktu ražošanai, jo tās satur daudz vērtīgu vielu [8]. Pašreizējie pētījumi ir vērsti uz 1,6-anhidrocukuru iegūšanu ar pietiekami augstu iznākumu, lai tos būtu komerciāli izdevīgi ražot rūpnieciskos apjomos. Viens no vērtīgākajiem ķīmiskajiem savienojumiem, ko var iegūt celulozi saturošu materiālu pirolītiskās sadalīšanas procesā ir LG [9].

Bio-eļļas pielietojumi:

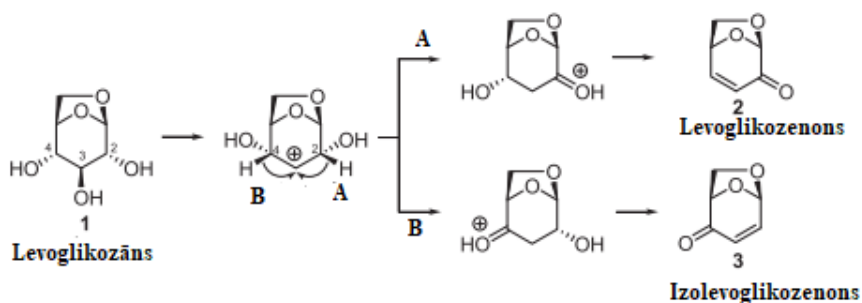
- ķīmikāliju ražošana (sveķi, mēslojums, smaržvielas, saistvielas);
- biodeģvielas ražošana (ūdeņradis, degviela no sintēzes gāzēm);
- siltuma ražošana;
- enerģijas ražošana.

Ogles ir starposma cietais atlikums, kas veidojas reaktoros pirolīzes procesa laikā. Ātra un efektīva ogļu atdalīšana ir būtiska, jo ogles darbojas kā tvaiku krekinga katalizators un veicina policiklisko aromātisko ogļūdeņražu (PAHs) veidošanos pirolīzes procesos, īpaši zemā temperatūrā [10].

**Katalītiska ātrā pirolīze.** Levoglīkozenonu var ražot, izmantojot organiskās sintēzes ceļu [11], bet praktiskāka pieeja ir to iegūt no koksnes vai cita lignocelulozes materiāla [12]. LGO veidojas celulozes depolimerizācijas un dehidratācijas selektīvās katalītiskās pirolīzes procesā salīdzinoši zemā temperatūrā. Galvenā ietekme uz LGO iznākumu pirolīzes procesā ir katalizatoram [13]. No pirolīzes reaktora tiek iegūta šķidra frakcija – kondensāts vai pirolīzes eļļa –, kas satur arī daudzus blakusproduktus – citus anhidrocukurus, furānus, fenolus un organiskās skābes [14].

Veicot neapstrādātas celulozes pirolīzi, tiek iegūts levoglīkozāns (1,6-anhidro-β-D-glikopiranoze) ar aptuveni 60 % iznākumu. Lapu koku šķeldas tiek apstrādātas ar sērskābi un izturētas reaktorā paaugstinātā temperatūrā, iegūtais celolignīns tiek skalots, žāvēts un

sasmalcināts. Pārkarsēta tvaika plūsmā celolignīns tiek padots uz termoreaktoru, kur notiek pirolīzes process. Levoglikozāns veidojas 320 °C temperatūrā. Pēc pirolīzes ogles atdala ciklonā, bet šķidros produktus – kondensatorā [15]. Ar skābi impregnētas celulozes pirolīzē iegūst levoglikozenonu ar daudz zemāku iznākumu (līdz 10-12 %) [16,17]. Levoglikozenona veidošanās, formāli levoglikozāna divkārša dehidratācija, ir transformācijas piemērs, kuras mehānisms vēl nav pilnībā izskaidrots. Piemēram, pilnīgs transponētā enona izolevoglikozenona trūkums pirolizātos ir būtisks eksperimentāls novērojums, kas joprojām nav atrisināts. Galvenā transformācija, kas definē reakcijas selektivitāti, ietver 1,2-hidrīda pāreju no katjona, kas radies levoglikozenona dehidratācijā C-3 pozīcijā. Molekulas pseidosimetrija ļauj notikt divām iespējamām blakusreakcijām, 1.2. attēlā nosauktas A un B. Reakcijā A noris deprotonēšanās pie 2. pozīcijas, veidojas karbonilgrupa un iegūst levoglikozenonu, taču B reakcijā deprotonēšanās un karbonilgrupas veidošanās noris pie 4. oglekļa atoma un veidojas izolevoglikozenons [17].



1.2.att. Levoglikozenona (2) un izolevoglikozenona (3) veidošanās mehānisms celulozes pirolīzes procesā no levoglikozāna (1) [17]

Lai celulozes vai biomasa pirolīzes procesā tiktu iegūts levoglikozenons jau lielākā iznākumā, ir nepieciešams veikt katalītisko pirolīzi [18]. Selektīvai LGO ieguvei kā potenciāls katalizators tiek izmantota ortofosforskābe ( $H_3PO_4$ ). Taču pierādīts, ka arī sērskābi ( $H_2SO_4$ ) un jonu šķidrumus [19,20] var izmantot kā katalizatorus.

**Karbonizācija.** Karbonizācija (pārogļošana, lēnā pirolīze) ir priekšapstrāde fizikālajai aktivācijai ar pārkarsētu ūdens tvaiku. Karbonizācijas process ir izejmateriāla termoķīmiska apstrāde bezskābekļa vidē ar mērķi iegūt oglekli saturošu produktu ar pēc iespējas mazāku gaistvielu saturu. Negaistošā oglekļa saturs ir atkarīgs arī no karbonizācijas parametriem – beigu temperatūras un karsēšanas ātruma.

LC materiālu karbonizācijas rezultātā veidojas 3 produkti:

- 1) cietais atlikums jeb kokogles (20-30 %, no absolūti sausas koksnes);
- 2) kondensāts (40-50 % no absolūti sausas koksnes);
- 3) nekondensējamās gāzes (15-20 % no absolūti sausas koksnes).

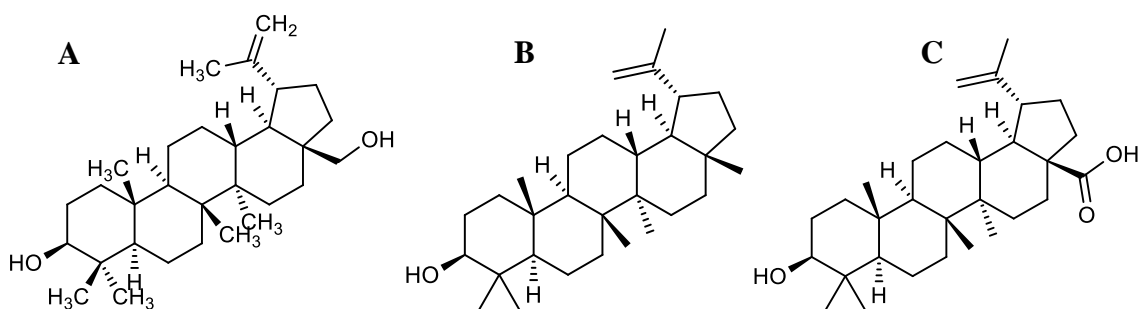
Nekondensējamās gāzes satur oglekļa dioksīdu, oglekļa monoksīdu, metānu, nepiesātinātos ogļūdeņražus un ūdeņradi. Kondensāts ir nešķīstošās nosēddarvas emulsija organisko LC termiskās noārdīšanās produktu ūdens šķīdumā. Kokogļu iznākums atkarīgs no izejvielas, karbonizācijas beigu temperatūras un temperatūras celšanas ātruma [21,22]. Koksnes termiskā sadalīšanās noris plašā temperatūras diapazonā, bet galvenā gaistošo produktu masa izdalās līdz 350 – 400 °C.

Bio-ogles iegūst galvenokārt visos biomasas termoķīmiskos pārstrādes procesos kā blakusproduktu. Taču ir svarīgi, ka tiek veikta pilna procesa valorizācija un šis blakusprodukts var tikt izmantots dažādos citos ķīmiskajos procesos, piemēram, kā katalizatori. Termoķīmiskie procesi ietver pirolīzi, torefikāciju (sausu vai mitru), gazifikāciju un hidrotermisko apstrādi. Bio-ogļu ražošanai ir svarīgi izvēlēties pareizo tehniku un pareizos darbības apstākļus (piemēram, temperatūra, tvaiku un cieta vielu uzturēšanās laiks, sildīšanas ātrums, reakcijas vide).

Biomasa, kā arī ražošanas process nosaka iegūtās ogles īpašības. Konkrētās ogles fizikālās, ķīmiskās, strukturālās un morfoloģiskās īpašības būtiski ietekmē tās ieviešanu enerģijas ražošanas un uzglabāšanas procesos. Kondensētie gaistošie savienojumi var būtiski mainīt ogles virsmas funkcionalizāciju [23].

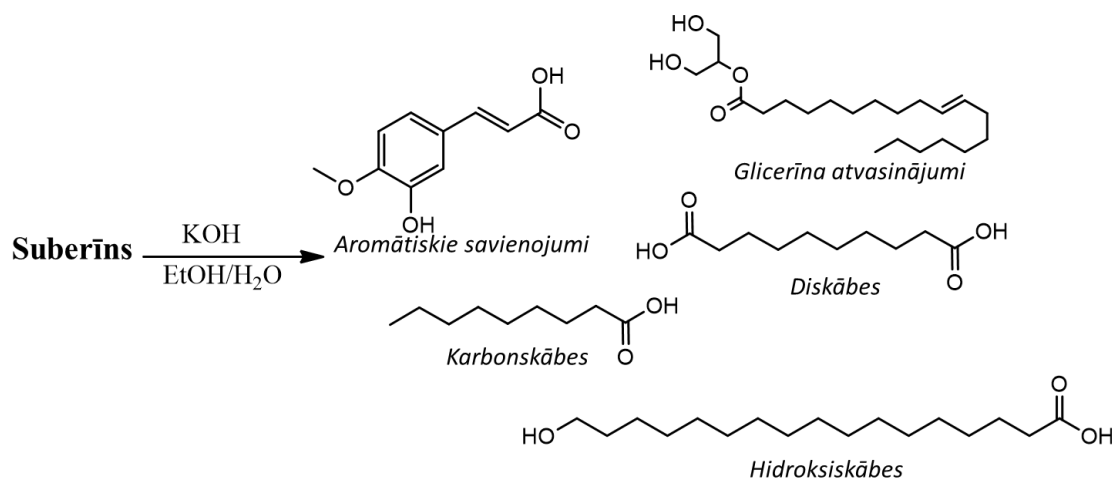
**Skābes katalizēta hidrolīze.** Skābes hidrolīzes procesam cukuru ražošanā no lignocelulozes biomasas ir sena vēsture. Koncentrētā skābe izjauc ūdeņraža saites starp celulozes ķēdēm, pārveidojot to pilnīgi amorfā stāvoklī. Kad celulozes kristāliskā forma ir sagrauta, tā ar skābi veido homogēnu masu [24]. Atšķaidīšana ar ūdeni zemās temperatūrās nodrošina pilnīgu un ātru hidrolīzi līdz glikozei ar nelielu noārdīšanos [25,26]. “Arkenol Inc.” ASV izstrādāja koncentrētas skābes hidrolīzes tehnoloģiju, lai celulozes materiālu pārveidotu par augstvērtīgām ķīmiskām vielām un transporta degvielu [27]. Process ietver divpakāpju hidrolīzi: pirmajā posmā biomasu apstrādā ar 90 % sērskābi, bet otrajā posmā izmanto 30 % sērskābi [26]. Kaut arī koncentrētas skābes hidrolīzes rezultātā tiek izdalīti fermentējami cukuri, procesā izmantotās skābes ir toksiskas, kodīgas un bīstamas, un ir nepieciešami pretkorozijas izturīgi reaktori. Tas savukārt padara procesu ļoti dārgu. Tāpēc cilvēki meklē videi draudzīgākas un ekonomiski izdevīgākas metodes cukuru iegūšanai no lignocelulozes biomasas. Viena no tām ir atšķaidītas skābes hidrolīze, kam seko fermentatīva hidrolīze [28,29]. Arī priekšapstrādē ir veiksmīgi izstrādāta atšķaidītas skābes hidrolīze, un tā ievērojami uzlabo fermentatīvās hidrolīzes posma efektivitāti. Parasti tiek izmantota sērskābe ar koncentrāciju zem 4 %, jo tā ir salīdzinoši lēta un palīdz sasniegt augstu reakcijas ātrumu [30]. Tā kā cukura sadalīšanās notiek mērenā temperatūrā, šim procesam nav nepieciešama augsta temperatūra, taču ir nepieciešama pH neutralizēšana arī fermentatīvajā hidrolīzes vai fermentācijas procesā. Turklāt, lai process būtu ekonomiski īstenojams, šīs skābes pēc hidrolīzes ir jāatgūst no reakcijas maisījuma [24–27].

**Ekstrakcija.** Ir labi zināms, ka biomasa satur arī daudzus citus dabiskos produktus: vaskus un taukskābes, poliacetilēnus, terpenoīdus (piemēram, monoterpenoīdus, iridoīdus, seskviterpenoīdus, diterpenoīdus, triterpenoīdus), steroīdus, ēteriskās eļļas, fenolus, flavonoīdus, tanīnus, antocianidīnus, kumarīnus, lignānus, alkaloīdus un glikozīdu atvasinājumus [31]. Šajā sakarā ir vajadzīgi vairāk pētījumi, lai šos svarīgos savienojumus no biomasas varētu sekmīgi izdalīt izmantošanai farmācijas rūpniecībā, pārtikas rūpniecībā utt. Ir zināmas dažādas metodes, ko izmanto biomasas ekstrakcijai: šķidrums un cietas vielas ekstrakcija, šķidrums-šķidrums ekstrakcija, skābes-bāzes ekstrakcija, ekstrakcija ar ultraskaņu (UE), ekstrakcija ar mikroviļņiem (MAE) [32]. Ekstrakcijas procedūras izvēle ir atkarīga no izmantotās izejvielas (biomasas veida) un izolējamo komponentu īpašībām. Visbiežāk izmantotās ekstrakcijas metodes ir šķidrums-šķidrums ekstrakcija un šķidrums-cietvielas ekstrakcija [32,33]. Šķidrums-šķidrums ekstrakcijai izmanto divus dažādus šķīdinātājus, no kuriem viens vienmēr ir ūdens (ūdens-dihlormetāns, ūdens-heksāns utt.). Daži no šīs metodes trūkumiem ir izmaksas, izmantoto šķīdinātāju toksicitāte un uzliesmojamība [33,34]. Cietfāzes ekstrakciju (SPE) var izmantot, lai izolētu šķidrā maisījumā izšķīdinātus vai suspendētus analītus, kas atdalīti no dažādām matricām atbilstoši to fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām [35]. Tradicionālās metodes ietver Soksleta ekstrakciju, macerāciju, perkolāciju, ekstrakciju ar atteci un tvaika destilāciju, turboekstrakciju (sajaukšanu lielā ātrumā) un apstrādi ar ultraskaņu. Lai gan šīs metodes tiek plaši izmantotas, tām ir vairāki trūkumi – tās ļoti bieži ir laikietilpīgas un prasa salīdzinoši lielu daudzumu piesārņojošu šķīdinātāju, temperatūras ietekme var izraisīt termolabīlu metabolītu noārdīšanos [36]. Superkritiskā šķidrums ekstrakcija (SFE) ir paņēmiens aromatizētāju savienojumu ekstrakcijai no augu materiāla [37]. Tā var būt rūpnieciska alternatīva šķīdinātāja ekstrakcijas un tvaika destilācijas procesiem. Tomēr vienkāršais SFE process, kas sastāv no superkritiskās CO<sub>2</sub> ekstrakcijas un vienpakāpes subkritiskās atdalīšanas, daudzos gadījumos neļauj veikt selektīvu ekstrakciju, jo vienlaikus tiek ekstrahēti daudzi nevēlami savienojumi [38]. Bērzs ir ļoti izplatīts koku ģints Ziemeļeiropā. Saimnieciska nozīme ir divām bērzu sugām: āra bērzam (*Betula pendula roth.*) un purva bērzam (*Betula pubescens ehrh.*) [39]. Tos plaši izmanto saplākšņa ražošanā. Bērza miza procesā uzkrājas kā blakusprodukts, un to vairumā gadījumu izmanto kā cieto kurināmo enerģijas vajadzībām. Bērza tāsī ir augsts pentaciklisko triterpēnu saturs, kur dominējošie savienojumi ir betulīns, lupeols un betulīnskābe (1.3. attēls) [40,41]. Betulīna saturs var sasniegt līdz 322 g·kg<sup>-1</sup> sausā mizā. Betulīnu var izmantot polimēru materiālu ražošanai kā bioloģiski aktīvo savienojumu izejvielu. Pēdējo desmitgadu laikā ir veikti vairāki pētījumi par betulīna atvasinājumu bioloģisko aktivitāti. Ir ziņots, ka betulīna atvasinājumiem ir pretvēža, pretvīrusu un pretiekaisuma iedarbība [42]. Betulīnu var iegūt sausa pulverveida ekstraktvielu formā, izmantojot polārus un nepolārus šķīdinātājus [43,44].



1.3. att. Pentaciklisko triterpēnu struktūrformulas (A – betulīns, B – lupeols, C – betulīnskābe)

**Depolimerizācija.** Lielākajai daļai Ziemeļeiropā izplatīto bērza sugu tāss ir bagāta ar pentacikliskajiem lupāna tipa triterpēniem, galvenokārt betulīnu un lupeolu, ko var iegūt 20 – 40 % no bērza tāss ar dažāda veida organiskiem šķīdinātājiem [41]. Bērza tāss satur līdz 50 % (sausā veidā) suberīna [40]. Tāpēc pēc triterpēnu ekstrakcijas atlikušo biomasu joprojām var izmantot citu augstas pievienotās vērtības produktu ražošanai. Kā saistviela tiek izmantotas suberīnskābes un ligno-ogļhidrātu komplekss, kas kopā veido 70 % no bērza tāss [45]. Suberīns ir lipofila (hidrofoba) makromolekula, kas atrodas daudzu augu ārējā slāņa (mizas) šūnu sienīnās un aizsargā augu no vides apstākļiem un kaitēkļiem [46]. Tas ir komplekss poliesteris, kas sastāv no lineārām, polifunkcionālām garām oglekļa ķēdes (galvenokārt C18) taukskābēm (suberīnskābēm (SA)) un glicerīna, kas savukārt bērza tāsī ir kovalenti saistīts ar lignīna monomērajām vienībām (polifenoliem), kas arī veido tumšo krāsu suberīnam [47–50]. Veicot suberīna depolimerizāciju sārmainā vidē, tiek iegūts dažādu suberīnskābju maisījums (1.4. attēls) [50].



1.4.att. Suberīna depolimerizācijas produktsavienojumu struktūrformulas

Ir vairākas depolimerizācijas metodes: hidrolīze sārmainā ūdens šķīdumā un citos polāros šķīdinātājos, metanolizē sārmainā šķīdumā, izmantojot jonu šķīdumus (holīnija heksanoātu), kā arī sašķidrināšanas procesā [51,52]. Pēc hidrolīzes sārmainā vidē suberīna depolimerizācijā iegūst SA sāļus. Pēc paskābināšanas var izdalīt brīvās taukskābes. Suberīna depolimerizētais monomēru

sastāvs galvenokārt veidojas no hidroksitaukskābēm, dikarbonskābēm, alifātiskajiem spirtiem un aromātiskajām skābēm [45,53]. Šo komponentu kopējais saturs ir atkarīgs no augu materiāla un depolimerizācijas apstākļiem. Ir zināms, ka hidroksiskābes parasti ir visbiežāk sastopamā suberīna monomēru grupa *Betula pendula* tāsī [49,50], un galvenie savienojumi depolimerizētajā suberīnskābju maisījumā ir epoksi- un hidroksilgrupas, kuras satur monomēri un oligomēri [54].

### 1.3. Hromatogrāfiskās analīžu metodes no biomasas iegūtiem paraugiem

No bērza biomasas ir iespējams iegūt plašu spektru ar savienojumiem, kuriem piemīt augsta pievienotā vērtība, taču katra savienojuma izdalīšanai no bērza biomasas ir nepieciešama specifiska iekārta un metode. Lai būtu iespējams sekot līdz šo savienojumu iegūšanai, ir nepieciešams izmantot dažādas klasiskās un instrumentālās analīžu metodes. Arī būtiski minēt, ka šo metožu izstrādes procesā ir svarīgi veikt parametru pārbaudi/daļēju validāciju. Tā kā biomasas izcelsmes paraugiem nav izstrādātas konkrētas validācijas vadlīnijas, tad nav nepieciešams veikt pilnu validāciju, bet tikai konkrētu parametru pārbaudi, lai pārlicinātos, ka metode sniedz ticamus rezultātus.

Biomasas izcelsmes paraugiem izmanto dažādas hromatogrāfijas metodes un izvēle ir atkarīga no nosakāmo savienojumu ķīmiskajām un fizikālajām īpašībām, galvenokārt no šķīdības. Augsti efektīvā šķidrums hromatogrāfija (HPLC) pašlaik ir viena no visplašāk izmantotajām analītiskām metodēm ogļhidrātu analīzēm [55], kā arī dažādu furāna un fenola tipa savienojumu noteikšanai. Salīdzinot ar citām metodēm, HPLC ir vairākas priekšrocības. Piemēram, iepriekš nav obligāti jāveic derivatizēšana un ir lielāka daudzpusība, pateicoties dažādām kolonnām un detektoriem [56]. Kolonnu un detektoru izvēle ir atkarīga no nosakāmo savienojumu dabas. Piemēram, hidrofilās mijiedarbības hromatogrāfijas (HILIC) kolonnas izmanto pie apgrieztās fāzes šķidrums hromatogrāfijas [57]. Šī kolonna ļauj analizēt polārus, hidrofilus savienojumus [58]. Ogļhidrātu analīzēm visbiežāk izmantotā stacionārā fāze ir aminopropilsilīcija dioksīds [58]. Aminopropilsilīcija kolonna nodrošina lielāku anomēra mutarotācijas ātrumu, novēršot monosaharīdu diastereomēru dubultjoslu veidošanos un līdz ar to labāku hromatogrāfisko joslu formu cukuru atdalīšanā [59]. Vielu atdalīšana notiek, tām mijiedarbojoties ar pie sorbenta akumulētu ūdens slāni. Kā kustīgā fāze parasti tiek izmantots organiskais šķīdinātājs – acetonitrils. Reproducējamus rezultātus var iegūt, tad, ja kustīgajā fāzē ir vismaz 2 % ūdens [60]. Tā kā HILIC izmanto kustīgo fāzi ar zemu ūdens saturu, tad šī metode ir savietojama ar masspektrometrijas detektoru (MS), jo kustīgā fāze ir gaistošāka salīdzinājumā ar klasisko apgrieztās fāzes šķidrums hromatogrāfiju [58,60].



Kā iepriekš tika minēts, ogļhidrātu analīzēm arī ir svarīgi izvēlēties piemērotu detektoru. Kā viens no detektoriem kuru plaši pielieto ogļhidrātu analīzēs, ir refrakcijas indeksa detektors (RI) [61]. RI tiek uzskatīts par universālu detektoru, jo tā atsauces faktors praktiski ir vienāds jebkuram savienojumam [61–63]. Tomēr šim detektoram ir savi trūkumi: tas nav selektīvs, tam ir zema jutība, tas nav saderīgs ar gradienta eluēšanu, un tas ir jutīgs pret temperatūras izmaiņām [61]. Izklidētās gaismas detektors (ELSD) tiek arvien vairāk izmantots ogļhidrātu analīzēs, jo ar to var novērst trūkumus, kuri tika minēti RI detektoram [64]. Tā priekšrocības salīdzinājumā ar RI ir zemāka ogļhidrātu detektēšanas robeža un spēja strādāt ar gradienta eluāciju [65]. ELSD spēj noteikt savienojumus, kuri ir mazāk gaistoši par kustīgo fāzi [64]. Kustīgā fāze tiek iztvaicēta un pēc tam pāri paliek sausas analīta daļiņas, kuras izklidē gaismu un detektors nolasa šo gaismas izkliedi. Šis detektors ir destruktīvs, tāpēc lietojot to ar citiem detektoriem, tas jāliek virknes beigās [64,65].

Gēla caurlaidības hromatogrāfija (GPC) izmanto, lai atdalītu lielmolekulārus savienojumus, piemēram, polimērus, polisaharīdus u.c. [66]. Par kustīgo fāzi polimēru savienojumu analīzēm izmanto kādu organisko šķīdinātāju, parasti tetrahidrofurānu vai dimetilsulfoksīdu, bet polisaharīdu analīzēm izmanto ūdeni, kas plūst caur stacionāro fāzi – polimēra vai silīcija dioksīda porām [67]. Poru tilpums stacionārajā fāzē nosaka maksimālo pieejamo tilpumu analīta atdalīšanai [66]. Promocijas darbā analizētās suberīnskābes un no tām sintezētie bio-polioli var tikt veiksmīgi analizēti ar GPC. Lai noteiktu molekulas SA un polioliem var izmantot RI detektoru un polistirolu kalibrēšanu, taču, tā kā SA un to poliolu struktūra var būt sazarota un polistirolu standartvielas strukturāli ir pārāk atšķirīgas un tas var izraisīt neprecizitātes molekulas noteikšanā [49]. Absolūtās molekulas noteikšanai izmanto vairāku leņķu gaismas izkļedes detektoru (MALS) [68]. Ir pieejami 3 un 18 leņķu MALS detektori. Tā kā SA novēro fluorescenci, tad ir nepieciešams izmantot 18 leņķu MALS detektoru, lai varētu uz noteiktiem leņķiem uzlikt filtrus konkrētā viļņu garumā un tādā veidā novērst fluorescenci [68,69].

Gāzu hromatogrāfija ir izplatīts hromatogrāfijas veids, ko izmanto, lai atdalītu un analizētu savienojumus, kuri ir ķīmiski stabili, kad tos ietvaicē. GC kustīgā fāze ir nesējgāze, parasti inerta gāze, piemēram, hēlijs, vai nereaģējoša gāze, piemēram, slāpekļis [70]. Stacionārā fāze ir mikroskopisks šķidrums vai polimēra slānis uz inertas cietas pamatnes stikla vai metāla caurulē (kolonnā) [70]. Tā kā triterpēnu savienojumiem trūkst hromoforo grupu, tad to noteikšana izmantojot HPLC-UV sistēmu nav pareiza izvēle. Tādēļ labāk ir izvēlēties tādus detektorus kā ELSD, MS, atmosfēras spiediena ķīmisko jonizāciju (APCI) vai atmosfēras spiediena fotojonizāciju (APPI) [71,72]. Jāmin gan, ka ar HPLC-MS nevar panākt labu triterpēna savienojumu atdalīšanos to strukturālās līdzības dēļ. Tādēļ visbiežāk triterpēnu savienojumu

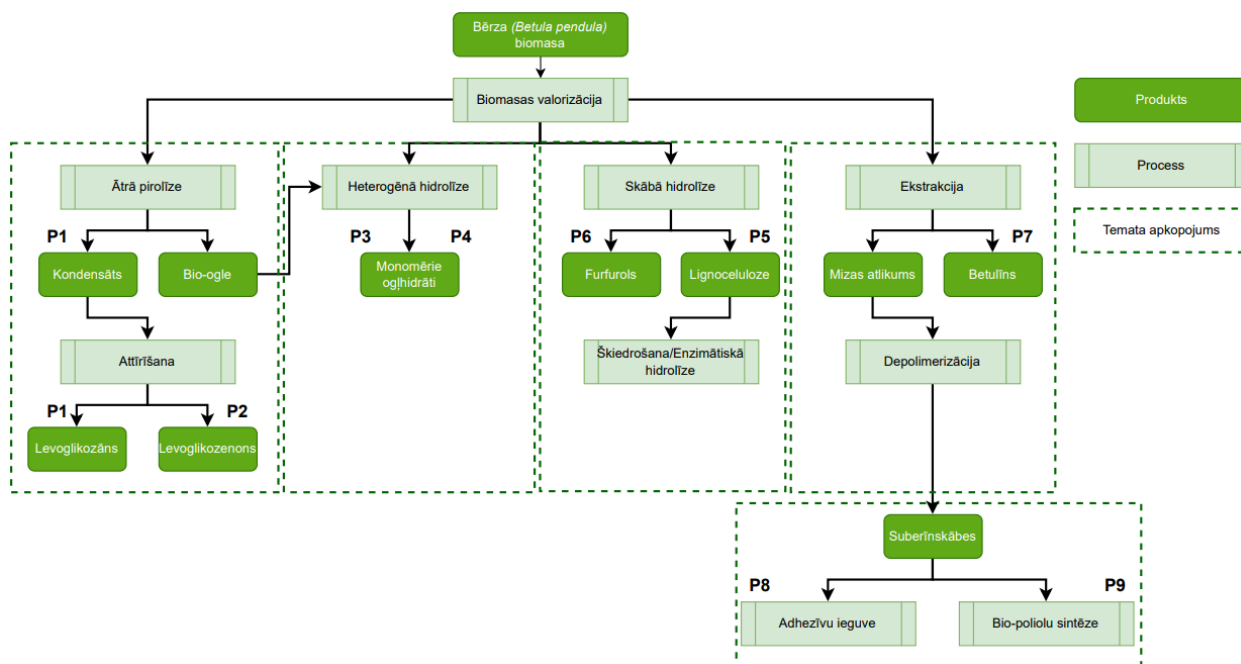
noteikšanai dažādos paraugos izmanto gāzu hromatogrāfiju apvienojumā ar MS (lai veiktu identificēšanu) un/vai FID detektoru (lai veiktu kvantificēšanu) [73,74]. Zemās gaistamības un struktūrā esošo polāro funkcionālo grupu dēļ pirms GC analīzēm ir nepieciešams veikt derivatizāciju – sililēšanu vai acetilēšanu [75]. Arī suberīnskābju monomērās vienības un dīmērus var analizēt ar GC-MS, pirms analīzes veicot derivatizēšanu (parasti sililēšanu) [47,48,54]. SA esošos savienojumus, kuru molekulmasa pārsniedz 800 Da nav iespējams analizēt ar GC-MS, jo šie savienojumiem jau ir zema gaistamība. Lai aptuveni varētu spriest par lielmolekulāro savienojumu klātesamību paraugā un to daudzumu, pirms derivatizācijas var veikt depolimerizāciju, izmantojot kādu bāzi, piemēram, nātrija metoksīdu [76].

Tā kā promocijas darbā tika analizēti dažādi bērza biomasas pārstrādes procesa paraugi, tad katram paraugu veidam bija nepieciešams savs analīzes veids (kā attēlots darba Ievada daļā 1. attēlā). Ātrās pirolīzes procesā no lignocelulozes iegūtais kondensāts un pasta, kas satur dažādus ogļhidrātus, kā piemēram, levoglīkozānu, tika analizēti, izmantojot HPLC sistēmu un RI detektoru. Tāpat arī hemiceluložu skābes katalizētas hidrolīzes procesā radušos C5 cukurus, organiskās skābes un furfuroļu vienlaicīgi noteikšanai tika izmantota HPLC sistēma apvienojumā ar RI detektoru. Atšķirība starp šīm abām metodēm ir kolonnas un kustīgās fāzes izvēlē. Lai varētu veikt katalītiskas ātrās pirolīzes procesa paraugu analīzes un noteikt levoglīkozenona saturu tajos, kā arī LGO stabilitāti, tad tika izmantota UHPLC sistēma apvienojumā ar masspektrometrijas detektoru un papildus LGO tika derivatizēts, izmantojot 2,4-dinitrofenilhidrazīnu. Ekstraktvielu analīzēm tika izmantots gāzu hromatogrāfs ar liesmas jonizācijas detektoru un pirms analīzēm šīs ekstraktvielas tika derivatizētas, izmantojot sililējošo reaģentu. Suberīnskābju struktūras noteikšanai tika izmantota GC-MS sistēma. Lai noteiktu molmasu sadalījumu, no bērza mizas iegūtajām suberīnskābēm un no tām sintezētajiem polioliem tika izmantota gēla caurlaidības hromatogrāfija ar MALS un RID.

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Eksperimentālais plāns

Promocijas darba ietvaros veikta dažādu Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā iegūtu paraugu klasisko un moderno instrumentālo analīžu metožu izveide un optimizācija, kur kā biomasa izmantots Latvijā augošais bērzs (*Betula pendula*). Pilna darba shēma redzama 2.1. attēlā. Kopumā promocijas darbs balstās uz deviņām SCOPUS indeksētām publikācijām, kas apzīmētas ar P1 līdz P9.



2.1. att. Promocijas darba eksperimentālās daļas shēma

### 2.2. Pētāmo paraugu iegūšana un to raksturošana

#### 2.2.1. Koksnes pirolīzes un skābes katalizētas hidrolīzes produkti un to analīze (P1)

Kondensējami pirolīzes produkti tika iegūti LVKĶI. Bērza (*Betula pendula*) skaidas apstrādāja ar atšķaidītu sērskābi un mazgāja ar dejonizētu ūdeni. Iegūto lignocelulozi samala līdz daļiņu izmēram <math><2\text{ mm}</math>. Lignoceluloze tika pirolizēta pārkarsētā tvaika (380 – 420 °C) plūsmā ar ievadi termoreaktorā, pēc kura ogles tika atdalītas ciklonā, bet šķidrie produkti – kondensatorā. Publikācijā P1 tika izmantoti ātrās pirolīzes procesa šķidrie produkti (bio-eļļa).

Šī bio-eļļa tika tālāk hidrolizēta reaktorā Parr 4554 spiediena apstākļos, lai iegūtu ogļhidrātiem bagātu izejvielu. Hidrolīzes apstākļi tika optimizēti. Tika pārbaudītas dažādas temperatūras (110, 120, 130 ± 1 °C) un četras dažādas sērskābes koncentrācijas (0,05, 0,1, 0,2, 0,5 M). Šķidrajos izejas pirolīzes produktos un to skābes katalizētajos hidrolizātos esošā LG analīzes

tika veiktas, izmantojot HPLC sistēmu apvienojumā ar refrakcijas indeksa detektoru. Tika veikta arī daļēja metodes validācija pēc EuraChem metožu validācijas vadlīnijām [85]. Tika noteikta metodes linearitāte, LOD, LOQ, atkārtotamība un atgūstamība LG un glikozei (LG hidrolīzes produktam skābes katalizētajā hidrolīzē).

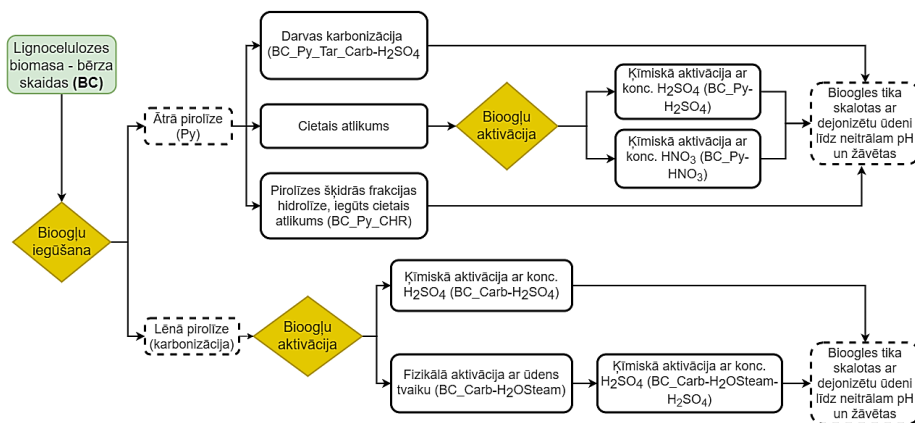
### 2.2.2. LGO iegūšana un analīze (P2)

Šķidrie pirolīzes paraugi, kuru sastāvā ir LGO, tika iegūti no hidrolizētām bērza skaidām. Malta bērza koksne (daļiņu izmērs 0,40 – 0,63 mm) tika piesūcināta ar fosforskābes ūdens šķīdumu, pēc tam impregnētais materiāls tika žāvēts 103 °C temperatūrā un ievadīts reaktorā. Pirolīzes temperatūra bija 340 °C. Padeves ātrums bija 12 g·min<sup>-1</sup>, vidējais uzturēšanās laiks reaktorā bija 1,3 min, nesējgāze bija slāpekļis ar plūsmas ātrumu 0,3 L·min<sup>-1</sup>. Ar LGO bagātā parauga ekstrakcija tika veikta ar hloroformu [78].

LGO analīzēm tika izstrādātas vairākas šķidrums hromatogrāfijas metodes, izmantojot UHPLC-UV-MS sistēmu. Sākotnēji pēc UV datiem tika izvēlēta atbilstošākā analītiskā kolonna (tika pārbaudītas 3 kolonnas: *CSH Phenyl-Hexyl*, *BEH amide* un *CSH Fluoro-Phenyl*), ar kuru tiktu panākta labākā atdalīšanās starp LGO un tā degradācijas produktiem. Pēc tam tika izstrādāta UHPLC-MS metode, izmantojot iepriekšējā solī piemērotāko analītisko kolonnu. LGO derivatizācija tika veikta, izmantojot dinitrofenilhidrazīnu (DNFH). Gan UHPLC-UV, gan UHPLC-MS metodei tika veikta daļēja validācija pēc SANTE/SANCO validācijas vadlīnijām [86], kur tika noteikta linearitāte, LOD, LOQ, atgūstamība, sistēmas un metodes precizitāte. Tā kā šo hromatogrāfisko metožu laikā tika secināts, ka LGO degradējas, tad tika veikta papildus arī stabilitātes noteikšana dažādās temperatūrās un šķīdinātājos.

### 2.2.3. Bio-ogļu katalizatoru iegūšana un to analīze (P3-P4)

2.2. attēlā parādīta shēma bio-ogļu katalizatoru iegūšanai no bērza biomasas. Bio-ogles tika iegūtas ātrajā pirolīzes procesā un karbonizācijas procesā. Abos termiskās pārstrādes procesos iegūtie paraugi tika vai nu ķīmiski aktivēti ar sērskābi vai slāpekļskābi, vai arī fizikāli aktivēti ar ūdens tvaiku. Bio-ogles tika izmantotas etiķskābes esterifikācijā (P3) [79] un heterogēnajā hidrolīzē (P4) [80]. Detalizētāks bio-ogļu iegūšanas un aktivācijas apraksts dots publikācijā P4 [80].



2.2.att. Bio-ogļu katalizatoru iegūšanas shēma

Bio-ogļu katalizatori tika raksturoti nosakot šo ogļu pH, elementsastāvu, skābo un bāzisko grupu sastāvu, kopējo virsmas laukumu, mikroporu laukumu, kopējo poru tilpumu un vidējo poru diametru. Šo katalizatoru aktivitāte tika noteikta, veicot celobiozes hidrolīzes reakciju par glikozi. Šīs reakcijas gaitas kontrolei tika izstrādātas vairākas metodes, kur tika noteikta celobioze un reakcijā radusies glikoze, kā arī, kur tika noteikts radušos furāna tipa savienojumu (5-HMF) daudzums (kā blakusprodukti celobiozes hidrolīzes reakcijā). Ogļhidrātu noteikšanai tika izmantota UHPLC sistēma apvienojumā ar ELSD un *BEH amide* kolonnu. Taču furāna tipa savienojumu daudzuma noteikšanai tika izmantota UHPLC sistēma apvienojumā ar UV detektoru un *CSH Phenyl-Hexyl* kolonnu.

#### 2.2.4. Lignocelulozes skābes katalizētas hidrolīzes produkti un to analīze (P5-P6)

Sābes katalizētājā hidrolīzē kā katalizators tika izmantota ortofosforskābe [81,82]. Tika iegūti trīs produkti – furfurols, etiķskābi saturošs kondensāts un LC pārpalikums. Detalizētāks skābes katalizētas lignocelulozes hidrolīzes apraksts dots publikācijā P5 [81].

Skābes katalizētas lignocelulozes hidrolīze tika optimizēta, izmantojot programmu DesignExpert11. Radušos produktu analīzēm tika izstrādātas šķīduma hromatogrāfijas metodes izmantojot HPLC sistēmu apvienojumā ar refrakcijas indeksa detektoru un 2 dažādām kolonnām - *Shodex Sugar SH1821* un *Shodex Sugar SP0810*.

#### 2.2.5. Bērza mizas ekstrakcijas produkti un to analīze (P7)

Triterpēnu iegūšanai tika veiktas vairākas ekstrakcijas ar dažādiem šķīdinātājiem (C2-C5 alkanoliem) un pārkristalizācijas. Ekstrakcija tika veikta 70 °C temperatūrā. Detalizētāks ekstrakcijas un pārkristalizācijas apraksts dots publikācijā P7 [83].

Ekstraktvielu tīrības noteikšanai tika izstrādāta gāzu hromatogrāfijas metode izmantojot GC-FID sistēmu. Analīzēm tika izmantota *Phenomenex Zebron ZB-35* kolonna. Tika veikta arī daļēja metodes validācija pēc SANTE/SANCO validācijas vadlīnijām [86]. Noteica metodes linearitāti, LOD, LOQ, atgūstamību, metodes un sistēmas precizitāti.

#### **2.2.6. Ekstrahētas bērza mizas atlikuma depolimerizācijas produkti un to analīze (P8-P9)**

Mizas depolimerizācijas eksperimenti tika veikti ar dažādiem šķīdinātājiem, ar dažādiem vides pH un citiem reakciju ietekmējošiem faktoriem, lai tiktu iegūts pēc iespējas lielāks hidroksiskābju un diskābju daudzums. Sausā ekstrahētā bērza ārējā miza (kas tika izmantota publikācijā P7 [83]) tika depolimerizēta 3 % kālija hidroksīda etanola-ūdens šķīdumā  $90 \pm 5$  °C temperatūrā 1 stundu. Depolimerizācijas process tika veikts stikla reaktorā (4 L), kas aprīkots ar maisītāju un iegremdēts ūdens vannā. Pēc depolimerizācijas šķīdums tika atdzesēts un filtrēts. Filtrāts tika iztvaicēts, kam sekoja turpmāka atšķaidīšana ar ūdeni. Iegūtā suspensija tika sadalīta trīs vienādās daļās, kam sekoja paskābināšana ar HNO<sub>3</sub> līdz pH 5,0, 3,0 un 1,0. Katra pH frakcija tika filtrēta un vienu vai divas reizes noskalota ar dejonizētu ūdeni, kam sekoja filtrēšana un žāvēšana 50 °C vai 130 °C temperatūrā katrai frakcijai. Tādējādi tika iegūtas 12 suberīnskābju (SA) frakcijas [50].

Ņemot vērā iegūtos suberīnskābju iegūšanas un raksturošanas rezultātus, no suberīnskābju parauga, kas tika paskābināts līdz pH 1 un žāvēts 130 °C temperatūrā, tika sintezēti bio-polioli esterifikācijas reakcijā ar dietilēnglikolu (DEG). Detalizēts bio-poliolu sintēzes apraksts dots publikācijā P9 [50].

Izdalītajām suberīnskābēm un no tām sintezētajiem bio-polioliem tika veiktas klasiskās analīžu metodes (skābes skaitlis, hidroksigrupu daudzums, epoksigrupu daudzums, pārziepjošanās vērtība), balstoties uz standartmetodēm un veicot modifikācijas uz analizējamo paraugu, kā arī tika noteikts kopējo fenolu saturs pēc *Folin-Ciocalteu* metodes. Tika izstrādātas 2 instrumentālās analīžu metodes, izmantojot GC-MS sistēmu un derivatizēšanu, veicot sililēšanu, lai noteiktu kvalitatīvo monomērās frakcijas sastāvu paraugā. Papildus tika izstrādāta gēla caurlaidības hromatogrāfijas metode, lai noteiktu molmasu sadalījumu paraugā.

### 3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

#### 3.1. Šķidrums hromatogrāfijas metožu izveide ātrās pirolīzes produktu analīzēm

##### 3.1.1. Levoglīkozāna un monosaharīdu noteikšanas metodes izstrāde

Rezultāti par monosaharīdu iegūšanas optimizāciju no ātrās pirolīzes procesā iegūtā šķidrā parauga (kondensāta) atspoguļoti publikācijā P1 [77].

Lai noteiktu LG un glikozes koncentrācijas izmaiņas pirolīzes šķidrājā paraugā (kondensātā) skābes hidrolīzes procesā, tika izstrādāta HPLC-RI metode, izmantojot *Shodex Sugar SP0810* kolonnu, kā arī tā tika daļēji validēta. Atkārtotamība, kas izteikta kā relatīvā standarta novirze LG bija 9 %, bet glikozei tā bija 5 %. Atgūstamība tika novērtēta divos dažādos līmeņos. Paraugam pievienojot LG un glikozes standartpiedevu ar masas koncentrāciju  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , LG atgūstamība bija 103,5 % ar standartnovirzi 1,5 %, bet glikozei 94,9 % ar standartnovirzi attiecīgi 1,5 %. Paraugam pievienojot LG un glikozes standartšķīdumu ar masas koncentrāciju  $2,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , LG atgūstamība bija 91,1 % ar standartnovirzi 1,2 %, bet glikozei 93,1 % ar standartnovirzi 1,2 %. Linearitāte tika pārbaudīta diapazonā no 0,2 līdz  $15,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Aprēķinātā LOD vērtība levoglīkozānam bija  $0,07 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  un LOQ vērtība bija  $0,20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , bet glikozei LOD bija  $0,04 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  un LOQ –  $0,11 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

Skābes katalizētas hidrolīzes optimizētie parametri pirolīzes kondensāta paraugam bija reakcijas temperatūra un izmantotā sērskābes koncentrācija. Sākotnēji tika pārbaudītas trīs dažādas temperatūras (111, 121 un  $131 \text{ }^\circ\text{C}$ ), bet sērskābes katalizatora koncentrācija šķīdumā bija 0,2 M. Hidrolizētā parauga analīžu rezultāti parādīti 3.1. tabulā, un redzams, ka, paaugstinot temperatūru, var novērot nelielu kopējā heksozes satura pieaugumu, kas skaidrojams ar fenilglikozīda tipa savienojumu hidrolīzi. Aldehīdi šķīdumā ar paaugstinātu temperatūru tiek pakļauti kondensācijas reakcijai, kā rezultātā samazinās kopējais aldehīdu saturs.

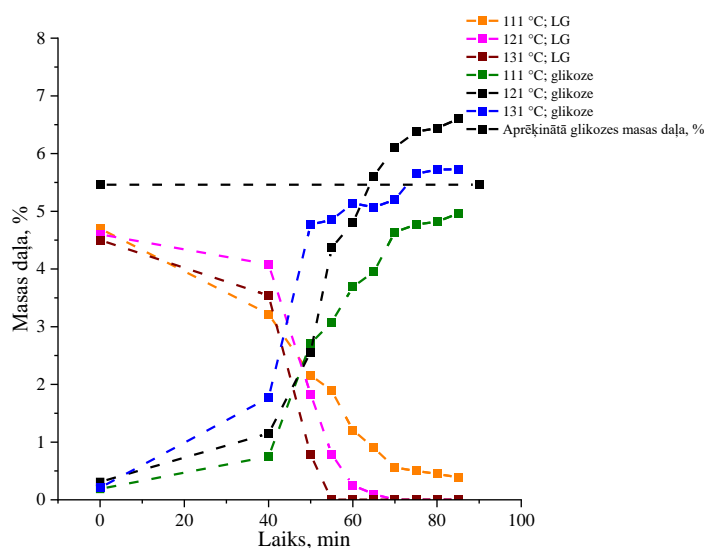
3.1.tabula

**Hidrolizēta pirolīzes šķidrums raksturīgie parametri dažādās hidrolīzes temperatūrās (sērskābes koncentrācija - 0,2 M)**

Hidrolīzes temperatūra, $^\circ\text{C}$	Heksozes, %	Sausne, %	Aldehīdi, %	Sērskābe, %
(izejas paraugs)	3,7	7,8	5,5	0,8
111	6,6	7,4	5,3	2,4
121	6,8	7,3	5,2	2,3
131	7,0	7,3	5,0	2,5

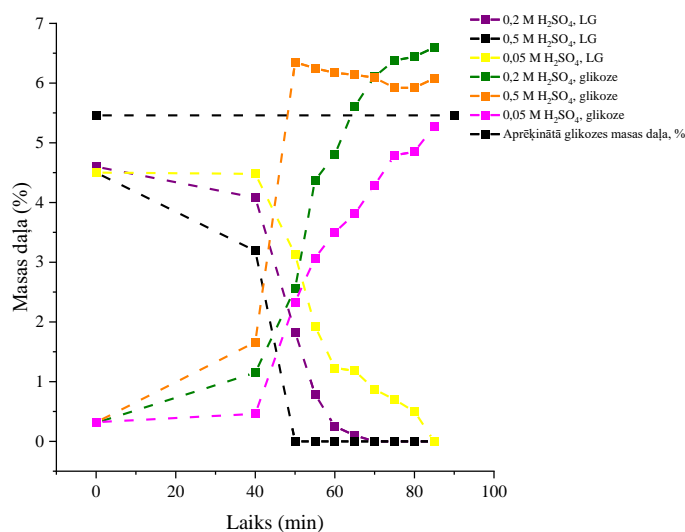
Saskaņā ar HPLC-RI datiem (3.1. att.) LG hidrolīzes reakcijas ātrums palielinās, palielinoties temperatūrai, augstākais reakcijas ātrums bija  $131 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā. Pie  $111 \text{ }^\circ\text{C}$

levoglukoza hidrolīzes ātrums bija  $0,05 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$ , pie  $121 \text{ }^\circ\text{C}$  tas bija  $0,09 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$ , bet pie  $131 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $0,16 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$ . Ja salīdzina LG saturu attiecībā pret laiku, jāatzīmē, ka  $111 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā levoglukoza pilnībā nehidrolizējas un sasniedz līdzsvaru pie  $0,4 \text{ \%}$ , bet abās temperatūrās –  $121 \text{ }^\circ\text{C}$  un  $131 \text{ }^\circ\text{C}$  – pēc  $60 \text{ min}$  LG bija pilnībā hidrolizējies. Pēc LG pilnīgas hidrolīzes glikozes saturs turpināja lēnām palielināties. Salīdzinot iegūtos rezultātus ar aprēķināto glikozes saturu šķīdumā, ņemot vērā LG un glikozes sākuma koncentrācijas, redzams, ka iegūtā glikozes koncentrācija šķīdumā pārsniedz aprēķināto koncentrāciju. Tas norāda, ka papildus LG šķīdumā ir arī citi glikozi saturoši savienojumi, kas tiek hidrolizēti. Visticamāk, tie ir dažādi fenola glikozīdi, kas veidojas ātras pirolīzes procesā.



3.1. att. LG un glikozes satura (%) maiņa laikā skābes katalizētajā hidrolīzē dažādās temperatūrās

Salīdzinot iegūtos HPLC-RI rezultātus  $121 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā, augstākā glikozes masas daļa daudzums šķīdumā tika sasniegta, ja par katalizatoru izmantoja  $0,2 \text{ M}$  sērskābi (3.2. att.).



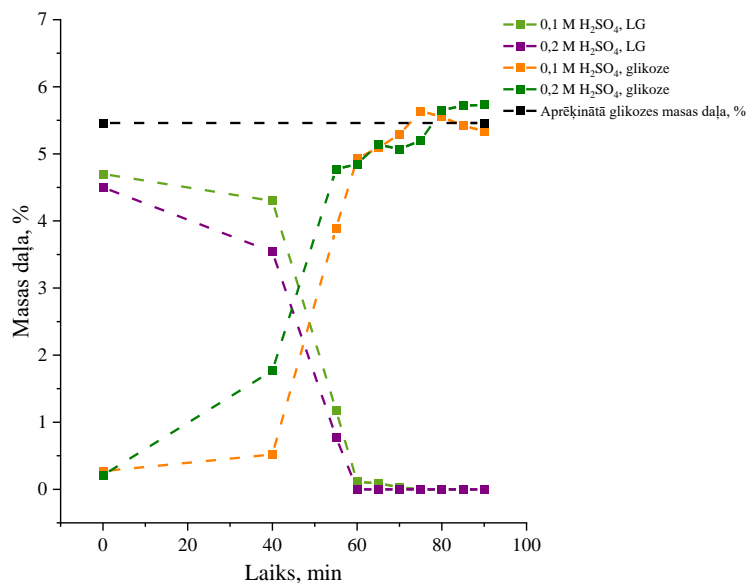
3.2. att. LG un glikozes satura (%) maiņa laikā skābes katalizētajā hidrolīzē, izmantojot dažādas sērskābes koncentrācijas  $121 \text{ }^\circ\text{C}$



Palielinot katalizatora koncentrāciju līdz 0,5 M, samazinājās laiks, kurā tika sasniegta maksimālā glikozes koncentrācija, bet tas nepalielināja glikozes saturu.

Reakcijas ātruma konstante 121 °C temperatūrā bija 0,056 min<sup>-1</sup>, 0,197 min<sup>-1</sup> un 0,204 min<sup>-1</sup>, izmantojot katalizatoru ar 0,05 M; 0,2 M un 0,5 M koncentrāciju. Šie rezultāti rāda, ka, palielinot katalizatora koncentrāciju virs 0,2 M, praktiski nepalielinās levoglukožāna hidrolīzes ātrums.

131 °C temperatūrā optimālākie rezultāti tika iegūti, par katalizatoru izmantojot 0,2 M sērskābi ar tikai nelielām atšķirībām starp abām katalizatora koncentrācijām (3.3. att.).



3.3 att. Levoglukožāna un glikozes saturs (%) skābes katalizētajā hidrolīzē, izmantojot dažādas sērskābes koncentrācijas 131 °C temperatūrā

Salīdzinot rezultātus gan 121 °C, gan 131 °C temperatūrā, izmantojot 0,2 M katalizatoru, var novērot, ka 131 °C temperatūrā ir izteiktāks glikozes satura pieaugums pēc tam, kad levoglukožāns ir pilnībā hidrolizējies.

Promocijas darba 3.1. nodaļas 3.1.1. apakšnodaļā aprakstīts ieviestais biomasas pārstrādes process, kas apvieno ātro pirolīzi ar skābes hidrolīzi, tādējādi palielinot monomēro ogļhidrātu saturu gala produktā. Šis process palielina iegūtā produkta izmantošanas iespējas tālākas valorizācijas shēmās. Lai sekotu līdzi ātrās pirolīzes procesam, tika izstrādāta HPLC-RI metode. Tā kā lignocelulozes ātrajā pirolīzē, atkarībā no procesa apstākļiem, kā galvenais produkts tiek iegūts levoglukožāns vai levoglukozenons, tad ir būtiski, ka abu šo savienojumu noteikšanai tiek izstrādātas analītiskās metodes, kas ir piemērota konkrētā procesa kontrolei. LGO noteikšanas metodes izstrāde aprakstīta 3.1. nodaļas 3.1.2. apakšnodaļā.

### 3.1.2. Levogliskozenona un tā degradācijas produktu noteikšanas metodes izstrāde

Rezultāti par katalītiskas ātrās pirolīzes procesā iegūtā levogliskozenona hromatogrāfijas analīžu metožu izveidi atspoguļots publikācijā P2 [78].

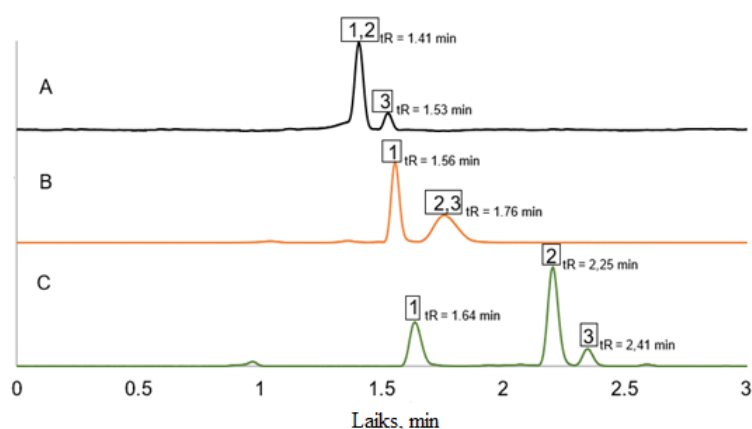
Katalītiskās ātrās pirolīzes produkta levogliskozenona noteikšanai tika izstrādātas 2 metodes, kur tika izmantots UV vai kvadrapola masspektrometrijas detektors. Sākotnēji analizējot LGO ar masspektrometru un apgrieztais fāzes *CSH Phenyl-Hexyl* kolonnu, tika novērtēta LGO jonizācija pozitīvā un negatīvā režīmā. Pozitīvajā ESI ar skudrskābi kā kustīgās fāzes piedevu kopējā jonu strāvas hromatogrammā bija joni ar masas lādiņa attiecību 97 Da, kas ir visizteiktākais jons LGO joslai ar izdalīšanās laiku (tR) 1,41 min (3.4. attēls) un ir redzams arī protonēts furfurola jons  $[M+H]^+$  ar tR 1,56 min. Furfurols ir biomasas pirolīzes produktu tipisks komponents, bet tas tika konstatēts arī LGO standartšķīdumos pēc vairāku dienu glabāšanas, norādot, ka LGO tiek degradēts par furfuroļu. Turklāt jonu ar masas lādiņa attiecību 127 Da, kas atbilst LGO protonētajam jonam, novēroja joslai ar tR 1,41 min.

Starpība starp 127 un 97 Da ir 30 Da, kas atbilst formaldehīda šķelšanai. Lai noteiktu optimālus LGO jonizācijas apstākļus un noteiktu, vai notiek vai nenotiek aktivizācija no jonu avota, tika pārbaudīta attiecība starp konusa spriegumu un attiecība starp 127 un 97 Da joniem. Optimālais konusa spriegums LGO jonizācijai bija 3 V, kas deva visaugstāko intensitāti 127 Da jonam. Palielinoties konusa spriegumam, 97 Da jonu intensitāte palielinājās, bet 127 Da – samazinājās, kas nozīmē, ka ar palielinātu konusa spriegumu LGO notiek šķelšana jonu avotā. Šajos apstākļos furfurols ir viegli jonizēts, un to var noteikt ar jonu ar masas lādiņa attiecību 97 Da. Šī metode ir piemērota, lai noteiktu furfuroļu kā LGO blakusproduktu gan ar UV, gan ar MS detektoriem. LGO un furfurols tika hromatogrāfiski atdalīti, tāpēc furfurols neietekmēja LGO kvantitatīvo noteikšanu. LGO un furfurola atdalīšanas koeficients (k) bija attiecīgi 0,98 un 1,15. Selektivitāte ( $\alpha$ ) starp LGO un furfuroļu bija 1,17. Tika novērota LGO asimetrija ar UV detektoru, kas liecina par iespējamu nezināmu polāru piemaisījumu neatdalīšanos no LGO. Attiecībā uz negatīvo elektroizsmidzināšanas jonizācijas režīmu šajos apstākļos netika konstatēts neviens no sagaidāmajiem joniem (95 un 125 Da).

Turpmākas analīzes tika veiktas ar hidrofilās mijiedarbības tipa (HILIC) *BEH Amide* kolonnu, lai izpētītu, kā var izmantot amonija hidroksīda (bāzes) šķīdumu kā modifikatoru mobilajai fāzei. Pozitīvajā jonizācijas režīmā tika noteikti joni ar masas lādiņa attiecību 97 un 127 Da, bet negatīvā jonizācijas režīmā – 95 un 125 Da. Protonētais jons  $[M-H]^-$  ar m/z 125 Da bija 5 reizes intensīvāks par 95 Da, atbilstoši joslas augstumam. Jonam ar m/z 95 atbilst arī furfurola protonētais jons.

UV detektors apstiprināja, ka šajā metodē, izmantojot kolonnu *BEH Amide*, LGO un furfurols netika atdalīti, tomēr varēja redzēt, ka LGO degradācijas produkts tika atdalīts un eluēts pirmais ar tR 1,56 min. LGO un neidentificētā LGO degradēšanās produkta atdalīšanās koeficients bija attiecīgi 1,47 un 1,19. Selektivitāte starp LGO un tā degradācijas produktu bija 1,24. Izmantojot bāzisku kustīgās fāzes piedevu un negatīvo jonizācijas režīmu, furfurols netika jonizēts. Saskaņā ar šo savienojumu izdalīšanas laiku var secināt, ka šajos apstākļos LGO degradācijas produkts tika jonizēts, ne pats LGO. Attiecībā uz degradācijas produktu visintensīvāk tika novērots jons ar m/z vērtību 143 Da, kas atbilst LGO hidrolīzes produkta molekulārajam jonam  $[M+H_2O-H]^-$ . Tika novērota arī LGO 125 Da  $[M-H]^-$  un 95 Da  $[M-CH_2O-H]^-$  tipiskā molekulārā masa, kas ļauj secināt, ka tas ir LGO noārdīšanās produkts.

Tā kā LGO sadalīšanās produkta jonizācija tika sasniegta iepriekšējā metodē, tad bāze (NH<sub>4</sub>OH) tika izmantota arī kā kustīgās fāzes piedeva šādā metodē, bet kolonna *BEH Amide* tika nomainīta atpakaļ uz apgriezto fāzi, t.i., *CSH Fluoro-Phenyl*, lai nodrošinātu furfurola un LGO atdalīšanu. UHPLC-UV hromatogrammā LGO, furfurols un LGO polārais degradācijas produkts bija pietiekami atdalīti (3.4. att.). LGO, furfurola un degradācijas produkta atdalīšanas koeficients bija 2,16; 2,38 un 1,30. Selektivitāte starp LGO un furfurolu bija 1,10, bet starp LGO un tā degradācijas produktu bija 1,66.



3.4. att. UHPLC-UV hromatogrammas no 10 dienas veca LGO standartšķīduma ūdenī/ACN (50: 50 v/v) (A – *CSH Phenyl-Hexyl* kolonna; B – *BEH Amide* kolonna; C – *CSH Fluoro-Phenyl* kolonna): 1 – nezināms LGO degradācijas produkts; 2 – LGO; 3 – furfurols

Tādējādi apgrieztās fāzes UHPLC sistēma ar *CSH Fluoro-Phenyl* kolonnu var tikt izmantota, lai atdalītu LGO degradācijas produktus UV noteikšanai, tomēr UHPLC-MS noteikšanai LGO jonizācija netika sasniegta. Tāpēc, izmantojot UV detektoru, ieteicams veikt kvantitatīvu LGO saturošu paraugu analīzi, ja vien ir veikta efektīva hromatogrāfiskā atdalīšana.

LGO derivatizācija tika veikta, pamatojoties uz pielāgoto ketonu un aldehīdu standartmetodi [87]. ACN tika izvēlēts kā šķīdinātājs, jo pēc LGO stabilitātes pētījumiem tika

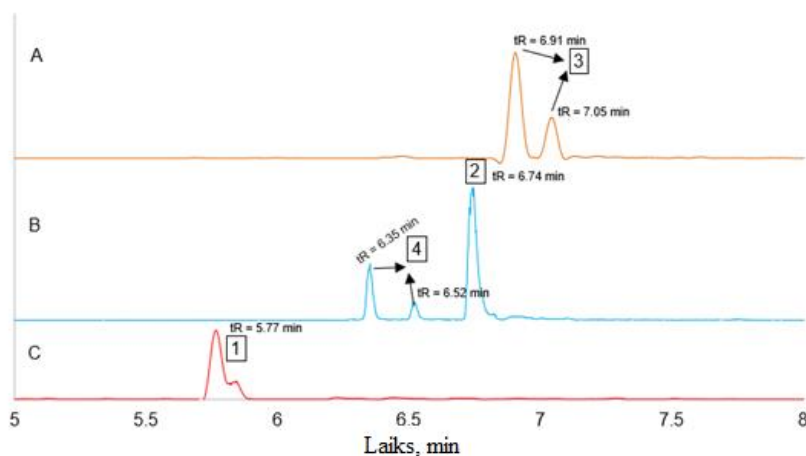
secināts, ka acetonitrilā LGO sadalīšanās ātruma kinētiskā konstante ir viszemākā, tāpēc LGO noārdīšanās produkti nevar ietekmēt derivatizācijas procesu. Metodes optimizācijas laikā sākotnēji tika pārbaudīta reaģenta pievienošanas secības un daudzuma attiecības ietekme uz LGO derivatizāciju:

- 1) LGO+DNPH+FA (1:1:0,5)
- 2) LGO+FA+DNPH (1:0,5:1)
- 3) LGO+FA+DNPH (1:1:1)

Tika secināts, ka reaģentu pievienošanas secībai nav izteiktas nozīmes, pat, ja LGO sākotnēji reaģē ar DNPH, derivatizācija var notikt tikai skābā vidē. Lai reakcija notiktu līdz galam un lai viss LGO būtu izreaģējis, ir jāpievieno pārākumā skābe. Tāpēc tika izvēlēta trešā reaģenta pievienošanas kārtība un daudzuma attiecība. Saskaņā ar standartmetodi [87] derivatizācija ar DNPH notiek 40 °C temperatūrā. Saskaņā ar eksperimentālajiem datiem optimālais reakcijas laiks bija 10 minūtes.

Hromatogrāfijas analīzes tika veiktas, izmantojot *CSH Phenyl-Hexyl* kolonnu. Tā kā DNPH un LGO atvasinājumam ir izteikta UV absorbcija, analīzes tika veiktas arī ar UV detektoru, nevis tikai ar masspektrometru. Ar abiem detektoriem tika noteikti analītiskie parametri; ar UV detektoru pie 275 nm, bet ar MS detektoru ESI režīmā pie izdalītā jona ar  $m/z$  vērtību 305 Da, kas atbilst LGO derivāta teorētiskajai masai  $[M(LGO-DNPH)-H]^-$ .

Tika izvēlēts negatīvais elektroizsmidzināšanas jonizācijas režīms, jo tika novērota labāka LGO derivāta jonizācija. Tika novērota arī LGO degradācijas produktu (furfurola un hidroksilevoglukozenona) jonizācija. Furfurols uzrādīja jonu ar  $m/z$  vērtību 275 Da, kas atbilst furfurola atvasinājuma  $[M(\text{furfurols-DNPH})-H]^-$  masai, bet tika novērots jons ar  $m/z$  vērtību 323 Da, kas atbilst hidroksilevoglukozenona derivāta masai  $[M(\text{hidroksi-LGO-DNPH})-H]^-$  (3.5. att.).



3.5. att. UHPLC-MS (ESI) izdalītā jona LGO standartšķiduma hromatogrammas ūdenī/ACN (50: 50 v/v) (A – 275 Da; B – 305 Da; C – 323 Da): 1 – hidroksilevoglukozenons; 2 – LGO-DNPH atvasinājums; 3 – furfurola izomēri; 4 – no DNPH. Kolonna – *CSH Phenyl-Hexyl*

Darba 3.1. nodaļas 3.1.2. apakšnodaļā izklāstīta LGO stabilitātes izpēte, kā arī aprakstīta jaunas LGO un tā degradācijas produktu noteikšanas metodes izveide, izmantojot UHPLC sistēmu ar UV un MS detektoriem. Lignocelulozes ātrajā pirolīzes procesā kā blakusprodukts tiek iegūtas bio-ogles, kuras aktivējot var iegūt augstvērtīgu produktu ar plašu pielietojumu klāstu. Šo bio-ogļu katalizatoru iegūšana un raksturošana aprakstīta darba 3.2. nodaļā.

### 3.2. No bērza biomasas iegūtu bio-ogļu īpašību un katalītiskās aktivitātes raksturošanas metožu izveide

Rezultāti par bērza biomasas ātrās pirolīzes procesā iegūto bio-ogļu raksturošanas metožu izveidi aprakstīti publikācijās P3 [79] un P4 [80].

3.2. tabula

Katalizatorus raksturojošie parametri

	BC_Py-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BC_Py-HNO <sub>3</sub>	BC_Py_CHR	BC_Carb-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BC_Py_Tar_Carb-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BC_Carb_Steam-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>pH</b>	1,49 ± 0,02	1,95 ± 0,03	3,09 ± 0,02	1,56 ± 0,05	2,97 ± 0,04	5,03 ± 0,03
<b>H, %</b>	2,81 ± 0,13	2,97 ± 0,18	5,00 ± 0,05	3,99 ± 0,08	5,16 ± 0,06	2,23 ± 0,18
<b>S, %</b>	2,21 ± 0,15	0,18 ± 0,03	0,54 ± 0,07	4,06 ± 0,11	2,127 ± 0,010	0,10 ± 0,03
<b>O, %</b>	31,3 ± 0,3	33,6 ± 0,2	30,6 ± 0,4	30,9 ± 0,4	24,26 ± 0,06	30,6 ± 0,2
<b>mmol NaOH·g sample<sup>-1</sup></b>	0,079 ± 0,002	0,087 ± 0,005	0,090 ± 0,007	0,066 ± 0,006	0,10 ± 0,02	0,005 ± 0,002
<b>mmol NaHCO<sub>3</sub>·g sample<sup>-1</sup></b>	0,0297 ± 0,0012	0,037 ± 0,002	0,008 ± 0,011	0,086 ± 0,002	0,013 ± 0,012	0,0005 ± 0,0002
<b>Kopējais virsmas laukums, m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup></b>	<2	2,6	<2	2,8	<2	1264
<b>Mikroporu laukums, m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup></b>	4,8 · 10 <sup>-9</sup>	4,3 · 10 <sup>-9</sup>	2,2 · 10 <sup>-5</sup>	2,6	2,7 · 10 <sup>-6</sup>	1477
<b>Kopējais poru tilpums, cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup></b>	2,9 · 10 <sup>-3</sup>	4,6 · 10 <sup>-3</sup>	1,4 · 10 <sup>-3</sup>	1,2 · 10 <sup>-2</sup>	3,3 · 10 <sup>-3</sup>	1,3
<b>Vidējais poru diametrs, nm</b>	-	7,1	11,5	16,4	11,4	4,0

Promocijas darbā dažādas bio-ogles tika iegūtas ātras pirolīzes un lēnās pirolīzes (karbonizācijas) procesā (skatīt shēmu darba eksperimentālajā daļā). Iegūtās bio-ogles tika raksturotas, izmantojot dažādas standartmetodes. Šo ogļu raksturojošie parametri apkopoti 3.2. tabulā.

Elementanalīze parādīja mērenu ūdeņraža saturu un salīdzinoši augstu skābekļa saturu visos paraugos, bet S saturs bija tieši saistīts ar katalizatora aktivācijas metodi. Sēra saturs bija līdzīgs paraugiem BC\_Py-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> un BC\_Py\_Tar\_Carb-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (abiem aptuveni 2 %), bet divreiz lielāks paraugam BC\_Carb-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kuram bija gandrīz desmit reizes lielāks kopējais poru tilpums. Oglekļa saturs visiem iegūtajiem bio-ogļu katalizatoriem bija salīdzinoši nemainīgs, jo izmantotās apstrādes metodes neietekmēja oglekļa saturu.

Iegūto bio-ogļu katalizatoru kopējā virsma bija mazāka par 2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> vai nedaudz virs tās, izņemot bio-ogles BC\_Carb\_Steam-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1264 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), kas bija fizikāli apstrādātas ar ūdens tvaiku un arī ķīmiski apstrādātas ar koncentrētu sērskābi. Šim bio-ogļu katalizatoram bija lielāks arī mikroporu laukums un kopējais poru tilpums nekā pārējām bio-ogļēm. Gluži pretēji, vidējais poru diametrs bija mazāks. Pēc funkcionālo grupu potenciometriskās titrēšanas rezultātiem un arī sēra satura varēja redzēt, ka šim katalizatoram uz virsmas skābes funkcionālo grupu nebija.

Bio-ogļēm BC\_Py\_Tar\_Carb-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kopējais skābo grupu saturs bija lielāks. Elementu analīze parādīja lielāku ūdeņraža daudzumu (5,16 %), arī FTIR spektros varēja novērot signālu, kas atbilst C-H vibrācijām (apgabalā no 3000 līdz 2500 cm<sup>-1</sup>). To varētu izskaidrot ar faktu, ka šīs bio-ogles ir iegūtas no darvas, kas iegūta pirolīzes procesā, un pirolīzes darva satur lielu daudzumu aromātisko savienojumu.

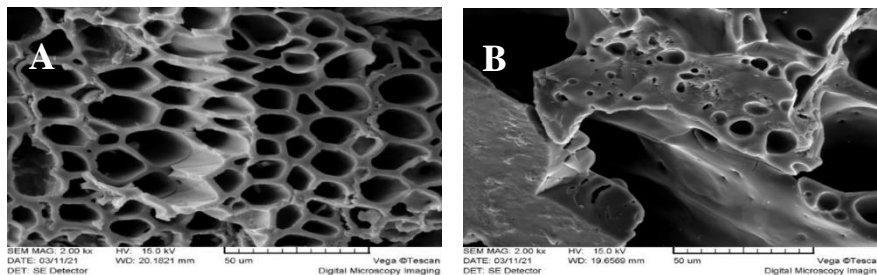
Bio-ogļu katalizatoram BC\_Py-HNO<sub>3</sub> kopējais skābo grupu saturs bija lielāks nekā katalizatoriem BC\_Py-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> un BC\_Carb-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. To var izskaidrot ar to, ka, ķīmiski apstrādājot ar slāpekļskābi, uz virsmas ne tikai tiek impregnētas nitro- grupas, bet arī slāpekļskābi izmanto uz virsmas jau esošo funkcionālo grupu oksidēšanai.

Bio-ogļēm BC\_Py-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ūdeņraža, sēra un stipri skābo grupu saturs bija lielāks, kā arī mikroporu laukums, kopējais poru tilpums un vidējais poru diametrs nekā bio-ogļēm BC\_Carb-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. To var izskaidrot ar faktu, ka šīm ogļēm, iespējams, uz virsmas impregnētās funkcionālās grupas bija stēriski mazāk pieejamas.

Katalizators BC\_Py\_CHR saturēja lielāku daudzumu ūdeņraža, kas ar FTIR spektriem atbilst alifātiskiem savienojumiem (aptuveni 3000 līdz 2500 cm<sup>-1</sup>). Pirolīzes kondensāts saturēja dažādas organiskās skābes, un šīs skābes deva lielu daudzumu stipri skābu grupu.

Kā parādīts SEM attēlos (3.6. attēls) ātras pirolīzes procesā iegūtajām bio-ogļēm (BC\_Py) ir novērojami izteikti dziļi kanāli un poras, ko izraisa strauja organisko savienojumu iztvaikošana ātras pirolīzes procesā [88]. Sulfurētajām ātrās pirolīzes procesā iegūtajām bio-ogļēm (BC\_Py-

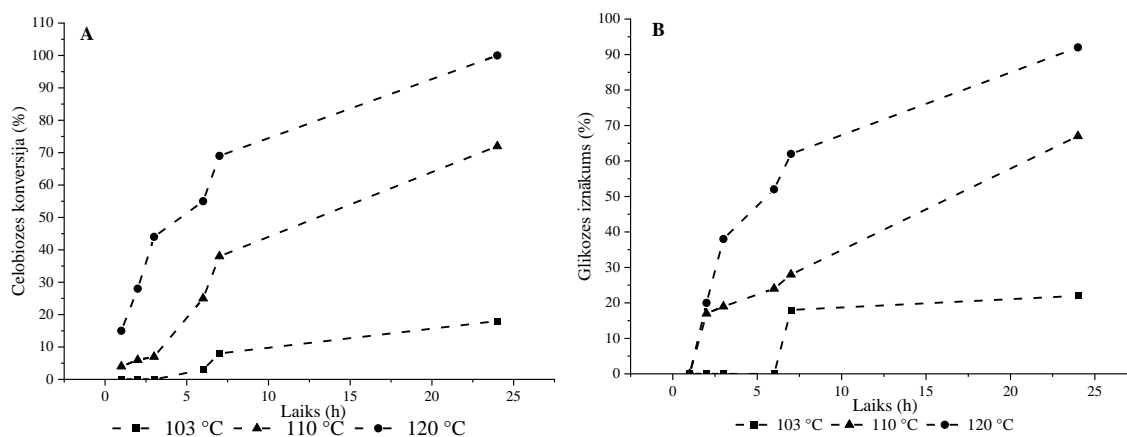
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) var novērot porainības samazināšanos. To var veicināt daļēja virsmas oksidēšanās, kondensācija un daļēja ogļu virsmas destrukcija sulfurēšanas procesā. Poru aizpildīšanās notiek -SO<sub>3</sub>H grupu adsorbcijas dēļ [89]. Salīdzinot karbonizētās bio-ogles (BC\_Carb) ar bio-ogļēm, kas iegūtas ātrās pirolīzes procesā (BC\_Py), būtiskas strukturālas atšķirības netika atrastas. To var izskaidrot ar nelielu temperatūras starpību starp ātrās pirolīzes procesu un karbonizāciju.



3.6. att. SEM attēli ātrās pirolīzes procesā iegūtajām bio-ogļēm – A (BC\_Py) un sulfurētajām bio-ogļēm – B (BC\_Py-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Celobiozes hidrolīzes metodes izstrādei reakcija tika veikta 103, 110 un 120 °C temperatūrā 1, 2, 3, 6, 7 un 24 stundas ar dažādām celobiozes un katalizatora masas attiecībām. Šo iegūto rezultātu standartnovirzes bija robežās no 1 līdz 3 %.

Pēc iegūtajiem datiem (3.7. attēls) redzams, ka augstākā temperatūrā celobiozes konversija un glikozes iznākums ir augstāks.



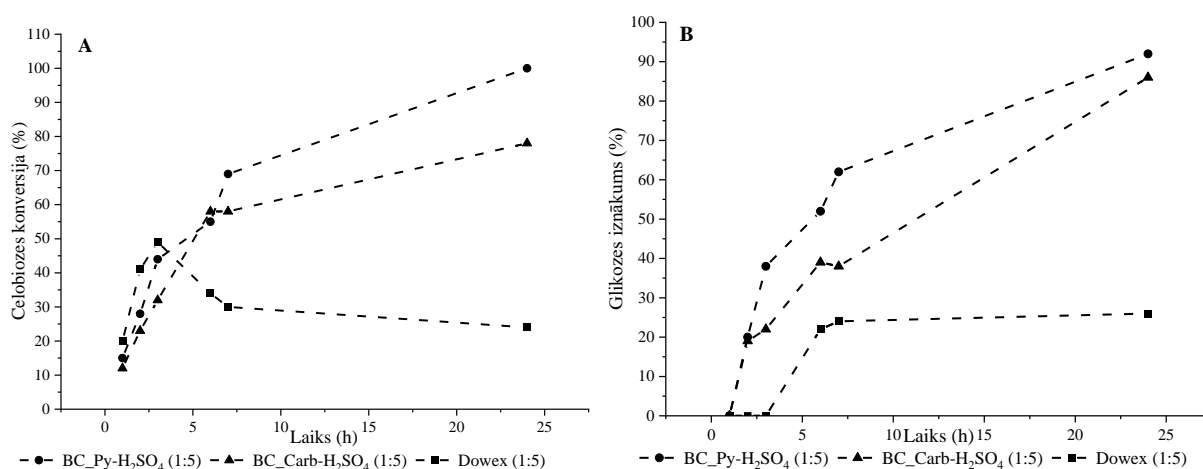
3.7. att. Celobiozes konversija – A un glikozes iznākums – B laikā 3 dažādās temperatūrās (103, 110, 120 °C) ar bioogļēm (BC\_Py-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Tika pārbaudīta arī dažādas celobiozes un katalizatora masas attiecības (1: 0,5, 1: 1, 1: 2,5, 1: 5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:25) ietekme ar bio-ogļu katalizatoru BC\_Py-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, hidrolīzi veicot 120 °C temperatūrā 6 stundas. Pēc iegūtajiem rezultātiem secināts, ka visaugstākos rezultātus var iegūt, ja CB hidrolīze tiek veikta, izmantojot CB un katalizatora attiecību 1:5 (3.3. tabula).

**Celbiozes konversija un glikozes iznākums pēc hidrolīzes reakcijas ar bio-ogļu katalizatoriem 120 °C temperatūrā 24 stundās ar CB un katalizatora attiecību 1:5, CB un glikozes adsorbcija un CB un glikozes adsorbcijas kapacitāte istabas temperatūrā 24 stundās**

Katalizators	CB konversija, %	Glikozes iznākums, %	CB adsorbcija, %	CB adsorbcijas kapacitāte, mg·g <sup>-1</sup>	Glikozes adsorbcija, %	Glikozes adsorbcijas kapacitāte, mg·g <sup>-1</sup>
Dowex	24	26	5	106	8	100
BC_Py_CHR	29	24	23	124	25	120
BC_Py-HNO <sub>3</sub>	49	40	18	118	26	120
BC_Py_Tar_Carb-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	63	45	39	138	25	117
BC_Carb_Steamm-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	69	21	66	164	40	139
BC_Carb-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	86	78	21	122	23	116
BC_Py-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	92	31	133	23	120

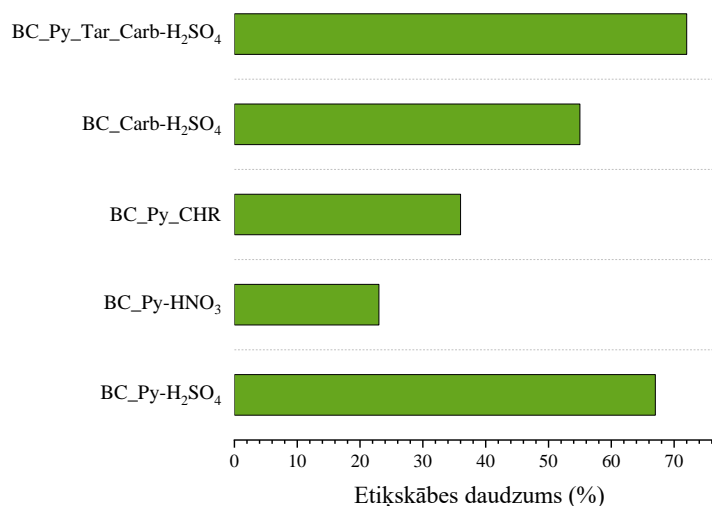
Visaugstāko celbiozes konversijas līmeni sasniedza katalizatori, kas iegūti pēc ķīmiskās apstrādes ar koncentrētu sērskābi: 78 % glikozes iznākums ar katalizatoru BC\_Carb-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> un 92 % glikozes iznākums ar katalizatoru BC\_Py-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Salīdzinājumam, ar komerciāli pieejamiem sulfurētiem sveķiem tika iegūts 26 % glikozes iznākums (3.8. att.).



**3.8. att. Celbiozes konversija (A) un glikozes iznākums (B) laikā CB hidrolīzes reakcijā, izmantojot bio-ogles un Dowex sveķus kā katalizatorus**

Etiķskābes esterifikācijas reakcijā visaugstāko katalītisko aktivitāti uzrādīja arī sulfurētās bio-ogles: etiķskābes konversija bio-ogļēm BC\_Carb-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bija 55 %, bet BC\_Py-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 67 % (3.9. att.).





3.9. att. Bio-ogļu katalizētas etiķskābes esterifikācijas reakcijas dati – etiķskābes saturs

Pārbaudītās bio-ogles uzrādīja atšķirīgas tendences to atkārtotai izmantošanai celbiozes hidrolīzes un etiķskābes esterifikācijas reakcijās, kas nozīmē, ka katru reakciju ietekmēja dažādas funkcionālās grupas. Abus sulfurētos bio-ogļu katalizatorus varēja izmantot līdz četrām reizēm, bez ievērojamas katalītiskās aktivitātes samazināšanās etiķskābes esterifikācijā. Celbiozes hidrolīzes gadījumā pārbaudītās bio-ogles pēc pirmās atkārtotas izmantošanas daļēji zaudēja katalītisko aktivitāti, bet tās joprojām varēja atkārtoti izmantot līdz piecām reizēm, jo celbiozes konversija palika nemainīga – 20 %. Tāpat ir svarīgi atzīmēt, ka bio-ogļu katalizators BC\_Py-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saglabāja savu katalītisko aktivitāti un var tikt efektīvi izmantots etiķskābes esterifikācijas reakcijā pat pēc izmantošanas celbiozes hidrolīzē.

Darba 3.2 nodaļā ir aprakstīta bio-ogļu iegūšana no bērza biomasas, to aktivācija un salīdzināti dažādi ieguves procesi, lai iegūtu heterogēnus bio-ogļu katalizatorus ar augstu katalītisko aktivitāti. Tādā veidā aprakstīta bērza biomasas valorizācija, izmantojot ātro pirolīzi kombinācijā ar heterogēno hidrolīzi. Cits bērza biomasas valorizācijas veids ir katalītiska hidrotermālā priekšapstrāde, kurā, izmantojot skābes katalizētu hidrolīzi, tiek iegūts furfurols, etiķskābe un lignocelulozes atlikums ar potenciālu tālākai valorizācijai, kas aprakstīts darba 3.3. nodaļā.

### 3.3. Bērza biomasas katalītiska hidrotermālā priekšapstrāde furfurola un etiķskābes iegūšanai

Rezultāti par furfurola iegūšanu no bērza koksnes skābes katalizētajā hidrolīzē atspoguļoti publikācijā P5 [81].

Sākotnējais bērza šķeldas raksturojums liecina, ka šī ir perspektīva izejviela, kas piemērota tālākai valorizācijai, pateicoties lielajam glikozes un ksilozes daudzumam. Ksiloze ir izejviela katalizētajā priekšapstrādes procesā, lai iegūtu furfuroļu un etiķskābi, savukārt glikozi saturošo LC atlikumu var izmantot tālākai pārstrādei celulozes šķiedru materiālos. No iegūtajiem rezultātiem aprēķināts, ka maksimālais teorētiskais furfurola daudzums, kas iegūstams no bērza koksnes skaidām (BWC), ir 16,45 % no sausnes.

Mūsu iepriekšējie pētījumi ir parādījuši, ka hemicelulozes deacetilēšanas un pentozes monosaharīdu dehidratācijas procesa galvenie parametri, kas ietekmē procesa dinamiku, iznākumu un LC atlikumā atlikušo celulozes daudzumu, ir katalizatora koncentrācija un daudzums, temperatūra un procesa ilgums [90]. Pamatojoties uz iepriekšējo zinātnisko pieredzi un literatūrā pieejamo informāciju [91–93], tika noteiktas šādas priekšapstrādes procesa parametru robežas – hidrolīzes procesa temperatūra (T) no 130 līdz 180 °C, katalizatora (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) koncentrācija (c) no 10 % līdz 95 %, procesa ilgums (τ) no 10 līdz 90 min, tvaika plūsmas ātrums reakcijas zonā (v) no 100 līdz 240 g·min<sup>-1</sup>, un katalizatora daudzums (m) no 3 % līdz 10 %. Savukārt nemainīgais faktors bija izejmateriāla mitrums (w). Mainīgo priekšapstrādes procesa parametru ietekme uz furfurola un etiķskābes veidošanos ir norādīta 3.4. tabulā. Izmantojot šķidrums hromatogrāfiju (minēts 2.3. nodaļā), tika noteikti arī tādu blakusproduktu kā skudrskābe, levulīnskābe un 5-HMF iznākumi. Analīzes tika veiktas trijos atkārtojumos un produktu iznākums ar standartnovirzēm tika aprēķināts, balstoties no vidējām vērtībām.

3.4. tabula

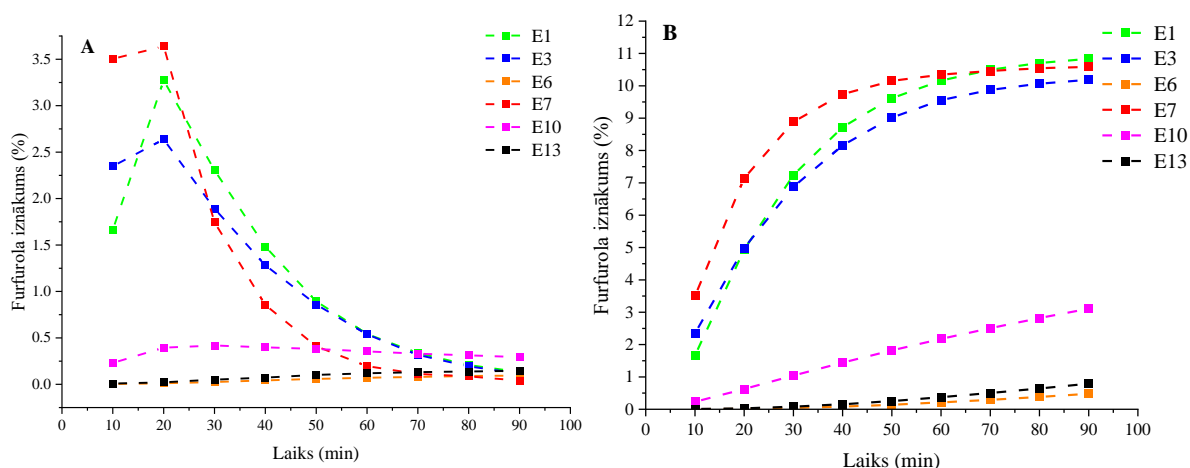
**Mainīgo priekšapstrādes procesa parametru ietekme uz furfurola un tā blakusproduktu iznākumu (%)**

Eksp. Nr,	Maināmie parametri, c/T/m/τ/v	Furfurols	Etiķskābe	Skudrskābe	Levulīnskābe	5-HMF	Lignoceluloze
E1	LC/10/180/3/85/100	10,84 ± 0,06	6,24 ± 0,04	1,00 ± 0,04	0,041 ± 0,012	0,15 ± 0,02	69,09 ± 0,06
E2	LC/10/180/3/10/100	1,97 ± 0,02	2,35 ± 0,04	0,24 ± 0,02	0,031 ± 0,002	0,050 ± 0,012	86,98 ± 0,07
E3	LC/85/180/3/85/100	10,18 ± 0,04	6,50 ± 0,06	1,32 ± 0,07	0,17 ± 0,02	0,34 ± 0,05	68,13 ± 0,08
E4	LC/47,5/155/6,5/50/170	5,49 ± 0,03	5,02 ± 0,04	0,50 ± 0,04	<LOD*	0,031 ± 0,009	82,62 ± 0,05
E5	LC/85/180/10/10/100	4,39 ± 0,02	3,40 ± 0,02	0,39 ± 0,03	<LOD	0,011 ± 0,002	77,85 ± 0,10
E6	LC/10/130/3/85/140	0,48 ± 0,03	3,26 ± 0,03	0,19 ± 0,02	<LOD	0,030 ± 0,011	95,18 ± 0,12
E7	LC/10/180/10/85/240	10,59 ± 0,08	6,36 ± 0,05	1,52 ± 0,06	0,24 ± 0,02	0,41 ± 0,06	82,31 ± 0,06
E8	LC/85/130/10/10/140	0,24 ± 0,02	1,39 ± 0,04	0,10 ± 0,02	<LOD	0,021 ± 0,008	94,34 ± 0,14
E9	LC/10/130/10/10/140	0,040 ± 0,010	1,76 ± 0,03	0,040 ± 0,010	<LOD	<LOD	97,68 ± 0,16
E10	LC/85/130/10/85/140	3,11 ± 0,04	4,42 ± 0,02	0,38 ± 0,04	<LOD	0,010 ± 0,004	88,30 ± 0,10
E11	LC/85/180/3/10/240	3,33 ± 0,03	3,22 ± 0,07	0,38 ± 0,02	0,020 ± 0,011	0,041 ± 0,002	88,59 ± 0,06
E12	LC/85/130/3/10/100	0,039 ± 0,002	0,51 ± 0,04	0,040 ± 0,011	<LOD	<LOD	98,07 ± 0,07
E13	LC/10/130/10/85/100	0,79 ± 0,06	4,43 ± 0,08	0,26 ± 0,03	<LOD	<LOD	92,11 ± 0,16

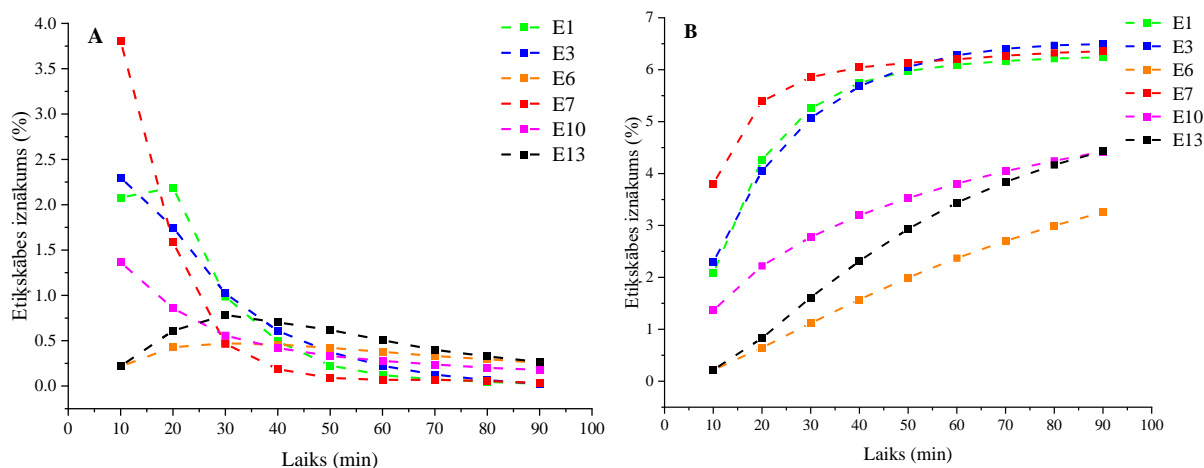
\*LOD = 0,015 %

Furfurola iznākums bija robežās no 0,04 % līdz 10,84 % no sausas izejvielas, tas ir, no 0,21 % līdz 65,87 % no teorētiskā furfurola daudzuma.

Apsverot etiķskābes un furfurola iznākumu atsevišķos laika punktos (10 minūtes) (3.10. un 3.11. attēls), ir pamanāms, ka vislielākais vēlamo produktu skaits tika iegūts 20. minūtē, kas nozīmē, ka gan etiķskābei, gan furfurolam lielākā daļa daudzuma tika iegūta procesa sākumā, pirmajās 50 min. Pēc šī brīža iegūtais daudzums ievērojami samazinājās. Furfurolam vislielākais daudzums tika iegūts pēc 20 min. Tas bija visvairāk pamanāms eksperimentos E7, E1 un E3. Eksperimenti E2, E5, E8, E9, E11 un E12 nav parādīti dinamiskā iznākuma vai kopējā iznākuma grafikā, jo kopējais laiks šiem eksperimentiem bija tikai 10 minūtes, kas nozīmē, ka vizualizācijai varēja iegūt tikai 1 datu punktu. Lielāko furfurola un etiķskābes iznākumu ieguva eksperimentā E7 ar šādiem procesa apstākļiem: katalizatora koncentrācija 10 %; procesa temperatūra 180 °C; katalizatora daudzums 10 %; procesa ilgums 90 min; un tvaika plūsmas ātrums 240 g·min<sup>-1</sup>. Attēlos 3.10. un 3.11. redzams, ka eksperimentā E7 bija vislielākā dinamiskā furfurola un etiķskābes iznākums. Tas parāda, ka ar salīdzinoši īsāku apstrādes laiku var iegūt augstu furfurola saturu, kas varētu pozitīvi ietekmēt iegūtā lignocelulozes (LC) atlikuma kvalitāti pēc pirmapstrādes.



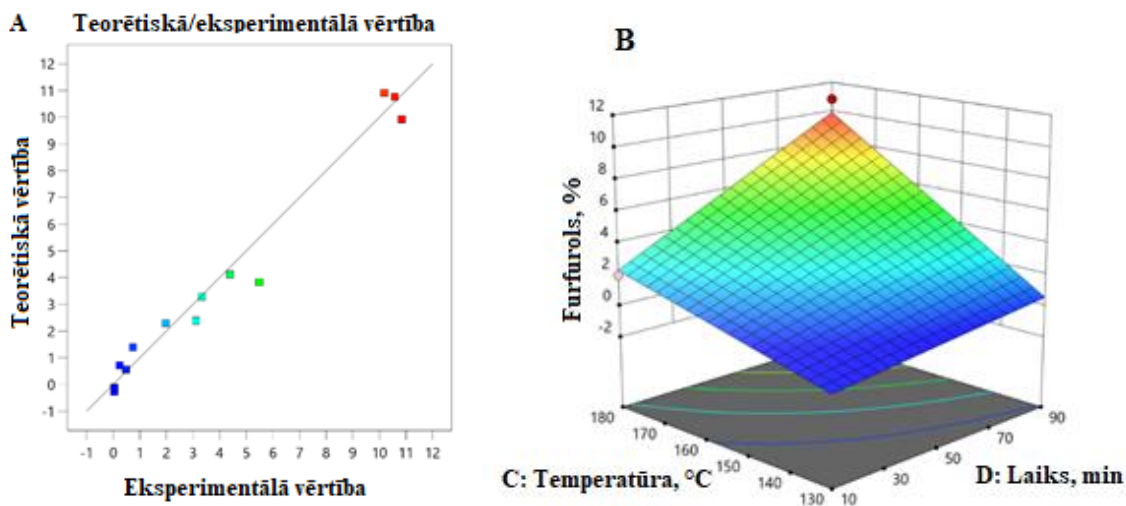
3.10.att. Furfurola iznākums (%) ar atsevišķiem laika posmiem (A) un kopējā furfurola iznākums (%) (B)



3.11.att. Etiķskābes iznākums (%) ar atsevišķiem laika posmiem (A) un kopējais etiķskābes iznākums (%) (B)

Pēc *DesignExpert11* datiem, galvenie priekšapstrādes procesa parametri, kas ietekmēja furfurola iznākumu priekšapstrādes procesā, bija temperatūra (53,3 %) un procesa ilgums (29,8 %). Katalizatora koncentrācija (1,3 %), katalizatora daudzums (0,9 %) un tvaika plūsmas ātrums reakcijas zonā (0,2 %) būtiski neietekmē procesa modeli.

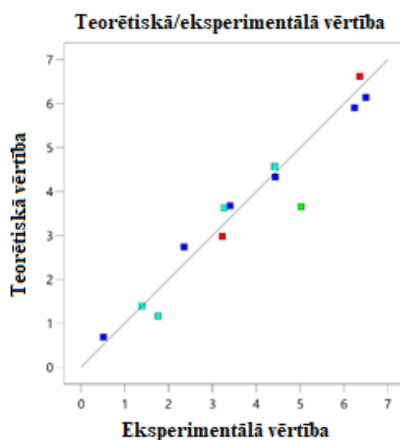
Kā redzams 3.12. attēlā, iegūtais furfurola iznākums pirmapstrādes procesa eksperimentos bija salīdzināms ar vērtībām, kas prognozētas ar *DesignExpert11*, ar nelielu kļūdas robežu.



3.12.att. Teorētiskais un eksperimentālais furfurola iznākums (atlikuma likne pēc *DesignExpert11*)

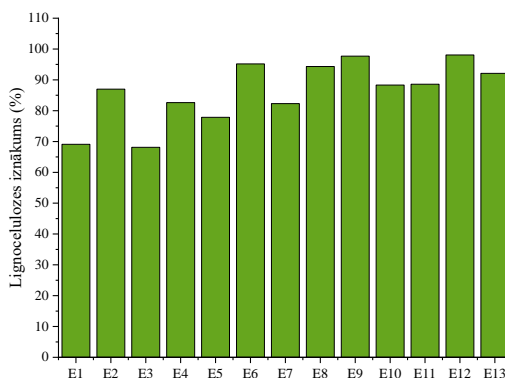
Etiķskābes iznākums bija robežās no 0,51 % līdz 6,5 % no izejvielas, kas ir 5,4 % līdz 96,9 % no teorētiskā etiķskābes daudzuma. Priekšapstrādes procesa parametri bērza koksnes deacetilēšanai ir līdzīgi pentozes monosaharīda dehidratācijai. Priekšapstrādes procesa parametri, kuriem bija lielāka ietekme uz deacetilēšanas procesu, bija temperatūra un apstrādes laiks.

Kā redzams 3.13. attēlā, iegūtie etiķskābes iznākumi pirmapstrādes procesa eksperimentos bija salīdzināma ar daudzumiem, kas prognozēti ar *DesignExpert11*. Šim modelim standartnovirze bija 0,43 un  $R^2 = 0,97$ .

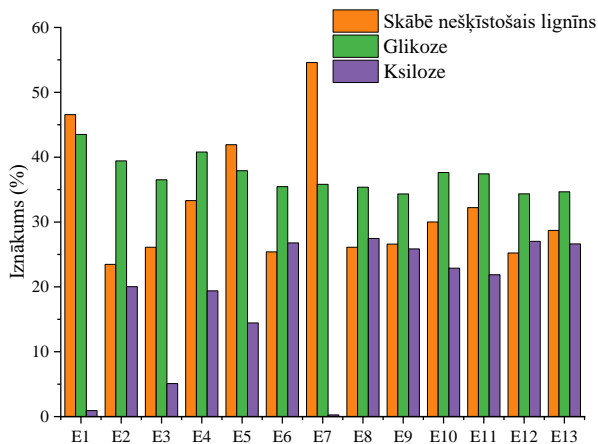


3.13.att. Teorētiskais un eksperimentālais etiķskābes iznākums (atlikuma likne pēc *DesignExpert11*)

Iegūtie LC frakciju iznākumi (3.14. attēls) bija robežās no 69 % līdz 97 % no biomasas ar dažādu tīrības pakāpi, kā parādīts 3.15. attēlā. Iegūtie LC iznākumi liecina, ka šo pirmapstrādi var veiksmīgi integrēt tālākā pārstrādes ceļā, polimēru LC šķiedras iegūšanai.



3.14.att. Lignocelulozes iznākums no izejas materiāla



3.15.att. Dominējošo savienojumu daudzums lignocelulozes frakcijā

Iegūtā LC atlikuma komponentu (lignīna, glikozes un ksilozes) relatīvo attiecību izteiksmē (3.14. attēls) bija manāmas izteiktākas atšķirības atkarībā no pirmapstrādes apstākļiem — procesa temperatūras un ilguma. Salīdzinot iegūtās LC frakcijas ar neapstrādātu biomasu, visās frakcijās nebija manāms lignīna un glikozes satura pieaugums koncentrācijas efekta dēļ, kas saistīts ar ksilozes atdalīšanu un to sekojošo pārveidošanu par pievienotās vērtības produktiem (t.i. furfurolu un etiķskābi). Uzskatot iegūtās LC frakcijas par izejvielu polimēru lignīna un celulozes šķiedras iegūšanai, eksperimentā E7 tika iegūts LC atlikums ar vislielāko lignīna un celulozes saturu un minimāliem ksilozes piemaisījumiem, pie šādiem eksperimenta apstākļiem: katalizatora koncentrācija 10 %; procesa temperatūra 180 °C; katalizatora daudzums 10 %; procesa ilgums 90 min; un tvaika plūsmas ātrums 240 g·min<sup>-1</sup>. Dati par furfurola un etiķskābes iznākumu ļauj secināt, ka veiksmīgai priekšapstrādei visefektīvākajā procesā tiek izmantoti tādi paši apstākļi.

Rezultāti par furfurola iegūšanu no bērza koksnes skābes katalizētajā hidrolīzē atspoguļoti publikācijā P6 [94].

Tika noteikti turpmākie procesa parametri (3.5. tabula), un pēc to ieviešanas varēja spriest, kādā virzienā turpināt eksperimentālo darbu. Ir svarīgi atzīmēt, ka eksperimentālais dizains un procesa parametri ir atkarīgi no izmantotā biomasas veida, katalizatora un hidrolīzes reaktora veida. Savukārt nemainīgie faktori bija izejvielas mitrums (w) – 40 %, un tvaika plūsmas ātrums (v) – 120 mL·min<sup>-1</sup>.

Procesa parametri furfurola iegūšanai no bērza koksnes skābes katalizētajā hidrolīzē

Nr.p.k.	Katalizatora konc., (c)	Temperatūra, (T)	Katalizatora daudzums, (m)	Laiks, ( $\tau$ )
	%	°C	wt. %	min
1	70	175	4	10
2	70	165	5	10
3	85	165	4	60
4	85	165	3	35
5	85	155	4	35
6	70	155	4	10
7	55	165	3	35
8	70	165	3	60
9	85	175	4	35
10	55	165	5	35
11	70	155	5	35
12	55	155	4	35
13	70	175	3	35
14	70	155	4	60
15	70	165	3	10
16	70	165	4	35
17	85	165	5	35
18	70	175	4	60
19	70	155	3	35
20	55	165	4	10
21	55	175	4	35
22	70	175	5	35
23	70	165	5	60
24	85	165	4	10
25	55	165	4	60

Iepriekšējā publikācijā [81], izmantojot datorprogrammu *DesignExpertII*, tika izstrādāts sākotnējais pilnais faktoriālais eksperimentālais plāns, un pēc tā realizācijas varēja izlemt, kādā virzienā turpināt eksperimentālos pētījumus un atrast optimālos procesa parametrus pirmapstrādes procesam. Eksperimentālais darbs tika veikts 25 dažādiem eksperimentiem. Šo divdesmit piecu eksperimentu laikā kopā tika iegūti deviņdesmit četri paraugi ar diviem paralēliem paraugiem. Kondensāta paraugi, kas satur furfurolu, etiķskābi un citus savienojumus, tika savākti dažādos laika posmos un analizēti pēc tam ar HPLC. Turklāt tika iegūts arī LC atlikums un noteikts tās ķīmiskais sastāvs.

Pēc iegūtajiem datiem (3.6. tabula) redzams, ka vislabākie eksperimentālie apstākļi furfurola un etiķskābes iegūšanai tiek sasniegti eksperimentā nr.18, kur izmantotā katalizatora koncentrācija bija 70 %, katalizatora daudzums bija 4 masas%, reakcijas temperatūra bija 175 °C un apstrādes laiks bija 60 minūtes. Mazākais furfurola un etiķskābes daudzums (%) bija eksperimentam nr. 6, kur katalizatora koncentrācija bija 70 %, katalizatora daudzums bija 4

masas%, reakcijas temperatūra bija 155 °C un apstrādes laiks bija 10 min. Kopējais skudrskābes, levulīnskābes un 5-HMF daudzums visos eksperimentos bija mazāks par 1 %.

3.6. tabula

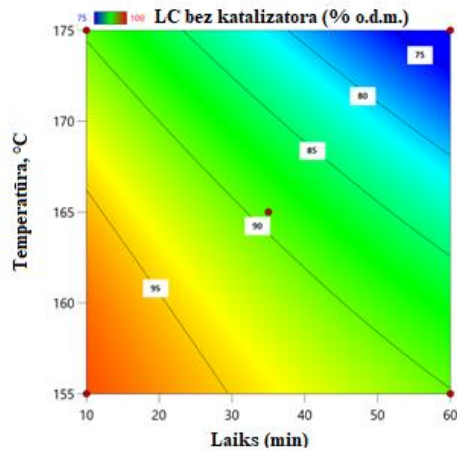
Kondensāta ķīmiskais sastāvs pēc hidrolīzes

Nr.p.k.	Daudzums, %				
	Skudrskābe	Etiķskābe	Levulīnskābe	5-HMF	Furfuols
1	0,221 ± 0,011	1,681 ± 0,011	0,05 ± 0,04	<LOD**	1,42 ± 0,10
2	0,14 ± 0,02	0,91 ± 0,03	<LOD*	<LOD	0,51 ± 0,04
3	0,59 ± 0,02	4,862 ± 0,011	0,052 ± 0,011	0,030 ± 0,010	7,05 ± 0,11
4	0,35 ± 0,02	3,531 ± 0,011	0,042 ± 0,012	<LOD	2,78 ± 0,04
5	0,29 ± 0,11	3,22 ± 0,03	0,031 ± 0,011	<LOD	1,55 ± 0,19
6	0,09 ± 0,05	0,52 ± 0,04	<LOD	<LOD	0,17 ± 0,09
7	0,38 ± 0,03	2,47 ± 0,11	0,042 ± 0,013	<LOD	2,45 ± 0,07
8	0,521 ± 0,012	4,711 ± 0,012	0,052 ± 0,012	0,020 ± 0,010	5,60 ± 0,02
9	0,53 ± 0,06	4,602 ± 0,013	0,051 ± 0,012	0,021 ± 0,011	6,62 ± 0,09
10	0,401 ± 0,011	4,36 ± 0,02	0,031 ± 0,011	<LOD	4,26 ± 0,02
11	0,31 ± 0,04	3,42 ± 0,02	0,030 ± 0,010	<LOD	1,78 ± 0,03
12	0,28 ± 0,11	3,03 ± 0,03	0,032 ± 0,010	<LOD	1,34 ± 0,04
13	0,48 ± 0,06	4,25 ± 0,02	0,061 ± 0,010	0,02 ± 0,01	5,79 ± 0,05
14	0,401 ± 0,011	4,201 ± 0,012	0,041 ± 0,011	0,01 ± 0,01	2,91 ± 0,20
15	0,13 ± 0,03	0,71 ± 0,03	<LOD	<LOD	0,380 ± 0,010
16	0,40 ± 0,07	4,041 ± 0,012	0,031 ± 0,011	<LOD	3,581 ± 0,011
17	0,430 ± 0,012	4,163 ± 0,012	0,041 ± 0,010	<LOD	3,94 ± 0,03
18	0,67 ± 0,04	5,3 ± 0,02	0,08 ± 0,02	0,061 ± 0,011	10,04 ± 0,02
19	0,27 ± 0,07	2,571 ± 0,012	0,030 ± 0,011	<LOD	1,05 ± 0,14
20	0,15 ± 0,07	0,960 ± 0,010	<LOD	<LOD	0,52 ± 0,08
21	0,47 ± 0,03	4,241 ± 0,011	0,051 ± 0,012	0,021 ± 0,011	5,48 ± 0,04
22	0,54 ± 0,03	4,631 ± 0,012	0,050 ± 0,010	0,022 ± 0,011	6,85 ± 0,04
23	0,62 ± 0,01	5,152 ± 0,012	0,05 ± 0,02	0,031 ± 0,012	7,192 ± 0,010
24	0,15 ± 0,04	0,953 ± 0,013	0,020 ± 0,010	<LOD	0,52 ± 0,14
25	0,52 ± 0,08	4,50 ± 0,02	0,020 ± 0,010	0,021 ± 0,012	5,82 ± 0,03

\*LOD (levulīnskābei) = 0,012 %; LOD\*\* (5-HMF) = 0,015 %

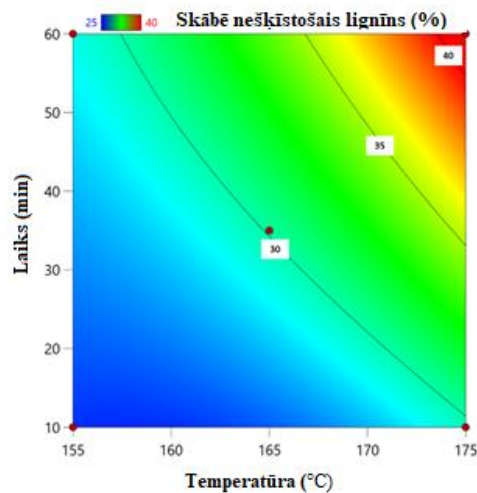
Pēc 3.16. attēla var novērot, ka mazākais lignocelulozes daudzums bija eksperimentam nr. 18, kur tika izmantoti maksimālie apstrādes parametri. Lielākais lignocelulozes daudzums tika iegūts eksperimentiem Nr. 15 (katalizatora koncentrācija bija 70 %, katalizatora daudzums 3 masas%, reakcijas temperatūra 165 °C un apstrādes laiks 10 min) un Nr. 24 (katalizatora koncentrācija bija 85 %, katalizatora daudzums 4 masas%, reakcijas temperatūra 165 °C un apstrādes laiks 10 min).





3.16. att. Priekšapstrādes procesa parametru ietekme uz lignocelulozes daudzumu bez katalizatora pēc hidrolīzes, faktiskie faktori regresijas modelim ir  $A = 70$  un  $B = 4$

Lielākais skābē nešķīstošā lignīna daudzums (%) ir eksperimentam Nr. 18, bet vismazākais eksperimentam Nr. 6 un Nr. 19 (3.17. attēls). Šo eksperimentu vienojošais elements ir katalizatora koncentrācija (70 %) un reakcijas temperatūra (155 °C). Vislielākais glikāna iznākums bija eksperimentiem Nr. 3 katalizatora koncentrācija 85 %, katalizatora daudzums 4 masas%, reakcijas temperatūra 165 °C un apstrādes laiks 60 minūtes) un Nr. 18 (3.7. tabula). Arabināna iznākums visos eksperimentos bija zem 1 %, bet mannāna un galaktāna iznākums bija zem 5 %.



3.17. att. Priekšapstrādes procesa parametru ietekme uz skābē nešķīstošā lignīna daudzumu iegūtajā LC atlikumā, faktiskie faktori regresijas modelim ir  $A = 70$  un  $B = 4$

Ogļhidrātu masas daļa (%) lignocelulozes atlikumā pēc hidrolīzes

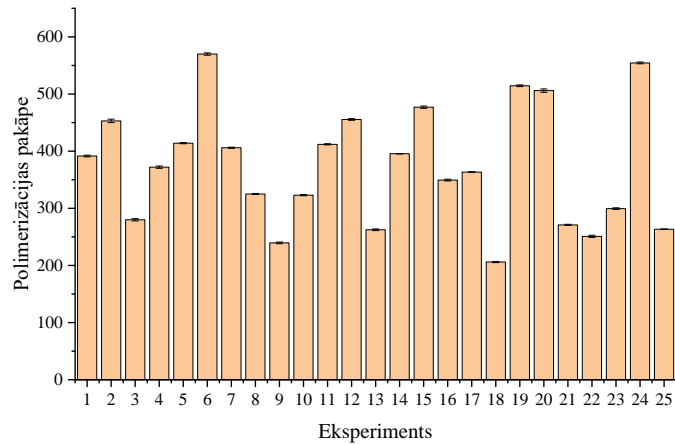
Nr.p.k.	Masas daļa, %				
	Glikāns	Ksilāns	Arabināns	Galaktāns	Mannāns
	40 ± 4	21,9 ± 0,5	0,5 ± 0,2	2,09 ± 0,17	1,14 ± 0,08
1	40 ± 5	22,3 ± 0,3	0,8 ± 0,5	1,87 ± 0,12	1,30 ± 0,16
2	46 ± 6	15,5 ± 1,7	0,4 ± 0,2	1,86 ± 0,18	0,96 ± 0,05
3	40 ± 6	20,6 ± 0,2	0,5 ± 0,3	1,90 ± 0,12	1,061 ± 0,011
4	39 ± 6	21,7 ± 0,2	0,5 ± 0,2	1,79 ± 0,15	0,88 ± 0,05
5	36 ± 5	22,81 ± 0,08	0,4 ± 0,2	1,9 ± 0,3	0,99 ± 0,04
6	41 ± 5	21,6 ± 0,5	0,31 ± 0,10	2,26 ± 0,19	0,74 ± 0,03
7	43 ± 5	17,2 ± 0,4	0,27 ± 0,10	2,32 ± 0,14	0,76 ± 0,05
8	44 ± 5	13,5 ± 0,5	0,29 ± 0,11	1,751 ± 0,011	0,59 ± 0,04
9	42 ± 5	19,86 ± 0,04	0,38 ± 0,11	2,35 ± 0,03	0,80 ± 0,04
10	39 ± 4	22,14 ± 0,06	0,37 ± 0,11	2,08 ± 0,02	0,99 ± 0,05
11	38 ± 4	22,11 ± 0,06	0,47 ± 0,03	2,371 ± 0,012	0,97 ± 0,05
12	45 ± 5	14,2 ± 0,4	0,30 ± 0,20	0,74 ± 0,19	1,0 ± 0,2
13	40 ± 5	19,1 ± 0,7	0,60 ± 0,40	0,69 ± 0,10	1,11 ± 0,12
14	37 ± 5	22,50 ± 0,06	0,61 ± 0,22	0,841 ± 0,010	1,08 ± 0,04
15	42 ± 6	18,8 ± 0,2	0,38 ± 0,05	0,82 ± 0,07	0,72 ± 0,02
16	43 ± 6	18,47 ± 0,11	0,38 ± 0,10	0,56 ± 0,13	0,72 ± 0,08
17	46 ± 4	17,82 ± 0,10	0,17 ± 0,11	0,901 ± 0,011	0,80 ± 0,03
18	39 ± 3	22,86 ± 0,14	0,29 ± 0,07	2,60 ± 0,04	0,71 ± 0,05
19	37 ± 4	23,2 ± 0,5	0,33 ± 0,07	2,69 ± 0,02	0,83 ± 0,08
20	43 ± 5	15,20 ± 0,11	0,22 ± 0,03	1,981 ± 0,012	0,69 ± 0,05
21	45 ± 6	12,9 ± 0,2	0,22 ± 0,06	1,82 ± 0,18	0,53 ± 0,02
22	44 ± 5	16,4 ± 0,4	0,23 ± 0,03	1,59 ± 0,08	0,56 ± 0,03
23	37 ± 4	22,66 ± 0,02	0,37 ± 0,06	3,08 ± 0,02	0,84 ± 0,05
24	44 ± 3	15,2 ± 0,7	0,26 ± 0,02	2,45 ± 0,14	0,670 ± 0,010

Piemaisījumu saturs bija vismazākais eksperimentā Nr. 17, kur furfurola un etiķskābes masas daļa bija attiecīgi  $1,78 \pm 0,02$  % un  $0,30 \pm 0,02$  % (3.8. tabula). Šī eksperimenta parametri bija sekojoši: katalizatora koncentrācija bija 70 %, katalizatora daudzums bija 4 masas%, reakcijas temperatūra bija 175 °C un apstrādes laiks bija 60 minūtes.

Piemaisījumu saturs kondensātā pēc hidrolīzes

Nr.p.k.	Daudzums, %				
	Skudrskābe	Etiķskābe	Levulīnskābe	5-HMF	Furfurols
	0,531 ± 0,010	1,260 ± 0,011	0,70 ± 0,04	0,401 ± 0,010	3,03 ± 0,10
1	0,44 ± 0,02	1,87 ± 0,03	0,63 ± 0,03	0,371 ± 0,011	3,02 ± 0,04
2	0,51 ± 0,02	0,461 ± 0,010	0,82 ± 0,03	0,43 ± 0,05	2,31 ± 0,11
3	0,51 ± 0,02	1,101 ± 0,010	0,63 ± 0,02	0,360 ± 0,010	2,87 ± 0,04
4	0,46 ± 0,11	1,22 ± 0,03	0,55 ± 0,04	0,350 ± 0,010	2,82 ± 0,19
5	0,40 ± 0,05	2,58 ± 0,04	0,481 ± 0,011	0,34 ± 0,02	2,93 ± 0,09
6	0,37 ± 0,03	1,07 ± 0,11	0,46 ± 0,12	0,401 ± 0,012	2,68 ± 0,07
7	0,351 ± 0,011	0,591 ± 0,011	0,621 ± 0,011	0,391 ± 0,012	2,39 ± 0,02
8	0,48 ± 0,06	0,420 ± 0,010	0,77 ± 0,04	0,421 ± 0,012	2,17 ± 0,09
9	0,441 ± 0,012	0,69 ± 0,02	0,62 ± 0,02	0,391 ± 0,012	2,72 ± 0,02
10	0,39 ± 0,04	1,12 ± 0,02	0,53 ± 0,04	0,371 ± 0,012	2,72 ± 0,03
11	0,43 ± 0,11	1,40 ± 0,03	0,50 ± 0,03	0,371 ± 0,011	2,93 ± 0,04
12	0,50 ± 0,06	0,57 ± 0,02	0,74 ± 0,02	0,402 ± 0,011	2,33 ± 0,05
13	0,391 ± 0,011	0,841 ± 0,012	0,540 ± 0,010	0,421 ± 0,012	2,6 ± 0,2
14	0,43 ± 0,03	2,52 ± 0,03	0,49 ± 0,04	0,401 ± 0,013	3,060 ± 0,010
15	0,41 ± 0,07	0,710 ± 0,011	0,61 ± 0,03	0,421 ± 0,011	2,831 ± 0,010
16	0,430 ± 0,012	0,721 ± 0,010	0,66 ± 0,06	0,432 ± 0,011	2,82 ± 0,03
17	0,56 ± 0,04	0,30 ± 0,02	1,09 ± 0,06	0,44 ± 0,03	1,78 ± 0,02
18	0,51 ± 0,07	1,651 ± 0,011	0,60 ± 0,02	0,371 ± 0,010	2,77 ± 0,14
19	0,45 ± 0,07	2,060 ± 0,010	0,581 ± 0,011	0,371 ± 0,011	3,18 ± 0,08
20	0,63 ± 0,03	0,571 ± 0,011	0,841 ± 0,010	0,430 ± 0,010	2,38 ± 0,04
21	0,71 ± 0,03	0,440 ± 0,010	0,92 ± 0,04	0,421 ± 0,011	2,22 ± 0,04
22	0,680 ± 0,010	0,480 ± 0,011	0,841 ± 0,010	0,431 ± 0,011	2,281 ± 0,012
23	0,50 ± 0,04	2,050 ± 0,011	0,62 ± 0,04	0,40 ± 0,03	3,15 ± 0,14
24	0,51 ± 0,08	0,440 ± 0,011	0,68 ± 0,04	0,481 ± 0,010	2,05 ± 0,03

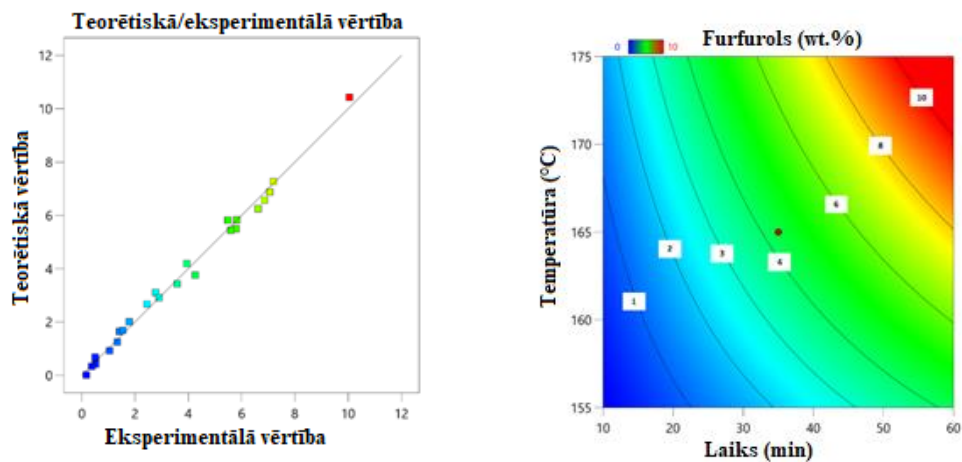
Ir ļoti svarīgi, lai vidējā celulozes polimerizācijas pakāpe LC atlikumā pēc furfurola iegūšanas procesā tiktu samazināta līdz 200. Tas nozīmē, ka tiek ietekmēta koksnes šūnu sienīņu struktūra, un būs nepieciešama mazāks enerģijas daudzums termomehāniskajā šķiedrošanas procesā. Celulozes polimerizācijas pakāpes izmaiņas atdalītajos LC atlikumos pēc furfurola iegūšanas procesa liecina par šī resursa pieejamību tālākai apstrādei (3.18. attēls). Eksperimentam ar vislabākajiem rezultātiem (nr. 18) polimerizācijas pakāpe tika samazināta līdz 200. Tas liecina, ka šim paraugam ir būtiski izmainīta šūnu sienīņu struktūra, un turpmāka šī resursa izmantošana var tikt realizēta maigākos apstākļos, saglabājot energoresursus, kā arī iegūtās celulozes kvalitāti. Var pieņemt, ka zemāka polimerizācijas pakāpe iegūtajos LC atlikumos var vēl vairāk atvieglot celulozes procesu un iegūtās celulozes šķiedras celulozes sastāvā būs īsākas, salīdzinot ar nemodificētās izejvielas celulozes procesu.



3.18.att. Celulozes polimerizācijas pakāpes izmaiņas furfurola iegūšanas procesā

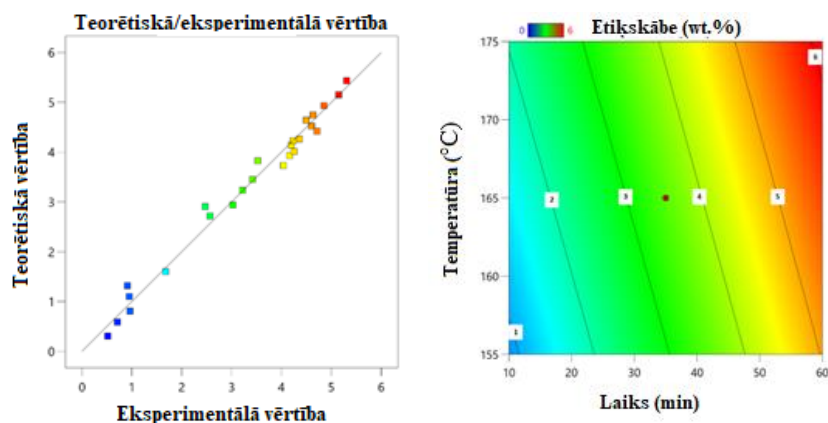
Lai raksturotu iegūtos rezultātus no procesa efektivitātes viedokļa, rezultāti tika apstrādāti, izmantojot *DesignExpert11*. Iegūtās atlikuma līknes atklāj, kā prognozētie rezultāti korelē ar iegūtajiem eksperimentālajiem rezultātiem, un iegūtie virsmas grafiki parāda, kā procesa parametri ietekmēja iegūtos rezultātus.

Šim regresijas modelim standarta novirze bija 0,29 ar  $R^2$  0,993. Furfurola virsmas grafiks parāda, ka, lai iegūtu maksimālo furfurola daudzumu, procesa apstākļi ir jāoptimizē, izmantojot augstāko iespējamo temperatūru, kā arī ilgāko procesa ilgumu, kas nodrošina lielāku LC materiāla konversijas daudzumu līdz furfurolam (3.19. attēls). Tas, protams, neņem vērā nevēlamas blakusparādības un degradāciju, kas var rasties tik skarbos apstākļos.



3.19. att. Teorētiskais un eksperimentālais furfurola iznākums (atlikuma līkne pēc *DesignExpert11*) (*pa kreisi*); priekšapstrādes procesa parametru ietekme uz furfurola iznākumu (*pa labi*); faktiskie faktori regresijas modelim ir  $A = 85$  un  $B = 5$

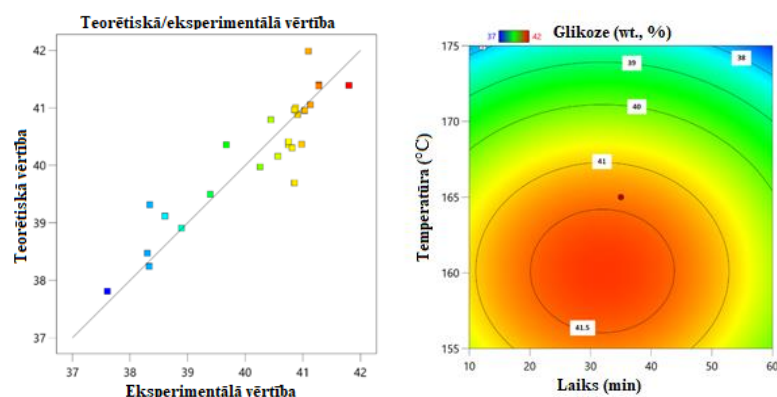
Līdzīgi kā furfurola iegūtie rezultāti, etiķskābes prognozēšanas modelis labi atbilst iegūtajiem datiem ar iegūto procesa vienādojumu. Šim prognozēšanas modelim standarta novirze bija 0,23 ar  $R^2$  0,98 (3.20. attēls).



3.20.att. Teorētiskais un eksperimentālais etiķskābes iznākums (atlikuma līkne pēc *DesignExpert11*) (pa kreisi); priekšapstrādes procesa parametru ietekme uz etiķskābes iznākumu (pa labi); faktiskie faktori regresijas modelim ir  $A = 85$  un  $B = 5$

Tālāk tika veikta procesa parametru optimizācija maksimālai glikozes iznākumam LC atlikumā pēc furfurola iegūšanas.

Šim prognozēšanas modelim standartnovirze bija 0,58 ar  $R^2$  0,84. Šeit virsmas diagramma atklāja, ka, lai nodrošinātu maksimālu celulozes šķiedras saglabāšanos atlikušajā LC atlikuma frakcijā, ir svarīgi, lai furfurola iegūšanas temperatūra būtu aptuveni 162 °C un procesa ilgums būtu aptuveni 40 minūtes (3.21. attēls). Novirze no šiem nosacījumiem noved pie nepilnīgas hemicelulozes transformācijas maigākos apstākļos, kas savukārt noved pie mazāka relatīvā celulozes daudzuma, vai arī, ja apstākļi ir skarbāki par optimālajiem, tas noved pie nevajadzīgas celulozes šķiedras degradācijas, nevēlamām degradācijas/kondensācijas reakcijām, kas arī samazinātu celulozes šķiedras daudzumu LC atlikumā.



3.21.att. Teorētiskais un eksperimentālais glikozes iznākums (atlikuma līkne pēc *DesignExpert11*) (pa kreisi); priekšapstrādes procesa parametru ietekme uz glikozes iznākumu (pa labi); faktiskie faktori regresijas modelim ir  $A = 85$  un  $B = 5$

Bērza šķelda ir resurss, ko var veiksmīgi integrēt uz biorafinēšanu balstītā pārstrādes ceļā, vienlaikus iegūstot furfuroļu, etiķskābi un ar celulozes šķiedrām bagātinātu LC atlikumu. Vislabākie rezultāti gan furfurola iznākuma, gan lignocelulozes atlikuma tīrības ziņā tika iegūti ar katalizatora koncentrāciju 70 %, katalizatora daudzumu 4 masas%, reakcijas temperatūrā 175 °C un apstrādes laikā 60 minūtes (eksperiments nr. 18). Šādos apstākļos iegūtais atlikums ir daudzsološa izejviela turpmākai izmantošanai celulozes veidošanās procesos, lai iegūtu augstas kvalitātes un tīras celulozes šķiedras. Pēc *DesignExpert11* datu apkopošanas optimizētie procesa apstākļi bija šādi: katalizatora koncentrācija 85 %, katalizatora daudzums 5% no biomasas masas, temperatūra 164 °C un apstrādes laiks 52 minūtes.

Promocijas darba 3.3. nodaļā aprakstīta kombinēta biomasas pārstrādes process ieviešana, kas sevī ietver secīgu furfurola iegūvi, kā arī iegūtā atlikuma mehano-ķīmisko šķiedrošanu, tādejādi panākot pilnīgu bērza koksnes izmantošanu. Šī biomasas pārstrādes procesa ieviešanai un optimizācijai tika izstrādāta HPLC-RI metode ogļhidrātu, furāna tipa savienojumu un organisko skābju vienlaicīgai noteikšanai. Industriāli iegūstot bērza koksni, lielos apjomos ir pieejams blakusprodukts – bērza ārējā miza, kas ir produkts ar augstu valorizācijas potenciālu. Šī resursa valorizācijas iespējas atspoguļotas darba 3.4. un 3.5. nodaļās.

### **3.4. Bērza ārējās mizas ekstraktu sastāva izmaiņas pēc pārkristalizācijas ar C2-C5 alkanoliem**

Rezultāti par bērzu ārējās mizas ekstraktu sastāva izmaiņām pēc pārkristalizācijas ar C2-C5 alkanoliem attēloti publikācijā P7 [83].

Pirms pārkristalizācijas ar katru šķīdinātāju tika noteikta maksimālā šķīdība viršanas temperatūrā. Ekstraktvielas tika analizētas, izmantojot GC-FID sistēmu un optimizētu metodi, kur betulīns, lupeols un betulīnskābe tika derivatizēti, veicot sililēšanu. Kā redzams 3.9. tabulā, no bērza ārējās mizas izdalīto ekstraktvielu šķīdībai ir tendence palielināties, ja šķīdinātāja viršanas temperatūra ir augstāka, izņemot 2-propanola gadījumā. Šķīdība 1-pentanolā bija augsta — 486,8 g·L<sup>-1</sup>. Taču ar šādu piesātinājumu nav iespējams veikt karsto filtrēšanu, jo triterpēni sāk strauji kristalizēties kopā ar fenola savienojumiem uzreiz pēc nelielas šķīduma temperatūras pazemināšanās. Izveidojās ļoti bieza suspensija, un turpmākas darbības nebija iespējamās. Tāpat bērza ārējās mizas ekstraktvielu augstā šķīdība 1-butanolā izraisīja triterpēnu un fenola savienojumu ātru nogulsnešanos pēc nelielas atdzesēšanas.

Pārkristalizācijai 2-propanolā tika izmantoti 20 g, 25 g, 29 g vai 33 g ekstraktvielu. 3.12. tabulā parādītie rezultāti liecina, ka 2-propanola viršanas temperatūrā ekstraktvielu šķīdība bija

33,2 g·L<sup>-1</sup>. Sausā atlikuma masa bija vidēji 13,6–14,1 g·L<sup>-1</sup>. Tas nozīmē, ka iznākums ar 2-propanolu bija vidēji 50 masas% no kopējā izšķīdušo ekstraktvielu daudzuma. Kā minēts iepriekš, pārkristalizācija no piesātinātiem šķīdinātājiem, izmantojot 1-pentanolu, 1-butanolu un 2-butanolu, bija problemātiska. Salīdzinot kristālu un sausā atlikuma produktu iznākumu (3.9. tabula) un tīrību (3.10. tabula), tika secināts, ka bērza ārējās mizas sauso ekstraktvielu optimālā masa pārkristalizācijai uz 1 L šķīdinātāja ir 100 g. Tādējādi kristāli sāka izgulsnēties un aizņēma gandrīz visu šķīduma tilpumu un filtrēšanas laikā nesarecēja. Iegūtā kristālu suspensija tika filtrēta bez problēmām, un šķīdinātāja zudumi bija salīdzinoši minimāli. Ir vērts pieminēt, ka ekstraktvielu pulvera tilpuma blīvums bija 200 g·L<sup>-1</sup>. Tas nozīmē, ka lielāka ekstraktvielu daudzuma izmantošana var izraisīt reaktora aizsērēšanu pēc izgulsnēšanas, kā tas bija 1-pentanola gadījumā, kur izmantots vairāk kā 200 g ekstraktvielu.

3.9. tabula

Ekstraktvielu iznākumi pēc pārkristalizācijas ar C2-C5 alkanoliem

Šķīdinātājs	Ekstraktvielas, g	Viršanas temperatūra piesātinājumā, °C	Kristāli		Sausais atlikums		Šķīdinātāju zudumi, vol%
			g	wt%	g	wt.%	
Etanols	70,0	78,3	32,1	45,8	34,8	49,7	16,4
1-propanols	100,0	99,2	44,0	44,0	52,6	52,6	18,2
	124,1		48,2	38,8	65,5	52,8	32,4
2-propanols	20,1	79,8	10,3	51,2	9,9	49,3	11,3
	25,0		11,0	44,0	13,6	54,4	9,1
	29,4		14,4	49,0	14,1	48,0	13,6
	33,2		18,5	52,7	13,4	38,2	20,0
1-butanols	80,1	119,3	19,9	24,8	56,4	70,4	19,6
	100,1		34,7	34,7	59,6	59,5	18,0
	130,0		56,9	43,8	68,9	53,0	27,1
	269,4		129,8	48,2	102,3	37,9	43,8
2-butanols	50,0	101,0	26,1	52,2	22,9	50,9	13,6
	100,0		66,8	66,8	30,5	30,5	27,4
	142,8		94,5	66,2	48,1	33,7	31,8
1-pentanolis	100,0	142,2	42,2	42,2	53,6	53,6	32,4
	243,4		-	-	-	-	-

Izpētot pārkristalizētā produkta iznākumu (3.9. tabula), var secināt, ka labākais šķīdinātājs pēc kristālu iznākuma ir 2-butanols (66,8 mas.%), bet tam ir vidēji par 10 tilp.% lielāki šķīdinātāja zudumi. Salīdzinot ar 2-butanolu, etanolam ir zemāks viršanas punkts. Arī etanolam ir mazāks šķīdinātāja zudums; tas ir bioloģiskas izcelsmes un mazāk toksisks. Kristālu iznākums vidēji ir 50 masas% no izšķīdinātā bērza ārējās mizas ekstrakta masas. Visbeidzot, betulīna saturs no etanola pārkristalizētajos kristālos ir viens no augstākajiem – 95 masas%, (sk. 3.10. tabulu), savukārt tanīnu un monosaharīdu saturs saglabājās salīdzinoši augsts. Tātad pēc attīrīšanas ar etanolu

jāapsver papildu darbības. Ja pārkristalizācijai, izmantojot etanolu, rodas neparedzētas tehnoloģiskas problēmas, var apsvērt iespēju izmantot 2-propanolu. Lai gan pārkristalizācijas iznākums ir gandrīz 2 reizes mazāks (tikai 14,4 g uz litru šķīdinātāja) nekā etanolam, betulīna saturs kristālos (96 masas%) ir līdzīgs kā etanolā pārkristalizētos paraugos. Rezultāti 3.13. tabulā parāda, ka, izmantojot 2-propanolu, betulīna saturs kristālos samazinās, ja tiek izmantots mazāks ekstraktvielu daudzums nekā maksimālā šķīdība viršanas temperatūrā. Šāds novērojums iegūts šķīdinātājiem, kuriem ekstraktvielu maksimālā šķīdība viršanas temperatūrā ir zemāka par  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , savukārt, izmantojot 1-butanolu, kur ekstraktvielu šķīdība viršanas temperatūrā pārsniedz  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , betulīna saturs palielinās pie lielāka bērza ārējās mizas ekstraktvielu daudzuma izšķīdināšanas.

3.10.tabula

**Dominējošo savienojumu saturs kristālu un sausā atlikuma frakcijās pēc pārkristalizācijas**

Šķīdinātājs	Ekstraktvielas, g	Pārkristalizētā frakcija	Daudzums, %					
			Betulīns	Lupeolīns	Betulīnskābe	Tanīni	Monosaharīdi	Kopā
Etanols	70	Kristāli	95	1	2	0,92	0,45	100
		Sausais atlikums	58	9	4	1,27	0,18	72
1-propanols	100	Kristāli	83	2	4	0,20	0,11	89
		Sausais atlikums	50	9	2	0,90	0,48	62
	124	Kristāli	80	2	3	0,40	0,09	86
		Sausais atlikums	41	13	2	1,30	0,41	58
2-propanols	20	Kristāli	91	2	3	0,92	0,22	97
		Sausais atlikums	55	11	4	1,61	0,43	72
	25	Kristāli	92	1	3	0,88	0,19	97
		Sausais atlikums	56	10	4	1,69	0,24	72
	29	Kristāli	96	1	2	0,90	0,39	100
		Sausais atlikums	53	11	4	1,56	0,29	70
	33	Kristāli	96	1	2	1,12	0,20	100
		Sausais atlikums	46	12	4	1,57	0,47	64
1-butanols	100	Kristāli	93	1	4	0,58	0,11	99
		Sausais atlikums	62	10	4	2,20	0,20	78
	130	Kristāli	84	1	3	0,50	0,20	89
		Sausais atlikums	56	12	4	1,41	0,23	74
	270	Kristāli	83	2	4	1,30	0,17	91
		Sausais atlikums	42	15	3	2,02	0,48	63
2-butanols	50	Kristāli	87	1	2	0,20	0,09	90
		Sausais atlikums	42	12	4	1,40	0,48	60
	100	Kristāli	86	1	3	0,30	0,11	90
		Sausais atlikums	27	16	5	1,50	0,46	50
	142	Kristāli	84	1	5	0,10	0,20	88
		Sausais atlikums	24	17	3	1,90	0,50	48
1-pentanols	100	Kristāli	79	1	3	0,16	0,26	83
Bērza ārējās mizas ekstraktvielas			75	7	4	1,78	0,48	88



Darba 3.4 nodaļā aprakstīta betulīna attīrīšanas pieeja, veicot kristalizāciju, lai iegūtu betulīnu tīrā veidā no bērza ārējās mizas ekstrakta, tādā veidā iegūstot augstas pievienotās vērtības produktu no zemas vērtības izejvielas. Triterpēna tipa savienojumu tīrības noteikšanai pārkristalizācijas procesā tika izstrādāta GC-FID metode. Pēc ekstrakcijas procesa paliek pāri bērza ārējās mizas atlikums, kuru sārmainas hidrolīzes procesā iespējams depolimerizēt un iegūt suberīnskābes, kas aprakstīts darba 3.5. nodaļā.

### **3.5. Suberīnskābju izdalīšana, raksturošana un pielietojums**

#### **3.5.1. Suberīnskābju pielietojums adhezīvu ieguvē**

Eksperimentālie dati par suberīnskābju pietojumu adhezīvu ieguvē atspoguļoti publikācijā P8 [84]. Tika iegūti un raksturoti adhezīvi uz SA bāzes no bērza ārējās mizas kā alternatīva sintētisko adhezīvu aizstāšanai skaidu plātņu ražošanā. Sīkāks izklāsts par pētījumu pieejams publikācijā.

#### **3.5.2. Suberīnskābju raksturošana un pielietojums bio-poliolu sintēzē**

Eksperimentālie dati par suberīnskābju iegūšanu, raksturošanu un pietojumu bio-poliolu sintēzē atspoguļoti publikācijā P9 [95].

Suberīns ir lipofīla makromolekula, kas atrodas daudzu augu ārējā slāņa (mizas) šūnu sienīnās un aizsargā augu no vides apstākļiem un kaitēkļiem. Tas ir komplekss poliesteris, kas sastāv no lineārām, polifunkcionālām garām oglekļa ķēdes taukskābēm (suberīnskābes) un glicerīna, kas savukārt bērza ārējā mizā ir kovalenti saistīts ar lignīna monomēriem līdzīgiem polifenoliem, kas tai piešķir tumšu krāsu. Veicot suberīna depolimerizāciju sārmainā vidē, tiek iegūts dažādu suberīnskābju maisījums.

Suberīnskābes (SA) pieder pie karbonskābēm, kas pārsvarā ir garas bifunkcionālas piesātinātas un nepiesātinātas taukskābes. Koksnes paneļu ražošanā veiksmīgi par adhezīvu, jeb saistvielu, var izmantot suberīnskābju maisījumu.

Suberīnskābju saistviela ir dabisks un cilvēka veselībai nekaitīgs materiāls. Iegūtais izstrādājums ir mitrumizturīgs ar augstu lieces izturību, iekšējo saišu stiprību. Tādējādi suberīnskābju saistviela ir lielisks risinājums būvmateriālu un mēbeļu ražošanā.

Mainīgie lielumi katrai frakcijai bija paskābināšanas pH, skalošanas reizes un žāvēšanas temperatūra. Kā redzams 3.11. tabulā, lielākā daļa cietā atlikuma diapazonā no 25 līdz 29 % bija SA suspensijas filtrātā pēc paskābināšanas. Lielākā daļa cietā atlikuma bija  $\text{KNO}_3$ , kas veidojas pēc kālija suberinātu paskābināšanas ar  $\text{HNO}_3$ . Heksožu daudzums filtrātā un skalošanas šķīdumos

bija lielāks paraugiem ar lielāku paskābināšanas vērtību. Filtrātiem no pH 5 paraugiem bija visaugstākās TPC vērtības (0,49 %), salīdzinot ar TPC vērtībām filtrātā, kas iegūts pēc paskābināšanas līdz pH 1, kas liecina, ka fenola savienojumi izgulsnējās pie zemāka pH.

3.11.tabula

**Cietā atlikuma, TPC un heksožu saturs SA skalošanas šķīdumos**

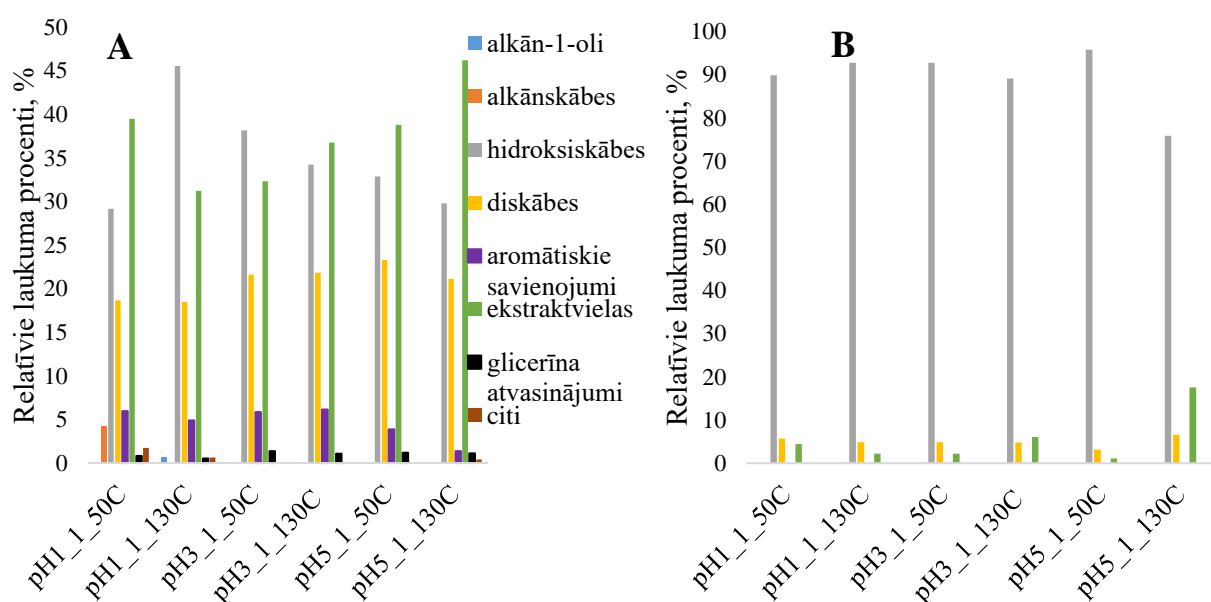
<b>Paraugs</b>	<b>Cietais atlikums, %</b>	<b>TPC, %</b>	<b>Heksozes, %</b>
pH1-0	29,2 ± 0,8	0,21 ± 0,09	3,4 ± 0,2
pH1-1	2,6 ± 0,2	0,040 ± 0,010	0,22 ± 0,04
pH1-2	1,5 ± 0,2	0,050 ± 0,010	0,150 ± 0,010
pH3-0	25,3 ± 0,5	0,22 ± 0,08	2,0 ± 0,3
pH3-1	2,1 ± 0,3	0,040 ± 0,010	0,15 ± 0,02
pH3-2	3,1 ± 0,2	0,10 ± 0,02	0,16 ± 0,03
pH5-0	25,8 ± 0,6	0,5 ± 0,2	1,84 ± 0,12
pH5-1	2,9 ± 0,3	0,081 ± 0,011	0,19 ± 0,06
pH5-2	2,4 ± 0,2	0,101 ± 0,012	0,21 ± 0,04

Ķīmisko īpašību rezultāti apkopoti 3.12. tabulā. Palielinot SA paskābināšanas pH vērtību no pH 1 līdz pH 5, iegūtajos paraugos TPC nedaudz samazinājās, norādot, ka fenola tipa savienojumiem ir tendence izgulsnēties skābākos apstākļos. Līdzīga tendence liecināja par pārziepjošanas skaitļa samazināšanos, savukārt hidroksilgrupas skaitlis uzrādīja pretēju tendenci - palielināšanos. Pārziepjošanas un skābes skaitļa vērtības ir svarīgas poliolu sintēzei, jo šīs vērtības parāda potenciālu, cik daudz attiecīgo paraugu var esterificēt. No tehnoloģiskā viedokļa ir vēlams, lai šīs vērtības nebūtu jutīgas pret temperatūru. Paaugstinot paraugu žāvēšanas temperatūru no 50 °C līdz 130 °C, nedaudz samazinājās skābes skaitlis un epoksigrupu saturs, kas liecina, ka paraugi piedalās kondensācijas reakcijās, tādējādi veidojot jaunas starpmolekulāras struktūras paaugstinātā temperatūrā. Apsverot paraugu skalošanas procedūru, salīdzinot vienu vai divas reizes izskalotos paraugus, nebija manāmu atšķirību, tāpēc paraugu skaits turpmākajām instrumentālajām analīzēm tika samazināts līdz sešiem, raksturojot tikai vienu reizi skalotos paraugus.

## SA paraugu ķīmisko analīžu rezultāti

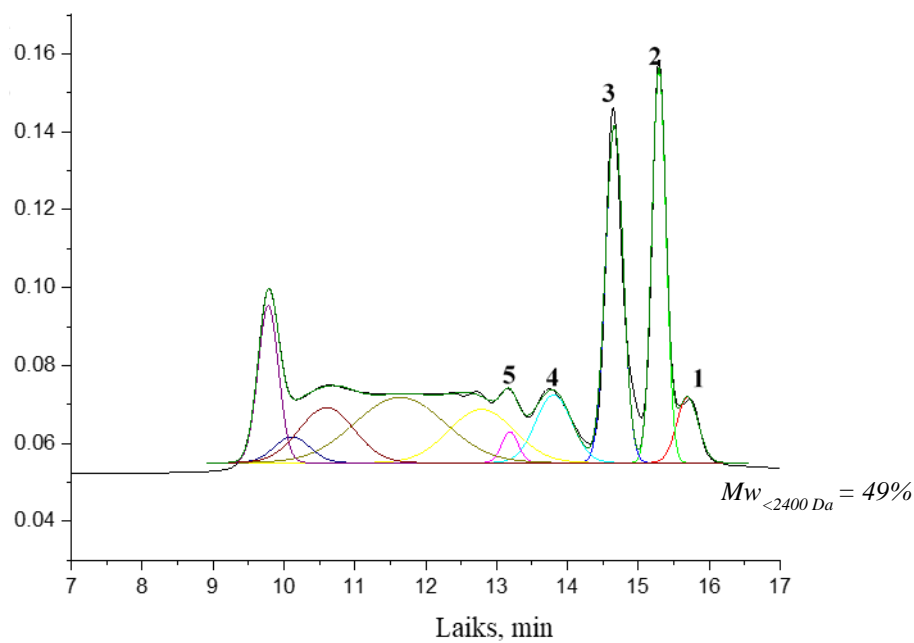
Paraugs	TPC, %	Skābes sk., mmol/g	Epoksigr., mmol/g	Pārziepjošanās sk., mmol/g	Hidroksilsk., mmol/g	Sausne, %	Iznākums, %
pH1-1-50	4,0 ± 0,4	1,76 ± 0,12	0,36 ± 0,02	3,52 ± 0,04	3,90 ± 0,03	36,6	35,3
pH1-1-130	3,81 ± 0,09	1,56 ± 0,03	0,26 ± 0,05	2,85 ± 0,07	3,64 ± 0,03		
pH1-2-50	3,57 ± 0,14	1,84 ± 0,13	0,08 ± 0,02	3,65 ± 0,04	4,09 ± 0,06	36,9	35,6
pH1-2-130	3,90 ± 0,3	1,70 ± 0,02	0,07 ± 0,02	3,72 ± 0,12	3,96 ± 0,04		
pH3-1-50	3,07 ± 0,08	1,78 ± 0,14	0,15 ± 0,02	2,83 ± 0,12	4,08 ± 0,03	27,7	39,0
pH3-1-130	3,0 ± 0,3	1,45 ± 0,04	0,46 ± 0,02	2,85 ± 0,07	3,90 ± 0,06		
pH3-2-50	3,0 ± 0,2	1,44 ± 0,06	0,44 ± 0,03	2,90 ± 0,02	4,30 ± 0,04	27,5	38,7
pH3-2-130	2,18 ± 0,15	1,59 ± 0,05	0,13 ± 0,02	2,65 ± 0,03	4,00 ± 0,03		
pH5-1-50	3,00 ± 0,04	1,46 ± 0,11	0,39 ± 0,03	2,87 ± 0,05	4,43 ± 0,04	26,5	38,9
pH5-1-130	2,19 ± 0,10	1,44 ± 0,02	0,34 ± 0,04	2,78 ± 0,07	3,97 ± 0,06		
pH5-2-50	2,80 ± 0,09	1,90 ± 0,13	0,72 ± 0,02	2,54 ± 0,04	4,43 ± 0,05	26,1	38,2
pH5-2-130	2,29 ± 0,11	1,43 ± 0,05	0,24 ± 0,02	2,37 ± 0,03	4,64 ± 0,04		

Saskaņā ar GC-MS datiem (3.22. att.) pH relatīvi maz ietekmēja SA relatīvo sastāvu. Salīdzinot 1. un 2. metodi, var secināt, ka pēc etanola sārmainās hidrolīzes no suberīna makromolekulas pārsvarā tika atdalītas hidroksiskābes, jo paraugos dominēja to relatīvais daudzums. 1. metodes rezultāti parādīja, ka tikai pie pH 1 relatīvais hidroksiskābju daudzums palielinājās augstākā žāvēšanas temperatūrā, bet pie pH 3 un pH 5 tika novērota pretēja tendence. Diskābju relatīvais daudzums būtiski mainījās, palielinoties paskābināšanas pH žāvēšanas temperatūrā 50 °C. 130 °C temperatūrā tika novērota pretēja tendence. Paraugi bez monomēru frakcijas saturēja arī ievērojamu daudzumu polimēra suberīna frakcijas, ko nevar redzēt ar GC-MS bez hidrolīzes.



3.22.att. GC-MS dati suberīnskābju paraugiem pēc 1. metodes (A) un pēc 2. metodes (B)

Pēc iegūtajiem GPC datiem (3.23. att.) var redzēt, ka visos analizētajos paraugos bija līdzīga attiecība starp zemas molekulmasas frakciju un lielas molekulmasas frakciju. Tas norāda, ka skarbāki apstākļi neveicina suberīna makromolekulas depolimerizāciju, vienlaikus veicinot lielāku atdalītā suberīna kopējo iznākumu. Lai palielinātu zemās molekulmasas frakcijas attiecību, kas nepieciešama veiksmīgai bio-poliolu sintēzei, apstrādes gaitā ir jāiekļauj atsevišķs depolimerizācijas posms.



3.23.att. GPC-RI hromatogramma suberīnskābju paraugam

Visi četri bio-polioli tika sagatavoti no SA frakcijas, kas tika paskābināta līdz pH 1, vienreiz izskalota un žāvēta 130 °C temperatūrā. Polioli tika sintezēti, izmantojot četras dažādas esterifikācijas reaģenta DEG molārās attiecības. Molāro attiecību palielināšanās starp SA frakciju un DEG izraisīja labāku esterifikācijas reakciju, jo skābes vērtība pakāpeniski samazinājās. Tomēr, palielinot molārās attiecības, bija manāms hidroksilgrupas vērtības pieaugums, ko varētu izskaidrot ar palielinātu DEG daudzumu reakcijas maisījumā. Šķietamā viskozitāte sekoja līdzīgai tendencei kā skābes vērtībai, bet pretēji hidroksilgrupas vērtībai. To var izskaidrot ar palielinātajām molārajām attiecībām starp SA frakciju un DEG.

Darba 3.5. nodaļā veikta suberīnskābju struktūras raksturošana. Izveidota jauna GC-MS un GPC-MALS-RI metode suberīnskābju noteikšanai. No izdalītajiem suberīnskābju paraugiem sintezēti bio-polioli ar potenciālu izmantot poliuretāna putu ieguvē.

Promocijas darbā, kas tiks aizstāvēts kā 9 SCOPUS indeksētu publikāciju kopa, viens no galvenajiem uzdevumiem bija izstrādāt Latvijā augoša āra bērza (*Betula pendula*) biomasas valorizāciju, kur bērza biomasas paraugi tikuši iegūti ātrajā pirolīzē, heterogēnajā hidrolīzē, skābes

katalizētajā hidrolīzē, ekstrakcijā un depolimerizācijā. Ātrās pirolīzes gadījumā tika analizēti gan šķidrie paraugi (kondensāts), gan cietais atlikums (bio-ogles). Tika veikti divi ātrās pirolīzes veidi - bez katalizatora un ar, lai tiktu iegūts gan levoglukoziāns, gan levoglukozenons. Ātrajā pirolīzē iegūtais cietais atlikums tika izmantots heterogēnajā hidrolīzē, lai iegūtu ar monosaharīdiem bagātu frakciju. Skābes katalizētās hidrolīzes process, kur tiek iegūts furfurols, tika optimizēts izmantojot programmu *DesignExpert11*. Bērza ārējās mizas ekstrakcijas procesā tika iegūti augstas pievienotās vērtības produkti – triterpēna tipa savienojumi (betulīns, lupeols un betulīnskābe). Tālāk šis bērza mizas atlikums tika izmantots papildus augstas pievienotās vērtības produktu ieguvē - tika veikta suberīna depolimerizācija un suberīnskābju ieguve. Suberīnskābes papildus tika izmantotas bio-poliolu sintēzē. Visu iepriekš minēto savienojumu un produktu ieguves procesā ir būtiski sekot līdzi izstrādes gaitai, lai iegūtu plānotos rezultātus. Lai to panāktu, ir nepieciešams izstrādāt jaunas vai pielāgot jau esošas klasiskās un instrumentālās analīžu metodes, kā arī veikt šo metožu optimizāciju un validāciju.

## SECINĀJUMI

1. Analītiskā pieeja izmantota, gan lai raksturotu un optimizētu vērtīgu produktu (bio-eļļas, bio-ogļu, hemiceluložu hidrolizāta, ekstraktvielu, suberīnskābju un no tām iegūtu bio-poliolu) tīrības pakāpi un iznākumu, gan lai novērotu biomasas pārstrādes produktu stabilitāti uzglabāšanas laikā. Lai raksturotu bērza biomasas pārstrādes produktus, ir svarīgi kombinēt vairākas analīžu metodes – gan instrumentālās, gan klasiskās.
2. Kopumā biomasas izcelsmes produktiem izstrādātas vai optimizētas dažādas katram produktam pielāgotas analīžu metodes. Izvirzot noteiktus validācijas kritērijus, izvērtēta metožu pielietojamība un sastādīta metožu kopa sekmīgai bērza biorafinēšanas produktu kvalitātes kontrolei.
3. Promocijas darbā izdarīti vairāki specifiski secinājumi atbilstoši katram bērza biomasas izcelsmes produktu veidam:
  - 3.1. Izstrādāts biomasas pārstrādes process, kas apvieno ātro pirolīzi ar skābes hidrolīzi, tādējādi palielinot monomēro ogļhidrātu saturu gala produktā. Noteikts, ka optimālie apstākļi maksimālai glikozes satura iegūšanai no bio-eļļas paraugiem bija 121 °C ar 0,2 M sērskābi kā katalizatoru. Izmantojot iepriekš minētos apstākļus, kopējā glikozes koncentrācija paraugos pēc hidrolīzes bija 6,6 %, kas pārsniedz aprēķināto glikozes daudzumu (5,5 %), kas nozīmē, ka papildus LG ir arī citi glikozes avoti, kas hidrolizējas šajos apstākļos. Šī procesa kontrolei tika pielāgota un daļēji validēta HPLC-RID metode glikozes un levoglikozāna satura noteikšanai hidrolizētos bio-eļļas paraugos saskaņā ar EuraChem validācijas vadlīnijām.
  - 3.2. Izpētīts, ka apgrieztās fāzes UHPLC ar UV detektoru ir piemērota LGO noteikšanai pirolīzes produktos bez sarežģītas parauga sagatavošanas. Izmantojot UHPLC-MS metodi, iegūta kvalitatīva informācija par paraugu ķīmisko sastāvu, tomēr, lai noteiktu LGO ar UHPLC-MS (ESI), nepieciešams veikt derivatizāciju ar DNPH, lai panāktu LGO jonizāciju. DNPH ir klasiski izmantots aldehīdu derivatizācijas reaģents, taču nav iepriekš ticis izmantots tieši LGO derivatizācijai. Tajā pašā laikā LGO degradācijas produktus var noteikt ar MS detektoru bez derivatizācijas. Ir svarīgi, lai LGO standartšķīdumi un pirolīzes produktu kondensāti tiktu analizēti svaigi pagatavoti, jo uzglabāšanas laikā notiek LGO degradācija. Galvenie LGO degradācijas produkti ir furfurols un hidroksilevoglikozenons.
  - 3.3. Noteikts, ka bio-ogle, kas iegūta kā blakusprodukts ātrās pirolīzes procesā, ir vērtīga izejviela, ko var pārvērst par bio-ogļu katalizatoriem, izmantojot ķīmisko aktivāciju. Pārbaudītie bio-ogļu katalizatori uzrādīja dažādas tendences to atkārtotā izmantošanā

celobiozes hidrolīzes un etiķskābes esterifikācijas reakcijās, kas nozīmē, ka katru reakciju ietekmēja dažādas funkcionālās grupas. Celobiozes hidrolīzes gaitai tika sekots līdzīgi izmantojot HPLC-RID ogļhidrātu noteikšanas metodi.

- 3.4. Izstrādāts kombinēts biomasas pārstrādes process, kas sevī ietver secīgu furfurola iegūvi, kā arī iegūtā atlikuma mehano-ķīmisko šķīdrosānu. Šādos apstākļos iegūtais atlikums ir daudzsoļa izejviela turpmākai izmantošanai celulozes ražošanā, lai iegūtu augstas kvalitātes un tīrības celulozes šķiedras. Atkarībā no izmantotajiem priekšapstrādes apstākļiem ar HPLC-RID metodi tika noteikts, ka furfurola iznākums bija 10,84 %, etiķskābes iznākums bija 6,50 %, ar levulīnskābes, skudrskābes un 5-HMF saturu zīmju līmenī.
- 3.5. Izstrādāta betulīna attīršanas pieeja, veicot kristalizāciju, lai iegūtu betulīnu tīrā veidā no bērza ārējās mizas ekstrakta. Lai sekotu līdzīgi šai betulīna attīršanas pieejai, tika izstrādāta GC-FID metode betulīna tīrības noteikšanai. Šī metode var tikt izmantota ne vien betulīna un citu triterpēnu satura noteikšanai sausās bērza mizas ekstraktvielās, bet arī dažādos betulīnu saturošos produktos, kā krēmos un gēlos. Secināts, ka etanols ir vispiemērotākais šķīdinātājs ekstraktvielu pārkristalizācijai lielā mērogā. Izmantojot tikai vienu pārkristalizācijas posmu, betulīna tīrība tika palielināta no 75 masas% līdz 95 masas%. Attīrītā betulīna iznākums bija 45,8 masas% no ekstraktvielām.
- 3.6. Suberīnskābēm, kurām ir augsts potenciāls bio-poliolu ražošanā, izstrādātas vairākas analīžu metodes. Izmantojot klasiskās analīžu metodes (potenciometrisko titrēšanu), veikta SA funkcionalitātes raksturošana un noteikts, ka SA ir augstas pārziepjošanas, hidroksilgrupu un skābes skaitļa vērtības, kuras var esterificēt. Sintezētajiem SA bio-polioliem bija augsts hidroksilgrupu saturs, kas ir raksturīgi un nepieciešami polioliem, kurus izmanto cieto PU putu ražošanā. Suberīnskābju struktūras raksturošanai izstrādāta jauna GC-MS metode, kas iekļauj parauga hidrolīzi un iegūto monomēro vienību noteikšanu.

## PATEICĪBAS

Autore izsaka pateicību:

Promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem prof. Dr. chem. **Arturam Vīksnam** un vadošajai pētniecei, Dr. chem. **Kristīnei Meilei** par nenovērtējamu atbalstu, konsultācijām, vērtīgajiem ieteikumiem un uzmundrinājumiem promocijas darba tapšanas procesā;

Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūta **Biorafinēšanas un Polimēru laboratorijas kolēģiem** par sadarbību projektos, publikāciju tapšanā, kā arī atbalstu un vērtīgajiem padomiem.

Tuviniekiem, ģimenei un draugam par morālo atbalstu visnotaļ grūtajā promocijas darba izstrādes laikā. Taču visdziļākā pateicība manai mammai Dr. filol. **Sandrai Godiņai** par ticību man un maniem spēkiem, kā arī par to, ka viņa ir izcils piemērs, kam līdzināties, pierādot, ka nekas nav par grūtu, ja tam tic.



## LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Jong, E. de; Higson, A.; Walsh, P.; Wellisch, M. Task 42 Biobased Chemicals - Value Added Products from Biorefineries. *A Rep. Prep. IEA Bioenergy-Task* **2011**, 36.
2. Cherubini, F.; Strømman, A.H. Life cycle assessment of bioenergy systems: State of the art and future challenges. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 437–451, doi:10.1016/j.biortech.2010.08.010.
3. Cherubini, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Convers. Manag.* **2010**, *51*, 1412–1421, doi:10.1016/j.enconman.2010.01.015.
4. Suhag, M.; Sharma, H.R. Biorefinery Concept: An Overview of Producing Energy, Fuels and Materials from Biomass Feedstocks. *Iarjset* **2015**, *2*, 103–109, doi:10.17148/iarjset.2015.21219.
5. Thomsen, M.H. Complex media from processing of agricultural crops for microbial fermentation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2005**, *68*, 598–606, doi:10.1007/s00253-005-0056-0.
6. Räisänen, T.; Athanassiadis, D. Basic chemical composition of the biomass components of pine, spruce and birch. *For. Refine* 2013, *4*.
7. Zakis, G. *Koksnes kimijas pamati*; Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts: Rīga, 2008; ISBN 978-9984-39-614-5.
8. Jahirul, M.; Rasul, M.; Chowdhury, A.; Ashwath, N. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review. *Energies* **2012**, *5*, 4952–5001, doi:10.3390/en5124952.
9. Tessini, C.; Vega, M.; Müller, N.; Bustamante, L.; von Baer, D.; Berg, A.; Mardones, C. High performance thin layer chromatography determination of cellobiosan and levoglucosan in bio-oil obtained by fast pyrolysis of sawdust. *J. Chromatogr. A* 2011, *1218*, 3811–3815, doi: 10.1016/j.chroma.2011.04.037
10. Hajaligol, M.R.; Martoglio Smith, P.A.; Wooten, J.B.; Baliga, V. Characterization of Char from Pyrolysis of Chlorogenic Acid. *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 1083–1093, doi:10.1021/ef000058z.
11. Shibagaki, M.; Takahashi, K.; Kuno, H.; Honda, I.; Matsushita, H. Synthesis of Levoglucosenone. *Chem. Lett.* **1990**, *19*, 307–310, doi:10.1246/cl.1990.307.
12. Zhang, Z.; Lu, Q.; Ye, X.; Wang, T. Selective Production of Levoglucosenone from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Mechanically Mixed with Solid Phosphoric Acid Catalysts. **2015**, doi:10.1007/s12155-015-9581-6.

13. Lu, Q.; Ye, X.; Zhang, Z.; Dong, C.; Zhang, Y. Catalytic fast pyrolysis of cellulose and biomass to produce levoglucosenone using magnetic SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Bioresour. Technol.* **2014**, *171*, 10–15, doi:10.1016/j.biortech.2014.08.075.
14. Zhang, L.; Bao, Z.; Xia, S.; Lu, Q.; Walters, K. Catalytic Pyrolysis of Biomass and Polymer Wastes. *Catalysts* **2018**, *8*, 659, doi:10.3390/catal8120659.
15. Maduskar, S.; Maliekkal, V.; Neurock, M.; Dauenhauer, P.J. On the Yield of Levoglucosan from Cellulose Pyrolysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 7017–7025, doi:10.1021/acssuschemeng.8b00853.
16. Kawamoto, H.; Hatanaka, W.; Saka, S. Thermochemical conversion of cellulose in polar solvent (sulfolane) into levoglucosan and other low molecular-weight substances. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2003, *70*, 303–313, doi: 10.1016/S0165-2370(02)00160-2
17. Sarotti, A.M. Theoretical insight into the pyrolytic deformylation of levoglucosenone and isolevoglucosenone. *Carbohydr. Res.* **2014**, *390*, 76–80, doi:10.1016/j.carres.2014.03.017.
18. Sui, X.; Wang, Z.; Liao, B.; Zhang, Y.; Guo, Q. Preparation of levoglucosenone through sulfuric acid promoted pyrolysis of bagasse at low temperature. *Bioresour. Technol.* **2012**, *103*, 466–469, doi:10.1016/j.biortech.2011.10.010.
19. Kudo, S.; Zhou, Z.; Norinaga, K.; Hayashi, J. Efficient levoglucosenone production by catalytic pyrolysis of cellulose mixed with ionic liquid. *Green Chem.* **2011**, *13*, 3306, doi:10.1039/c1gc15975e.
20. Kudo, S.; Goto, N.; Sperry, J.; Norinaga, K.; Hayashi, J. Production of Levoglucosenone and Dihydrolevoglucosenone by Catalytic Reforming of Volatiles from Cellulose Pyrolysis Using Supported Ionic Liquid Phase. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 1132–1140, doi:10.1021/acssuschemeng.6b02463.
21. Seeberger, P.H.; Werz, D.B. Synthesis and medical applications of oligosaccharides. *Nature* **2007**, *446*, 1046–1051, doi:10.1038/nature05819.
22. Xiao, Z.; Guo, Y.; Liu, Y.; Li, L.; Zhang, Q.; Wen, L.; Wang, X.; Kondengaden, S.M.; Wu, Z.; Zhou, J.; et al. Chemoenzymatic Synthesis of a Library of Human Milk Oligosaccharides. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5851–5865, doi:10.1021/acs.joc.6b00478.
23. Ronsse, F.; van Hecke, S.; Dickinson, D.; Prins, W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy* **2013**, *5*, 104–115, doi:10.1111/gcbb.12018.
24. Nebreda, A.P.; Grénman, H.; Mäki-Arvela, P.; Eränen, K.; Hemming, J.; Willför, S.; Murzin, D.Y.; Salmi, T. Acid hydrolysis of O-acetyl-galactoglucomanan in a continuous tube reactor: a new approach to sugar monomer production. *Holzforschung* **2016**, *70*, 187–194, doi:10.1515/hf-2014-0314.

25. Wyman, C.E. Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics, and opportunities. *Bioresour. Technol.* **1994**, *50*, 3–15, doi:10.1016/0960-8524(94)90214-3.
26. Lenihan, P.; Orozco, A.; O'Neill, E.; Ahmad, M.N.M.; Rooney, D.W.; Walker, G.M. Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 395–403, doi:10.1016/j.cej.2009.10.061.
27. Hamelinck, C.N.; Hooijdonk, G. van; Faaij, A.P. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy* **2005**, *28*, 384–410, doi:10.1016/j.biombioe.2004.09.002.
28. Orozco, A.; Ahmad, M.; Rooney, D.; Walker, G. Dilute Acid Hydrolysis of Cellulose and Cellulosic Bio-Waste Using a Microwave Reactor System. *Process Saf. Environ. Prot.* **2007**, *85*, 446–449, doi:10.1205/psep07003.
29. Romero, I.; Moya, M.; Sánchez, S.; Ruiz, E.; Castro, E.; Bravo, V. Ethanol fermentation of phosphoric acid hydrolysates from olive tree pruning. *Ind. Crops Prod.* **2007**, *25*, 160–168, doi:10.1016/j.indcrop.2006.08.008.
30. Roberto, I.C.; Mussatto, S.I.; Rodrigues, R.C.L.. Dilute-acid hydrolysis for optimization of xylose recovery from rice straw in a semi-pilot reactor. *Ind. Crops Prod.* **2003**, *17*, 171–176, doi:10.1016/S0926-6690(02)00095-X.
31. Tursi, A. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Res. J.* **2019**, *6*, 962–979, doi:10.18331/BRJ2019.6.2.3.
32. Patel, K.; Panchal, N.; Ingle, D.P. Review of Extraction Techniques. *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.* **2019**, *6*, 6–21, doi: 10.20431/2349-0403.0603002
33. Craig, L.C. Extraction. *Anal. Chem.* **1949**, *21*, 85–87, doi:10.1021/ac60025a018.
34. Chemat, F.; Abert Vian, M.; Fabiano-Tixier, A.-S.; Nutrizio, M.; Režek Jambrak, A.; Munekata, P.E.S.; Lorenzo, J.M.; Barba, F.J.; Binello, A.; Cravotto, G. A review of sustainable and intensified techniques for extraction of food and natural products. *Green Chem.* **2020**, *22*, 2325–2353, doi:10.1039/C9GC03878G.
35. Andrade-Eiroa, A.; Canle, M.; Leroy-Cancellieri, V.; Cerdà, V. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I). *TrAC Trends Anal. Chem.* **2016**, *80*, 641–654, doi:10.1016/j.trac.2015.08.015.
36. Baggiani, C.; Anfossi, L.; Giovannoli, C. Solid phase extraction of food contaminants using molecular imprinted polymers. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *591*, 29–39, doi:10.1016/j.aca.2007.01.056.
37. Zougagh, M.; Valcárcel, M.; Ríos, A. Supercritical fluid extraction: a critical review of its analytical usefulness. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2004**, *23*, 399–405, doi:10.1016/S0165-9936(04)00524-2.

38. Mira, B.; Blasco, M.; Berna, A.; Subirats, S. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition. *J. Supercrit. Fluids* **1999**, *14*, 95–104, doi:10.1016/S0896-8446(98)00111-9.
39. Hynynen, J.; Niemisto, P.; Vihera-Aarnio, A.; Brunner, A.; Hein, S.; Velling, P. Silviculture of birch (*Betula pendula* Roth and *Betula pubescens* Ehrh.) in northern Europe. *Forestry* **2010**, *83*, 103–119, doi:10.1093/forestry/cpp035.
40. Ekman, R. The Suberin Monomers and Triterpenoids from the Outer Bark of *Betula verrucosa* Ehrh. *Holzforschung* **1983**, *37*, 205–211, doi:10.1515/hfsg.1983.37.4.205.
41. Krasutsky, P.A. Birch bark research and development. *Nat. Prod. Rep.* **2006**, *23*, 919, doi:10.1039/b606816b.
42. Mierina, I.; Vilskersts, R.; Turks, M. Delivery Systems for Birch-bark Triterpenoids and their Derivatives in Anticancer Research. *Curr. Med. Chem.* **2020**, *27*, 1308–1336, doi:10.2174/0929867325666180530095657.
43. Król, S.K.; Kielbus, M.; Rivero-Müller, A.; Stepulak, A. Comprehensive Review on Betulin as a Potent Anticancer Agent. *Biomed Res. Int.* **2015**, *2015*, 1–11, doi:10.1155/2015/584189.
44. Drebuschak, T.N.; Mikhailenko, M.A.; Brezgunova, M.E.; Shakhtshneider, T.P.; Kuznetsova, S.A. Crystal Structure Of Betulin Ethanol Solvate. *J. Struct. Chem.* **2010**, *51*, 798–801, doi:10.1007/s10947-010-0121-0.
45. Gandini, A.; Pascoal Neto, C.; Silvestre, A.J.D. Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 878–892, doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.07.004.
46. Kolattukudy, P.E. Polyesters in Higher Plants. In; 2001; pp. 1–49, doi: 10.1007/3-540-40021-4\_1.
47. Graça, J.; Santos, S. Suberin: A Biopolyester of Plants' Skin. *Macromol. Biosci.* **2007**, *7*, 128–135, doi:10.1002/mabi.200600218.
48. Ferreira, R.; Garcia, H.; Sousa, A.F.; Freire, C.S.R.; Silvestre, A.J.D.; Rebelo, L.P.N.; Silva Pereira, C. Isolation of suberin from birch outer bark and cork using ionic liquids: A new source of macromonomers. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *44*, 520–527, doi:10.1016/j.indcrop.2012.10.002.
49. Graça, J. Suberin: the biopolyester at the frontier of plants. *Front. Chem.* **2015**, *3*, doi:10.3389/fchem.2015.00062.
50. Rizikovs, J.; Godina, D.; Makars, R.; Paze, A.; Abolins, A.; Fridrihsone, A.; Meile, K.; Kirpluks, M. Suberinic Acids as a Potential Feedstock for Polyol Synthesis: Separation and Characterization. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 4380, doi:10.3390/polym13244380.

51. Roy, R.; Rahman, M.S.; Amit, T.A.; Jadhav, B. Recent Advances in Lignin Depolymerization Techniques: A Comparative Overview of Traditional and Greener Approaches. *Biomass* **2022**, *2*, 130–154, doi:10.3390/biomass2030009.
52. Long, J.; Xu, Y.; Wang, T.; Yuan, Z.; Shu, R.; Zhang, Q.; Ma, L. Efficient base-catalyzed decomposition and in situ hydrogenolysis process for lignin depolymerization and char elimination. *Appl. Energy* **2015**, *141*, 70–79, doi:10.1016/j.apenergy.2014.12.025.
53. Pereira, H. The chemical composition of cork. In *Cork*; Elsevier, 2007; pp. 55–99, doi: 10.1016/B978-044452967-1/50005-4.
54. Cordeiro, N.; Belgacem, M.N.; Silvestre, A.J.D.; Pascoal Neto, C.; Gandini, A. Cork suberin as a new source of chemicals. *Int. J. Biol. Macromol.* **1998**, *22*, 71–80, doi:10.1016/S0141-8130(97)00090-1.
55. Agblevor, F.A.; Hames, B.R.; Schell, D.; Chum, H.L. Analysis of biomass sugars using a novel HPLC method. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2007**, *136*, 309–326, doi:10.1007/s12010-007-9028-4.
56. Füzfai, Z.; Katona, Z.F.; Kovács, E.; Molnár-Perl, I. Simultaneous Identification and Quantification of the Sugar, Sugar Alcohol, and Carboxylic Acid Contents of Sour Cherry, Apple, and Ber Fruits, as Their Trimethylsilyl Derivatives, by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 7444–7452, doi:10.1021/jf040118p.
57. Brokl, M.; Hernández-Hernández, O.; Soria, A.C.; Sanz, M.L. Evaluation of different operation modes of high performance liquid chromatography for the analysis of complex mixtures of neutral oligosaccharides. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 7697–7703, doi:10.1016/j.chroma.2011.05.015.
58. Hetrick, E.M.; Kramer, T.T.; Risley, D.S. Evaluation of a hydrophilic interaction liquid chromatography design space for sugars and sugar alcohols. *J. Chromatogr. A* **2017**, *1489*, 65–74, doi:10.1016/j.chroma.2017.01.072.
59. Yang, J.; Rainville, P. Profiling of Carbohydrates in Honey By Hilic - Ms and. **2019**, 2019.
60. Pismennõi, D.; Kiritsenko, V.; Marhivka, J.; Kütt, M.-L.; Vilu, R. Development and Optimisation of HILIC-LC-MS Method for Determination of Carbohydrates in Fermentation Samples. *Molecules* **2021**, *26*, 3669, doi:10.3390/molecules26123669.
61. Jalaludin, I.; Kim, J. Comparison of ultraviolet and refractive index detections in the HPLC analysis of sugars. *Food Chem.* **2021**, *365*, 130514, doi:10.1016/j.foodchem.2021.130514.
62. BeMiller, J.N. Carbohydrate Analysis. In; 2017; pp. 333–360, doi:10.1007/978-3-319-45776-5\_19.
63. Barreira, J.C.M.; Pereira, J.A.; Oliveira, M.B.P.P.; Ferreira, I.C.F.R. Sugars Profiles of Different Chestnut (*Castanea sativa* Mill.) and Almond (*Prunus dulcis*) Cultivars by HPLC-

- RI. *Plant Foods Hum. Nutr.* **2010**, *65*, 38–43, doi:10.1007/s11130-009-0147-7.
64. Ma, C.; Sun, Z.; Chen, C.; Zhang, L.; Zhu, S. Simultaneous separation and determination of fructose, sorbitol, glucose and sucrose in fruits by HPLC–ELSD. *Food Chem.* **2014**, *145*, 784–788, doi:10.1016/j.foodchem.2013.08.135.
65. Clement, A.; Yong, D.; Brechet, C. Simultaneous Identification of Sugars by HPLC Using Evaporative Light Scattering Detection (ELSD) and Refractive Index Detection (RI). Application to Plant Tissues. *J. Liq. Chromatogr.* **1992**, *15*, 805–817, doi:10.1080/10826079208018836.
66. van der Jagt, H.; Reijnders, H.F. WATER ANALYSIS | Overview. In *Encyclopedia of Analytical Science*; Elsevier, 2005; pp. 233–252.
67. Li, H.; Mahmood, N.; Ma, Z.; Zhu, M.; Wang, J.; Zheng, J.; Yuan, Z.; Wei, Q.; Xu, C. (Chunbao) Preparation and characterization of bio-polyol and bio-based flexible polyurethane foams from fast pyrolysis of wheat straw. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *103*, 64–72, doi:10.1016/j.indcrop.2017.03.042.
68. Zinovyev, G.; Sulaeva, I.; Podzimek, S.; Rössner, D.; Kilpeläinen, I.; Summerskii, I.; Rosenau, T.; Potthast, A. Getting Closer to Absolute Molar Masses of Technical Lignins. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 3259–3268, doi:10.1002/cssc.201801177.
69. Pittman, Z.A.; McCarthy, M.E.; Birtwistle, M.R.; Kitchens, C.L. Method for Improved Fluorescence Corrections for Molar Mass Characterization by Multiangle Light Scattering. *Biomacromolecules* **2022**, *23*, 3743–3751, doi:10.1021/acs.biomac.2c00600.
70. Shankar, J.; Sokhansanj, S.; T., C.; Kremer, T. GC Analysis of Volatiles and Other Products from Biomass Torrefaction Process. *Adv. Gas Chromatogr. - Prog. Agric. Biomed. Ind. Appl.* **2012**, doi:10.5772/33488.
71. Rhourri-Frih, B.; Chaimbault, P.; Dequeral, D.; André, P.; Lafosse, M. Investigation of porous graphitic carbon for triterpenoids and natural resinous materials analysis by high performance liquid chromatography hyphenated to mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1240*, 140–146, doi:10.1016/j.chroma.2012.03.094.
72. Rhourri-Frih, B.; Renimel, I.; Chaimbault, P.; André, P.; Herbette, G.; Lafosse, M. Pentacyclic triterpenes from *Manilkara bidentata* resin. Isolation, identification and biological properties. *Fitoterapia* **2013**, *88*, 101–108, doi:10.1016/j.fitote.2013.05.001.
73. Caligiani, A.; Malavasi, G.; Palla, G.; Marseglia, A.; Tognolini, M.; Bruni, R. A simple GC–MS method for the screening of betulonic, corosolic, maslinic, oleanolic and ursolic acid contents in commercial botanicals used as food supplement ingredients. *Food Chem.* **2013**, *136*, 735–741, doi:10.1016/j.foodchem.2012.08.011.
74. Burnouf-Radosevich, M.; Delfel, N.E.; England, R. Gas chromatography-mass

- spectrometry of oleanane- and ursane-type triterpenes—application to *Chenopodium quinoa* triterpenes. *Phytochemistry* **1985**, *24*, 2063–2066, doi:10.1016/S0031-9422(00)83122-2.
75. Jemmali, Z.; Chartier, A.; Dufresne, C.; Elfakir, C. Optimization of the derivatization protocol of pentacyclic triterpenes prior to their gas chromatography–mass spectrometry analysis in plant extracts. *Talanta* **2016**, *147*, 35–43, doi:10.1016/j.talanta.2015.09.026.
  76. Graça, J.; Pereira, H. Methanolysis of bark suberins: analysis of glycerol and acid monomers. *Phytochem. Anal.* **2000**, *11*, 45–51, doi:10.1002/(SICI)1099-1565(200001/02)11:1<45::AID-PCA481>3.0.CO;2-8.
  77. Godina, D.; Pomilovskis, R.; Iljina, N.; Meile, K.; Zhurinsh, A. Pyrolysis and acid hydrolysis of lignocellulosic biomass as a tool for monosaccharide obtaining.; 2020; pp. 95–101, doi: 10.22616/rrd.26.2020.014.
  78. Godina, D.; Meile, K.; Zhurinsh, A.; Viksna, A. Method development of levoglucosenone analysis by UHPLC-UV-MS in fast pyrolysis samples and aspects of its degradation in aqueous samples. *Anal. Methods* **2020**, *12*, 5202–5209, doi:10.1039/D0AY01478H.
  79. Godina, D.; Pomilovskis, R.; Meile, K.; Iljina, N.; Zhurinsh, A. Catalytic Activity of Char Obtained from Fast Pyrolysis in Esterification Reactions. *Solid State Phenom.* **2021**, *320*, 193–197, doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.320.193.
  80. Godina, D.; Meile, K.; Zhurinsh, A. Obtaining lignocellulosic biomass-based catalysts and their catalytic activity in cellobiose hydrolysis and acetic acid esterification reactions. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 18259–18269, doi:10.1039/D1RA02824C.
  81. Puke, M.; Godina, D.; Kirpluks, M.; Rizikovs, J.; Brazdausks, P. Residual birch wood lignocellulose after 2-furaldehyde production as a potential feedstock for obtaining fiber. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13111816.
  82. Puke, M.; Godina, D.; Kirpluks, M.; Brazdausks, P.; Rizikovs, J. Characterization of Birch Wood Residue after 2-Furaldehyde Obtaining, for Further Integration in Biorefinery Processing. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 4366, doi:10.3390/polym13244366.
  83. Makars, R.; Paze, A.; Rizikovs, J.; Berzins, R.; Godina, D.; Puke, M.; Stankus, K.; Virsis, I. Changes in Composition of Birch Outer Bark Extractives After Recrystallization with C2-C5 Alkanols. *Key Eng. Mater.* **2020**, *850*, 3–8, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.850.3.
  84. Rizhikovs, J.; Brazdausks, P.; Paze, A.; Tupciauskas, R.; Grinins, J.; Puke, M.; Plavniece, A.; Andzs, M.; Godina, D.; Makars, R. Characterization of suberinic acids from birch outer bark as bio-based adhesive in wood composites. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2022**, *112*, 102989, doi:10.1016/j.ijadhadh.2021.102989.
  85. Thompson, M.; Ellison, S. L. R.; Wood, R. Harmonized guidelines for single-laboratory

- validation of methods of analysis. *Pure Appl. Chem* **2002**, *74*, 835–855.
86. European Commission Document n0 SANTE 11312/2021. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Accessible at: [https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl\\_article.asp?CntID=727](https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=727). **2021**, 1–57.
  87. James W. Eichelberger *Determination of carbonyl compounds in drinking water by dinitrophenylhydrazine derivatization and HPLC*; CINCINNATI, OHIO, 1992;
  88. Elnour, A.Y.; Alghyamah, A.A.; Shaikh, H.M.; Poulouse, A.M.; Al-Zahrani, S.M.; Anis, A.; Al-Wabel, M.I. Effect of Pyrolysis Temperature on Biochar Microstructural Evolution, Physicochemical Characteristics, and Its Influence on Biochar/Polypropylene Composites. *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 1149, doi:10.3390/app9061149.
  89. Xiong, X.; Yu, I.K.M.; Chen, S.S.; Tsang, D.C.W.; Cao, L.; Song, H.; Kwon, E.E.; Ok, Y.S.; Zhang, S.; Poon, C.S. Sulfonated biochar as acid catalyst for sugar hydrolysis and dehydration. *Catal. Today* **2018**, *314*, 52–61, doi:10.1016/j.cattod.2018.02.034.
  90. Brazdausks, P.; Puke, M.; Vedernikovs, N.; Kruma, I. Influence of Biomass Pretreatment Process Time on Furfural Extraction from Birch Wood. *Sci. J. Riga Tech. Univ. Environ. Clim. Technol.* **2013**, *11*, 5–11, doi:10.2478/rtuect-2013-0001.
  91. Nikolajs Vedernikovs Method and device used for producing furfural and acetate 2010.
  92. Vedernikovs, N. Differential Catalysis of Depolymerisation and Dehydration Reactions: Producing Furfural from Plant Biomass. *J. Renew. Mater.* **2020**, *8*, 661–674, doi:10.32604/jrm.2020.09274.
  93. Brazdausks, P.; Puke, M.; Vedernikovs, N.; Kruma, I. Influence of Biomass Pretreatment Process Time on Furfural Extraction from Birch Wood. *Sci. J. Riga Tech. Univ. Environ. Clim. Technol.* **2013**, *11*, 5–11, doi:10.2478/rtuect-2013-0001.
  94. Puke, M.; Godina, D.; Kirpluks, M.; Brazdausks, P.; Rizikovs, J. Characterization of Birch Wood Residue after 2-Furaldehyde Obtaining , for Further Integration in Biorefinery Processing. **2021**, 1–13, doi:10.3390/polym13244366.
  95. Rizikovs, J.; Godina, D.; Makars, R.; Paze, A.; Abolins, A.; Fridrihsone, A.; Meile, K.; Kirpluks, M. Suberinic Acids as a Potential Feedstock for Polyol Synthesis: Separation and Characterization. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 4380, doi:10.3390/polym13244380.