

# No Kehras celulozes un papīra rūpnīcas “Horizon” melnā atsārma iegūta sulfātignīna fizikāli ķīmiskais raksturojums

Sanita Skudra, *Latvian State Institute of Wood Chemistry*, Vadims Shakels, *Latvian State Institute of Wood Chemistry*, Brigita Neiberte, *Latvian State Institute of Wood Chemistry*, Galija Shulga, *Latvian State Institute of Wood Chemistry*, Skaidrite Reihmane, *Riga Technical University*

**Kopsavilkums:** Pašlaik Baltijas valstīs darbojas tikai viena celulozes rūpnīca Horizon Pulp & Paper Ltd Kehrā, Igaunijā, kas ražo plaša klāsta papīra izstrādājumus iesaņņojumu industrijai. Tas ir arī vienīgais šā brīža lignīna avots Baltijas valstīs. Tomēr līdz šim Kehras celulozes rūpnīcā iegūtā melnā atsārma sastāvā ietilpstošais lignīns nav izpētīts. Mūsu darba mērķis bija no Kehras rūpnieciskā melnā atsārma izdalīt sulfātignīnu, raksturot tā ķīmisko sastāvu un pārbaudīt virsmas aktīvās īpašības.

Pamatojoties uz darbā iegūtajiem rezultātiem tika konstatēts, ka izdalītais sulfātignīns pēc saviem rādītājiem būtiski neatšķiras no pārējiem rūpnieciskajiem un komerciālajiem sulfātignīniem. Noskaidrots, ka ar sulfātignīna koncentrācijas palielināšanu un šķīduma pH pazemināšanu, sulfātignīna virsmas aktivitāte šķīdums-gaiss fāzu robežā un eļļa-ūdens emulsijās palielinās. Pie tā lielām koncentrācijām labāka emulsiju stabilitāte novērojama skābā vidē, bet pie mazām – sārmainā vidē, kas izskaidrojams ar dažādiem emulsiju stabilizācijas mehānismiem. Noteikts, ka 0,1 M NaCl klātbūtne šķīdumā labvēlīgi iedarbojas uz sulfātignīna virsmas aktivitāti, kas saistīts ar sulfātignīna molekulu hidrofbotātes paaugstināšanos jonu spēka palielināšanās rezultātā.

**Atslēgas vārdi:** melnais atsārms, sulfātignīns, disociācijas konstante, virsmas spraigums, emulsijas

## I. IEVADS

Pēdējos gados attīstoties biorafinērijas tehnoloģijām arvien vairāk palielinās pieprasījums pēc atjaunojamiem dabiskas izcelsmes produktiem, kas tiek izmantoti kā izejvielas dažādās ražošanas nozarēs. Tādēļ lignīna kā dabas polimēra loma ar katru gadu pieaug.

Tā kā lignīns tiek iegūts kā koksnes pārstrādes blakusprodukts, ir izveidojies priekšstats, ka tas ir zemas kvalitātes un pievienotās vērtības materiāls, kā rezultātā tas netiek pietiekami plaši pielietots. Līdz šim komerciāli tiek izmantoti tikai aptuveni 2 % no celulozes un papīra rūpniecībā iegūtā lignīna, kas ir apmēram 1000000 tonnu lignosulfonātu un mazāk nekā 100000 tonnu sulfātignīna gadā [1], kaut gan iespējamās izmantošanas iespējas ir daudz lielākas. Šobrīd tehniskos lignīnus izmanto kā saistvielas, virsmas aktīvās vielas, augsnes uzlabotājus, pildvielas kompozītmateriālos utt. [2-4].

Pašlaik Baltijas valstīs darbojas tikai viena celulozes rūpnīca Horizon Pulp & Paper Ltd Kehrā, Igaunijā, kas ražo plaša klāsta papīra izstrādājumus iesaņņojumu industrijai. Tas

ir arī vienīgais šā brīža lignīna avots Baltijas valstīs. Tomēr līdz šim Kehras celulozes rūpnīcā iegūtā melnā atsārma sastāvā ietilpstošais lignīns nav izpētīts.

Darba mērķis bija no rūpnieciskā melnā atsārma, kas iegūts Kehras celulozes rūpnīcā skuju koksnes delignifikācijas procesā pēc sulfātmetodes, izdalīt sulfātignīnu un raksturot tā elementāro un funkcionālo sastāvu, pielietojot dažādas analītiskās un spektroskopiskās metodes. Pārbaudīt sulfātignīna virsmas aktivitāti šķīdums-gaiss un šķīdums-šķīdums fāzu robežās eļļa-ūdens emulsijās atkarībā no tā koncentrācijas, vides pH un sāls klātbūtnes.

## II. METODES

Skuju koksnes sulfātignīns (SL) izdalīts laboratorijas apstākļos no 30 % Kehras rūpnieciskā melnā atsārma šķīduma ( $\text{pH} \sim 12,5$ ;  $\rho = 1117 \text{ kg/m}^3$ ), nogulsņējot ar 20 % sērskābes šķīdumu.

Lignīna parauga elementārais sastāvs noteikts ar aparāturu Elementar Analysensysteme Vario MACRO CHNS. Pēc pelnu satura korekcijas, atņemot no 100% C, H, S un N saturu aprēķināts procentuālais skābekļa saturs lignīna paraugā.

Pamatfunkcionālais sastāvs noteikts saskaņā ar Prof. Ģ. Zaķa monogrāfijā minētajām metodikām [5]. Metoksilgrupu ( $-\text{OCH}_3$ ) satura noteikšanai pielietota Ceizeļa – Fibeka – Švappaha metode. Kopējo hidroksilgrupu saturs noteikts izmantojot acetilēšanas metodi. Titrējamo skābo grupu ( $-\text{OH}_{\text{kop}} = -\text{OH}_{\text{fen}} + -\text{OH}_{\text{COOH}}$ ) satura noteikšanai lietota skābes-bāzes konduktometriskās titrēšanas metode, veicot analīzi ar titrēšanas iekārtu INOLab. Karbonilgrupu kvantitatīvai noteikšanai pielietota oksimēšanas metode.

Lignīna paraugu FTIR spektru uzņemšanai pielietots spektrometrs FTIR Perkin-Elmer Spectrum One, diapazonā  $450\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Paraugu sagatavošanai izmantots KBr pulveris, ko kopā ar pētāmo lignīna paraugu sapsē 1 mm biežā tabletē.

UV spektru uzņemšanai izmantots spektrometru Genesys 10UV, diapazonā 240–320 nm. UV spektru uzņemšanai pagatavo 0,01 % lignīna šķīdumu atšķaidītā sārma šķīdumā, kā šķīdinātāju izmantojot ūdeni.

Lignīna karboksilgrupu pKa noteikšanai izmantota lignīna potenciometriskās titrēšanas līkne attiecīgajā pH intervālā, kurā titrējas tā karboksilgrupas.

Virsmas spraigums šķīdums – gaiss fāzu robežā noteikts ar Vilhelma plāksnītes metodi, izmantojot tensiometru KRUS 9K.

Lai izpētītu lignīna virsmas aktivitāti šķīdums-šķīdums fāzu robežā izvēlēta sistēma rapšu eļļa-ūdens ar tilpumu attiecībām 4:6 un kopējo sistēmas tilpumu 10ml. Ūdens fāze satur lignīnu, kas izšķīdināts NaOH šķīdumā. Lai iegūtu rapšu eļļa-ūdens emulsijas ar maza izmēra koloīddaliņām, pielietots dispergators Disperser T10. Disperģēšana veikta 4 stadijās: robežā starp eļļas un ūdens fāzēm, robežā starp sistēmu un gaisu, sistēmas apakšējā daļā un pa visu sistēmas tilpumu. Kopējais disperģēšanas laiks ir 1 minūte un disperģēšanas ātrums 9500 apgr/min. Emulsiju stabilitāte novērtēta pēc emulsiju noslāņošanās augstumu maiņas laikā.

### III. REZULTĀTI

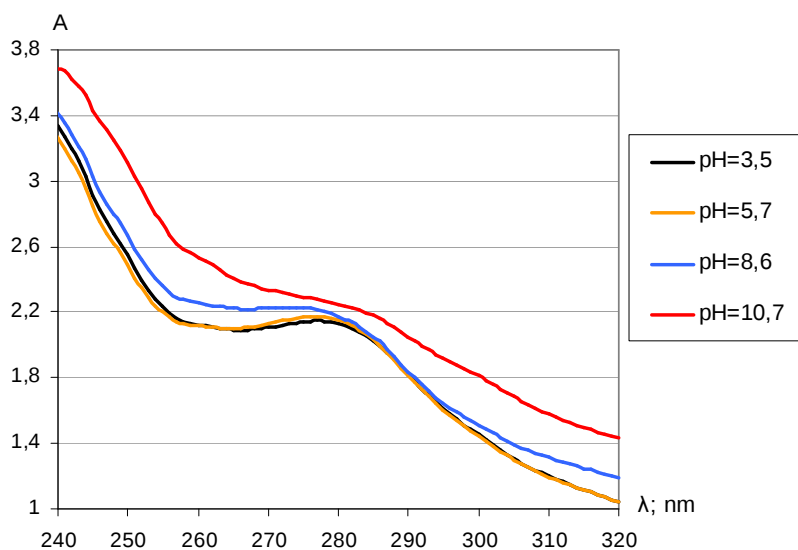
Pielietojot tradicionālo metodi, ko bieži izmanto rūpnieciskos apstākļos, no Kehras celulozes rūpnīcas melnā atsārma tika izdalīts skuju koksnes sulfātignīns (SL) ar iznākumu  $32 \pm 2$  %.

SL elementārais un funkcionālais sastāvs attēlots 1. tabulā.

1.TABULA

SULFĀTLIGNĪNA ELEMENTĀRAIS UN FUNKCIONĀLAIS SASTĀVS

| C;<br>% | H;<br>% | O;<br>% | N;<br>% | S;<br>% | OCH <sub>3</sub> ; % | CO;<br>% | OH <sub>kop.</sub> ; % | OH <sub>fen.</sub> ; mekv./g | COOH; mekv./g |
|---------|---------|---------|---------|---------|----------------------|----------|------------------------|------------------------------|---------------|
| 66,03   | 5,66    | 25,05   | 0,17    | 3,09    | 12,30                | 3,44     | 11,36                  | 2,89                         | 1,87          |



1.att. UV spektrs sulfātignīna šķīdumiem ar dažādiem pH

2.TABULA

SULFĀTLIGNĪNA ŠĶĪDUMU ABSORBCIJA UN MASAS EKTINKCIJAS KOEFICIENTI  
ABSORBCIJAS MAKSIMUMĀ PIE DAŽĀDIEM pH

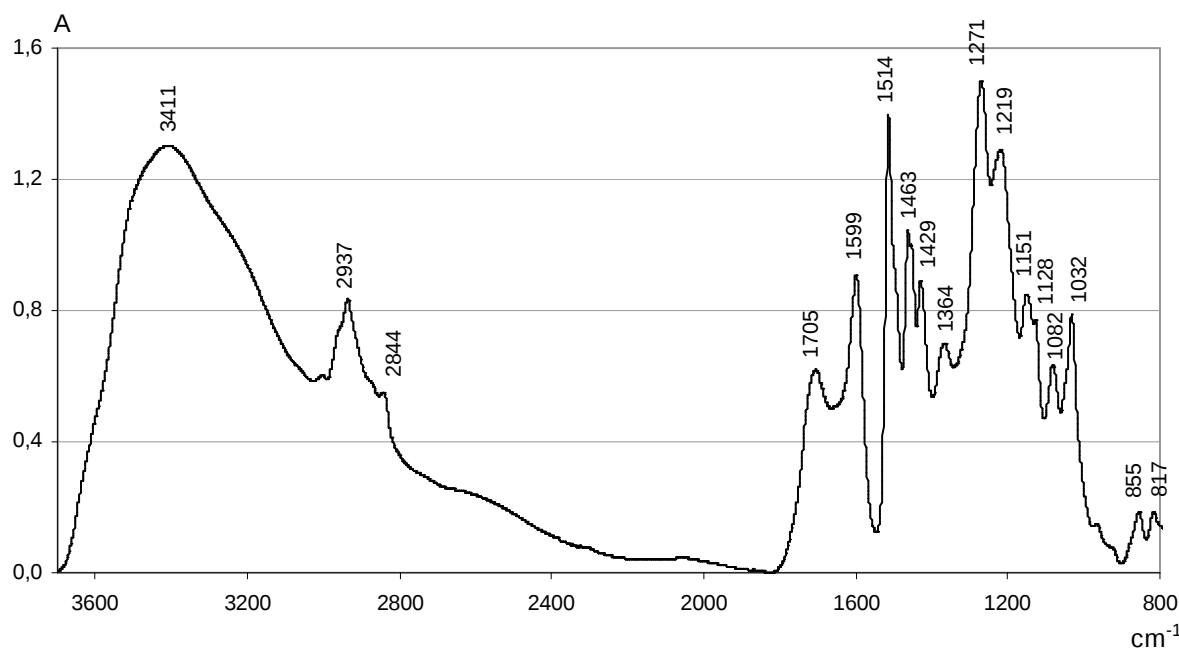
| pH   | λ; nm | A     | ε; l g <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> |
|------|-------|-------|---------------------------------------|
| 3,5  | 277   | 2,148 | 21,48                                 |
| 5,7  | 277   | 2,177 | 21,77                                 |
| 8,6  | 274   | 2,228 | 22,28                                 |
| 10,7 | 276   | 2,286 | 22,86                                 |

Lai izskaidrotu SL uzvedību ūdens šķīdumos, tika uzņemts tā UV spektrs diapazonā 240-320 nm. Izdalītā SL UV spektram piemīt tipiska lignīna spektra raksturs. Dotajā diapazonā spektrs samazinās no maksimuma uz minimumu pie 260-270 nm. Šī josla liecina par pirmo elektronu pāreju  $\pi - \pi^*$  benzola gredzenā. Pēc minimuma seko raksturīgs maksimums pie 270-280 nm, kas raksturīgs lignīna struktūrā ietilpstošajām nekonjugētajām fenolhidroksilgrupām, kurš pēc tam pakāpeniski samazinās uz redzamās spektra daļas pusi. Šī josla liecina par otro  $\pi - \pi^*$  elektronu pāreju benzola gredzenā.

1. attēlā redzams, kā mainās sulfātignīna šķīduma UV spektrs atkarībā no šķīduma pH. Pazeminoties pH vērtībai, SL šķīdumu absorbcija dotajā diapazonā arī samazinās, kas saistīts ar SL fenolhidroksilgrupu, kas ietilpst dažādos lignīna fragmentos, jonizācijas samazināšanos. To parāda 2. tabula, kurā ir doti SL šķīdumu absorbcijas un ekstinkcijas koeficientu lielumi absorbcijas maksimumā pie dažādiem pH.

2.attēlā ir dots izdalītā SL parauga FTIR spektrs, kas apliecina tā ķīmisko sastāvu.

Spektrā redzama intensīva plata josla pie 3411 cm<sup>-1</sup>, kas viennozīmīgi raksturīga valentajām O-H grupas svārstībām. Novērojama diezgan intensīva josla pie 2937 cm<sup>-1</sup> un vāja josla pie 2844 cm<sup>-1</sup>, kas izskaidrojamas ar dažāda veida C-H saites valentajām svārstībām -CH<sub>3</sub> un -CH<sub>2</sub>- grupās. Aromātiskā gredzena skeleta svārstības dod divas raksturīgas joslas pie 1599 un 1514 cm<sup>-1</sup>, un vienu joslu pie 1429 cm<sup>-1</sup>, kas kombinēta kopā ar C-H saites plaknes deformācijas svārstībām. Josla pie 1463 cm<sup>-1</sup> raksturīga C-H saites asimetriskajām deformācijas svārstībām -CH<sub>3</sub> un -CH<sub>2</sub>-grupās.



2.att. Sulfatlignīna FTIR spektrs

Saišu interpretācija zem  $1430\text{ cm}^{-1}$  ir sarežģītāka. Šajā diapazonā gandrīz visas svārstības ir saliktas, jo sastāv no dažādiem svārstību veidiem. Tomēr šis rajons satur svārstības, kas raksturīgas monolignolu vienībām, ļaujot precīzāk raksturot lignīna struktūru.

SL spektrs uzrāda svārstības, kas raksturīgas gvajacilvienībai (viena  $-\text{OCH}_3$  grupa fenilpropānvienības aromātiskajā gredzenā). Josla pie  $1271\text{ cm}^{-1}$  atbilst gvajacilvienības aromātiskā gredzena svārstībām kopā ar saites C-O valentajām svārstībām. Raksturīgākās joslas, kas norāda uz gvajacilvienību esamību lignīna struktūrā, ir pie  $1150$  un  $1128\text{ cm}^{-1}$ , C-H saites plaknes deformācijas svārstības aromātiskajā gredzenā. Joslas pie  $855$  un  $817\text{ cm}^{-1}$  raksturo gvajacilvienības saites C-H ārpusplaknes svārstības stāvoklī 2, 5 un 6.

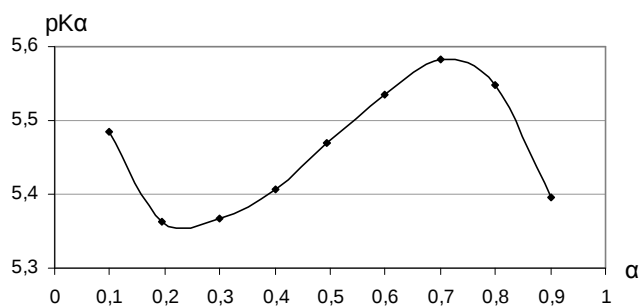
Stipras vibrācijas pie  $1219\text{ cm}^{-1}$  var būt izskaidrojamas ar C-C, C-O un C=O saišu svārstībām. Josla pie  $1082\text{ cm}^{-1}$  rodas C-O saites deformācijas svārstību rezultātā otrējo spirtu un alifātisko ēteru grupās. Aromātiskā gredzena C-H saites deformācijas svārstības pie  $1032\text{ cm}^{-1}$  uzrādās kā saliktas vibrācijas kopā ar C-O, C-C svārstībām.

Izejot no SL elementārā un funkcionālā sastāva un spektrālajiem raksturojumiem, var secināt, ka izdalītais SL pēc ķīmiskā sastāva ir līdzīgs citiem eksistējošajiem rūpnieciskajiem un komerciālajiem lignīnu paraugiem.

Tā kā SL satur karboksilgrupas, to var uzskatīt par vāju polimērskābi. Sakarā ar to, šajā darbā tika novērtēta izdalītā lignīna spēja disociēt ūdens vidē un noteikta disociācijas konstante  $K_a$  lignīna karboksilgrupām. SL karboksilgrupu  $pK_a$  atkarība no disociācijas pakāpes ( $\alpha$ ) ir dota 3. attēlā.

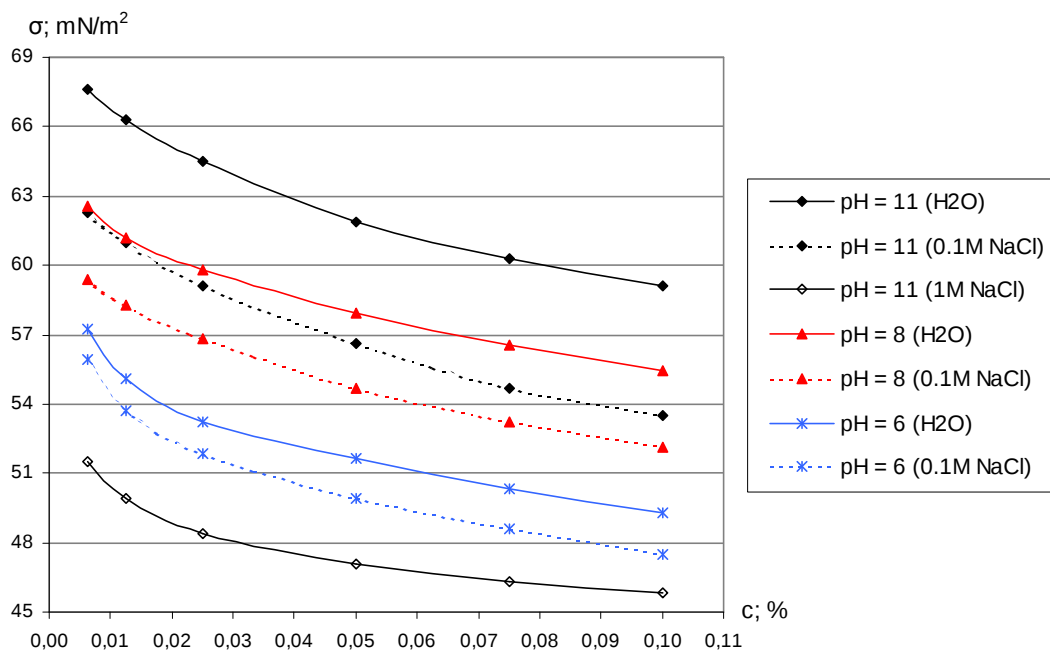
Redzams, ka SL  $pK_a$  atkarības no disociācijas pakāpes līkni var sadalīt trīs intervālos: Pirmajā ( $0,1 < \alpha < 0,24$ ), otrajā ( $0,24 < \alpha < 0,74$ ) un trešajā ( $0,74 < \alpha < 0,9$ ) intervālā. Pirmajā

intervālā ar disociācijas pakāpes palielināšanos  $pK_a$  samazinās, kas saistīts ar lignīna molekulu asociātu, kas izveidojušiem skābā vidē, disociāciju. Pēc tam redzama lineāra sakarība, kas raksturīga tipiskam polielektrolītam, palielinoties disociācijas pakāpei  $pK_a$  arī pieaug. Tas izskaidrojams ar to, ka šķīdumā blakusesošās jau disociētās lādētās grupas elektrostatisko efektu dēļ samazina citu grupu disociācijas iespēju. Taču pie lielām disociācijas pakāpes vērtībām līkne maina savu raksturu un pieaugot disociācijas pakāpei  $pK_a$  atkal samazinās. Domājams, kas saistīts ar karboksilgrupu, kas atrodas lignīna struktūras iekšpusē, disociēšanos atveroties lignīna molekulai.



3.att. Sulfatlignīna  $pK_a$  atkarība no disociācijas pakāpes

Zināms, ka lielu daļu komerciāli izmantoto lignīnu pielieto kā emulgējošos un disperģējošos aģentus mazgājamajos līdzekļos un dažādos tehniskos preparātos. Tāpēc tika pārbaudīta izdalīta SL virsmas aktīvās īpašības šķīdums-gaiss un šķīdums-šķīdums fāzu robežās. Virsmas spraiguma šķīdums-gaiss fāzu robežā atkarība no SL koncentrācijas un šķīduma pH parādīta 4. attēlā.



4.att. Virsmas spraiguma šķīdums-gaiss fāzu robežā atkarība no sulfātlignīna koncentrācijas šķīdumā un pH

No iegūtajiem rezultātiem izriet, ka palielinot SL koncentrāciju un pazeminot šķīduma pH, virsmas spraigums šķīdums-gaiss fāzu robežā samazinās. Palielinoties SL koncentrācijai šķīdumā pieaug starpfāzu robežvirsmā absorbēto SL molekulu skaits, notiek to agregācija, kas rezultātā samazina abu fāzu virsmas spraiguma atšķirību. Ar pH pazemināšanos šķīdumā samazinās jonizēto fenolhidroksilgrupu un karboksilgrupu saturs, SL molekulu hidrofobitāte palielinās un veidojas molekulu asociāti, kas izveido blīvāku absorbcijas slāni šķīduma virsmā.

Apskatot sāls iedarbību uz virsmas spraigumu, var secināt, ka sāls ievadīšana šķīdumā neviennozīmīgi ietekmē virsmas spraigumu šķīdums-gaiss fāzu robežā. 0,1 M NaCl klātbūtnē šķīdumā labvēlīgi iedarbojas uz SL virsmas aktivitāti un virsmas spraigums šķīdums-gaiss fāzu robežā samazinās, kas saistīts ar SL molekulu hidrofobitātes paaugstināšanos jonu spēka palielināšanās rezultātā. SL hidrofobitāte turpina palielināties 1 M NaCl klātbūtnē, ko apliecina fāzu parādības šķīdumā pie pH 8,0 un 6,0. Veidojas lieli molekulu agregāti, kas nogulsņējas.

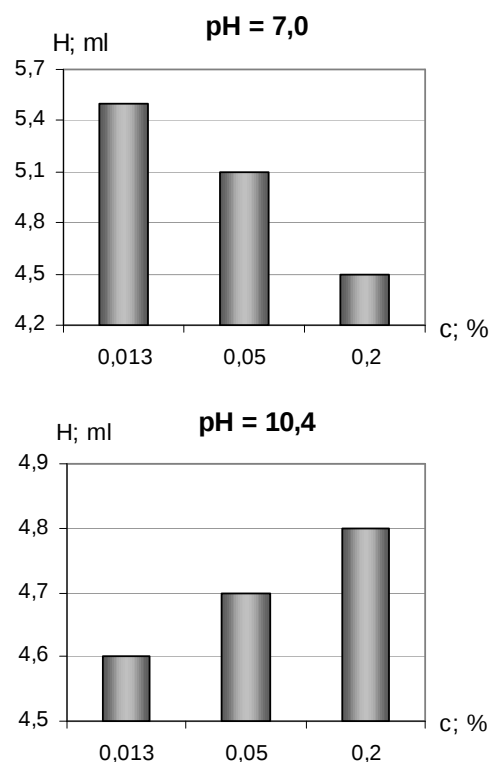
Lai izpētītu izdalītā koksnes SL virsmas aktīvās īpašības šķīdums-šķīdums fāzu robežā, tika izvēlēta emulsijas sistēma "rapšu eļļa-ūdens". Darba gaitā pagatavotas emulsijas ar dažādām SL koncentrācijām ūdens fāzē un novērota to stabilitāte laikā.

5. attēlā ir dota emulsijas rapšu eļļa-ūdens galīgā noslāņošanās augstuma atkarība no SL koncentrācijas.

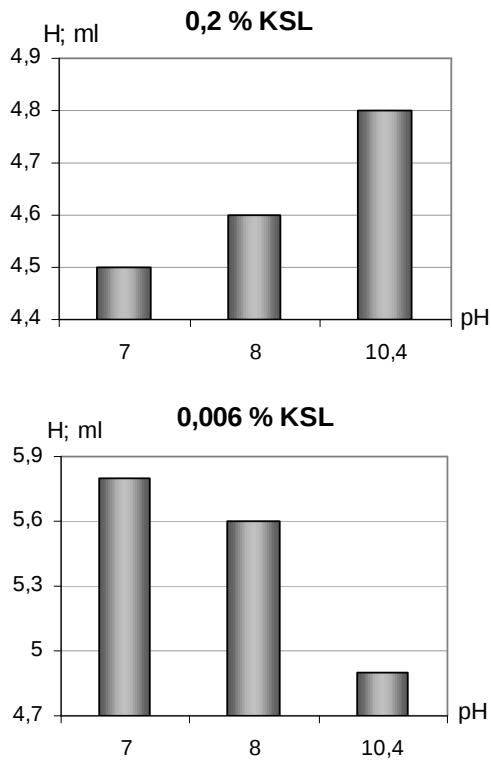
Redzams, ka neitrālā vidē palielinoties SL koncentrācijai emulsiju stabilitāte paaugstinās. Taču sārmainā vidē sakarība ir pretēja, palielinoties SL koncentrācijai emulsiju stabilitāte samazinās. Jo mazāka SL koncentrācija šķīdumā, jo mazāka tā molekulu agregācija, kas nozīmē to, ka lielāks daudzums molekulu atrodas lādētā veidā un notiek atgrūšanās. Ar koncentrācijas palielināšanos agregācijas pakāpe paaugstinās

un kopīgais elektrostatisks lādiņš samazinās. Tās noved pie emulsiju stabilitātes pazemināšanās.

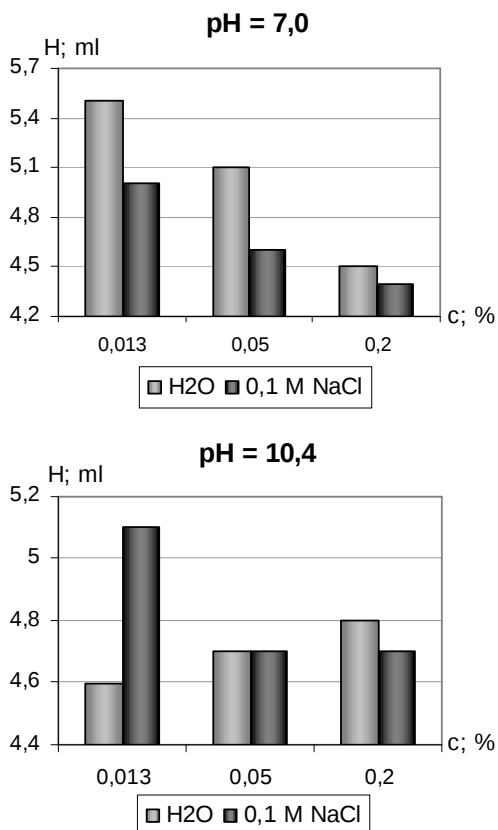
Emulsijas rapšu eļļa-ūdens galīgā noslāņošanās augstuma atkarība no pielietotā SL šķīduma pH ir dota 6. attēlā.



5.att. Emulsijas rapšu eļļa-ūdens galīgā noslāņošanās augstuma atkarība no sulfātlignīna koncentrācijas

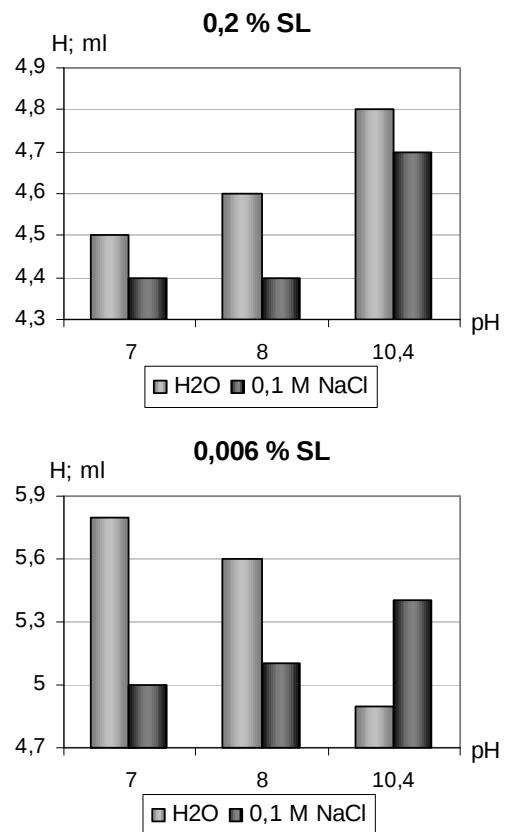


6.att. Emulsijas rapšu eļļa-ūdens galīgā noslāņošanās augstuma atkarība no pielietotā sulfātligņina šķīduma pH



7.att. Emulsijas rapšu eļļa-ūdens galīgā noslāņošanās augstuma atkarība no sulfātligņina koncentrācijas ūdens un ūdens-sāls vidē

Redzams, ka pie lielām SL koncentrācijām (0,2 %) sistēmā, palielinot vides pH, SL stabilizējošā efektivitāte samazinās. Var domāt, ka pie lielām SL koncentrācijām emulsijā darbojas stēriskais stabilizācijas mehānisms SL asociātu adsorbēšanās rezultātā emulsijas daļiņu virsmā. Taču pie mazām SL koncentrācijām (0,006 %) iegūtie rezultāti ir pretēji. Redzams, ka palielinot vides pH, SL stabilizējošā efektivitāte pieaug, kas var būt saistīts ar elektrostātisko emulsijas stabilizācijas mehānismu pie mazām SL koncentrācijām. Paaugstinoties vides pH palielinās SL jonizēto fenolhidroksilgrupu un karboksilgrupu saturs un emulsijas daļiņas iegūst negatīvu lādiņu. Tas noved pie emulsijas stabilitātes paaugstināšanās. Pētot sāls klātbūtnes ietekmi uz emulsijas rapšu eļļa-ūdens galīgā noslāņošanās augstuma atkarību no SL šķīduma koncentrācijas (7.att.) un pH (8.att.), konstatēts, ka 0,1M NaCl klātbūtne palielina SL stabilizējošo efektivitāti neitrālā vidē, bet sārmainā vidē šis efekts ir redzams tikai pie lielām SL koncentrācijām, kas saistīts ar SL molekulu agregāciju.



8.att. Emulsijas rapšu eļļa-ūdens galīgā noslāņošanās augstuma atkarība no pielietotā sulfātligņina šķīduma pH ūdens un ūdens-sāls vidē

#### IV. SECINĀJUMI

1. Pirmo reizi ir izdalīts skuju koksnes sulfātligņins no Kehras celulozes rūpnīcas melnā atsārma, noteikts tā elementārais un funkcionālais sastāvs un secināts, ka izdalītais SL pēc saviem rādītājiem būtiski neatšķiras no pārējiem rūpnieciskajiem un komerciālajiem sulfātligņiniem.
2. Noskaidrots, ka SL karboksilgrupu pK<sub>a</sub> atkarībai no disociācijas pakāpes nav lineārs raksturs, kas saistīts ar ligņina molekulu agregāciju ūdens šķīdumos.

3. Konstatēts, ka ar SL koncentrācijas palielināšanu un šķīduma pH pazemināšanu, SL virsmas aktivitāte šķīdums-gaiss fāzu robežā palielinās.
  4. Noteikts, ka 0,1 M NaCl klātbūtne labvēlīgi iedarbojas uz SL virsmas aktivitāti, kas saistīts ar SL molekulu hidrofobitātes paaugstināšanos jonu spēka palielināšanās rezultātā. Ar sāļu koncentrācijas paaugstināšanu SL molekulu hidrofobitāte pieaug, ko apliecina fāzu parādības.
  5. Noskaidrots, ka eļļa-ūdens emulsijas stabilitāte ir atkarīga no SL koncentrācijas un šķīduma pH. Pie lielām SL koncentrācijām labāka emulsiju stabilitāte novērojama skābā vidē, bet pie mazām – sārmainā vidē, kas izskaidrojams ar dažādiem emulsiju stabilizācijas mehānismiem.
  6. Konstatēts, ka eļļa-ūdens emulsijas stabilitāte sāls klātbūtnē paaugstinās neitrālā vidē, bet sārmainā vidē šis efekts ir redzams tikai pie lielām SL koncentrācijām, kas saistīts ar SL molekulu agregāciju.
- Action 868 Meeting, 2008. April 17-18. – Bratislava, Slovak Republic, 2008. – 60. p.
4. G. Shulga, V. Shakels, O. Aniskevicha, S. Skudra. Interfacial properties of the polyelectrolyte complex incorporating sulphate lignin // Proceedings of the 10<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, 2008. August 25-28. – Stockholm, Sweden, 2008. – 238.-241. p.
5. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – 230 с.

**Sanita Skudra**, *Bc.chem.student*  
Faculty of material science and applied chemistry,  
Riga Technical University, Azenes 14/24, LV 1048, Riga, Latvia;  
Latvian State Institute of Wood Chemistry - engineer  
Address: Dzerbenes 27, LV-1006, Riga, Latvia  
e-mail: [sanita.skudra@gmail.com](mailto:sanita.skudra@gmail.com).

**Vadims Shakels**, *Mg.chem. Assistant*,  
Faculty of material science and applied chemistry, Riga Technical University,  
Azenes 14/24, LV 1048, Riga, Latvia;  
Latvian State Institute of Wood Chemistry - assistant  
Address: Dzerbenes 27, LV-1006, Riga, Latvia  
371 67545139; e-mail: [vadim@saint-tech.lv](mailto:vadim@saint-tech.lv)

**Brigita Neiberte**, *Mg.chem. Assistant*,  
Latvian State Institute of Wood Chemistry, Dzerbenes 27, LV 1006, Riga,  
Latvia; 371 67545141 e-mail: [za.lig@inbox.lv](mailto:za.lig@inbox.lv).

**Galija Šulga**, *Dr.habil.chem.* Leading researcher,  
Latvian State Institute of Wood Chemistry, Dzerbenes 27, LV 1006, Riga,  
Latvia; 371 67545139; e-mail: [shulga@junik.lv](mailto:shulga@junik.lv).

**Skaidrite Reihmane**, *prof. Dr.sc.ing.*  
Institute of Polymer Materials, Riga Technical University  
Address: Azenes str. 14/24, Riga, LV 1048, LATVIA  
E-mail: [reihmane@ktf.rtu.lv](mailto:reihmane@ktf.rtu.lv)

## LITERATŪRA

1. Gosselink R. J. A., de Jong E., Guran B., Abächerli A. Co-ordination network for lignin - standardization, production and applications adapted to market requirements // Industrial Crops and Products. – No. 20 (2004), 121.-129.p.
2. G. Shulga, V. Shakels, J. Brovkina, P. Solodovniks, S. Skudra. Synthesis and properties of pH-responsible biodegradable lignin-based surfactants // Book of Abstracts of 7<sup>th</sup> World Surfactants Congress 'CESIO 2008', 2008. June 22-25. – Paris, France, 2008. – 98. p.
3. G. Shulga, O. Aniskevicha, V. Shakels, J. Brovkina, S. Skudra. Chemical Heterogeneity and Properties of Hydrolysed kraft lignin // Book of Abstracts "Biotechnical functionalisation of renewable polymeric materials" of COST

### **Sanita Skudra, Vadims Shakels, Brigita Neiberte, Galija Shulga, Skaidrite Reihmane. Physicochemical characteristic of sulfate lignin obtained from black liquor of Kehra pulp and paper mills "Horizon"**

There is currently only one pulp mill Horizon Pulp & Paper Ltd operating in the Baltic States – in Kehra, Estonia, that manufactures a wide range of paper products for the packaging industry. This is now also the only source of lignin in the Baltic States. Nevertheless, up to now, the lignin present in black liquor from the Kehra Pulp & Paper mill had not been investigated. The aim of our research was to extract sulfate lignin from Kehra industrial black liquid, characterize its chemical composition and evaluate the characteristics of surface tension.

Based on the results obtained in the research, it has been concluded that the derived sulfate lignin, in terms of its parameters, does not differ substantially from other industrial or commercial sulfate lignins. It has been established that, with an increase in the concentration and a decrease in the pH of the sulfate lignin solution, its surface activity at the solution-air interface and in the oil-to-water emulsions increase. If the concentration is high, the emulsion stability is better in acidic environment, if low – in alkaline environment due to different emulsion stabilization mechanisms. It has been found that the presence of 0.1 M NaCl in the sulfate lignin solutions positively influences on its surface activity of, which is connected with the increase of the hydrophobicity of sulfate lignin molecules as a result of the increase of ionic strength.

### **Санита Скудра, Вадимс Шакелс, Бригита Нейберте, Галия Шульга, Скайдрите Рейхмане. Физико-химическая характеристика сульфатного лигнина, выделенного из черного щелока целлюлозно-бумажной фабрики "Horizon" (Кехра, Эстония)**

В настоящее время в Балтийских странах действует только одна целлюлозно-бумажная фабрика Horizon Pulp & Paper Ltd, которая работает в Кехре (Эстония), и на которой производится широкий ассортимент бумажной продукции для упаковочной промышленности. Сейчас это также единственный источник лигнина в Балтийских странах. До сих пор лигнин в составе сульфатного черного щелока целлюлозно-бумажной фабрики Horizon не был изучен. Целью нашей работы было выделить сульфатный лигнин из черного щелока этой целлюлозно-бумажной фабрики, охарактеризовать его химический состав и исследовать поверхностно-активные свойства.

На основе результатов, полученных в процессе исследований, было установлено, что выделенный сульфатный лигнин, по своему химическому составу и спектральным характеристикам не имеет существенных отличий от известных его промышленных и коммерческих аналогов, а поверхностная активность сульфатного лигнина на границе раздела фаз жидкость-газ и жидкость-жидкость возрастает с увеличением его концентрации лигнина и pH раствора. Было найдено, что присутствие 0.1 M NaCl положительно влияет на поверхностную активность лигнина, что связано с увеличением гидрофобности его молекул в результате возрастания ионной силы. При высоких концентрациях лигнина в растворе, лучшая стабильность эмульсий «масло в воде» наблюдается в кислой среде, а при низких концентрациях – в щелочной среде, что обусловлено зависимостью механизма стабилизации эмульсий от pH лигнинного раствора.