

**Entwicklung und Optimierung  
neuer Delignifizierungsverfahren  
auf Basis elektrochemisch aktivierter  
Mediatoren**

**Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)**

dem  
Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von  
**Christoph Padtberg**  
aus Korbach

**Marburg/Lahn 1999**

Vom Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität als

Dissertation angenommen am:	11.10.1999
Tag der mündlichen Prüfung:	12.10.1999
Erstgutachter:	Prof. Dr. N. Hampp
Zweitgutachter:	Prof. Dr. A. Greiner

**AUCH EIN LANGER WEG BEGINNT MIT EINEM ERSTEN SCHRITT**

**(LAOTSE)**

Für meine Mutter, meinen Bruder und in liebevoller Erinnerung an meinen Vater

# INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung .....	5
1. Material und Methoden .....	8
1.1 Lignin .....	8
1.1.1 Chemische Struktur und Verhalten des Lignins .....	8
1.1.2 Überblick über die Delignifizierungsverfahren .....	11
1.1.3 Grundlagen der elektrochemischen Delignifizierung .....	14
1.1.4 Bestimmung der Kappa-Zahl .....	15
1.2 Analysemethoden .....	17
1.2.1 Elektrochemische Analysemethoden .....	17
1.2.2 Quantitative Analysemethoden .....	28
1.2.3 Enzymkinetik .....	34
2. Ergebnisse der Mediatorgestützten Delignifizierung .....	37
2.1 Ergebnisse der enzymatischen Delignifizierungen .....	38
2.1.1 Ergebnisse des Enzymscreenings .....	39
2.2 Elektrochemische Aktivierung von Violursäure und N-Hydroxyacetanilid	41
2.2.1 Vergleich zwischen elektrochemischer und enzymatischer Aktivierung von Violursäure .....	41
2.2.2 Vergleich der Delignifizierungsergebnisse von elektrochemisch und enzymatisch aktivierter Violursäure .....	45
2.2.3 Vergleich der Delignifizierung bei enzymatischer und elektrochemischer Aktivierung der Violursäure in Abhängigkeit von pH-Wert und Tempe- ratur .....	46
2.2.4 Untersuchung weiterer potentieller Mediatoren zur elektroche- misch aktivierten Delignifizierung .....	49
2.3 Zusammenfassung .....	51

3.	Mechanistische Untersuchungen der Delignifizierungen mit elektrochemisch aktivierter Violursäure als Mediator	52
3.1	Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften der Violursäure	52
3.1.1	Zyklovoltammetrische Untersuchungen der Violursäure	53
3.1.2	Ergebnisse der ESR-Untersuchungen elektrochemisch aktivierter Violursäure	54
3.1.3	Mechanismus zur elektrochemischen Radikalbildung der Violursäure	56
3.2	Identifikation der Reaktionsprodukte der Violursäure	57
3.2.1	Identifikation der primären Reaktionsprodukte elektrochemisch aktivierter Violursäure	57
3.2.2	Identifikation der sekundären Abbauprodukte elektrochemisch aktivierter Violursäure	60
3.2.3	Zusammenfassung der Identifikation der Reaktionsprodukte elektrochemisch aktivierter Violursäure	63
3.3	Mechanismus zur radikalischen Delignifizierung mit elektrochemisch aktivierter Violursäure	64
3.3.1	Elektrolyse von Violursäure mit anschließender Pulpezugabe	65
3.3.2	Violursäureelektrolyse bei Anwesenheit von Pulpe	68
3.3.3	Einfluß von Pulpe auf die Elektrolyseproduktverteilung von Violursäure	71
3.3.4	Untersuchungen zur Generierung von Violursäureradikalen	73
3.3.5	Das Violursäureradikal als Redox-Reagenz	75
3.3.6	Vorstellung eines Modells zur Delignifizierung mit elektrochemisch aktivierter Violursäure	77
3.4	Zusammenfassung der mechanistischen Untersuchungen	78

4.	Thermodynamische, kinetische und Synergistische Untersuchungen der Reaktionsführung mit elektrochemisch aktivierter Violursäure . . . . .	80
4.1	Festlegung der Elektrolysespannung und des pH-Wertes . . . . .	81
4.2	Auswahl des Elektrodenmaterials mit Hilfe der Impedanzspektroskopie . .	82
4.2.1	Elektroden-Screening . . . . .	83
4.2.2	Elektroden-Optimierung . . . . .	84
4.2.3	Elektroden-Alterung . . . . .	85
4.2.4	Zusammenfassung der Auswahl des Elektrodenmaterials . . . . .	86
4.3	Untersuchungen zur Elektrolysedauer, Reaktionstemperatur und Feststoffgehalt . . . . .	87
4.3.1	Abhängigkeit der Kappa-Zahl-Reduzierung von der Elektrolysedauer . . . . .	89
4.3.2	Abhängigkeit der Delignifizierung von der Reaktionstemperatur . . . .	89
4.3.3	Abhängigkeit der Delignifizierung vom Feststoffgehalt . . . . .	90
4.4	Abhängigkeit der Delignifizierung von der Violursäurekonzentration . . . .	91
4.5	Verbesserung des Delignifizierungsergebnisses durch synergistische Effekte aus unterschiedlichen Mediatoren . . . . .	92
4.5.1	Delignifizierungsergebnisse nach Mehrfachbleichung von Pulpe . .	93
4.5.2	Weiterbleichung von Pulpe mit einem Mediator mit anderer funktioneller Gruppe . . . . .	94
4.5.3	Verbesserung des Delignifizierungsergebnisses durch Nachdosierung von Violursäure . . . . .	96
4.6	Untersuchung der Abbauprodukte des Delignifizierungsprozesses mit elektrochemisch aktivierter Violursäure . . . . .	97
4.6.1	Untersuchung von Alloxan und Nitrobarbitursäure als Interferenzsubstanzen . . . . .	97
4.6.2	Untersuchungen von Hydroxylamin und Nitrat als potentielle Mediatoren . . . . .	98
4.7	Zusammenfassung der Untersuchungen zur Reaktionsführung . . . . .	100

5.	Recycling der Reaktionsprodukte der elektrochemisch aktivierten Violursäure . . .	101
5.1	Synthese von Violursäure aus Alloxan . . . . .	101
5.1.1	Elektrochemische Herstellung von Violursäure aus Nitrobarbitursäure . . . . .	102
5.2	Oxidation von Uramil zur Violursäure . . . . .	104
5.3	Umsetzung von Nitrobarbitursäure zum Alloxan . . . . .	105
5.4	Zusammenfassung des Recyclings der Reaktionsprodukte aus dem Delignifizierungsprozeß . . . . .	106
	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	107
	Literaturverzeichnis . . . . .	109

# EINLEITUNG

Die Bleichung von Materialien und eine damit verbundene Veredelung ist schon seit der Antike eine weit verbreitete Methode. Selbst in der heutigen Zeit wird gebleichtes Papier ungebleichtem vorgezogen, da die Helligkeit den visuellen Eindruck von Verpackungen über Druckerzeugnisse bis hin zu Papiertüchern verbessert. Auf diesen Druck der Konsumenten zu immer weißerem und qualitativ hochwertigerem Papier, wurden von der Papierindustrie unter hohen Kosten immer bessere Delignifizierungsverfahren auf Basis der Chlor- und Wasserstoffperoxidchemie entwickelt.

Für die Papierherstellung sind die wichtigen Kriterien die Bleicheffektivität und die Selektivität. Die Bleicheffektivität stellt ein Maß für die Entfernung des Lignins aus der Pulpe dar, während die Selektivität eine Aussage darüber trifft, ob das aktive Agens nur mit dem Lignin und nicht mit den Zellulosebestandteilen der Pulpe reagiert. Eine Reaktion mit den Zellulosebestandteilen würde die Festigkeit des resultierenden Papiers stark herabsetzen. Die beste Selektivität und Bleicheffektivität bezüglich der Delignifizierung hat Chlordioxid gefolgt von Chlor, Natriumhypochlorit, Sauerstoff und Ozon. Daher wird in den meisten großtechnischen Delignifizierungsprozessen Chlordioxid, Chlor und Natriumhypochlorit verwendet [1,2,3].

Seit etwa 1800 ist die Pulpebleichung in einem technischen Prozeß mit Hilfe zugesetzter Chemikalien bekannt. Am Anfang dieser Entwicklung wurde in einem einzelnen Schritt nur Calciumhypochlorit zugegeben. Dieses System wurde im Lauf der Jahre verfeinert und es wurden zusätzliche Prozeßschritte in Form von alkalischen Extraktionen eingeführt. Der nächste für die Delignifizierung entscheidende Schritt wurde 1930 [4,5,6] mit der Einführung von elementarem Chlor in den Bleichprozeß getan. Diese Entwicklung hatte das Ergebnis einer wesentlich verbesserten Helligkeit bei gleichzeitig höherer Festigkeit des Papiers. Seit 1940 Chlordioxid billig in großen Mengen hergestellt werden konnte, wurde es aufgrund der hohen Selektivität und der geringen Kosten immer häufiger in Papiermühlen eingesetzt [7, 8]. Die Folge war eine bis dahin nicht gekannte Helligkeit und Festigkeit des Papiers.

Die nächste große Entwicklung in der Papierindustrie war um 1970 die Einführung von Sauerstoff als zusätzlichem Bleichschritt in die Prozeßsequenzen [9, 10]. Die hatte eine weitere Kostenersparnis zur Folge. Als Ende der 80'er Jahre Dioxine, Furane und chlorierte Phenole in den Abwässern von Papiermühlen nachgewiesen wurden [11, 12], begann die Entwicklung von chlorfreien Bleichsystemen. Seit dieser Zeit hat ein Umdenken eingesetzt hin zu Papier, das mit sehr geringen Mengen oder gar keinem Chlor (TCF = totally chlorine free) gebleicht wurde. Ein erster Schritt bestand darin, das elementare Chlor komplett durch Chlordioxid (ECF = elemental chlorine free) zu ersetzen. Dies hatte eine starke Abnahme der Dioxine in den Abwässern zur Folge [13].

Die weiteren Verringerungen der chlorierten organischen Verbindungen wurden durch die Einführung von Wasserstoffperoxid und Ozon bei gleichbleibender Papierqualität erreicht [14]. Ganz ohne den Zusatz von chlorhaltigen Verbindungen können die für die Industrie anfallenden Papiermengen auch heute noch nicht gebleicht werden [15].

Anfang der 90'er Jahre wurden Verfahren auf der Basis von zugesetzten Enzymen, die eine Bleichung der Pulpe bewirkten, beschrieben. Vor allem die oxidierenden Enzyme des Pilzes *Trametes versicolor* wurden für diesen Zweck vorgeschlagen. Bei diesen Enzymen handelt es sich um die Laccase und die Mangan-Peroxidase, die zusammen mit einer der Umsetzung folgenden alkalischen Extraktion eine Delignifizierung bewirkten [16, 17]. Ein weiterer Schritt bei der enzymatisch gestützten Pulpebleichung bestand darin, zusätzliche organische Moleküle, die durch die Enzyme oxidiert werden und ihrerseits die reaktiven Stellen am Lignin angreifen, einzuführen [18]. Diese Verbindungen fungieren als Mediatoren, die einen Elektronenübertrag vom Lignin zum Enzym vermitteln. Das bekannteste Verfahren, in welchem ein Enzym-Mediator-System eingesetzt wird, ist das System Laccase mit 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonat) (ABTS) als Mediator. Hier und mit 1-Hydroxybenzotriazol (HBT) wurden bereits Delignifizierungen von bis zu 55% erreicht [19]. Das neueste zum potentiellen industriellen Einsatz entwickelte Verfahren beruht auf der durch einen Mangan-(III)-Komplex katalysierten Sauerstoffbleiche [20].

Diese bereits bekannten Verfahren besitzen einige gravierende Nachteile. Die eingesetzten Enzyme sind im Verhältnis zu den in der Chlorbleiche eingesetzten Chemikalien sehr teuer. Bei der Verwendung von Enzymen in einem technischen Verfahren ist es wichtig bestimmte Rahmenbedingungen bezüglich Temperatur und pH-Wert einzuhalten. Laccase ist bei Temperaturen oberhalb 60°C, sowie bei pH-Werten von weniger als pH=2 oder mehr als pH=7 inaktiv [21]. Ferner ist man bei der Auswahl der Mediatoren auf die vom Enzym aktivierbaren Enzymsubstrate angewiesen. Beim Einsatz von Mangan-Katalysatoren kommt das Problem der Umweltbelastung durch Schwermetallionen im Abwasser von Papiermühlen hinzu, was neue Abwasserbehandlungen nach sich ziehen müßte.

Ziel dieser Arbeit ist es ein Verfahren zu entwickeln, bei dem man den Einsatz von Enzymen und die sich daraus ergebenden Nachteile umgeht, das Mediatoren effektiv aktivieren kann und Umweltbelastungen möglichst vermeidet.

Hierbei wird in einem ersten Schritt versucht, das Mediatorspektrum für die bereits bekannte enzymatisch aktivierte Delignifizierung zu erweitern. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden von unserem Entwicklungspartner Violursäure und N-Hydroxyacetanilid vorgeschlagen, da sich diese Verbindungen bereits bei der enzymatischen Delignifizierung als besonders effektive Mediatoren gezeigt haben. Diese Mediatoren werden unter den Gesichtspunkten der Delignifizierungseffektivität und der elektrochemischen Aktivierbarkeit untersucht.

Bei der elektrochemischen Aktivierung wird der Mediator durch eine Elektrode (Anode) oxidiert und so das oxidierende Enzym (Laccase) ersetzt. Der Vorteil dieser anodischen Oxidation besteht darin, daß die Elektrode im Gegensatz zur Laccase keine Regenerierung durch Sauerstoff benötigt. Man kann also unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck arbeiten. Wenn man den Mediator enzymunabhängig aktivieren kann, ist man in der Wahl der Verbindungen nicht mehr auf Enzymsubstrate angewiesen. Ferner kann man die Temperatur und den pH-Wert der Lösung flexibler handhaben.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Verfahren entwickelt werden, welches den derzeit bekannten Verfahren in puncto Flexibilität und Delignifizierungseffizienz überlegen ist. Aus den Ergebnissen der thermodynamischen und kinetischen Optimierung des Systems soll ein neues Delignifizierungssystem auf Basis elektrochemisch aktivierter Mediatoren vorgestellt werden. Aus diesem System heraus ist es nun möglich, einen großtechnischen Prozeß, der alle Faktoren, von der Aktivierung des Mediators mit Hilfe von Edelstahlelektroden, bis hin zur Regeneration der eingesetzten Verbindungen, enthält, zu entwickeln.

# 1. MATERIAL UND METHODEN

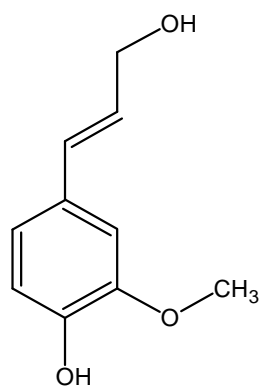
## 1.1 LIGNIN

Bei Lignin handelt es sich um einen hochmolekularen, aromatischen Stoff, der in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt und zu Holz werden läßt (Verholzung bzw. Lignifizierung). Auf diese Weise entsteht ein Mischkörper aus druckfestem Lignin und zugfester Zellulose. Der Ligningehalt des getrockneten Pflanzenmaterials beträgt zwischen 27% und 33% im Nadelholz und etwa 22% im Laubholz [22, 23].

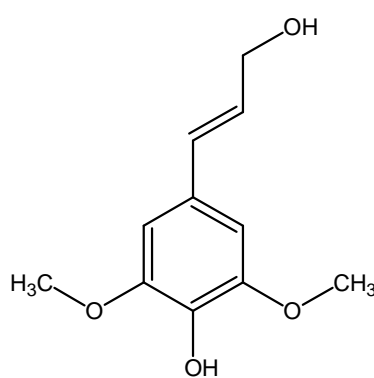
### 1.1.1 Chemische Struktur und Verhalten des Lignins

Für die Papiergewinnung aus Holz müssen zur Freisetzung des Zellstoffs besondere Aufschlußverfahren angewendet werden. Dies geschieht, um das Lignin abzutrennen und um Material mit einem möglichst einheitlichen Molekulargewicht zu erhalten. Die Homogenität des erhaltenen Zellstoffs wirkt sich direkt auf die Qualität des daraus hergestellten Papiers aus.

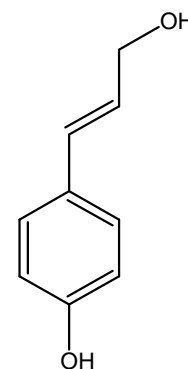
Nach einem weithin akzeptierten Konzept kann Lignin als amorphes, polyphenolisches Material bezeichnet werden. Lignin entsteht durch enzymatisch katalysierte Polykondensation aus folgenden Monomeren [24, 25]:



Coniferyl-Alkohol



Sinapyl-Alkohol



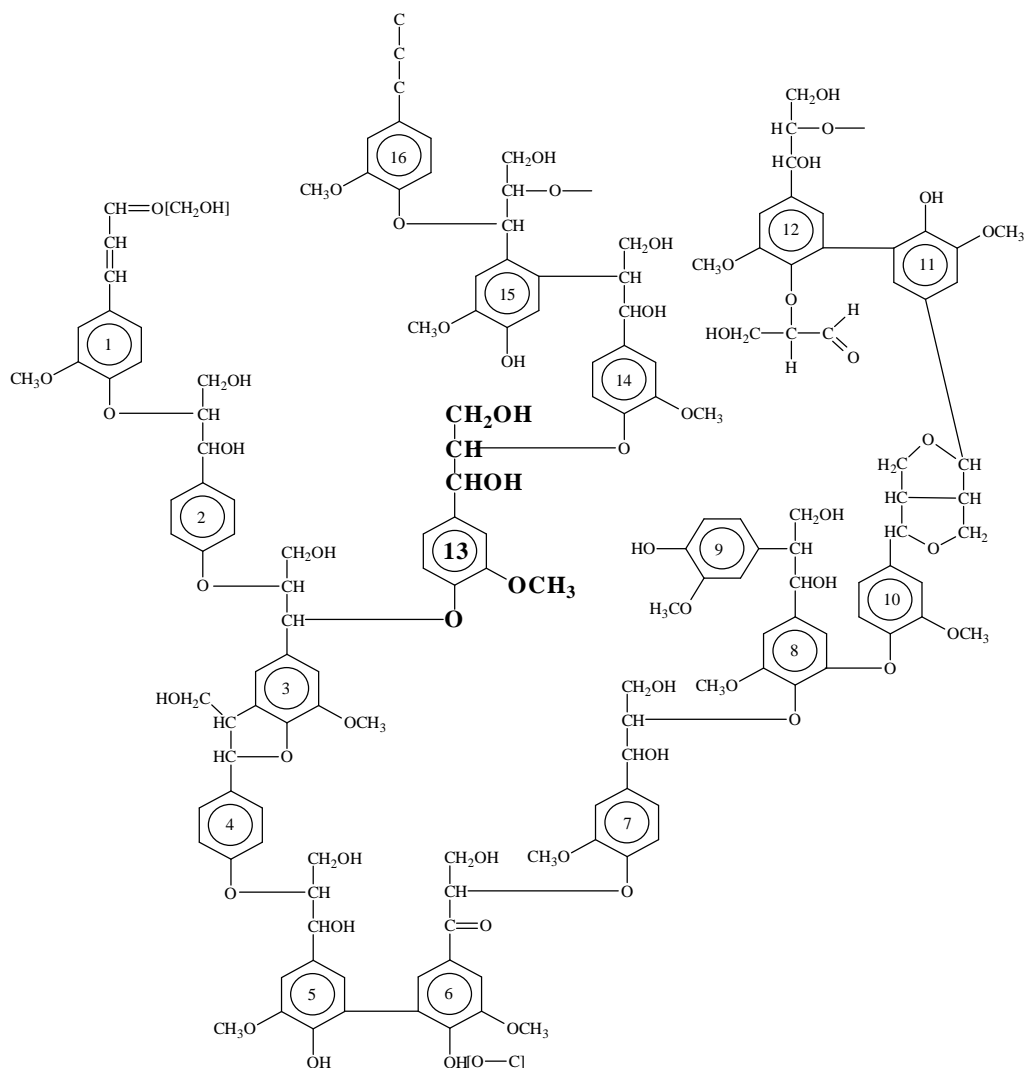
p-Cumaryl-Alkohol

Die Biosynthese führt zu einem dreidimensional vernetzten, wasserunlöslichen Polymer, welches die ansonsten typischen sich wiederholenden Einheiten anderer Biopolymere, wie beispielsweise Zellulose, vermissen läßt. Aus diesem Grund wird Lignin nicht als von der Konstitution her definierte Substanz, sondern als Gemisch von physikalisch und chemisch heterogenen Materialien bezeichnet.

Ligninmodelle stellen daher keine expliziten Summen- oder Strukturformeln dar, sondern dienen zur Anschauung von Bindungsmodellen der Strukturelemente.

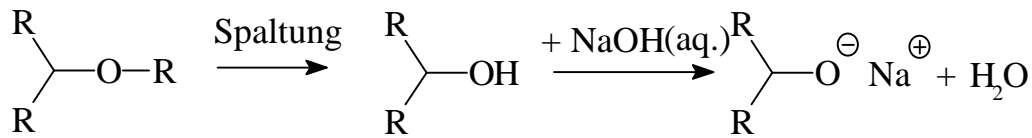
Je nach Holzart ist der Anteil der oben beschriebenen Monomere verschieden. Bei Nadelhölzern (Softwood) findet sich fast ausschließlich (mit einem Anteil von mehr als 95%) Coniferylalkohol. Der Rest setzt sich zum größten Teil aus p-Cumaryl-Alkohol zusammen. Sinapyl-Alkohol wird nur in Spuren im Softwood-Lignin gefunden. Laubhölzer (Hardwood) bestehen aus einem Gemisch unterschiedlicher Zusammensetzung von Coniferyl-Alkohol und Sinapyl-Alkohol [26].

Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur des Fichten-Lignins [27], welches die vielfältigen Modifizierungsreaktionen aufzeigt.



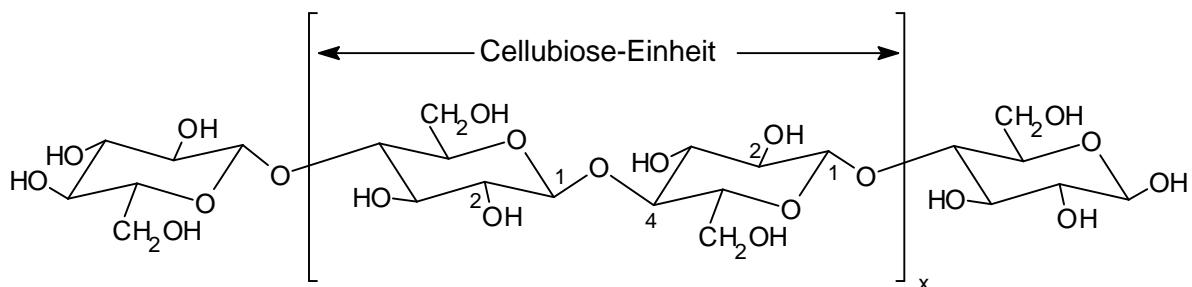
**Abb. 1** Struktureller Ausschnitt aus Fichten-Lignin (Softwood). Eine für Softwood-Lignin typische Coniferylalkohol-Einheit wurde hervorgehoben.

Das Hauptproblem der Delignifizierung ist die Wasserunlöslichkeit des Lignins. Durch oxidative Spaltung der Etherbrücken (s. Abb.1) können phenolische Bruchstücke erhalten werden, die dann durch alkalische Extraktion (s. Abb. 2) aus dem Zellstoff entfernt werden und somit zur Entfärbung des Zellstoffgemisches (Pulpe) führen.



**Abb. 2** Schematische Darstellung der alkalischen Extraktion der phenolischen Bruchstücke.

Ein Problem bei diesem Verfahren ist die Empfindlichkeit der Zellulose (s. Abb. 3) gegenüber den alkalischen Aufschlußverfahren. Es bildet sich sogenannte Alkali-Zellulose. Durch diese teilweise Zerstörung der Zellulosebestandteile des Zellstoffs wird die Viskosität der erhaltenen Pulpe herabgesetzt. Dies führt direkt zu einer Qualitätsminderung des erhaltenen Papiers, da die Kettenlänge der Zelluloseketten von durchschnittlich 500 bis 5000 Einheiten deutlich verringert wird.



**Abb. 3** Strukturformel von Zellulose.

Der Vergleich zwischen den Strukturformeln von Lignin (Abb. 1) und Zellulose (Abb. 3) zeigt den prinzipiellen Unterschied beider in der Pulpe enthaltenen Verbindungen. Die Hauptbestandteile des Lignins sind über Etherbrücken vernetzte, aromatische Phenylpropaneinheiten, während Zellulose aus linearen nicht aromatischen Cellulose-Einheiten besteht. Die elektronenreiche aromatische Struktur des Lignins begünstigt einen elektrophilen radikalischen Angriff, weil die Möglichkeit der Delokalisierung des Elektrons über den aromatischen Ring besteht. Diese Delokalisierung ist bei der Zellulose nicht möglich. Daher kann durch die Delignifizierung mit aktivierten Mediatorradikalen bereits eine gewisse Selektivität beim Angriff auf die verschiedenen in der Pulpe vorhandenen Substanzen erreicht werden.

## 1.1.2 Überblick über die Delignifizierungsverfahren

Während Baumwolle und andere zellulosereiche Fasern (Ramie, Flachs, Hanf) ihre Zellulose ziemlich leicht freigeben, müssen zur Gewinnung des Zellstoffs aus Holz, Schilf, Stroh etc. besondere Aufschlußverfahren angewendet werden, um Lignin und die Polyosen abzutrennen und Material möglichst einheitlichen Molekulargewichts zu erhalten, das auch für die eventuell nachfolgenden chemischen Verarbeitungsverfahren rein genug ist. Für Zeitungspapier genügt häufig die rein mechanische Zerkleinerung des Holzes bis zur Faserfeinheit, um einen für Verarbeitungszwecke brauchbaren Zellulose-Brei (Pulpe) zu erhalten. Bei den chemischen Verfahren unterscheidet man zwischen dem Sulfit- u. dem Sulfat-Aufschluß. Die im folgenden beschriebenen Verfahren stellen die Vorbereitung des Holzes zur späteren Papierherstellung dar.

### 1.1.2.1 Sulfit-Zellstoff

Hier wird das entrindete, maschinell in Schnitzel von 1–4 cm Größe zerkleinerte Holz in stehenden, mit säurefesten Steinen ausgekleideten oder schweißplattierten Druckkochern mit überschüssiges  $\text{SO}_2$  enthaltender Calciumhydrogensulfit-Lösung 7–15 Std. (bzw. 20–35 Std.) bei 5–7 bar (bzw. 3–4 bar) auf 140–150° (bzw. 115–130°) erhitzt, wobei das Lignin schließlich in wasserlösliche, leicht entfernbare Ligninsulfonsäure übergeht. Anschließend werden sie maschinell zu etwa 2–4 mm langen, feinen Zellstofffasern zerkleinert, mehrfach gewaschen und gereinigt. Zur Herstellung von 1000 kg Sulfit-Zellstoff braucht man etwa 7 m<sup>3</sup> (= fünf Festmeter) Holz, 90 kg Schwefel, 500 kg Kohle u. 200 kWh Strom. Auf jeden m<sup>3</sup> Holz benötigt man rund 1400 l  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ -Lösung. Das Sulfit-Zellstoff-Gewinnungsverfahren wurde 1866 von dem Amerikaner Tilghman und unabhängig von ihm von dem Deutschen Alexander Mitscherlich (1836 bis 1918) im Jahre 1874 erfunden. In der Bundesrepublik Deutschland wird auf diesem Wege Zellstoff (hauptsächlich aus Fichtenholz) gewonnen.

### 1.1.2.2 Sulfat-Zellstoff

In dem auch Kraft-Verfahren genannten Prozeß erhitzt man zerkleinertes Holz in senkrechten Druckkesseln mit alkalischen Laugen, die NaOH,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enthalten, 3–6 h lang bei 7–10 bar auf 150–180°. Hierbei geht das Lignin in schwarzes, lösliches „Alkali-Lignin“ (sog. Schwarzlauge) über, das auf Zellenfiltern von dem zurückbleibenden, hochwertigen Zellstoff abgepreßt wird. Da die beim Kochen und Eindampfen der Laugen entwickelten, übelriechenden Thiole beseitigt und die Rückstände zum Teil zu Düngemittel verarbeitet werden können, ist das Sulfat-Zellstoff-Verfahren im Vormarsch begriffen.

Günstig ist, daß man hier mit einem geringen Schwefel-Aufwand aus harzreichen, minderwertigen Hölzern und Holzabfällen (Kiefernholz, Brennholz, tropischen Hölzer, Stroh usw.) einen Zellstoff mit guten papiertechnischen Eigenschaften erhält, der infolge seiner Festigkeit zur Herstellung von Papiersäcken, Pappen, Kraftpapieren etc. besonders geeignet ist. Als Nebenprodukt erhält man bei der Verarbeitung von harzreichem Kiefernholz auf je 1000 kg Zellstoff ca. 30 kg Tallöl sowie Sulfat-Terpentinöl.

Die so gewonnene Pulpe wird nun zur Delignifizierung eingesetzt. Im Bleichprozeß können nicht alle chromophoren Bestandteile der Pulpe in einem Schritt entfernt werden. Am Ende steht dann die Helligkeit des entstandenen Papiers. Pulpebleichung wird in verschiedenen Prozeßsequenzen, die sich in unterschiedliche Schritte aufgliedern, durchgeführt. Die einzelnen Prozeßsequenzen werden mit Großbuchstaben gekennzeichnet.

Die typischen Prozeßschritte in den einzelnen Sequenzen sind:

- Mischung von Chemikalien oder Gas (Chlor, Sauerstoff) mit der Pulpe
- chemische Reaktion der Pulpe mit den eingebrachten Chemikalien in einem Reaktor
- Waschen der Pulpe nach der Reaktion zum Entfernen von Reaktionsprodukten und nicht abreagierten Chemikalien.

Die einzelnen Prozeßsequenzen gliedern sich auf in die Oxidation der Pulpe und die alkalische Extraktion. Die alkalische Extraktion sorgt dafür, daß durch eine Reaktion mit dem oxidierten Lignin dieses wasserlöslich wird und so ausgewaschen werden kann.

Der folgende Teil soll eine kurze historische Übersicht über die Entwicklung der einzelnen Delignifizierungssysteme geben.

Seit etwa 1800 ist Pulpebleichung in einer Prozeßsequenz beschrieben. Zuerst wurde ein einziger Prozeßschritt mit Calciumhypochlorit (H) durchgeführt. Im folgenden wurden zwei Bleichschritte mit Calciumhypochlorit mit einer zwischengeschalteten alkalische Extraktion (E) verwendet.

Seit etwa 1930 wurde der erste Schritt mit Calciumhypochlorit durch das Einleiten von gasförmigen Chlor (C) ersetzt. Die alkalische Extraktion und der anschließende weitere Bleichschritt mit Calciumhypochlorit wurden beibehalten. Diese Sequenz (CEH) hatte das Ergebnis einer wesentlich besseren Helligkeit bei ebenfalls verbesserter Festigkeit des Papiers und geringeren Kosten [6].

Aufgrund der geringen Kosten und der hohen Selektivität wurde seit etwa 1950 immer häufiger die Sequenz CEHDED eingesetzt. Eine Folge war eine bis dahin nicht gekannte Papierqualität bezüglich Festigkeit und Helligkeit [8]

Die nächste große Entwicklung in der Papierbleichung war die Einführung von Sauerstoff (O) in die Bleichsequenzen. Die typische verwendete Bleichsequenz war OCDEDED. Sauerstoff hat den großen Vorteil, daß nach dem Bleichschritt keine Nachbehandlung der Abwässer erfolgen muß und daher eine weitere Kostenersparnis vorhanden ist. Außerdem wurden die Schadstoffe in den Abwässern stark reduziert [9].

Zwischen 1970 und dem Ende der 80-er-Jahre wurde die Sequenz lediglich umgestellt, was zu einer weiteren Verringerung der Kosten, einer Verbesserung der Papierqualität und Abfallreduktion führte. Durch die Umstellung auf die Sequenz CDEODED konnte die Menge von Chlordioxid weiter verringert werden.

Ein weiterer Schritt bestand darin Wasserstoffperoxid in die Bleichsequenz einzuführen. Dieser Schritt führte zu einer weiteren Verringerung des Anteils der chlorierten organischen Verbindungen (AOX). Die Bleichsequenz lautete nun ODEOPDED. Diese Sequenz führte zu einer Verringerung der AOX um 90% von 1980 bis 1994.

Die letzte einschneidende großtechnische Verbesserung des Bleichprozesses fand 1992 statt. Hier wurde in einer neuen Papiermühle Ozon (Z) als Bleichagens bei gleichbleibender Papierqualität in den Prozeß eingeführt. Die Bleichsequenz OZED hat die AOX weiter reduziert. Die Hauptprobleme der Ozon-Bleichung liegen in der mangelnden Selektivität, den hohen Kosten und der Temperaturlimitierung. Ozon wird bei höheren Temperaturen zersetzt. Daher wird in heutigen Prozessen bei Temperaturen zwischen 20°C und 80°C gearbeitet [15].

Die Vorteile der Ozonbleichung liegen darin, daß Ozon ein elektrophiles sehr starkes Oxidationsmittel ist, welches sehr schnell mit Stellen hoher Elektronendichte reagiert. Diese Stellen sind Doppelbindungen oder aromatische Ringe, wie sie im Lignin häufig vertreten sind. In heutigen modernen Prozessen wird bei pH 7-8 bei 60°C mit etwa 15 kg/t Ozon gebleicht. Diese Ozonmenge wird in mehreren (6 - 9) kurzen Gas-Stößen zugegeben. Die gesamte Prozeßdauer beträgt wenige Minuten. Der Ozonverbrauch liegt zwischen 88 und 100% und trägt somit nicht wesentlich zu einer Umweltbelastung bei.

Seit Anfang 1990 wird parallel zur Entwicklung der Ozonbleiche an einem Verfahren gearbeitet, in welchem durch Enzyme aktivierte Mediatoren das Lignin oxidieren. Dieses Verfahren hat aber denselben Nachteil wie die Ozonbleichung, nämlich die Temperaturlimitierung. Enzyme haben einen engen Temperaturbereich, in dem sie ihre optimale Aktivität entfalten. Ferner ist der pH-Bereich sehr stark eingegrenzt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß alle eingesetzten Mediatoren Enzymsubstrate sein müssen.

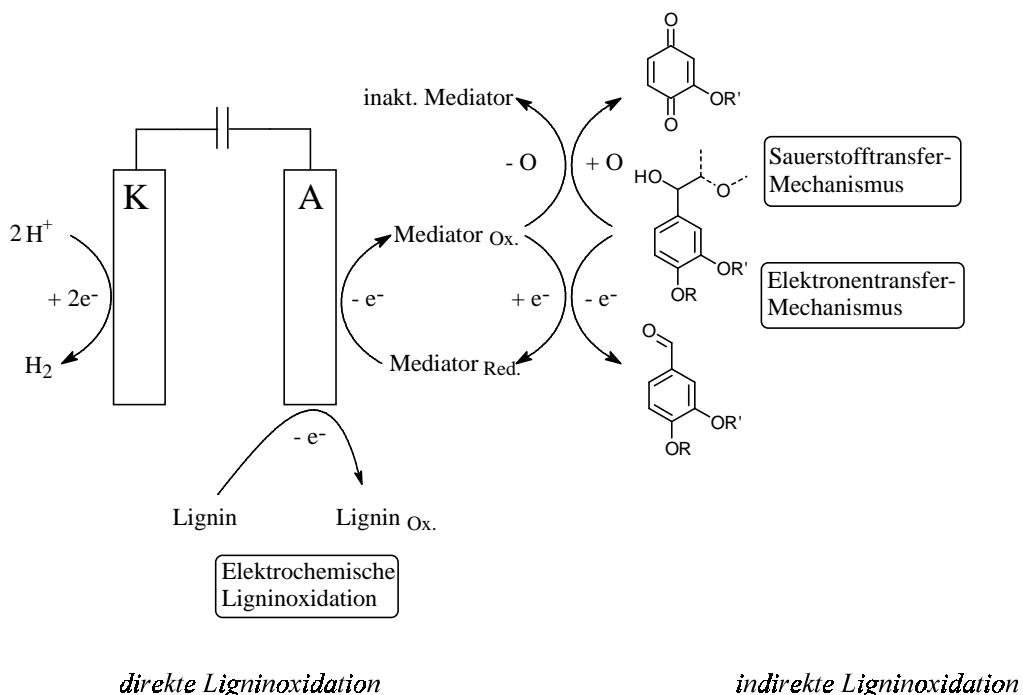
### 1.1.3 Grundlagen der elektrochemischen Delignifizierung

Derzeit geht man davon aus, daß der oxidative Abbau des Lignins durch radikalische Spezies eingeleitet wird, die einen Ein-Elektronenübertrag vom Lignin auf das Radikal bewirken und somit einen Angriff von z.B. molekularem Sauerstoff am Lignin mit anschließender Ligninspaltung ermöglichen [29, 30]. Diese radikalische Spezies kann sowohl enzymatisch als auch elektrochemisch generiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Hauptaugenmerk auf die elektrochemische Generierung der Radikale gelegt.

Eine direkte Reaktion des wasserunlöslichen, polymeren Lignins mit einer festen Elektrode ist praktisch/technisch nicht zu realisieren.

Daher sind sogenannte Mediatoren nötig. Diese sollen elektrochemisch generierbare, langlebige Radikale mit, der gewünschten Oxidation, möglichst angepaßten Oxidationseigenschaften sein. Eine genauere Spezifizierung der Mediatoren wird in Kap. 2 gegeben.

Die direkte elektrochemische Ligninoxidation spielt mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit keinerlei Rolle, da eine Diffusion des Lignins aufgrund seiner Größe zur Elektrode nur sehr langsam vonstatten geht.



**Abb. 4** Mechanismusvorschlag für die elektrochemische, mediatorgestützte Delignifizierung.

Die auf der rechten Seite dargestellte indirekte elektrochemische Ligninoxidation ist analog zu bereits beschriebenen [16] enzymatisch aktivierten Systemen zu sehen.

In dieser Arbeit wurden primär die elektrochemisch aktivierten Mediatoren untersucht, da die Vorteile einer elektrochemischen Delignifizierung gegenüber einer enzymatischen Delignifizierung in folgenden Punkten zu sehen sind:

- ▶ die Reaktionsbedingungen können in weiten Bereichen variiert werden, da keine Bindung an Temperatur- oder pH-Optima einer biochemischen Komponente bestehen,
- ▶ es ist eine größere Variationsbreite bei der Auswahl der Mediatoren möglich, da die zusätzliche Eigenschaft der Substraterkennung durch das Enzym nicht erfüllt werden muß
- ▶ und es ist kostengünstiger, da die Kosten für das Enzym entfallen.

#### **1.1.4 Bestimmung der Kappa-Zahl**

Der Abbau von Lignin bei der Delignifizierung von Pulpe wird durch die Bestimmung der Kappa-Zahl gemessen. Die Kappa-Zahl ist ein Maß für den Ligningehalt eines Zellstoffs. Im Verlauf der Bestimmung wird das Lignin mittels Kaliumpermanganat oxidiert, wobei durch Zusatz von Kaliumiodid die Reaktion abgebrochen wird. Das dabei entstehende Iod wird mit Thiosulfat zurücktitriert.

Die Kappa-Zahl ist die auf den 50%igen Verbrauch korrigierte Menge an Kaliumpermanganatlösung in ml, die unter Normbedingungen von 1 g ofentrockenem Zellstoff verbraucht wird. Sie entspricht in etwa dem 6-fachen Gewichtsanteil von Lignin im untersuchten Zellstoff [16].

Die in dieser Arbeit verwendete Kappa-Zahl-Bestimmung wird analog zur international angewendeten Methode TAPPI T236, SCAN-C1, ISO R302 und CPPA G.18 durchgeführt.

Zur Bestimmung der Kappa-Zahl werden 1 bis 1,5 g Zellstoff eingesetzt. Diese werden in zwei Teile im Verhältnis 1:2 geteilt. Von dem ersten Drittel wird mit Hilfe einer Trocknungswaage das Trockengewicht des Zellstoffs bestimmt. Das zweite Drittel wird zur Titration eingesetzt. Nach Zerfaserung des Zellstoff werden die nicht oxidierten Bestandteile mit Kaliumpermanganat oxidiert. Nach genau 10 min. wird diese Reaktion mit Zugabe von Kaliumiodidlösung abgebrochen. Das sich ausscheidende Iod wird nun mit Hilfe von 0,1 N Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator (oder unter Verwendung einer Redox-Elektrode) zurücktitriert. Zur Bestimmung eines Blindwertes wird eine identische Titration, jedoch ohne Zellstoffzugabe durchgeführt.

Die Berechnung der Kappa-Zahl verläuft wie folgt:

$$\kappa = \frac{(b - a) \cdot F}{m} = \frac{p \cdot F}{m} \quad (1)$$

wobei

a = Verbrauch in ml an 0,1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung der Probe

b = Verbrauch in ml an 0,1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung der Blindprobe

m = Einwaage an Zellstoff in g

m wird dabei aus dem Trocken- und Naßgewicht der eingesetzten Zellstoffmenge bestimmt. Das Produkt aus Zellstoffeinwaage zur Titration und dem Trockengewicht des Zellstoffs nach Trocknung auf der Trocknungswaage wird durch das Gewicht des eingesetzten Zellstoffs vor der Trocknung geteilt.

$$m = \frac{(\text{Zellstoffeinwaage zur Titration}) \cdot (\text{Zellstoff nach Trocknung})}{\text{Zellstoff vor Trocknung}} \text{ [g]} \quad (2)$$

Da es sich bei der Definition der Kappa-Zahl um die auf den 50%igen Verbrauch korrigierte Menge an Kaliumpermanganatlösung in ml handelt, muß der Kaliumpermanganat-Verbrauch in die Gleichung eingeführt werden.

p = Verbrauch in ml an 0,1 N KMnO<sub>4</sub>-Lösung (Differenz aus b-a)

F = Faktor zur Umrechnung auf 50%-Permanganat-Verbrauch

## 1.2 ANALYSEMETHODEN

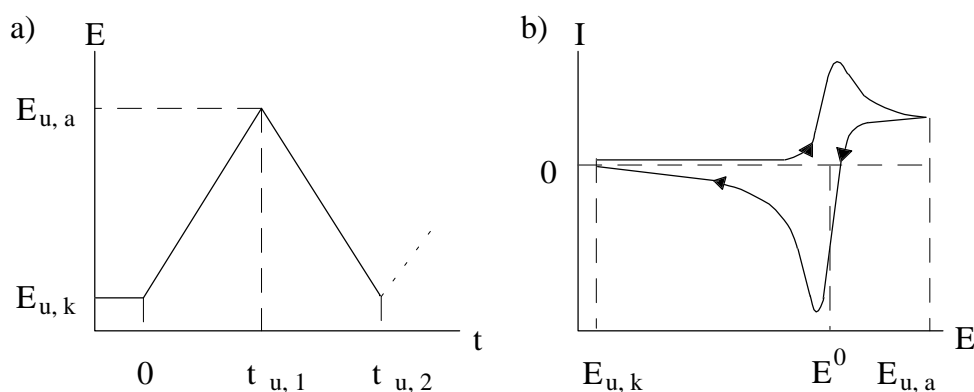
Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl elektrochemische als auch quantitative Analysemethoden angewandt, welche im folgenden beschrieben werden.

### 1.2.1 Elektrochemische Analysemethoden

#### 1.2.1.1 Zyklovoltammetrie

Um das Oxidationspotential eines Analyten in Lösung zu untersuchen, ist die Zyklovoltammetrie [31, 32] eine weit verbreitete und seit langem etablierte Methode.

Bei der Zyklovoltammetrie wird ein Strom-Spannungs-Diagramm aufgezeichnet, welches aus dem Anlegen einer Dreiecksspannung an die Arbeitselektrode resultiert.



**Abb.5** a) Zeitlicher Verlauf des Potentials bei der Zyklovoltammetrie  
b) Zyklovoltammogramm

Üblicherweise werden das kathodische ( $E_{u,k}$ ) bzw. das anodische ( $E_{u,a}$ ) Umkehrpotential so gewählt, daß sie das Redoxpotential des Analyten - dabei handelt es sich um das Potential, welches benötigt wird, um den Analyten in der Lösung an der Arbeitselektrode umzusetzen - umfassen (Abb. 5).

Sollte der Fall eintreten, daß ein ungehemmter Ladungsdurchtritt erfolgt, so handelt es sich um das Standardpotential  $E^0$  des Analyten. Der zeitliche Verlauf der Spannung kann mit Hilfe der Potentialanstiegsgeschwindigkeit  $v$

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (3)$$

berechnet werden:

$$E(t) = E_{u,k} - vt; \quad 0 < t \leq t_{u,1} \quad (4)$$

$$E(t) = E_{u,a} + vt; \quad t_{u,1} < t \leq t_{u,2} \quad (5)$$

Während des ersten halben Zyklus ( $0 < t \leq t_{u,1}$ ) wird z. B. die Oxidation der reduzierten Form *Red* beobachtet,



wohingegen bei reversiblen Systemen während des zweiten Halbzyklus ( $t_{u,1} < t \leq t_{u,2}$ ) die Reduktion der oxidierten Form *Ox* zur ursprünglichen Form stattfindet.

Das Aussehen des Zyklovoltammogrammes wird durch verschiedene Faktoren bestimmt. Hierbei spielen die Kinetik der Elektrodenreaktion und die beteiligten chemischen Reaktionen eine Rolle. Auch gehen Elektrodenart und -geometrie, sowie das Standardpotential und die Diffusionsgeschwindigkeit des Analyten, dessen Konzentration und die Potentialanstiegsgeschwindigkeit in die Gestalt des Zyklovoltammogrammes ein.

### *Strom-Spannungs-Charakteristik reversibler Systeme*

Es ist möglich, durch die Wahl einer geeigneten Potentialanstiegsgeschwindigkeit  $v$  zu erreichen, daß die Deckschichtströme vernachlässigbar klein werden. Auf diese Weise kann man bei Anwesenheit eines elektroaktiven Analyten in der Elektrolytlösung die Strom-Spannungs-Charakteristik der entsprechenden Elektrodenreaktion genau beobachten.

Das Aussehen eines Zyklovoltammogramms (Abb. 5 b) für eine durch Gl. 6 beschriebene reversible Elektrodenreaktion kann unter der Annahme, daß die Elektrodenreaktion ausreichend schnell ist und der gesamte Prozeß somit unter Diffusionskontrolle abläuft, wie folgt erklärt werden. Wird als Anfangspotential ein Potential gewählt, das deutlich positiver ist als das Standardpotential  $E^0$  für die Oxidation von *Red*, so fließen zunächst nur nichtfaradaysche, kapazitive Ströme. Im allgemeinen werden diese einer Aufladung der Doppelschicht an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zugeschrieben.

In der Nähe von  $E^0$  beginnt die Oxidation von *Red* und ein Stromfluß wird beobachtet. Das angelegte Potential  $E$  bestimmt dabei über die Nernstsche Gleichung

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \quad (7)$$

die in der Lösung vorliegenden Konzentrationen an reduzierter und oxidierte Form der elektroaktiven Spezies. Es wird umso mehr *Red* umgesetzt, je positiver das Potential wird und je mehr dieses sich  $E^0$  nähert; dies hat die Abnahme der Konzentration von *Red* an der Elektrodenoberfläche zur Folge. Der Konzentrationsgradient  $dC_{Red}/dx$  zwischen Lösung und Elektrode steigt an, und das führt zu einem erhöhten Teilchenfluß in diese Richtung. Der beobachtete Strom nimmt gemäß

$$I = nFAD \frac{dC_{RedOx}}{dx} \quad (8)$$

zu. Nachdem das Potential den Wert von  $E^0$  erreicht und überschritten hat, geht die Oberflächenkonzentration von *Red* gegen 0 und die Diffusion von *Red* aus der Lösung zur Elektrode hin erreicht ihr Maximum, bevor sie durch Verarmung der Lösung an *Red* in Elektrodennähe, d. h. in der Nernstschen Diffusionsschicht, aufhört. Man beobachtet für diesen Fall einen Peak in der Strom-Spannungs-Kurve. Bei Umkehrung des Potential-Scans am anodischen Umkehrpotential  $E_{u,a}$  liegt in der Nähe der Elektrode eine hohe Konzentration an *Ox* vor, welches aus der vorhergehenden Elektrodenreaktion stammt. Zunächst werden unter Umständen nur nichtfaradaysche Ströme beobachtet, und nachdem das Potential den Wert von  $E^0$  passiert hat, wird durch das elektrochemische Gleichgewicht (Gl. 6) die Bildung von *Red* bevorzugt. In analoger Weise wie zuvor *Red* oxidiert wurde, wird jetzt *Ox* reduziert. Wie vorher tritt ein Peak im Zyklovoltammogramm auf, der jetzt allerdings ein umgekehrtes Vorzeichen trägt.

Der Peakstrom  $I_p$  für einen solchen diffusionskontrollierten Prozeß wird durch die Randles-Sevcik-Gleichung beschrieben [33], in der  $C$  die Konzentration und  $D$  den Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Spezies darstellen.  $A$  repräsentiert die Elektrodenfläche.

$$I_p = 0,4463 nF \sqrt{\frac{nFDv}{RT}} CA \quad (9)$$

Bei vollständig reversiblen Redoxsystemen sind die Peaks für die Reduktion und Oxidation gleich hoch. Die Peakpotentiale sind unabhängig von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit  $v$  und die Peakströme sind proportional zur Wurzel aus  $v$ . Diese Eigenschaften können zur Identifizierung reversibler Redoxreaktionen herangezogen werden.

## Zusammenfassung

Die Zyklovoltammetrie erlaubt die Untersuchung von Redoxsystemen in Lösung. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Potentiale bestimmen, bei denen elektroaktive Substanzen an einer Elektrode umgesetzt werden. Desweiteren ermöglicht die Zyklovoltammetrie unter Auswertung der Deckschichtströme eine vergleichsweise zuverlässige Bestimmung von Elektrodenoberflächen [34].

### 1.1.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung von Grenzflächenreaktionen, wie z.B. Elektrodenreaktionen in Lösung, ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) [35, 36]. Mit ihr lassen sich Mechanismen und kinetische Parameter solcher Reaktionen bestimmen. Dabei ist von Vorteil, daß die zu untersuchende Elektrode zerstörungsfrei, *in situ* in der Nähe des elektrochemischen Gleichgewichts (ohne dieses stark zu stören) umfassend untersucht werden kann und daß auch innere Grenzflächen erfaßt werden.

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird an die Arbeitselektrode eines zu untersuchenden elektrochemischen Systems eine sinusförmige Wechselspannung  $U(t)$  variabler Frequenz angelegt, die durch ihre Amplitude  $U_0$  und ihre Frequenz  $f$  bzw. ihre Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$  charakterisiert ist.

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (10)$$

Bei der Impedanzspektroskopie liefert ein System bei anlegen von  $U(t)$  als Antwortsignal einen Strom  $I(t)$ , der um den Phasenwinkel  $\varphi$  gegenüber dem Störsignal verschoben ist.

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (11)$$

Die Impedanz  $Z$  eines zeitabhängigen Systems wird in Analogie zum Ohmschen Gesetz, welches den Widerstand für zeitunabhängige Phänomene beschreibt, als Quotient aus Wechselspannung und resultierendem Wechselstrom definiert.

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (12)$$

Sie läßt sich als komplexe Größe durch einen Real- und Imaginärteil,  $Z(\text{Re})$  und  $Z(\text{Im})$  ausdrücken

$$Z = Z(\text{Re}) + iZ(\text{Im}) = |Z|\cos\varphi + i|Z|\sin\varphi = |Z| e^{i\varphi} \quad (13)$$

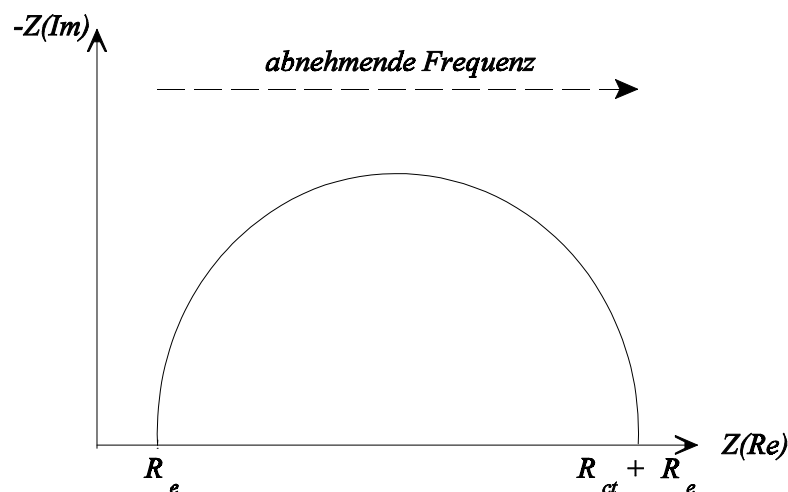
und kann als Vektor in der komplexen Zahlenebene dargestellt werden. Für den Betrag der Impedanz gilt:

$$|Z| = \sqrt{Z(\text{Re})^2 + Z(\text{Im})^2} \quad (14)$$

Die Messung der Impedanz eines elektrochemischen Systems erfolgt in der Regel am Einfachsten mit einem computerunterstützten digitalen Frequenzanalysator in Kombination mit einem Potentiostaten. Der Frequenzanalysator generiert dabei die Sinusspannung, die als Störsignal auf das elektrochemische System einwirkt, sowie ein Referenzsignal, das zum Störsignal um  $90^\circ$  Phasenverschoben ist. Zusätzlich analysiert er das Antwortsignal. Aus der graphischen Darstellung der Impedanzmeßdaten lassen sich Informationen über das untersuchte System gewinnen.

#### *Graphische Darstellung von Impedanzmeßdaten*

Je nachdem welche Information aus einem Impedanzspektrum entnommen werden soll, werden die Meßdaten verschieden dargestellt. Die gebräuchlichste Darstellung ist der Nyquist-Plot. Bei diesem werden der Imaginär- gegen den Realteil der Impedanz in der komplexen Impedanzebene aufgetragen (Abb. 6).



**Abb. 6** Nyquist-Darstellung von Impedanzmeßdaten.  $R_e$  bezeichnet den Elektrolytwiderstand,  $R_{ct}$  den Widerstand der Doppelschicht.

Aus dieser Darstellung der Impedanzmeßdaten lassen sich zur Beschreibung einer elektrochemischen Zelle wichtige Größen wie der Elektrolytwiderstand  $R_e$  und der Widerstand der Doppelschicht  $R_{ct}$ , der auch als Charge-Transfer oder Durchtrittswiderstand bezeichnet wird, ablesen. Die Kapazität der Doppelschicht  $C_{dl}$  läßt sich wiederum sehr einfach aus einer dem Nyquist-Plot analogen Darstellung der komplexen Kapazitätsebene ablesen. Hier sind Real- und Imaginärteil der Kapazität,  $C(Re)$  und  $C(Im)$ , durch die entsprechenden Anteile der Impedanz gegeben:

$$C(Re) = \frac{1}{\omega Z(Re)} \quad (15)$$

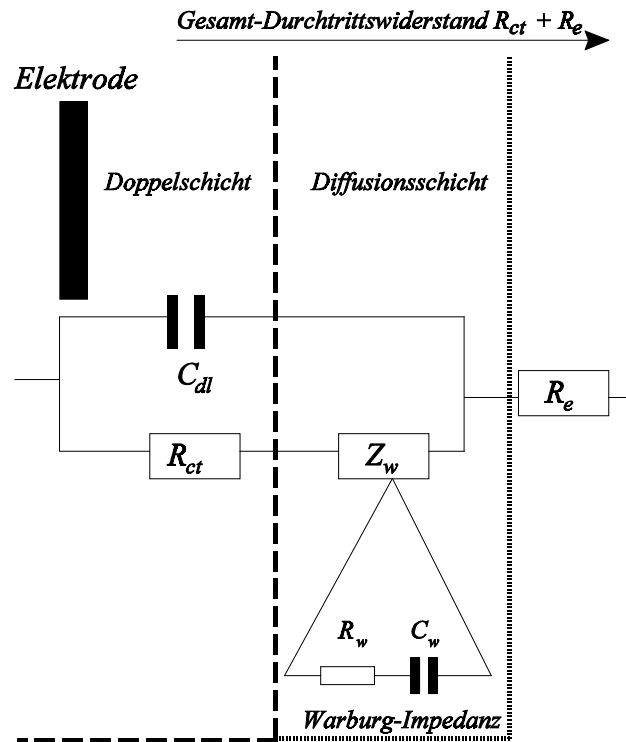
$$C(Im) = \frac{1}{\omega Z(Im)} \quad (16)$$

### *Ersatzschaltbilder*

Zum Verständnis der Vorgänge an Grenzflächen kann es nützlich sein, aus den Impedanzdaten einer elektrochemischen Zelle ein Schaltbild aus elektrotechnischen Symbolen zu konstruieren und mit deren Hilfe, das Impedanzverhalten der Elektrode zu simulieren. Die Elemente der Schaltbilder geben teils exakt das Verhalten des elektrochemischen Systems wieder, wie beispielsweise die Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$ , sind aber teils nicht sehr anschaulich. Dies wird deutlich im Fall des Widerstands der Doppelschicht  $R_{ct}$ , der durch den Ladungstransport von der Lösung zur Elektrode bestimmt wird. Dieser Vorgang kann nur unzureichend durch einen Widerstand beschrieben werden. Ebenfalls schwierig ist die Behandlung von Transportvorgängen wie der Diffusion im Elektrolyten, da ein elektrotechnisches Pendant dazu nicht vorhanden ist. Diese Vorgänge werden in den Ersatzschaltbildern durch die sogenannte Warburg-Impedanz  $Z_w$  dargestellt. Diese stellt im einfachsten Fall ein RC-Glied dar:

$$Z_w = R_w + \frac{1}{i\omega C_w} \quad (17)$$

Ein elektrochemisches System lässt sich im einfachsten Fall, d.h. für eine Elektrode in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten, durch ein erstmals 1948 von Randles vorgeschlagenes Ersatzschaltbild repräsentieren, das als Elemente den Elektrolytwiderstand  $R_e$ , den Widerstand der Doppelschicht  $R_{ct}$ , die Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  und die Warburg-Impedanz  $Z_w$  enthält [36]. Ein solches Schaltbild mit der Übertragung auf das Elektrodensystem in einem flüssigen Analyten ist in Abb. 7 gezeigt.



**Abb. 7** Erweitertes Ersatzschaltbild nach Randles.

Die Impedanz für die Randles-Zelle ist gegeben durch:

$$Z_{ges} = R_e + \frac{1}{(R_{ct} + Z_w)^{-1} + i\omega C_{dl}} \quad (18)$$

mit der Warburg-Impedanz  $Z_w$ ,

$$Z_w = \frac{\lambda}{\sqrt{\omega}} - i \frac{\lambda}{\sqrt{\omega}} \quad (19)$$

die den Warburg-Koeffizienten  $\lambda$

$$\lambda = \frac{k_{hin}}{\sqrt{D_{Ox}}} + \frac{k_{rück}}{\sqrt{D_{Red}}} \quad (20)$$

enthält.

Dieser Warburg-Koeffizient  $\lambda$  stellt einen Zusammenhang zu den Diffusionskoeffizienten der oxidierten  $D_{\text{Ox}}$  und reduzierten  $D_{\text{red}}$  Form der elektroaktiven Substanz und zu den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{hin}}$  der Hin- und  $k_{\text{rück}}$  der Rückreaktion der beobachteten Redoxreaktion her.

### Auswertung von Impedanzspektren

Das Verständnis und die Auswertung von Impedanzspektren wird vereinfacht, wenn man die Grenzfälle betrachtet, bei denen entweder die Diffusion oder die Kinetik der Elektrodenreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist und somit das Aussehen des Impedanzspektrums prägt. Ersteres ist für niedrige Störfrequenzen, d.h.  $\omega \rightarrow 0$ , letzteres für höhere Störfrequenzen, d.h.  $\omega \rightarrow \infty$ , der Fall. Für diese Grenzwertbetrachtungen ist es hilfreich, die Impedanz  $Z_{\text{ges}}$  in ihren Real- und Imaginärteil zu zerlegen. Am Beispiel der Randles-Zelle soll dieses Prinzip verdeutlicht werden. Der Realteil  $Z(\text{Re})$  der Impedanz der Randles-Zelle ist durch Gleichung (21) gegeben:

$$Z(\text{Re}) = R_e + \frac{R_{\text{ct}} + \frac{\lambda}{\sqrt{\omega}}}{\left(1 + \lambda \sqrt{\omega} C_{\text{dl}}\right)^2 + \omega^2 C_{\text{dl}}^2 \left(R_{\text{ct}} + \frac{\lambda}{\omega}\right)^2} \quad (21)$$

Der Imaginärteil  $Z(\text{Im})$  der Impedanz der Randles-Zelle lautet:

$$Z(\text{Im}) = \frac{\omega C_{\text{dl}} \left(R_{\text{ct}} + \frac{\lambda}{\omega}\right)^2 + \frac{\lambda}{\sqrt{\omega}} \left(1 + \lambda C_{\text{dl}} \sqrt{\omega}\right)}{\left(1 + \lambda \sqrt{\omega} C_{\text{dl}}\right)^2 + \omega^2 C_{\text{dl}}^2 \left(R_{\text{ct}} + \frac{\lambda}{\omega}\right)^2} \quad (22)$$

An den Extrempunkten der Frequenz vereinfachen sich die Ausdrücke für  $Z(\text{Re})$  und  $Z(\text{Im})$ . Für den niederfrequenten Grenzfall  $\omega \rightarrow 0$  erhält man:

$$Z(\text{Re})_{\omega \rightarrow 0} = R_e + R_{\text{ct}} + \frac{\lambda}{\sqrt{\omega}} \quad (23)$$

$$Z(\text{Im})_{\omega \rightarrow 0} = 2 \lambda^2 C_{\text{dl}} + \frac{\lambda}{\sqrt{\omega}} \quad (24)$$

Gleichung (Z(Re)) kann man nach  $\omega$  auflösen. Setzt man das Ergebnis in Gleichung (Z(Im)) ein, so erhält man mit Gleichung (25) einen linearen Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil der Impedanz. Dieser Zusammenhang entspricht in der Nyquist-Darstellung einer Geraden mit der Steigung 1. Diese ist im niederfrequenten Teil des Nyquist-Plots charakteristisch für eine Warburg-Impedanz.

$$Z(\text{Im})_{\omega \rightarrow 0} = 2\lambda^2 C_{dl} - R_e - R_{ct} + Z(\text{Re})_{\omega \rightarrow 0} \quad (25)$$

Für den hochfrequenten Grenzfall  $\omega \rightarrow \infty$  ergeben sich Real- und Imaginärteil zu:

$$Z(\text{Re})_{\omega \rightarrow \infty} = \frac{R_e + R_{ct}}{1 + \omega^2 C_{dl} R_{ct}^2} \quad (26)$$

und

$$Z(\text{Im})_{\omega \rightarrow \infty} = \frac{\omega C_{dl} R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2} \quad (27)$$

Nach Auflösen von Gleichung (Z(Re)) nach  $\omega$  und Einsetzen in Gleichung (Z(Im)) ergibt sich mit Gleichung (28) ein Ausdruck für den Imaginärteil der Impedanz, der in der Nyquist-Darstellung einen Halbkreis mit einem Mittelpunkt auf der realen Achse bei  $Z(\text{Re}) = R_e + \frac{1}{2} R_{ct}$  hat und die reale Achse bei  $Z(\text{Re}) = R_e$  und bei  $Z(\text{Re}) = R_e + R_{ct}$  schneidet.

$$\left[ Z(\text{Re})_{\omega \rightarrow \infty} - R_e - \frac{1}{2} R_{ct} \right]^2 + \left[ Z(\text{Im})_{\omega \rightarrow \infty} \right]^2 = \frac{1}{4} R_{ct}^2 \quad (28)$$

Im Nyquist-Plot machen sich Warburg-Impedanzen in diesem Teil des Spektrums dadurch bemerkbar, daß der Mittelpunkt des Halbkreises unterhalb der realen Achse liegt. Analoge Überlegungen für die Kapazitätsdarstellung zeigen, daß die Doppelschichtkapazität aus dem Schnittpunkt des Kapazitätshalbkreises mit der realen Kapazitätsachse entnommen werden kann. Bei Elektroden, die nicht nur eine Grenzfläche aufweisen, z.B. bei passivierten Elektroden, ist jede Grenzschicht durch ein eigenes RZG-Glied zu beschreiben. Jedes davon kann im Nyquist-Plot zu einem eigenen Halbkreis führen.

## *Zusammenfassung*

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie liefert umfassende Daten zur Beschreibung elektrochemischer Zellen und eignet sich für die Untersuchung von Grenzflächen in elektrochemischen Systemen. Besonders hervorzuheben ist dabei, daß auch innere nicht in Kontakt mit dem Elektrolyten stehende Grenzflächen erfaßt werden. Die Impedanzspektroskopie ist nützlich für die Bestimmung kinetischer Parameter von Elektrodenreaktionen und erlaubt Aussagen über die Elektrodenbeschaffenheit und eventuell vorhandene Passivierungsschichten [37]. Die Auswertung von Daten aus impedanzspektroskopischen Experimenten ermöglicht die Konstruktion von Ersatzschaltbildern, die zum Verständnis des untersuchten elektrochemischen Systems beitragen können.

### **1.1.2.3 ESR-Spektroskopie**

Bei der elektrochemischen Bleichung von Pulpe treten organische Radikale der eingesetzten Mediatoren als Zwischenstufen auf, die sich mit Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektroskopie nachweisen lassen. Die Identifikation und die Bestimmung der Lebensdauer dieser Radikale mittels ESR-Spektroskopie kann wertvolle Informationen über den Ablauf solcher Prozesse liefern. Im folgenden wird eine kurze Übersicht über die theoretischen Grundlagen der ESR-Spektroskopie [38, 39, 40] gegeben.

#### *Grundlagen der ESR-Spektroskopie*

Die magnetischen Eigenschaften von Atomen, Molekülen und Elementarteilchen lassen sich durch ein magnetisches Moment  $\mathbf{M}$ , das dem Teilchen oder Teilchensystem zugeordnet wird, physikalisch beschreiben. Die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Elektrons mit einem äußeren Magnetfeld  $\mathbf{H}$  führt zu einer potentiellen Energie  $E$ , die sich aus Gl.(29) ergibt.

$$E = - \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} \quad (29)$$

In der klassischen Beschreibung erfährt das System eine Kraft  $\mathbf{F} = - \nabla E$  und ein Drehmoment  $\mathbf{\Gamma} = \mathbf{M} \times \mathbf{H}$ . Ein im konstanten Magnetfeld  $\mathbf{H}$  befindliches Teilchen mit dem magnetischen Moment  $\mathbf{M}$  führt um die Richtung des Magnetfeldes also eine Rotationsbewegung aus, die Larmor-Präzession genannt wird und durch die Larmor-Frequenz (Rotationsfrequenz) charakterisiert ist.

In der klassischen Betrachtung ist das magnetische Moment einer kreisförmig bewegten Ladung  $q$  proportional zum Drehimpuls  $\mathbf{L}$ :

$$\mathbf{M} = - \left( \frac{q}{2m} \right) \mathbf{L} \quad (30)$$

Bei der Messung der magnetischen Momente von Atomen finden sich nur bestimmte diskrete Werte für  $\mathbf{M}$  übereinstimmend mit der quantenmechanischen Beschreibung, in der der Betrag des Drehimpulses nur ein ganzzahliges Vielfaches von  $h/2\pi$  sein kann. Das Verhalten des Elektrons folgt den Gesetzen der Quantenmechanik. Es besitzt einen nichtklassischen Drehimpuls, den Elektronenspin  $\mathbf{S}$ , kurz als „Spin“ bezeichnet. Analog zum Bahndrehimpuls wird der Spinzustand des Elektrons beschrieben durch zwei Spinquantenzahlen  $s$  und  $m_s$  ( $m_s = -s, -s+1, \dots, s$ ).

Für ein freies Elektron beobachtet man im Magnetfeld nur zwei mögliche Einstellungen des Moments und damit des Spins relativ zur Feldachse (z-Richtung). Für den Elektronenspin muß deshalb gelten:  $s = 1/2$ ,  $m_s = \pm 1/2$ . In der quantenmechanischen Darstellung des Elektrons als Wellenfunktion werden diese beiden Zustände durch die Spinfunktionen  $|\alpha\rangle = |1/2, 1/2\rangle$  und  $|\beta\rangle = |1/2, -1/2\rangle$  beschrieben.

Ein „Umkappen“ des Spins, also ein quantenmechanischer Übergang zwischen den beiden Zuständen, ist demnach mit der Absorption bzw. Emission eines Energiequantums

$\Delta E = g_e \beta_e \mathbf{H}$  verbunden. Die Resonanzbedingung für die ESR-Spektroskopie kann demzufolge mit

$$h\nu = g_e \beta_e \mathbf{H} \quad (31)$$

formuliert werden.

Die Wechselwirkung des Elektronenspins mit einem Atomkern in einer konkreten chemischen Verbindung, die einen Kernspin  $I \neq 0$  besitzt und somit magnetisch aktiv ist, führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus des Spinsystems, der sogenannten Hyperfeinaufspaltung. Die Größe der Aufspaltung wird durch die stoffspezifische Hyperfeinkopplungskonstante charakterisiert.

Es ist möglich, sowohl Gase, Flüssigkeiten als auch Festkörper zu untersuchen. Da bei höheren Konzentrationen an paramagnetischer Substanz eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins der einzelnen Moleküle entsteht, resultieren breite, schlecht aufgelöste Signale. Aus diesem Grund sollten flüssige Proben ca.  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  M an paramagnetischer Verbindung enthalten.

Die benötigte Probenmenge ist aufgrund der hohen Nachweisempfindlichkeit der ESR-Spektroskopie (ca.  $10^{11}$  Spins/0,1 mT) gering:  $\approx 0,01$  bis 1 mg. Bei Einkristalluntersuchungen genügen oft Kristalle mit 1 bis 5 mm<sup>3</sup> Volumen, bei flüssigen Proben 0,1 mL der Lösung. Geeignete Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, THF, Aceton und halogenierte Kohlenwasserstoffe. Da stark polare Lösungsmittel wegen ihrer großen Dielektrizität die Mikrowellenenergie dämpfen, sind diese weniger geeignet. Für diese Lösungen mit hohem Dipolmoment müssen daher spezielle Küvetten (Flachzelle), Quarz-Probenhalter aus planparallelen Platten im Abstand von ca. 0,3 mm, verwendet werden. Da die folgenden ESR-Messungen in Wasser durchgeführt wurden, fanden diese Flachzellen Verwendung.

## **1.2.2 QUANTITATIVE ANALYSEMETHODEN**

Unter diesem Punkt sollen die verwendeten quantitativen Analysemethoden, die in dieser Arbeit verwendet werden, beschrieben werden. Es soll speziell auf die Analytik mit Hilfe der HPLC und auf die quantitative Gasanalytik mit Hilfe von elektrochemischen Gassensoren eingegangen werden.

### **1.2.2.1 HPLC**

Jede chromatographische Trennung beruht auf Unterschieden in den Wanderungsgeschwindigkeiten der Probenbestandteile. Diese Unterschiede entstehen durch verschieden große Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in der stationären Phase. Bei der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC = high pressure (performance) liquid chromatography) verwendet man dünne Säulen mit 2 - 6 mm innerem Durchmesser. Die Säulen werden mit Teilchen gepackt, deren mittlerer Durchmesser unter 50  $\mu\text{m}$  liegt. Die Geschwindigkeit der mobilen Phase wird durch einen hohen Eingangsdruck (10 bis 400 bar) bestimmt. Die Erkenntnis, daß die Trennleistung einer Säule mit abnehmender Korngröße der stationären Phase zunimmt, führte zur Entwicklung der HPLC [41, 42] aus der Säulenchromatographie. Trotz des damit verbundenen apparatetechnischen Aufwands hat sich die HPLC wegen ihrer Schnelligkeit und Leistungsfähigkeit als Routinemethode durchgesetzt.

Die in dieser Arbeit verwendete HPLC-Apparatur besteht aus einem quaternären Pumpensystem, welches einen Lösungsmittel-Gradienten niederdruckseitig mischt, dem Probenaufgabesystem mit Autosampler, der Trennsäule und einem Diodenarraydetektor gekoppelt mit der Datenverarbeitung.

Das erhaltene Chromatogramm liefert eine qualitative Information, sowie eine quantitative Aussage. Die Retentionszeit des Stoffes ist eine charakteristische, aber systemabhängige Größe und ein wertvolles Werkzeug zur Identifizierung von Verbindungen mit Hilfe von externen Standards. Die Übereinstimmung der Retentionszeit ist für eine Identifizierung eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung. Erst durch die Verwendung eines DAD (Diode-Array-Detektors), welcher es ermöglicht das komplette UV/Vis-Spektrum in die Produktanalyse mit einzubeziehen, ist die Identifizierung eines Stoffes möglich. Die Fläche unter dem Signal liefert die quantitative Information. Bei gleichbleibender Peakform (Höhe zu Breite) ist die Fläche proportional zur Stoffmenge. Durch die computergesteuerte, automatische Integration ist die quantitative Auswertung zur Routine geworden.

Wenn eine Probe in die HPLC-Anlage injiziert wird, wird die darin gelöste Substanz als „Substanzfront“ durch den Injektionstransport in den fließenden Eluenten eingetragen. Im weiteren Verlauf wird die Substanzfront in der HPLC durch verschiedene Einflüsse, besonders an den Rändern, verbreitert. Diese Verbreiterung wird um so größer ausfallen, je länger die Substanz in der Anlage verbleibt. Aus diesem Grund ist die Strömungsgeschwindigkeit des Elutionsmittels ein wichtiger Faktor. In den Detektor gelangt nun die besonders an den Rändern verdünnte Substanzfront. Wird durch den Detektor die Konzentration als Funktion der Zeit gemessen, entsteht die typische Gaußsche Glockenkurve. Die Symmetrie dieses Peaks ist ein wichtiges Indiz für die Qualität des Chromatogramms. Die schon angesprochene Verbreiterung des Peaks kommt durch Diffusionsvorgänge der durch die Trennsäule wandernden Substanzfront zustande. Der Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit bzw. Aufenthaltsdauer auf der Säule und der Bandenverbreiterung wird durch die **van-Deemter-Gleichung** beschrieben [43]. Die allgemeine Form dieser Gleichung lautet wie folgt:

$$H = A + \frac{B}{u} C_m \cdot u + C_s \cdot u \quad (32)$$

**H** beschreibt die Bodenhöhe (height equivalent of a theoretical plate). Diese ist definiert als Quotient aus der Länge der Säule und der Anzahl der theoretischen Böden:  $\mathbf{H} = \mathbf{L}/\mathbf{N}_{th}$ .

Die theoretischen Böden oder auch theoretische Trennstufenzahl genannt gibt vereinfacht an, wie oft der Stoffaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase verläuft. Der Faktor **u** ist die Geschwindigkeit, mit der sich die mobile Phase über die Trennstrecke bewegt:  $\mathbf{u} = \mathbf{dx}/\mathbf{dt}$ .

Der von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängige Beitrag zur Bandenverbreiterung ist der A-Term aus Gl. 33. Dieser Term wird als Eddy-Diffusion bezeichnet. Anschaulich kann man sich dies folgendermaßen vorstellen. Wandert eine Substanzzone durch eine gepackte Trennsäule, so sind die einzelnen Wegstrecken bei der Umspülung der körnigen Füllung unterschiedlich lang. Diese Unterschiede in Strömungsrichtung und -geschwindigkeit führen zu einer Bandenverbreiterung. Diese sollte nur von der Art und Güte der Säulenpackung abhängen. Der A-Term ist proportional zur Teilchengröße ( $d_p$ ) und wird wie folgt beschrieben:

$$A = 2 \lambda d_p \quad (33)$$

wobei  $\lambda$  den sogenannten „Packungsfaktor“ darstellt.

Der B-Term der van-Deemter-Gleichung wird als Longitudinal-Diffusionsterm bezeichnet und macht sich nur bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten bemerkbar. Sein Beitrag zur Bandenverbreiterung ist bei Geschwindigkeiten von  $>0,5$  cm/s zu vernachlässigen; vor allem dann wenn  $d_p > 10\mu\text{m}$  ist. Der Einfluß der Diffusion im Eluenten folgt Gleichung 34:

$$B = 2 \gamma D_m \quad (34)$$

wobei  $\gamma$  den behindernden Diffusionsweg in der gepackten Säule in Rechnung stellt und  $D_m$  der Diffusionskoeffizient der mobilen Phase ist.

Die Diffusion der Probenmoleküle im bewegten Eluenten unterscheidet sich von der im stehenden Eluenten (B-Term). Die effektive Diffusion in axialer Richtung ist in der Flüssigkeits-Chromatographie bei höherer Geschwindigkeit größer als die Longitudinaldiffusion. Dieser Beitrag der Diffusion im bewegten Eluenten ist im  $C_m$ -Term enthalten. Er ist abhängig vom Teilchendurchmesser  $d_p$  und umgekehrt proportional dem Diffusionskoeffizienten in der mobilen Phase:

$$C_m = \varphi \frac{d_p^2}{D_m} \quad (35)$$

wobei  $\varphi$  ausschließlich eine Funktion des Kapazitätsverhältnisses  $k'$

$$k' = \frac{t'_R}{t_0} \quad (37)$$

ist [44].

Dieses Kapazitätsverhältnis  $k'$  wird auch als Massenverteilungsverhältnis bezeichnet und gibt das Verhältnis der Aufenthaltszeiten in der stationären und mobilen Phase wieder.  $t'_R$  bezeichnet die Netto-Retentionszeit,  $t_0$  ist die Totzeit der Trennsäule. Die Netto-Retentionszeit ist die Differenz aus Gesamtretentionszeit  $t_R$  und Totzeit  $t_0$ .

Bei der Wanderung durch die Säule gehen die Probenmoleküle ständig aus der mobilen Phase in die stationäre über (Sorption) bzw. umgekehrt (Desorption). Wird das Molekül sorbiert, bleibt es gegenüber dem Zentrum der Zone zurück, das in der Säule weiterwandert. Geht es aus der stationären in die mobile Phase zurück, wandert es schneller als der Massenschwerpunkt der retardierten Zone, da die Eluentengeschwindigkeit immer größer ist als die gemittelte Wandergeschwindigkeit der Substanzzone. Dieser Vorgang führt zu einer Verbreiterung der Substanzzone. Der sogenannte Massentransport-Term in der stationären Phase wird wie folgt beschrieben:

$$C_s = \text{const.} \cdot f(k') \cdot \frac{d_f^2}{D_s} \quad (38)$$

Der Bruch  $\frac{d_f^2}{D_s}$  hat die Dimension [s] und stellt ein Maß für die Aufenthaltszeit in der

stationären Phase dar.  $D_s$  ist der Diffusionskoeffizient der Probe in der stationären Phase,  $d_f^2$  stellt die mittlere „Porentiefe“ des Säulenmaterials dar.

Eine Trennsäule ist umso besser, je kleiner der A-Term und je geringer der aus dem Produkt  $C_s \cdot u$  resultierende Anstieg der Kurve ist. Bei einer guten analytischen Trennsäule, gepackt mit Teilchen von etwa 30µm Durchmesser, sollte dieser  $C_s$ -Term etwa 0,05 bis 0,1 s betragen. Die h-Werte liegen bei diesem Teilchendurchmesser zwischen 0,5 und 1 mm. Bei einer Teilchengröße von 5 µm und geringer (wie sie in den in dieser Arbeit verwendeten Säulen benutzt werden), so ist der B-Term nicht mehr zu vernachlässigen. Hier werden h-Werte von ca. 0,02 mm erreicht. Der  $C_s$ -Wert liegt hier bei etwa 0,001 s.

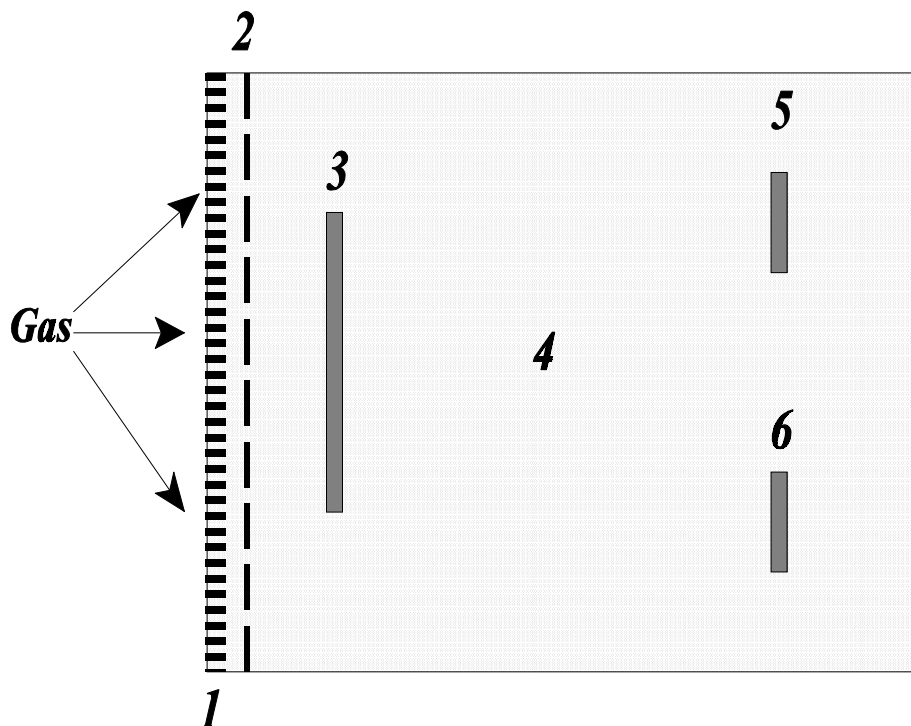
Bei der verwendeten Anlage handelte es sich um eine HPLC der Firma HEWLETT-PACKARD (Modell 1050 mit einem DAD). Als Trennsäule wurde eine RP 18-Säule (NC04, C<sub>18</sub>, 5µm) der Firma BISCHOFF verwendet.

### 1.2.2.2 Elektrochemische Gasanalytik mit Hilfe von selektiven Gassensoren

Zur Überwachung von Gaskonzentrationen bei chemischen Reaktionen wurde ein Meßgerät der Firma Dräger eingesetzt. Dieses Meßgerät ist mit drei elektrochemischen Sensoren ausgestattet, die die Konzentrationen der Gase NO, NO<sub>2</sub> und CO gleichzeitig während der Reaktion bestimmen können. Ferner kann mit einem Infrarot-Sensor die CO<sub>2</sub>-Konzentration überwacht werden.

#### *Aufbau eines elektrochemischen Gassensors*

Der Aufbau der elektrochemischen Gassensoren ist in folgender Abbildung skizziert.



**Abb. 8** Schematischer Aufbau eines elektrochemischen Gassensors.

- (1) Staubfilter      (2) Membran      (3) Meßelektrode      (4) Elektrolyt  
(5) Referenzelektrode (6) Gegenelektrode

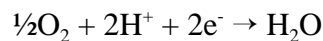
#### *Meßprinzip eines elektrochemischen Gassensors*

Elektrochemische Sensoren sind elektrochemische Meßwandler zur Messung von Gasen im ppm-Bereich unter atmosphärischen Bedingungen. Die zu messende Umgebungsluft diffundiert durch eine Membran in den flüssigen Elektrolyten des Sensors. In dem Elektrolyt befinden sich eine Meßelektrode, eine Gegenelektrode und eine Referenzelektrode. Eine elektronische Potentiostatschaltung sorgt dafür, daß zwischen Meßelektrode und Referenzelektrode stets eine konstante elektrische Spannung herrscht.

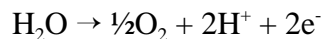
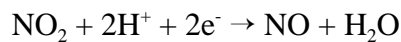
Die Spannung, der Elektrolyt und das Elektrodenmaterial sind so gewählt, daß das zu messende Gas an der Meßelektrode elektrochemisch umgewandelt wird. Es handelt sich um ein Dreielektrodensystem, weil hier die Möglichkeit besteht, durch die Wahl einer geeigneten Oxidationsspannung Querempfindlichkeiten mit anderen Meßgasen nahezu auszuschließen. An der Gegenelektrode findet gleichzeitig eine elektrochemische Reaktion mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft statt.

Die Reaktionen an der Elektrode können eine Oxidation oder eine Reduktion des Analytgasen sein. Anhand von  $\text{NO}_x$  soll das jeweilige Meßprinzip verdeutlicht werden.

Für NO sieht der elektrochemische Nachweis wie folgt aus (Oxidation):



Für  $\text{NO}_2$  gilt analog (Reduktion):



Die bei der Oxidation bzw. Reduktion benötigten Elektronen führen zu einem Stromfluß, der wiederum proportional zur Konzentration des untersuchten Gases ist.

### 1.2.2.3 Nachweis von Nitrat und Nitrit in wässriger Lösung

Der Nitrat-Nachweis erfolgte spektroskopisch analog DIN 38405 D9. Bei diesem quantitativen Nachweis wird in schwefel/phosphorsaure Lösung aus 2,6-Dimethylphenol orange-farbenes 4-Nitro-2,6-dimethylphenol gebildet. Dieses wird dann photometrisch gegen bidestilliertes Wasser bestimmt (Merck).

Die quantitative Nitrit-Bestimmung wird mit Hilfe folgender Reaktionslösung durchgeführt [63]. In einem 1 l Meßkolben werden in 800 ml bidestilliertem Wasser 5 g Sulfanilsäure und 50 mg N-[Naphthyl-(1)]-ethylendiammoniumdichlorid und 50 ml Eisessig gelöst. Anschließend wird der Kolben auf 1 l aufgefüllt. Diese Lösung bildet mit  $\text{NO}_2$  (Gas) und  $\text{NO}_2^-$ -Ionen in Lösung einen Azofarbstoff, der bei 550 nm absorbiert. Als Referenz wird bidestilliertes Wasser verwendet.

### 1.2.3 Enzymkinetik

Der größte Teil der Selektivität enzymatisch aktivierter Umsetzungen geht auf die hohe Substrat- oder Reaktionsspezifität der biologischen Rezeptorkomponente zurück.

Das Michaelis-Menten-Modell für die Kinetik einer enzymatisch katalysierten Reaktion beschreibt das Reaktionsverhalten für den kinetisch kontrollierten Fall. Ein Enzym E bildet bei der Umsetzung eines Substrats S einen aktivierten Enzym-Substrat-Komplex ES und setzt anschließend das Produkt P unter Rückgewinnung des Katalysators frei.



$k_1$ ,  $k_{-1}$  und  $k_2$  stellen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Teilreaktionen dar. Daraus läßt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung des Produkts P formulieren:

$$v = \frac{dC_P}{dt} = k_2 C_{ES} \quad (40)$$

$v$  kennzeichnet dabei die Reaktionsgeschwindigkeit,  $C_P$  und  $C_{ES}$  sind die Konzentrationen des Produktes und des Enzym-Substrat-Komplexes und  $t$  stellt die Zeit dar.

Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{\max}$  wird erreicht, wenn alles verfügbare Enzym  $E_t$  als Enzym-Substrat-Komplex vorliegt:

$$v_{\max} = k_2(C_E + C_{ES}) = k_2 C_{E_t} \quad (41)$$

Für den Gleichgewichtszustand gilt, daß die Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes ES konstant bleibt. Dieser Komplex ES bildet sich so schnell aus E und S, wie er wieder zu E und S zurückreagiert und zu E und P zerfällt.

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = k_1 C_S C_E - (k_{-1} + k_2) C_{ES} = 0 \quad (42)$$

Durch Umformen erhält man eine Gleichung für die Michaelis Konstante  $K_M$ .

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{C_S C_E}{C_{ES}} \quad (43)$$

Die Michaelis-Konstante gibt eine Aussage über die Stabilität des gebildeten Enzym-Substrat-Komplexes und die Geschwindigkeit der enzymatischen Reaktion.

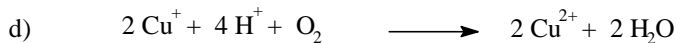
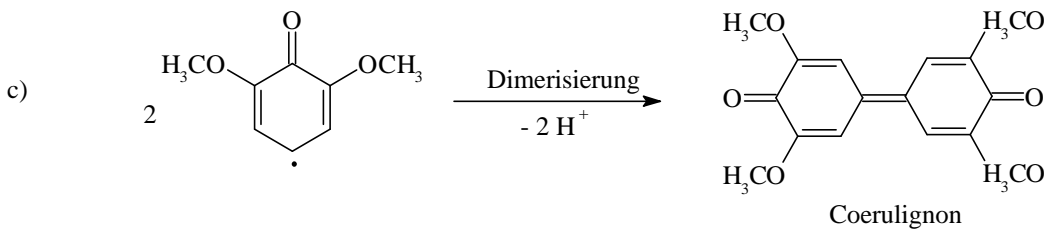
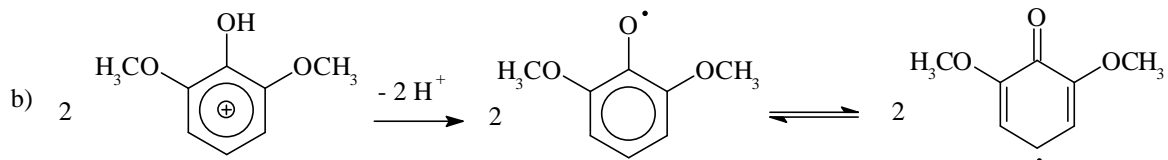
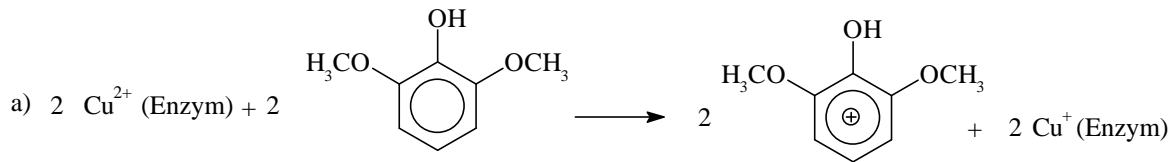
Bei Kombination von Gl. 41 und Gl. 42 ergibt sich die Michaelis-Menten-Gleichung:

$$v = \frac{v_{\max} C_S}{C_S + K_M} = \frac{k_2 C_{E_t} C_S}{C_S + K_M} \quad (44)$$

In dieser Arbeit wird als Enzym Laccase aus *Trametes versicolor* verwendet. Bei Laccase handelt es sich um ein Enzym, das aus einigen Pilzen (u.a. *Trametes versicolor*) und aus dem japanischen Lackbaum (*Rhus vernicifera*) isolierbar ist [45]. Dieses Kupfer enthaltende Enzym oxidiert zahlreiche Polyphenole (z.B. Guajakol, Hydrochinon, Catechin, aber auch p-Phenylendiamin). Dabei wird Sauerstoff zu Wasser reduziert. Laccase ist ein Kupferprotein mit vier verschiedenen gebundenen Cu-Atomen und ist vermutlich auch an der Biosynthese von Lignin beteiligt [46].

Der Reaktionsmechanismus der Laccase läßt sich anhand des Beispiels (Abb. 9) zur Aktivitätsbestimmung verdeutlichen. Hierbei wird zur Bestimmung der Enzymaktivität 2,6-Dimethoxyphenol zu einem blau-violetten Farbstoff, dem Coerulignon, oxidiert. Das Coerulignon entsteht durch oxidative Kopplung zweier 2,6-Dimethoxyphenolmoleküle zu einem Dimer [47]. Die Reaktion kann durch die Messung der Konzentration des Produktes (Coerulignon), das in wäßriger Lösung bei 468 nm maximal absorbiert, in Abhängigkeit der Zeit verfolgt werden.

Die gemessene Konzentration des Produkts ist proportional zur Aktivität. Die Aktivität wird in Units angegeben. 1 Unit ist definiert als die Enzymaktivität, die bei 468 nm in einem pH-Bereich zwischen 3,8 und 6,8 eine Änderung der Extinktion um 1,0 pro Minute verursacht. Die Steigung der Ausgleichsgeraden im Anfangsbereich (0 bis 2 min) der Extinktions-Zeit-Kurve wird als Maß für die Aktivität verwendet.

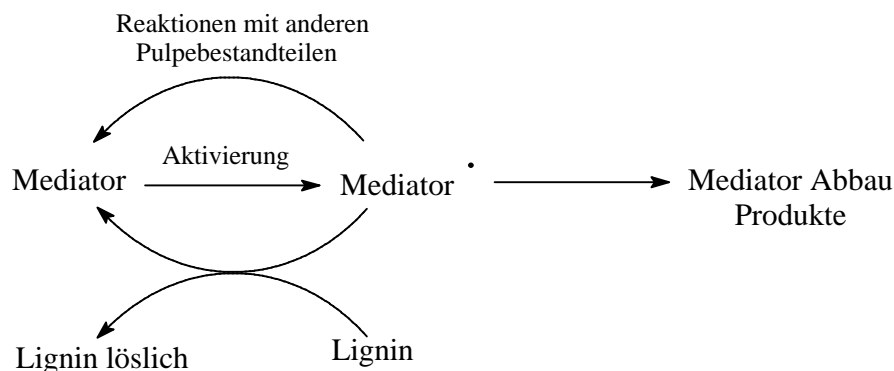


**Abb. 9** Beispiel zur Aktivitätsbestimmung von Laccase mit Hilfe von DMP.

Im ersten Schritt (a) wird durch den Transfer eines Elektrons zum Cu-Atom des Enzyms ein Carbenium-Ion gebildet und das  $\text{Cu}^{2+}$  zum  $\text{Cu}^+$  reduziert. Der zweite Schritt (b) führt unter Abspaltung eines Protons zu einem Radikal, welches durch mesomere Effekte an der para-Stellung die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt. Unter weiterer Abspaltung zweier Protonen bildet sich in einem dritten Schritt (c) das Coerulignon. Die Bruttogleichung (d) ergibt eine Reaktion von vier Protonen mit zwei Cu-Atomen und einem Sauerstoffmolekül. Unter Argonatmosphäre (Sauerstoffausschluß) erfolgt keine Reaktion.

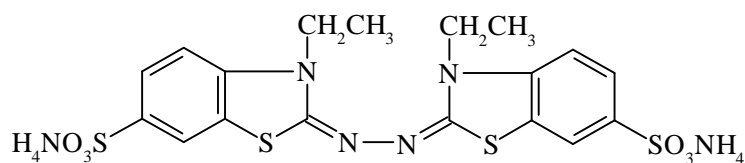
## 2. ERGEBNISSE DER MEDIATORGESTÜTZTEN DELIGNIFIZIERUNG

Derzeit geht man davon aus, daß der oxidative Abbau des Lignins durch radikalische Spezies eingeleitet wird, die einen Ein-Elektronenübertrag vom Lignin auf das Radikal bewirken und so die Ligninspaltung ermöglichen. Eine direkte Oxidation mit Hilfe eines oxidierenden Enzyms kann praktisch nicht oder nur in einem sehr geringen Maße realisiert werden [16]. Daher sind sogenannte Mediatoren nötig. Diese sollen enzymatisch generierbare, langlebige Radikale mit, der gewünschten Oxidation, möglichst angepaßten Oxidationseigenschaften sein (Abb. 9). Bleichung von Pulpe mit Hilfe eines Enzym-Mediator-Systems konnte bereits ohne große Viskositätsverluste in der Pulpe durchgeführt werden [30].

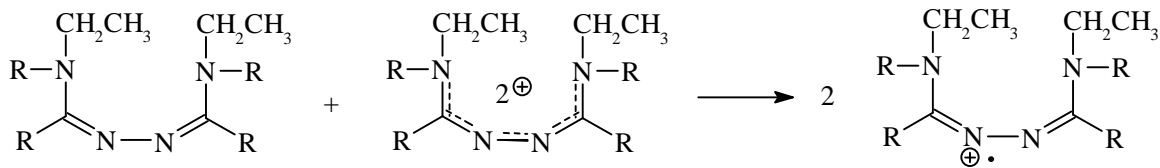


**Abb. 9** Lignin-Abbau mit Hilfe von zum Radikal aktivierten Mediatoren.

Bei diesem bereits bekannten System wurde als Enzym Laccase verwendet. Laccase ( $M_w \approx 70$  kD) gehört zur Gruppe der Phenoloxidasen und ist ein prinzipiell oxidativ wirkendes Enzym [48]. Als Mediatoren fanden 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzthiozolin-6-sulfonat)(ABTS) (Abb. 10) und 1-Hydroxybenzotriazol (HBT) Verwendung [49]. ABTS bildet nach einer Reaktion mit seinem durch enzymatische Aktivierung entstandenen Di-Kation zwei ABTS-Radikale (Abb. 11). Bei HBT handelt es sich um ein Molekül aus der Gruppe der N-Hydroxy-Verbindungen, das nach enzymatischer Aktivierung N-O-Radikale bildet. Beide Verbindungen können Delignifizierungen von bis zu 55% erreichen [16].



**Abb. 10** Strukturformel von ABTS-Diamoniumsalz



**Abb. 11** Schematische Darstellung der Bildung von ABTS-Radikalen.

Das gebildete ABTS-Radikal kann das freie Elektron über das gesamte Molekül delokalisieren. In Abb. 11 wurde beispielhaft nur eine mesomere Form angeführt.

In den folgenden Kapiteln werden verschiedene andere Verbindungen auf ihre Einsatzfähigkeit in einem Laccase-Mediator-System hin untersucht. Hierbei werden Verbindungen, die analog zum HBT eine N-O-Gruppe als strukturelles Element enthalten untersucht [50]. Dies schließt sowohl N-Hydroxy-Verbindungen, als auch Oxime mit ein.

Es sollte untersucht werden, ob für das bereits bestehende Delignifizierungssystem geeignetere Mediatoren gefunden werden können. Es wurden Verbindungen ausgewählt, die analoge Strukturelemente zu den bereits bekannten Mediatoren in der enzymatisch aktivierten Delignifizierung haben. Ein weiteres Auswahlkriterium bestand darin Verbindungen einzusetzen, die bereits technisch in großen Mengen verfügbar sind bzw. leicht in großen Mengen durch Synthese aus einfachen Bausteinen zugänglich sind.

## 2.1 ERGEBNISSE DER ENZYMATISCHEN DELIGNIFIZIERUNGEN

Für dieses Screening potentieller neuer Mediatoren wurden folgende Substanzen eingesetzt. Cyclohexanonoxim (CHO), N-Hydroxysuccinimid (HOSI), N-Hydroxyacetanilid (NHA), Violursäure (VIO) und 2,3,4-Pentantrion3-oxim(PTO). Sowohl VIO, HOSI, PTO als auch NHA besitzen neben der N-O-Gruppe jeweils eine Carbonyl-Gruppe. Diese benachbarten Carbonyl-Gruppen stabilisieren gebildete N-O-Radikale [51]. Eine Stabilisierung der gebildeten Radikale könnte sich positiv auf das Delignifizierungsergebnis auswirken. Zur Untersuchung dieses Effekts werden diese vier Verbindungen aus der großen Gruppe der N-Hydroxy- und Oxim-Verbindungen ausgewählt. Das zweite Auswahlkriterium der großen Verfügbarkeit wird durch diese Substanzen ebenfalls erfüllt. Cyclohexanonoxim (CHO) ist das Ausgangsprodukt für das durch Umlagerung entstehende  $\epsilon$ -Caprolactam, welches wiederum zur Herstellung von Nylon 6 [52], verwendet wird. Daher ist es in großen Mengen technisch verfügbar. N-Hydroxysuccinimid (HOSI) wird im Bereich der Biochemie zur Peptidkopplung in der Carbodiimid-Methode [53] verwendet. N-Hydroxyacetanilid (NHA) ist durch Synthese leicht zugänglich und kann technisch in großen Mengen bereitgestellt werden.

Violursäure (VIO) ist ein Barbitursäurederivat und wird zur photometrischen Bestimmung von Kobalt eingesetzt [54]. Lediglich 2,3,4-Pentanttrion-3-oxim (PTO) ist teuer und schwer zugänglich und wurde uns vom Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH zur Verfügung gestellt. Diese Substanz wurde für das Screening als offenkettiges Violursäure-analoges ausgewählt, um die Substratspezifität der Laccase zu untersuchen. Hierbei ging es um die funktionellen Gruppen bzw. die Struktur, die notwendig sein muß, um von der Laccase oxidiert zu werden.

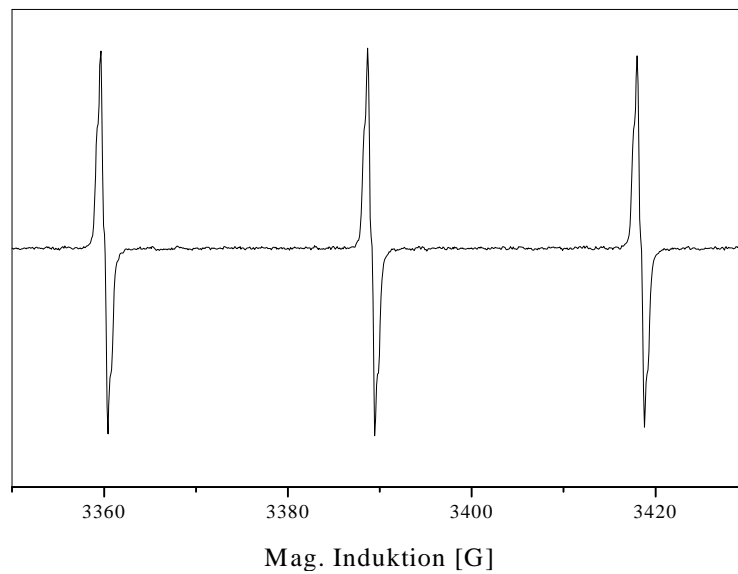
### 2.1.1 Ergebnisse des Enzymscreenings

Es wurden 15 mM des zu untersuchenden potentiellen Mediators in 95 mL bidestilliertem Wasser, das mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH 4,5 titriert wurde, gelöst. Der pH-Wert von 4,5 wurde gewählt, weil hier die Laccase ihre größte Aktivität besitzt [55]. In diese Lösung wurden 10g gewaschene Pulpe ( $\kappa_0 = 15,14$ ) suspendiert. Hierzu wurden 5 mL Laccase-Lösung (1mg/mL) gegeben (Gesamtvolumen 100 mL). Dieser Reaktionsansatz wurde 1h bei 45°C inkubiert. Danach wurde die Pulpe alkalisch extrahiert und die Kappa-Zahl bestimmt.

<b>Tabelle 1 Enzymatische Delignifizierung mit potentiellen neuen Mediatoren</b>					
Mediatoren	CHO	HOSI	NHA	PTO	VIO
Kappa-Zahl	14,69	15,57	11,23	13,03	10,39
Delignifizierung [%]	3	2	27	14	32

Aus Tab. 1 geht eindeutig hervor, daß weder Cyclohexanonoxim (CHO) noch HOSI Laccase-Substrate sind, die für eine Delignifizierung eingesetzt werden könnten.

Bei Pentanttrion-3-oxim ist nur aufgrund des Delignifizierungsergebnisses keine klare Aussage zu treffen, ob es ein Laccase-Substrat ist. Daher wurden ESR-Messungen mit Laccase als Radikalbildner durchgeführt. Hierbei sind wie Abb. 12 zeigt klare Signale im ESR-Spektrum zu beobachten. Das bedeutet, daß Pentanttrion-3-oxim ein aliphatisches Laccase-Substrat ist, das von der Laccase zum Radikal oxidiert wird. Die Struktur des ESR-Spektrums zeigt eindeutig ein N-O-Radikal, aufgrund der Aufspaltung in drei Liniengruppen gleicher Intensität.



**Abb. 12** ESR-Spektrum von mit Laccase aktiviertem Pentantrion-3-oxim in Acetatpuffer pH 4,5 bei Raumtemperatur. Frequenz 9,5083 GHz, Leistung 2 mW

Bei Violursäure und N-Hydroxyacetanilid handelt es sich eindeutig um Laccase-Substrate, die gute Delignifizierungsergebnisse liefern und im folgenden weiter untersucht werden sollen.

## **2.2 ELEKTROCHEMISCHE AKTIVIERUNG VON VIOLURSÄURE UND N-HYDROXYACETANILID**

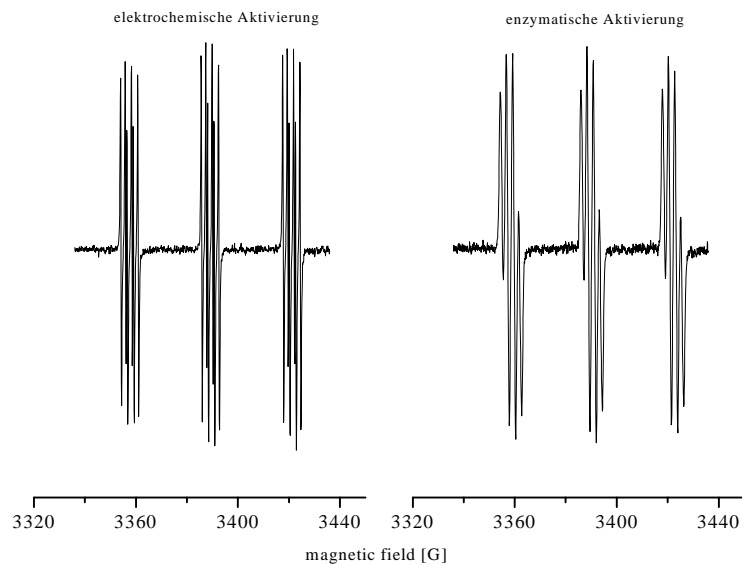
Als nachteilig bei den enzymatischen Verfahren haben sich der stark eingeschränkte pH- und Temperatur-Bereich gezeigt. Laccase ist unterhalb von pH 2 und oberhalb von pH 7 inaktiv, des weiteren ist oberhalb von 60°C keine Aktivität mehr zu beobachten. Ein weiteres Hemmnis für den Einsatz ist ebenfalls die Tatsache, daß die Aktivität der Laccase als Funktion der Zeit nachläßt. Das bedeutet, es ist keine ausreichende Lagerungsstabilität gegeben [21]. Ferner muß jeder eingesetzte Mediator ein Laccasesubstrat sein, was die Auswahl der Verbindungen erheblich einschränkt. Wie die Ergebnisse aus Kapitel 2.1.1 gezeigt haben sind Violursäure und N-Hydroxyacetanilid gute Mediatoren für das Laccase-Mediator-System. Die Möglichkeit einer elektrochemischen Aktivierung mit Hilfe von Edelmetallelektroden stellt daher eine alternative Maßnahme zur Aktivierung des Mediators dar. Im Rahmen dieses Kapitels sollen Violursäure und N-Hydroxyacetanilid als potentielle neue durch Elektroden aktivierbare Mediatoren untersucht werden.

### **2.2.1 Vergleich zwischen elektrochemischer und enzymatischer Aktivierung der Violursäure**

Wie in den vorhergehenden Kapiteln bereits erwähnt sind gebildete Radikale ursächlich für die Delignifizierung verantwortlich. Daher soll durch ESR-Messungen sichergestellt werden, daß sowohl durch Laccase, als auch elektrochemisch die beiden Laccasesubstrate Violursäure und N-Hydroxyacetanilid zum Radikal oxidiert werden können. Es werden jeweils ESR-Messungen mit enzymatisch und elektrochemisch aktivierter Violursäure durchgeführt. Diese Messungen dienen lediglich dazu zu zeigen, daß sowohl enzymatisch als auch elektrochemisch ein Radikal generiert wird. Hierzu wurden die erhaltenen ESR-Spektren direkt miteinander verglichen. Eine umfassende Ableitung der ESR-Spektren zur Struktur und Bildung des Violursäureradikals folgt in Kap. 3.1.2.

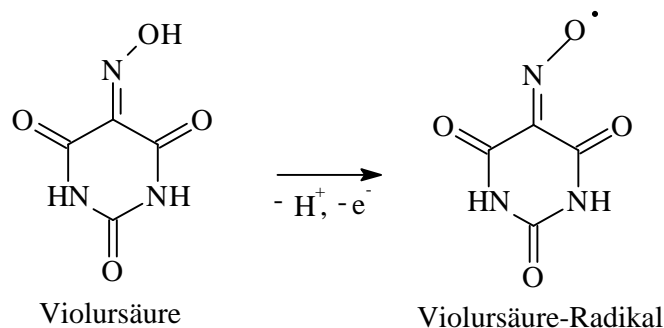
### 2.2.1.1 Vergleich zwischen elektrochemisch und enzymatisch aktivierter Violursäure

Die folgende Abbildung (Abb. 13) zeigt Übersichts-ESR-Messungen mit elektrochemischer und enzymatischer Aktivierung von Violursäure.



**Abb. 13** ESR-Spektren von elektrochemisch und enzymatisch aktivierter Violursäure. 50 ml Violursäurelösung 10 mM, 5 ml Laccase 1 mg/ml, 5 V Spannung. Frequenz: 9,5118 GHz, Leistung: 2 mW.

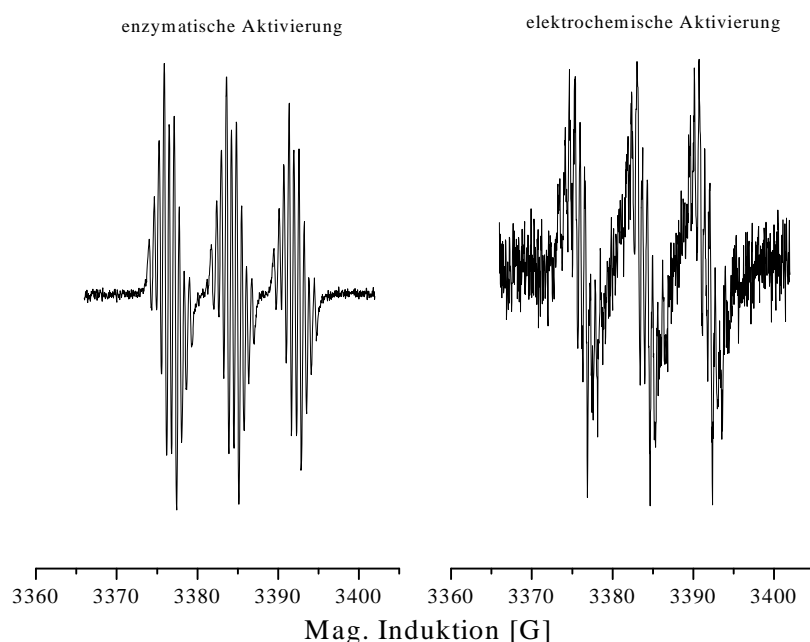
Das ESR-Spektrum der elektrochemisch aktivierten Violursäure wurde mit einer um den Faktor fünf kleineren Modulationsamplitude gemessen und haben daher eine bessere Hyperfeinaufspaltung. Die ESR-Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem ESR-Spektrum des Iminoxid-Radikals aus chemisch oxidierten Violursäure [56, 57]. Aus den gemessenen ESR-Spektren folgt die in Abb. 14 dargestellte Radikalstruktur.



**Abb. 14** Oxidation der Violursäure zum Radikal.

### 2.2.1.2 Vergleich zwischen elektrochemisch und enzymatisch aktiviertem N-Hydroxyacetanilid

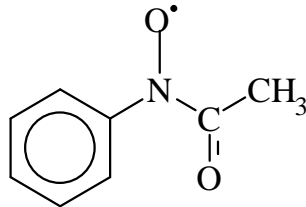
Die folgende Abbildung (Abb. 15) zeigt Übersichts-ESR-Messungen mit elektrochemischer und enzymatischer Aktivierung von N-Hydroxyacetanilid.



**Abb. 15** ESR-Spektren von enzymatisch und elektrochemisch aktiviertem N-Hydroxyacetanilid. 50 ml N-Hydroxyacetanilidlösung. 10 mM, 5 ml Laccase 1 mg/ml, 5 V Spannung Frequenz: 9,5114 GHz, Leistung: 2 mW.

Das ESR-Spektrum zeigt eine Aufspaltung in drei Liniengruppen, die durch Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Stickstoffatom hervorgerufen wird. Die weitere Aufspaltung dieser Gruppen wird durch eine viel geringere Kopplung mit den Protonen der benachbarten Phenylgruppe und zusätzlich mit den Protonen der Methylgruppe bewirkt. Wegen der großen Hyperfeinkopplungskonstante  $a(N)$  ist zu vermuten, daß dem ungepaarten Elektron eine merkliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Stickstoffatom zukommt [58]. Abb. 16 zeigt die Struktur des N-Hydroxyacetanilidradikals. Auffällig bei der enzymatischen Aktivierung ist die leichte Abnahme des Radikalsignals während der Messung, was durch die unterschiedliche Signalhöhe der einzelnen Liniengruppen deutlich wird. Hier ist die Radikallebensdauer kürzer als die Dauer der einzelnen Messungen.

Bei der elektrochemischen Aktivierung des NHA wird nur ein sehr schwaches ESR-Signal erhalten. Hier wird das NHA an der Anode bis zu einer elektrochemisch inerten Verbindung weiteroxidiert. Bei dieser Verbindung handelt es sich um Nitrobenzol, das durch HPLC-Analysen in der Reaktionslösung als Oxidationsprodukt nachgewiesen wurde.



**Abb. 16** NHA-Radikal

### 2.2.1.3 Zusammenfassung der elektrochemischen und enzymatischen Aktivierungen

Fazit aus diesen Messungen ist, daß bei Violursäure kein Unterschied zwischen elektrochemisch und enzymatisch gebildeten Radikalen beobachtet werden konnte. Bei N-Hydroxyacetanilid ist die Intensität des Radikalsignals bei elektrochemischer Aktivierung wesentlich schlechter, als bei enzymatischer Aktivierung. Dies legt den Schluß nahe, daß NHA für die elektrochemische Aktivierung nur bedingt geeignet ist. Daher wird im folgenden Violursäure als Beispielsubstanz für den Vergleich zwischen elektrochemischer und enzymatischer Delignifizierung gewählt.

Es kann also ein Violursäureradikal sowohl durch enzymatische als auch alternativ durch elektrochemische Aktivierung gebildet werden. Diese Erkenntnis zieht nun weitere Untersuchungen bezüglich der Delignifizierungseffizienz und des pH- bzw. des Temperaturbereichs, in dem die Pulpleichungen durchgeführt werden, nach sich.

## **2.2.2 Vergleich der Delignifizierungsergebnisse von elektrochemisch und enzymatisch aktivierter Violursäure**

Mit Violursäure wurde in einem nicht optimierten Testsystem eine Delignifizierung durchgeführt. Diese Untersuchungen sollen die Delignifizierungseffizienz beider Systeme verdeutlichen.

### **2.2.2.1 Reaktionsdurchführung der elektrochemischen Delignifizierung**

Die Delignifizierung wurde in einem Glasgefäß ohne Diaphragma, mit zwei identischen Edelstahlelektroden (1.4571), in 0,1 M Acetat-Puffer pH 4,5 bei 45°C, mit einem Feststoffgehalt von 7,5 %, 4h lang unter Normaldruck, mit 5 V Spannung, elektrolysiert. Die Konzentration des potentiellen Mediators wurde immer in Relation zur eingesetzten Pulpemenge in kg/t angegeben. In diesem Versuchen wurde mit einer Mediatorkonzentration von 35 kg/t Pulpe gearbeitet. Als Maß für die Delignifizierung wird die Kappa-Zahl-Reduzierung verwendet. Die Kappa-Zahl der in dieser Versuchsreihe verwendeten Pulpe vor der Elektrolyse mit Violursäure war  $\kappa_0 = 15,4$ . Diese Kappa-Zahl wurde als Nullwert zugrunde gelegt. Die Delignifizierung in Prozent ist bezogen auf diese Null-Kappa-Zahl. Die Bestimmung der Kappa-Zahl folgt der in Kapitel 1.1.4 beschriebenen Methode.

### **2.2.2.2 Reaktionsdurchführung bei der enzymatischen Delignifizierung**

Die Reaktionsparameter der enzymatischen Umsetzung der Pulpe mit Violursäure wurden im Vergleich zu Kapitel 2.1.1 leicht variiert. Die Pulpe wurde für 4 h bei 45°C mit je 16,6 MioU Laccase /t Pulpe aus *Trametes versicolor* und 35 kg/to Violursäure, unter Rühren bei pH 4,5 mit einem Magnetrührer behandelt. Dazu wurden 5 g gewaschene Pulpe in einen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben eingewogen. In einen zweiten 50 ml-Erlenmeyer-Kolben wurden 23,25 ml bidestilliertes Wasser vorgelegt und 750 µl einer 1 M Mediatorlösung in 1 M NaOH dazupipettiert. Anschließend wurden 5 ml der Enzymlösung (1 mg Laccase / ml bidest. Wasser) dazupipettiert.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Delignifizierungen mit enzymatisch und elektrochemisch aktivierter Violursäure. Als Referenz wurde ein Versuch durchgeführt, in dem die Pulpe bei 45°C 4h lang mit Violursäure inkubiert wurde.

<b>Tabelle 2</b> <b>Vergleich der elektrochemischen Aktivierung von Violursäure mit der enzymatischen Aktivierung durch Laccase aus <i>Trametes versicolor</i></b>		
	Kappa-Zahl	Delignifizierung
Violursäure	13,15	15 %
Violursäure + Laccase	5,59	65 %
Violursäure + Spannung	4,32	72 %
Softwood-Pulpe Co 024 ( $\kappa_0 = 15,4$ ); Feststoffanteil 7,5%; 0,1 M Acetat Puffer pH 4,5; Reaktionszeit 4 h; Temperatur 45°C; Violursäure 35 kg/to; Laccase 16,6 MioU/to; Spannung 5V		

Gemessen an der Behandlung mit Violursäure allein [16] bringt die enzymatische Aktivierung der Violursäure zwar eine wesentlich bessere Delignifizierung; diese ist allerdings schlechter als die Delignifizierung mit elektrochemischer Aktivierung von Violursäure bei 45°C Temperatur. Das bedeutet, daß hier ein Weg gefunden wurde, der gegenüber bekannter enzymatischer bei alternativer elektrochemischer Aktivierung eine eher bessere Delignifizierungseffizienz aufzeigt.

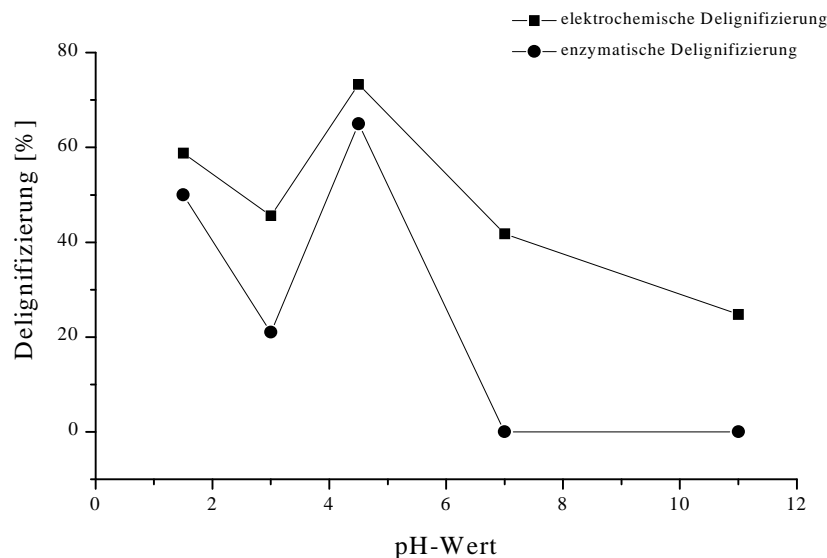
### **2.2.3 Vergleich der Delignifizierung bei enzymatischer und elektrochemischer Aktivierung der Violursäure in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur**

Die Reaktionsbedingungen folgen den in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Standardbedingungen für die enzymatische bzw. elektrochemische Reaktionsführung. Für die pH-Abhängigkeit wurden verschiedene Puffersysteme (Tab. 3) eingesetzt und bei einer Temperatur von 45°C (bei dieser Temperatur ist die Laccaseaktivität am größten [48]) gearbeitet. Bei der Temperaturabhängigkeit wurden nur die Temperaturen der Standardreaktionsbedingungen variiert.

### 2.2.3.1 pH-Abhängigkeit der enzymatischen und elektrochemischen Delignifizierungen

Tabelle 3 Pufferlösungen (100 mM) für die verschiedenen pH-Werte des Reaktionsansatzes	
pH 1,5	Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) / Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
pH 3	McIlvaine-Puffer (auf pH 3 titriert)
pH 4,5	McIlvaine-Puffer (auf pH 4,5 titriert)
pH 7	Phosphat-Puffer
pH 11	Glycin / NaOH

Die Aktivität der Laccase ist zwischen pH 3,5 und 4,5 am größten [59] und nimmt mit steigendem bzw. fallendem pH-Wert sehr stark ab. Daher sind bei den enzymatischen Umsetzungen hier die besten Delignifizierungen vorhanden.



**Abb. 17** Abhängigkeit der Delignifizierungsrate vom pH-Wert des Reaktionsansatzes mit enzymatisch und elektrochemisch aktivierter Violursäure. Reaktionsbedingungen wie oben beschrieben.

Aus Abb. 17 geht hervor, daß der optimale Bereich sowohl für die elektrochemisch aktivierte, als auch für die enzymatisch aktivierte Delignifizierung bei pH 4,5 liegt.

Die hohe Delignifizierung bei pH 1,5 liegt an der Tatsache, daß durch die hohe Säurekonzentration bereits eine Zerstörung des Lignins und der Zellulosefasern eingeleitet wird [60].

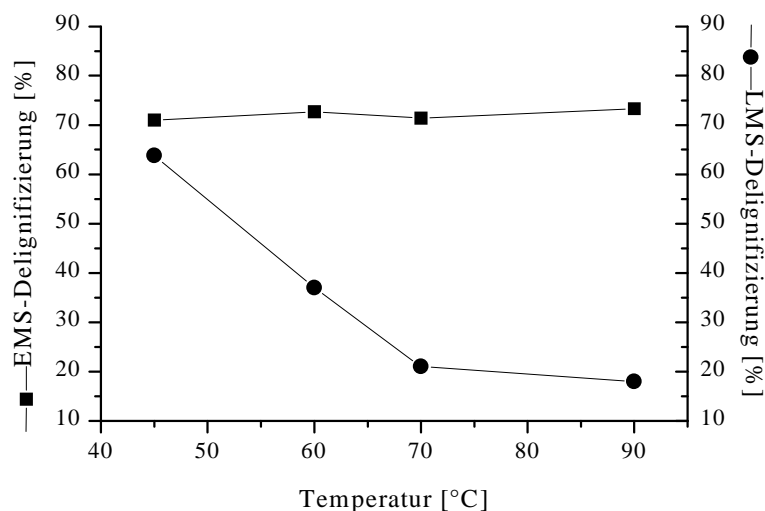
Im elektrochemischen System nimmt die Delignifizierung ab pH 7 wieder leicht ab, weil durch alkalische pH-Werte (größer pH 8) die für die Delignifizierung verantwortlichen Violursäureradikale stark destabilisiert (Hydrolyse) werden und nicht mehr schnell genug an die reaktiven Stellen des Lignins gelangen können. Im enzymatischen System ist ab pH 7 keine mediatorgestützte Ligninoxidation mehr vorhanden, da keine Aktivität der Laccase zur Radikalgenerierung mehr vorhanden ist.

Der optimale pH-Bereich der elektrochemischen Aktivierung bei pH 4,5 läßt sich aus der Tatsache erklären, daß der  $pK_s$ -Wert der Violursäure bei 4,7 liegt. Hier liegt ein Teil der Violursäure bereits in deprotonierter Form vor. Dies erleichtert die Generierung des Radikals.

Bei der elektrochemisch aktivierten mediatorgestützten Delignifizierung ist so ein Einsatz über einen breiteren pH-Bereich möglich.

### 2.2.3.2 Temperaturabhängigkeit der enzymatischen und elektrochemischen Delignifizierungen

Die folgende Abbildung (Abb. 18) zeigt die Temperaturabhängigkeit der mediatorgestützten Delignifizierung mit elektrochemisch aktivierter und enzymatisch aktivierter Violursäure. Die Temperaturabhängigkeit ist bei jedem technischen Prozeß eine entscheidende Größe. Aus diesem Grund ist ein möglichst breiter verfügbarer Temperaturbereich für die mediatorgestützte Delignifizierung anzustreben.

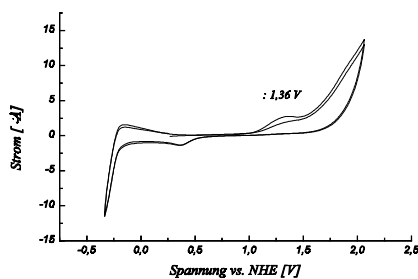


**Abb. 18** Temperaturabhängigkeit der Delignifizierung mit elektrochemisch (EMS) und enzymatisch (LMS) aktivierter Violursäure.

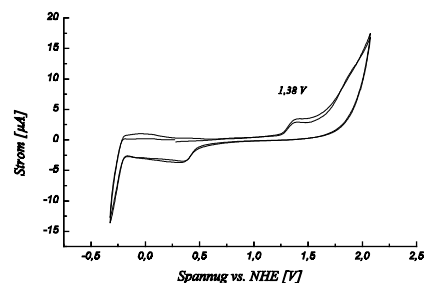
Aus Abb. 18 geht deutlich die massive Abnahme der Delignifizierung mit enzymatisch aktivierter Violursäure bei steigenden Temperaturen hervor, während die Delignifizierungsergebnisse bei der elektrochemisch aktivierten Violursäure konstant bleiben. Anhand dieses Beispiels wird die Überlegenheit der elektrochemischen Aktivierung gegenüber der enzymatischen deutlich. Bei der enzymatischen Aktivierung setzt bereits bei Temperaturen knapp über dem, für die Laccase optimalen Bereich von 45°C, eine Deaktivierung des Enzyms und damit verbunden eine starke Abnahme des Delignifizierungsergebnisses ein.

## 2.2.4 Untersuchung weiterer potentieller Mediatoren zur elektrochemisch aktivierten Delignifizierung

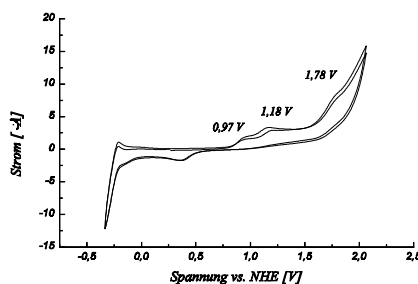
Die außer Violursäure im Rahmen des Enzymscreenings untersuchten Verbindungen wurden nun ebenfalls im Rahmen einer Versuchsreihe zur elektrochemisch aktivierten Delignifizierung untersucht. Die Tatsache, daß diese Verbindungen nicht durch Laccase aktiviert werden können, schließt nicht aus, daß sie durch Elektroden aktiviert werden können. Hierzu wurden von den fünf Verbindungen Zyklovoltammogramme in Acetatpuffer pH 4,5 aufgenommen. Die Potentialanstiegsgeschwindigkeit betrug 100 mV/s. Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelektrode verwendet. Die folgenden Zyklovoltammogramme zeigen die Ergebnisse dieser Messungen.



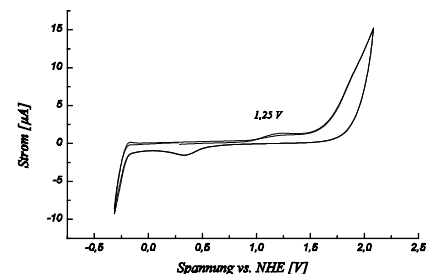
Cyclohexanonoxim



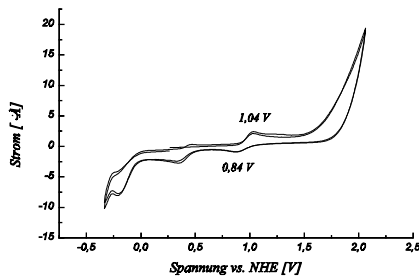
N-Hydroxysuccinimid



N-Hydroxyacetanilid



2,3,4-Pentantrion-3-oxim



### Violursäure

Aus diesen Zyklovoltammogrammen geht hervor, daß alle untersuchten Verbindungen ein Oxidationspotential im, für die Oxidation der phenolischen Bestandteile des Lignins, relevanten Bereich haben. Alle Verbindungen bis auf NHA werden in dem gewählten Spannungsbe- reich lediglich einmal oxidiert. Bei NHA läßt die Anwesenheit von weiteren Oxidationspeaks auf eine Weiteroxidation schließen. Violursäure bildet als einzige Verbindung ein stabiles Zwischenprodukt, was aus dem reversiblen Redoxsystem abgelesen werden kann.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden Delignifizierungsansätze nach dem in Kap. 2.2.2.1 beschriebenen Standardansatz für die elektrochemische Delignifizierung bei Raumtemperatur (21°C) durchgeführt. Die folgende Tabelle (4) zeigt die Ergebnisse der Delignifizierungsreaktionen.

<b>Tabelle 4 Elektrochemische Delignifizierung mit potentiellen neuen Mediatoren</b>					
Mediatoren	CHO	HOSI	NHA	PTO	VIO
Kappa-Zahl	14,42	11,73	13,25	12,25	6,92
Delignifizierung [%]	6	24	14	20	55

Aus dieser Tabelle geht eindeutig hervor, daß Cyclohexanonoxim weder ein geeigneter Mediator für die enzymatische, noch für die elektrochemische Delignifizierung ist.

N-Hydroxysuccinimid (HOSI) kann zwar elektrochemisch, nicht aber enzymatisch aktiviert werden. Das bedeutet, daß HOSI in der Lage ist durch anodische Oxidation ein Radikal zu bilden, welches eine Delignifizierung erreicht. Daher kann HOSI möglicherweise in der elektrochemischen Delignifizierung eingesetzt werden. NHA kann wesentlich besser enzymatisch als elektrochemisch aktiviert werden. Bei der elektrochemischen Aktivierung wird NHA zu Nitrobenzol weiteroxidiert. Daher scheidet NHA für die weiteren elektrochemischen Untersuchungen aus. Sowohl 2,3,4-Pentantrion-3-oxim, als auch Violursäure können enzymatisch und elektrochemisch aktiviert werden. Violursäure zeigt die besten Delignifizierungsergebnisse von den beispielhaft untersuchten Verbindungen.

## 2.3 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der Optimierung eines bereits bekannten enzymatischen Delignifizierungssystems konnte mit der Violursäure ein Mediator gefunden werden, der nach 4h Reaktionsdauer bessere Delignifizierungsraten als die Systeme Laccase/ABTS bzw. Laccase/HBT [16] erreicht. Durch die enzymatisch aktivierten Delignifizierungsversuche mit 2,3,4-Pentanon-3-oxim konnte ferner erstmals ein aliphatisches Laccasesubstrat beschrieben werden.

Die Substitution des Enzyms durch Edelmetallelektroden ist ein Schritt zu einer alternativen Aktivierungsmöglichkeit, die zur Bildung eines Violursäureradikals innerhalb des Bleichprozesses führt. Das bedeutet, daß hier eine Möglichkeit gefunden werden konnte, die Nachteile einer enzymatisch aktivierten Delignifizierung zu umgehen. Es konnte gezeigt werden, daß die Aktivierung von Violursäure elektrochemisch mindestens ebenso effizient wie die enzymatische ist. Von 45°C - 90°C ist bei der elektrochemisch aktivierten Violursäure im Gegensatz zur enzymatisch aktivierten, keine wesentliche Abhängigkeit der Delignifizierung von der Temperatur zu beobachten. Vorteilhaft gegenüber der enzymatischen Aktivierung mit Laccase ist der breitere nutzbare pH-Bereich bei der elektrochemischen Aktivierung. Diese Form der Aktivierung von Mediatoren ist ein Weg zur Delignifizierung ohne auf die Einschränkungen eines Enzymsystems Rücksicht nehmen zu müssen.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Delignifizierung sind mit einem noch nicht optimierten System erzielt worden. Das bedeutet, daß durch Optimierung dieses Systems eine noch bessere Delignifizierung erreicht werden kann. Für Verbesserungen des Testsystems muß im Folgenden der Mechanismus der Radikalbildung der Violursäure untersucht werden. Durch die Kenntnis dieses Mechanismus soll es dann möglich sein, das elektrochemische Delignifizierungssystem weiter zu optimieren.

### **3. MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN DER DELIGNIFIZIERUNGEN MIT ELEKTROCHEMISCH AKTIVIERTER VIOLURSÄURE ALS MEDIATOR**

Gegenstand dieses Kapitel ist, durch Zyklovoltammetrie und ESR-Analysen, die elektrochemischen Eigenschaften der Violursäure zu charakterisieren. Ferner werden die Abbauprodukte des Delignifizierungsprozesses bestimmt, um daraus einen Mechanismus für die elektrochemische Delignifizierung mit aktivierter Violursäure abzuleiten.

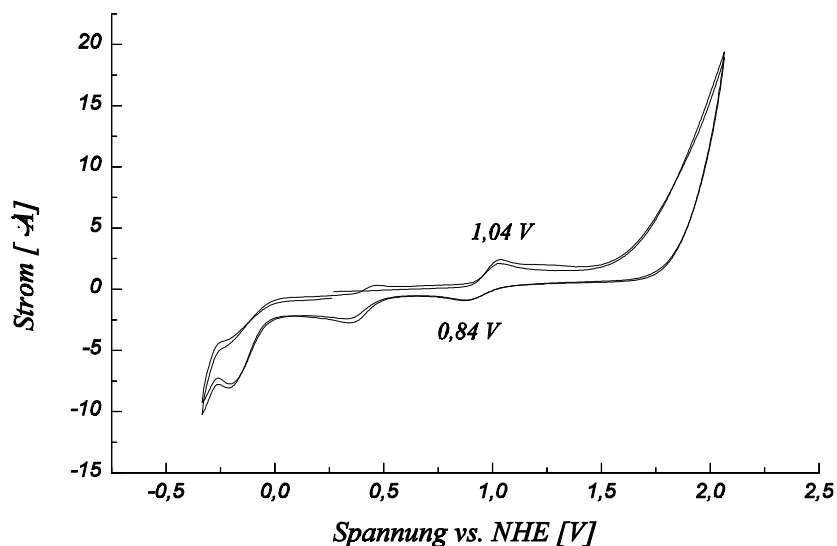
#### **3.1 CHARAKTERISIERUNG DER ELEKTROCHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN DER VIOLURSÄURE**

Die Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften der Violursäure wurden mit Hilfe der Zyklovoltammetrie und der ESR-Spektroskopie durchgeführt. Die zykovoltammetrischen Messungen fanden in 0,1 M Acetatpuffer pH 4,5 statt. Die Potentialanstiegsgeschwindigkeit betrug 100 mV/s. Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelektrode verwendet. Die Messungen wurden mit Hilfe einer  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Lösung in 1M Salzsäure auf das Potential einer Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE) geeicht. Als Gegen- und Arbeitselektrode wurde eine Platinspirale bzw. eine Platindiskelektrode verwendet.

Die ESR-Spektren der Violursäure wurden mit Platinnetzelektroden bei 5 V Arbeitsspannung in Acetatpuffer pH 4,5 mit Hilfe einer ESR-Flachzelle (Innenabstand 0,2 mm) aufgenommen. Die elektrochemische Aktivierung fand dabei außerhalb der Flachzelle statt. Das gebildete Radikal wurde mit Hilfe einer Pumpe durch die Messapparatur gepumpt. Die Strömungsgeschwindigkeit in der Flachzelle wurde bei 10 ml/min. gehalten. Die Zeit, die benötigt wurde, die Lösung aus der Elektrolysezelle in die ESR-Flachzelle zu pumpen, betrug 30 s.

### 3.1.1 Zyklovoltammetrische Untersuchungen der Violursäure

Das Zyklovoltammogramm (CV) einer 10 mM Violursäurelösung in 0,1 M Acetatpuffer pH 4,5 mit einer Scan-Rate von 100 mV/s wird in Abb. 19 gezeigt. Es ist nur ein Oxidationspeak bei 1,04 V und der korrespondierende Reduktionspeak bei 0,84 V vs. NHE zu sehen.

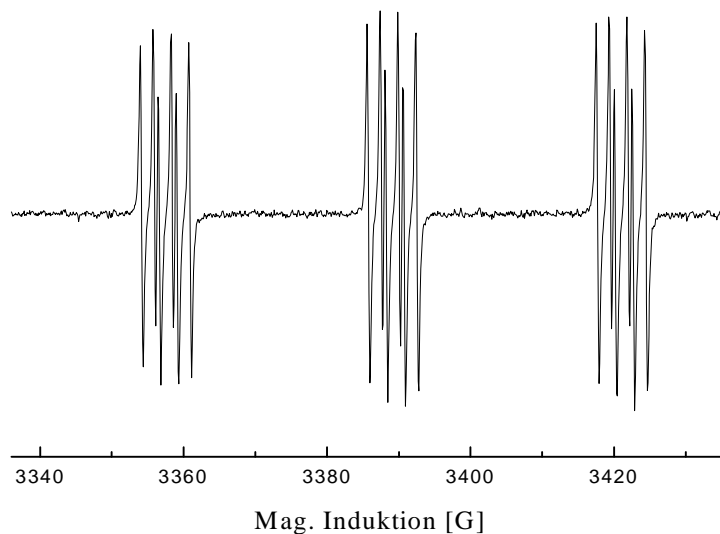


**Abb. 19** Zyklovoltammogramm einer 10 mM Violursäurelösung in Acetatpuffer pH 4,5 bei Raumtemperatur mit einer Scan-Rate von 0,1 V/s.

Dieser Peak entspricht der Oxidation von Violursäure zum korrespondierenden Radikal. Der Reduktionspeak bei umgekehrtem Scan liegt bei 0,84 V vs. NHE. Die weiteren Redoxsysteme entstammen dem Acetatpuffer. Aus diesen CV-Daten lässt sich das Redox-Potential  $E^0$  des Systems VIO/VIO $\cdot$  aus den einzelnen anodischen  $E_{p,a}$ - und kathodischen  $E_{p,k}$ -Potentialen zu 0,94 V vs. NHE berechnen. Diese Potential liegt in einem für die Ligninoxidation optimalen Bereich. Das zur Oxidation der phenolischen Fragmente des Lignins notwendige Oxidationspotential liegt zwischen 0,8 V und 1,4 V vs. NHE. Das reversible Redoxverhalten der Violursäure deutet auf ein stabiles Zwischenprodukt hin.

### 3.1.2 Ergebnisse der ESR-Untersuchungen elektrochemisch aktivierter Violursäure

Die ESR-Untersuchungen des gebildeten Oxidationsproduktes der Violursäure bestätigen die Existenz eines Radikals. In Abb. 20 ist das ESR-Spektrum einer 0,5 mM Violursäurelösung in Acetatpuffer pH 4,5 dargestellt. Diese weiteren ESR-Untersuchungen dienen dazu, die genaue Struktur des Violursäureradikals zu ermitteln.

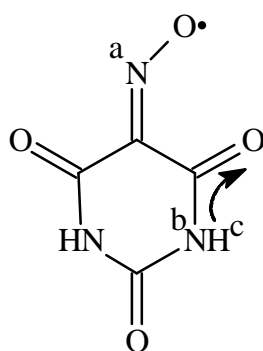


**Abb. 20** ESR-Spektrum von 0,5 mM Violursäure in Acetatpuffer pH 4,5 bei Raumtemperatur. Frequenz: 9,5086 GHz, Leistung: 2,0 mW.

Die Ergebnisse der ESR-Messungen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

<b>Tabelle 5</b> <b>g-Wert und Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten elektrochemisch aktivierter Violursäure</b>		
	experimentell	Literatur-Werte [61]
g-Wert	2,0047	2,0043
a(N,a)	31,71 G	31,77 G
a(N,b)	2,47 G	2,5 G
a(H,a)	1,79G	1,8 G

Aufgrund der starken Kopplung mit dem Stickstoff Atom der Oxim-Gruppe sind die ESR-Spektren von Iminoxid-Radikalen in drei Linien mit einer Kopplungskonstante von 31,7 G aufgespalten. Das Spektrum der Violursäure zeigt 18 Hfs-Linien mit nahezu gleicher Intensität und lässt sich durch die unten dargestellte Radikalstruktur (Abb. 21) erklären, wobei die Tautomerie der Verbindung zu beachten ist [61]. Die große Kopplung entsteht durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Stickstoffkern (a). Es findet eine weitere Aufspaltung des Signals durch eine Kopplung mit dem cis-ständigen Stickstoffatom (b) und dem Proton (c) statt. Eine Kopplung mit der trans-Seite wird nicht beobachtet [61]. Abb. 21 zeigt die aus den ESR-Messungen postulierte Struktur des Violursäureradikals.

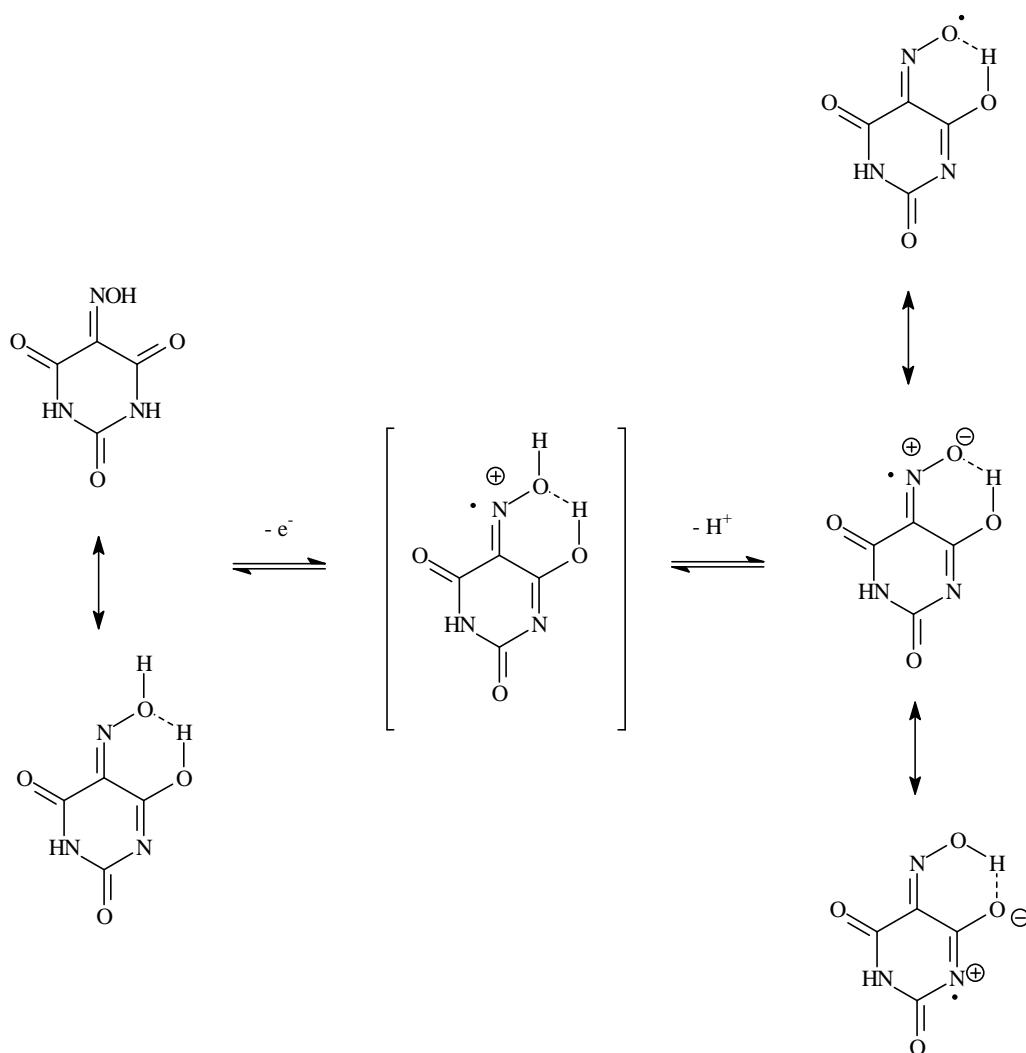


**Abb. 21** Struktur des Violursäureradikals

Die Untersuchung der Lebensdauer des Violursäureradikals in Acetatpuffer pH 4,5 hat einen Wert von  $\tau_{1/2} \approx 1000$  s ergeben [62]. Diese für ein Radikal in wässrigem Medium sehr lange Lebensdauer kommt durch eine sehr gute Mesomeriestabilisierung zustande. Diese Stabilisierung wird im folgenden Kapitel näher beschrieben.

### 3.1.3 Mechanismus zur elektrochemischen Radikalbildung der Violursäure

Die Zyklovoltammetrieuntersuchungen haben eine relativ stabile Zwischenstufe, die nach dem ersten Elektronentransfer entstanden ist, gezeigt. Diese Zwischenstufe wurde durch ESR-Messungen als Violursäureradikal identifiziert. Dieses Radikal hat eine bemerkenswert lange Lebensdauer von  $\tau_{1/2} \approx 1000$  s in einem wässrigen System. Diese lange Lebensdauer liegt an der Möglichkeit, das Elektron über das in der Violursäure vorhandene  $\pi$ -Elektronensystem zu delocalisieren. Es sind drei verschiedene mesomere Grenzstrukturen, die die Stabilität des Radikals begründen, vorhanden. Abb. 22 zeigt die Bildung und Stabilisierung des Violursäureradikals.



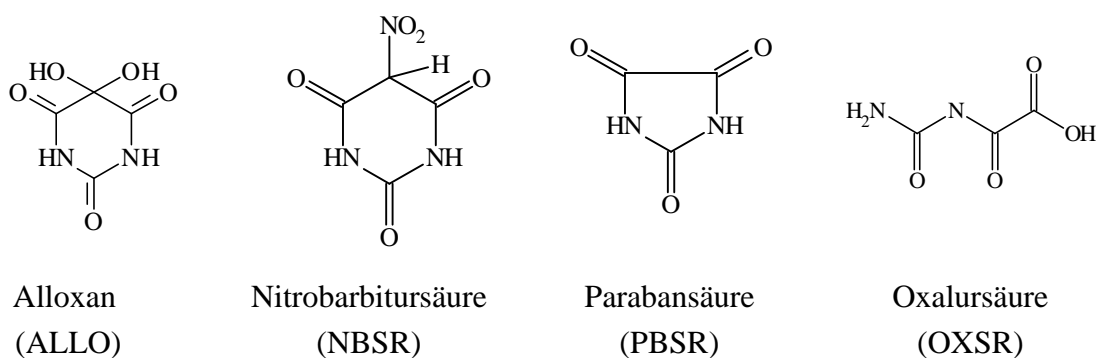
**Abb. 22** Reaktionsmechanismus von elektrochemisch aktivierter Violursäure zum Violursäureradikal und dessen Mesomeriestabilisierung.

## 3.2 IDENTIFIKATION DER REAKTIONSPRODUKTE DER VIOLURSAURE

Zur Bestimmung der Reaktionswege der Violursäure und zur Ausarbeitung eines Reaktionsmechanismus des Violursäureradikals mit dem Lignin der Pulpe, ist es unumgänglich alle Reaktionsprodukte der Delignifizierungsreaktion zu kennen. Hierzu werden in den folgenden Kapiteln Untersuchungen durchgeführt. Diese Untersuchungen beschäftigen sich sowohl mit den Abbauprodukten in der Reaktionslösung, als auch mit den Produkten in der Gasphase. Die Untersuchung der löslichen Reaktionsprodukte schließt ebenfalls deren Abbauprodukte mit ein. Die Analysen dienen ebenso zur Feststellung, ob sich unter den Abbauprodukten mögliche toxische oder umweltschädliche Verbindungen befinden. Für die mögliche Entwicklung eines großtechnischen Delignifizierungsprozesses ist dies eine sehr wichtige Fragestellung.

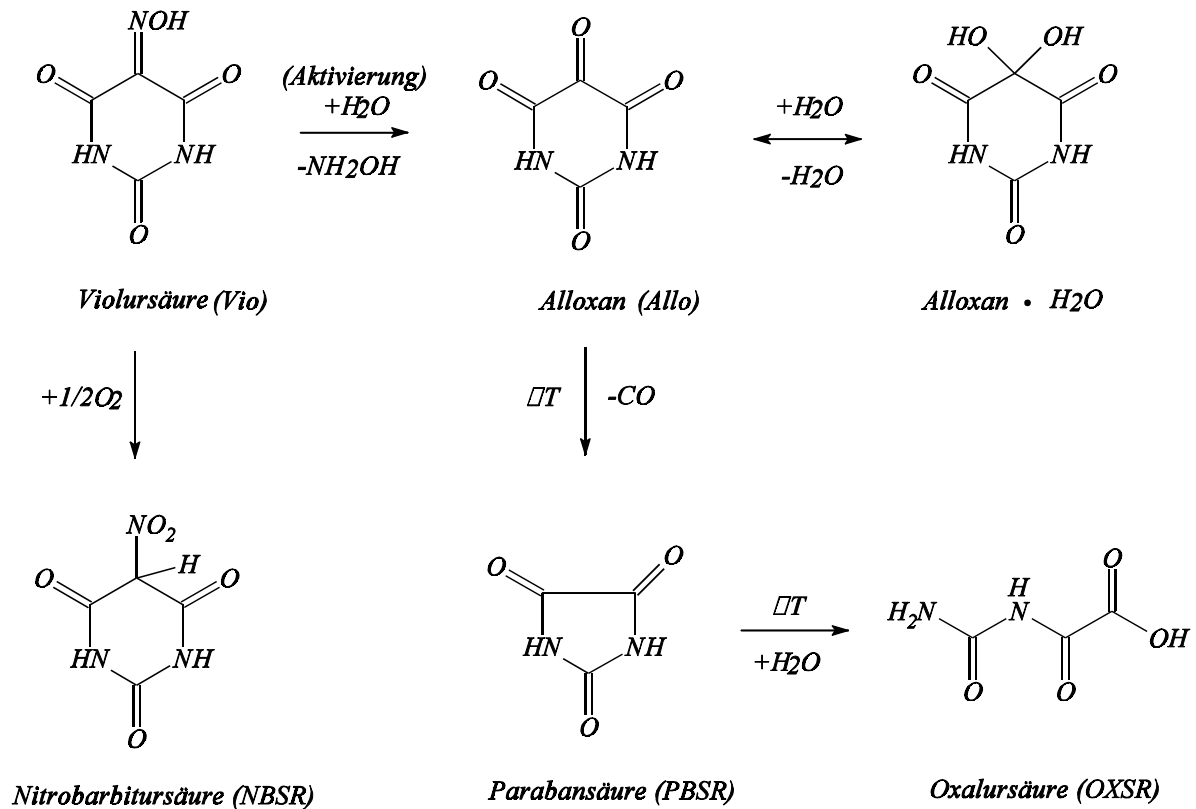
### 3.2.1 Identifikation der primären Reaktionsprodukte elektrochemisch aktivierter Violursäure

Die quantitativen Analysen wurden mittels HPLC-Analytik durchgeführt. Bei der verwendeten Anlage handelte es sich um eine HPLC der Firma HEWLETT-PACKARD (Modell 1050 mit einem DAD). Als Trennsäule wurde eine RP 18-Säule (NC04, C<sub>18</sub>, 5µm) der Firma BISCHOFF verwendet. Die aus den Reaktionsgefäßen entnommenen Proben wurden zur Beseitigung der Pulpefasern mit Hilfe eines 0,45µm Filters filtriert. Die Proben wurden mit einem Acetonitril-Wasser Gradienten auf der RP-Säule mit einem Dioden-Array-Detektor (DAD) als Detektor analysiert. Zur Auswertung wurden die Chromatogramme bei 220 nm, 254 nm, 275 nm und 300 nm herangezogen. Die Identifikation der Produkte geschah mit Hilfe von Standards und Vergleich der mit Hilfe des DAD aufgenommenen UV/VIS-Spektren. Ferner wurden diese Produkte mittels präparativer HPLC gereinigt und mit Hilfe von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR ihre Struktur bestimmt (300 MHz-NMR-Messung bei <sup>1</sup>H-NMR und 75 MHz-NMR-Messung (breitbandgekoppelt) bei <sup>13</sup>C-NMR, sowie Spektrensimulation). Bei den Reaktionsprodukten handelt es sich um die folgenden Verbindungen.



**Abb. 23** Reaktionsprodukte der elektrochemisch aktivierten Violursäure

Bei der elektrochemischen Delignifizierung mit aktivierter Violursäure kann man aufgrund der Identifikation der Reaktionsprodukte folgenden Mechanismus, der zur Entstehung führt, vorschlagen.



**Abb. 24** Mechanismus zur Entstehung der löslichen Reaktionsprodukte der elektrochemisch aktivierten Violursäure im Delignifizierungsprozeß.

Nitrobarbitursäure stellt ein direktes Oxidationsprodukt der Violursäure dar. Daher liegt die Vermutung nahe, daß es sich um eine Weiteroxidation des Violursäureradikals handelt. Diese Vermutung muß durch weitere Untersuchungen bestätigt werden.

Alloxan ist ein Hydrolyseprodukt der Violursäure, welches durch Abspaltung von Hydroxylamin entsteht. Bei Parabansäure und Oxalursäure handelt es sich um Sekundärprodukte, die durch den thermischen Abbau von Alloxan entstehen. Diese Bildung der thermischen Abbauprodukte soll im folgenden untersucht werden.

### 3.2.1.1 Untersuchung der thermischen Abbauprodukte des Alloxans

Im Gegensatz zum Alloxan zeigt Violursäure bei Temperaturen über 70°C keine thermischen Abbauprodukte. Anders ist dies beim Alloxan. Deshalb wurde die thermische Stabilität von Alloxan in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Eine 2 mM Alloxan-Lösung wurde bei Raumtemperatur (24°C), 50°C, 70°C und 90°C in Aqua bidest. für 1h inkubiert und mittels HPLC analysiert.

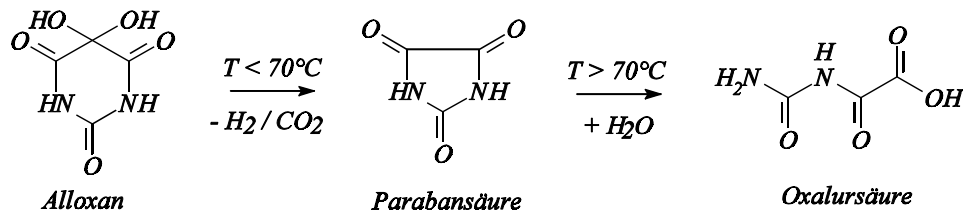
Es hat sich gezeigt, daß temperaturabhängig mehrere Abbauprodukte entstehen. Bei Temperaturen bis 90°C entsteht als Hauptabbauprodukt Imidazolidin-2,4,5-trion (Parabansäure). Von 70°C an zeigt sich als zusätzliches Abbauprodukt Oxalursäure, die eindeutig als thermisches Abbauprodukt von Parabansäure identifiziert werden konnte. Das bedeutet, daß der thermische Alloxanabbau über die Parabansäure als Zwischenprodukt zur Oxalursäure verläuft. Die folgende Tabelle (6) zeigt die Ergebnisse der Inkubation von Alloxan.

<b>Tabelle 6                      Abbau von Alloxan nach 1h bei verschiedenen Temperaturen</b>			
Temperatur	Alloxanabbau [mol %]**	Abbauprodukt	
		Parabansäure [mol %]	Oxalursäure [mol %]
RT (24°C)	0	-	-
50°C	6	6	-
70°C	20	12	n.a*.
90°C	70	50	15

\* Oxalursäure ist im HPLC-Chromatogramm zwar nachzuweisen, aber nicht zu quantifizieren.

\*\*mol % Angaben bezogen auf Alloxan.

In nachfolgendem Reaktionsschema (Abb. 25) ist der thermische Abbau nochmals genauer dargestellt. Es handelt sich bei den dargestellten Reaktionsprodukten nur um die in wässriger Phase nachweisbaren. Die Reaktion wurde nach 1h abgebrochen. Somit ist es nicht möglich, Aussagen darüber zu treffen, ob Oxalursäure nach längerer Inkubation ebenfalls abgebaut wird.



**Abb. 25** Thermischer Abbau von Alloxan über Parabansäure zur Oxalursäure.

Alloxan zeigt thermische Instabilität. Dies hat Einflüsse auf mögliches Produktrecycling. Um gebildetes Alloxan im Delignifizierungsprozeß möglicherweise zu Violursäure zu regenerieren, müssen Verfahren mit kurzen Reaktionszeiten und niedrigen Temperaturen angestrebt werden, damit gebildetes Alloxan nicht thermisch zersetzt wird.

### 3.2.2 Identifikation der sekundären Abbauprodukte elektrochemisch aktivierter Violursäure

Bei den quantitativen Analysen der Delignifizierungsreaktionen ist sind die Produktbilanzen nicht vollständig. Dies liegt daran, daß die weiteren Zersetzungsprodukte der Verbindungen nicht mit aufgeführt sind. Diese weiteren Produkte sind einmal Nitrat und Nitrit in der Reaktionslösung, zum anderen CO, NO und NO<sub>2</sub> in der Gasphase. Nitrat und Nitrit als lösliche Reaktionsprodukte werden in diesem Teil analysiert, da aus dem entstehenden Nitrat durch Disproportionierung NO<sub>x</sub>-Gase entstehen.

In dieser Versuchsreihe wurden die entstehenden Gase mit Hilfe elektrochemischer und optischer Gassensoren untersucht. Es konnten so kontinuierlich folgende Gase

- ▶ CO<sub>2</sub> im Bereich 0 - 25 Vol%
- ▶ CO im Bereich 0 - 1500 ppm  $\triangleq$  0,15 Vol%
- ▶ NO im Bereich 0 - 100 ppm  $\triangleq$  0,01 Vol%
- ▶ NO<sub>2</sub> im Bereich 0 - 20 ppm  $\triangleq$  0,002 Vol%

während der Reaktion gemessen werden.

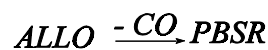
Wegen seiner großen Inertheit ist N<sub>2</sub>O, welches auch entstehen könnte, auf diesem Weg nicht detektierbar, wurde aber vereinzelt mittels Gaschromatographie analysiert. N<sub>2</sub>O konnte deshalb in den Produktbilanzen nicht berücksichtigt werden.

Zusätzlich zur Analyse der Reaktionsgase wurde ein Nitrat/Nitrit-Nachweis in der Reaktionslösung durchgeführt. Diese Nachweise erfolgen wie in Kapitel 1.2.2.3 beschrieben.

Die Delignifizierungsreaktion wurde mit zwei identischen Edelstahlelektroden, wie in Kapitel 2.2.2.1 beschrieben, mit einer Spannung von 20 V durchgeführt. Ein Grund für die hohe Spannung war, daß die Abbauprodukte forciert gebildet werden sollten. Das Ziel dieser Versuchsreihe bestand nicht darin, optimale Delignifizierungsergebnisse zu erzielen, sondern vielmehr möglichst komplette Produktbilanzen aufstellen zu können. In der folgenden Tabelle (7) sind die Ergebnisse der Untersuchungen aufgeführt. Zwei Versuchsreihen werden zusammengefaßt dargestellt.

1. Die Produktbilanzen bei konstanter Temperatur von 45°C und unterschiedlicher Aktivierung
  - ohne Aktivierung (Blindwert)
  - mit elektrochemischer Aktivierung bei hoher Überspannung (20 V Klemmspannung)
  - mit elektrochemischer Aktivierung bei minimaler Überspannung (2,5 V Klemmspannung).
2. Die Temperaturabhängigkeit der Produktbilanzen bei elektrochemischer Aktivierung mit hoher Überspannung, d.h. 20 V, bei 45°C, 70°C und 90°C.

Im wesentlichen wird in der Gasphase erwartungsgemäß CO gefunden. Es stammt aus der thermischen Dekomposition von Alloxan.



Es bestätigt sich auch bei den meisten Umsetzungen, daß die entstandene Menge CO in etwa der Summe von Parabansäure und Oxalursäure entspricht. Zu beachten ist, daß der CO-Sensor durch seine Querempfindlichkeit zu Wasserstoff eventuell zu hohe Werte anzeigt.

Nitrose Gase sind nur in sehr geringem Umfang nachzuweisen und liegen, trotz der sehr hohen Mediatorodosierung noch unterhalb der Quantifizierungsgrenze. Die entstehenden Stickstoffverbindungen sind primär gelöstes  $NO_2^-$  und  $NO_3^-$ . Diese entstehen aus der anodischen Oxidation des entstehenden Hydroxylamins, sowie aus der kompletten Zersetzung der Nitrobarbitursäure.

Das nachgewiesene NO stammt ziemlich sicher aus der elektrochemischen bzw. thermisch aktivierten/katalysierten Disproportionierung von  $NO_2^-$ .



Tabelle 7 gibt einen Gesamtüberblick über alle bei der elektrochemischen Delignifizierung mit Violursäure entstehenden Reaktionsprodukte.

Tabelle 7 Delignifizierung mit Violursäure										
Reaktionsparameter			Reaktionsbilanz (Start: 2000 µmol)		Reaktionsprodukte [µmol]					
					löslich					
Akt.	Temp.	Zeit	Abbau [µmol]	Wieder- findung <sup>‡</sup>	ALLO	NBSR	PBSR	OXSR	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
-	70°C	4h	80	0%	0	0	0	0	0	0
20V	45°C	4h	500	92%	76	340	0	42	58	86
20V	70°C	4h	560	93%	23	396	18	86	36	142
20V	90°C	4h	740	92%	0	530	23	128	25	165
2,5V	45°C	66h	1440	86%	580	660	0	0	85	500
					gasförmig			Delig.		
					CO <sup>‡‡</sup>	NO	NO <sub>2</sub>	κ-Zahl	[%]	
					0,5	<0,1*	<0,1*	23,9	4	
					40	0,7	0,1	17,4	30	
					23	0,5	0,1	16,5	33	
					>60**	<0,1*	<0,1*	13,3	46	
					5	<0,1*	0	9	64	

ALLO = Alloxan

\* detektierbar, aber unterhalb der Quantifizierungsgrenze

NBSR = Nitrobarbitursäure

\*\* Überschreitung des Meßbereichs

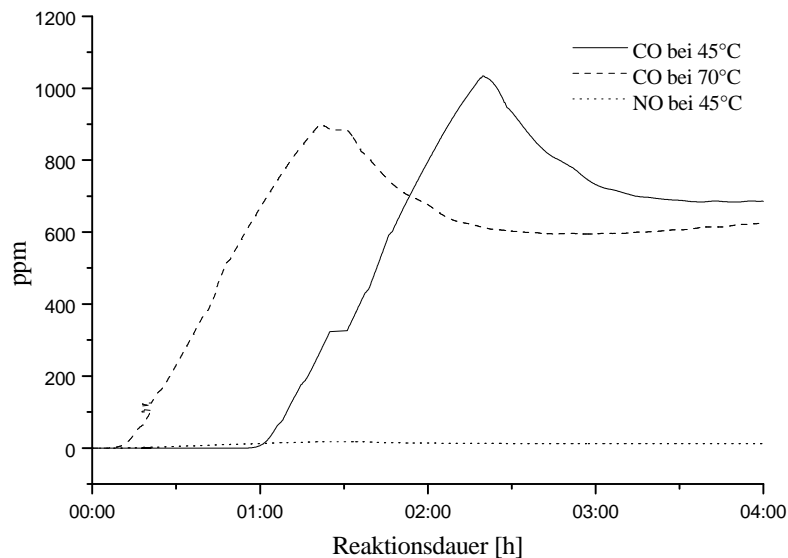
PBSR = Parabansäure

‡ Wiederfindung = (∑ Produkte) / (Abbau Edukt) [%]

OXSR = Oxalursäure

‡‡ die CO Detektion weist aufgrund der Querempfindlichkeit zu H<sub>2</sub> tendenziell zu hohe Werte aus

In Abb. 24 ist der zeitliche Verlauf der CO- und NO-Freisetzung für eine elektrochemische Delignifizierung mit hoher Überspannung gezeigt.



**Abb. 24** Zeitabhängiger Verlauf von CO und NO bei der elektrochemischen Delignifizierung mit Violursäure (4h, 45°C bzw. 70°C, 20V).

Es ist deutlich zu erkennen, daß bei niedrigen Temperaturen die thermische Dekomposition von Alloxan erst viel später einsetzt. Ferner entstehen bei geringen Temperaturen auch keine Umweltschädlichen Nitrosen-Gase. Aus dieser Graphik geht hervor, daß bei geeigneter Reaktionsführung (geringe Reaktionsdauer, geringe Temperatur) sowohl die Bildung von Kohlenmonoxid, als auch von  $\text{NO}_x$ -Gasen verhindert werden kann.

### 3.2.3 Zusammenfassung der Identifikation der Reaktionsprodukte elektrochemisch aktivierter Violursäure

Zusammenfassend kann man aus den durchgeführten Experimenten über die Reaktionsprodukte der elektrochemischen Delignifizierung mit Violursäure folgern, daß der aufgezeigte Reaktionsmechanismus alle wesentlichen Schritte enthält und die Violursäureumsetzung funktionell wie stöchiometrisch korrekt wiedergibt. Außerdem wurde eine sehr gute Wiederfindungsrate von ca. 90% realisiert, was im wesentlichen innerhalb der Fehlertoleranz der Summe der vielen verschiedenen quantitativen Analysemethoden liegt.

Mit dieser Kenntnis aller Abbauprodukte der elektrochemischen Umsetzung von Violursäure mit Lignin ist es möglich, eine genaue Untersuchung des Reaktionsweges elektrochemisch aktivierter Violursäure mit dem in der Pulpe enthaltenen Lignin durchzuführen. Es können nun kinetische Untersuchungen des Abbaus der Violursäure bei gleichzeitiger Quantifizierung der Reaktionsprodukte durchgeführt werden.

### **3.3 MECHANISMUS ZUR RADIKALISCHEN DELIGNIFIZIERUNG MIT ELEKTROCHEMISCH AKTIVIERTER VIOLURSÄURE**

Mit der Kenntnis der Abbauprodukte der elektrochemisch aktivierten Violursäure im Delignifizierungsprozeß können kinetische Untersuchungen, ergänzt mit ESR-Untersuchungen zur Entwicklung eines Reaktionsschemas des Violursäureradikals mit Lignin, durchgeführt werden.

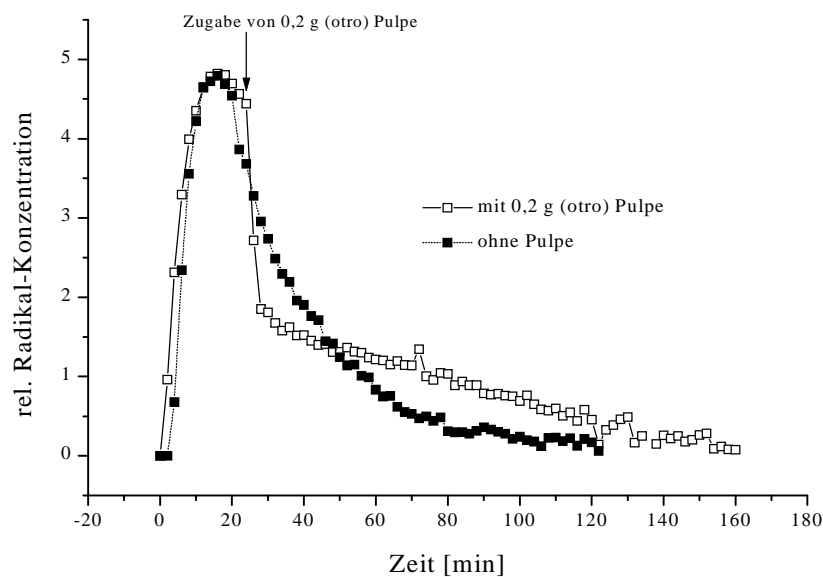
Durch eine Flußzelle ist es möglich online ESR-Spektren während einer elektrochemischen Delignifizierung aufzunehmen. Dieses eröffnet die Möglichkeit zu überprüfen, ob im Einklang mit der Modellvorstellung das Radikal die reaktive Spezies ist. Ein direkter Nachweis für diese Annahme konnte bis jetzt nicht erbracht werden. Da es durch eine Methodenoptimierung bei den HPLC-Untersuchungen nun möglich ist, daß Radikal in den Chromatogrammen sowohl qualitativ, als auch quantitativ nachzuweisen, konnten im folgenden direkte Vergleiche zwischen ESR-Messungen und quantitativen HPLC-Analysen durchgeführt werden.

Die allgemeinen Versuchsparameter für die HPLC- bzw. ESR-Messungen sind im folgenden zusammengefaßt. Als Elektroden wurden Platinnetze verwendet, die vor dem Einsatz mit Königswasser gereinigt wurden (Kathode A = 2,45 cm<sup>2</sup>; Anode A = 22,5 cm<sup>2</sup>; Drahtdurchmesser 0,06 mm, offene Fläche 65%). Die Rührgeschwindigkeit wurde für alle Versuche konstant gehalten. Es wurde immer bei Raumtemperatur mit einer angelegten Arbeitsspannung von 5 V gearbeitet. Als Stammlösung wurden 100 ml einer 0.5 mM Mediatorlösung in 0.1 M Acetatpuffer (ACP) pH 4.5 verwendet.

Der Versuchsaufbau bestand aus einer Durchflußapparatur, wobei jedoch die Probenahme aus einer in die Elektrolysezelle eingebrachten Glasfritte der Porosität D0 erfolgte. Dies war notwendig, damit keine Pulpefasern in die HPLC bzw. in die Flachzelle für die ESR-Messungen gelangen und zur Verstopfung der jeweiligen Systeme führen. Die quantitativen HPLC-Auswertungen erfolgten mit Hilfe von Eichsubstanzen. Für den Abbau der Violursäure wird vereinfacht ein Mechanismus erster Ordnung angenommen.

### 3.3.1 Elektrolyse von Violursäure mit anschließender Pulpezugabe

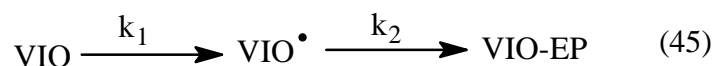
100 ml einer 0.5 mM Violursäurelösung in Acetatpuffer pH 4.5 wurde bei 5 V, 24 min mit Platinelektroden ohne Pulpe elektrolysiert, um die maximale Radikalkonzentration zu erreichen. Anschließend wurde 0,2 g ofentrockene (otro) Pulpe zugegeben und die Änderung der Radikalkonzentration in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit mittels ESR untersucht. Zu Vergleichszwecken wurde Violursäure unter den gleichen Bedingungen ohne Pulpe elektrolysiert. Die Ergebnisse sind in folgender Abbildung (Abb. 27) dargestellt.



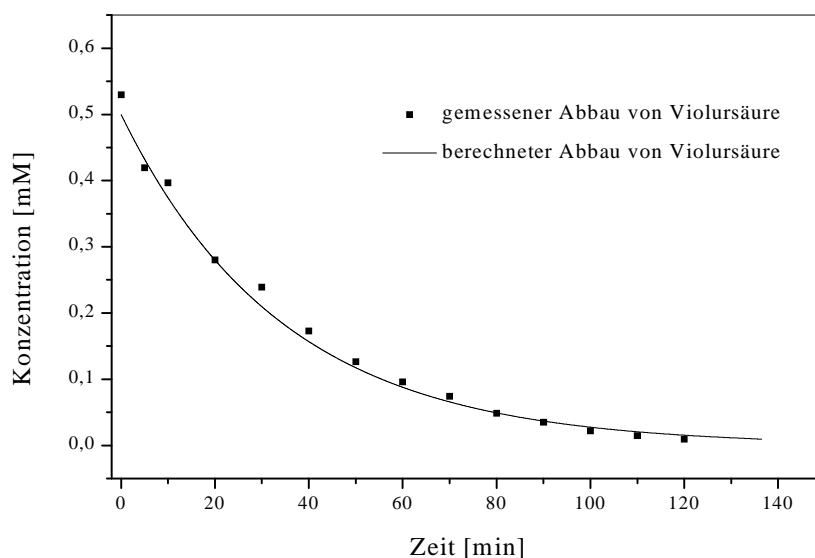
**Abb. 27** Zeitliche Änderung der Radikalkonzentration während der Elektrolyse einer jeweils 0.5 mM Violursäurelösung in ACP pH 4.5 mit Platinnetzelektroden und 5 V Spannung. Die Pulpezugabe (0,2 g) erfolgte nach 24 min.

Aus Abb. 27 ist ersichtlich, daß der Verlauf der Radikalkonzentration bei beiden Ansätzen bis zum Zeitpunkt der Pulpezugabe nahezu identisch ist. Kurze Zeit nach dem Zufügen von 0,2 g Pulpe nimmt die Radikalkonzentration schlagartig ab. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß das Violursäureradikal eine sehr schnelle Reaktion mit der Pulpe eingehen kann. Diese spielt für die Delignifizierung im Elektroden-Mediator-System eine wesentliche Rolle.

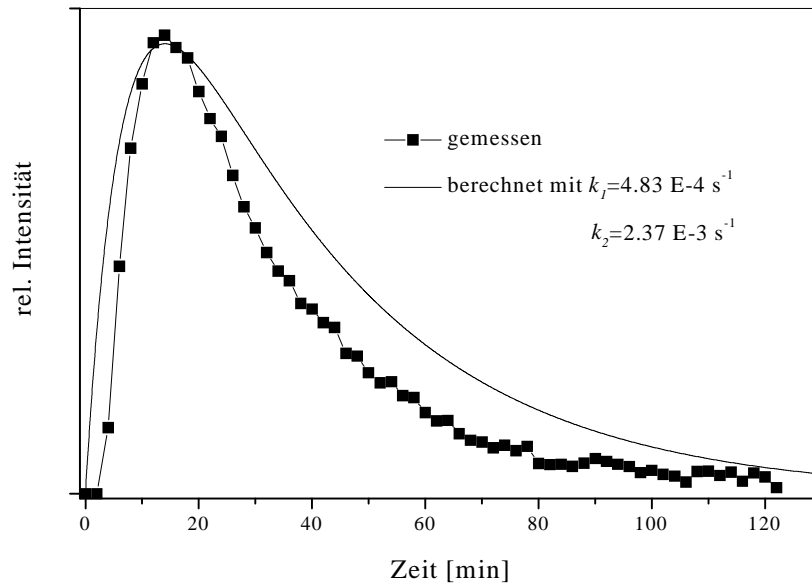
Nach dem schlagartigen Konzentrationsabfall verläuft die Abnahme der Radikalspezies nahezu linear im Gegensatz zu dem exponentiellen Abfall bei der Elektrolyse ohne Pulpezugabe. Den folgenden Betrachtungen ist das vereinfachte Modell einer Folgereaktion (ohne Rückreaktion) zugrundegelegt.



Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$ , die nur von apparativen Parametern abhängt, beschreibt die Kinetik der Reaktion von Violursäure zum Violursäureradikal. Da Violursäure nur an der Anodenoberfläche zur elektrochemisch aktiven Radikalspezies zu oxidieren ist, kann die Abbaureaktion der Violursäure als Reaktion erster Ordnung betrachtet werden. Wenn man annimmt, daß quantitativ Violursäure zum Radikal oxidiert wird, kann die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  aus dem durch HPLC-Analysen erhaltenen Konzentrationsverlauf bestimmt werden. Die folgende Abbildung zeigt, daß es sich beim Abbau der Violursäure um einen Zerfall erster Ordnung handelt. Die folgenden Graphen (Abb. 28, 29) stellen die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Konzentrationsverlauf der Violursäure (HPLC) bzw. des Violursäureradikals (ESR) dar.



**Abb. 28** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem Konzentrationsverlauf der Violursäure bei der Elektrolyse ohne Pulpe.

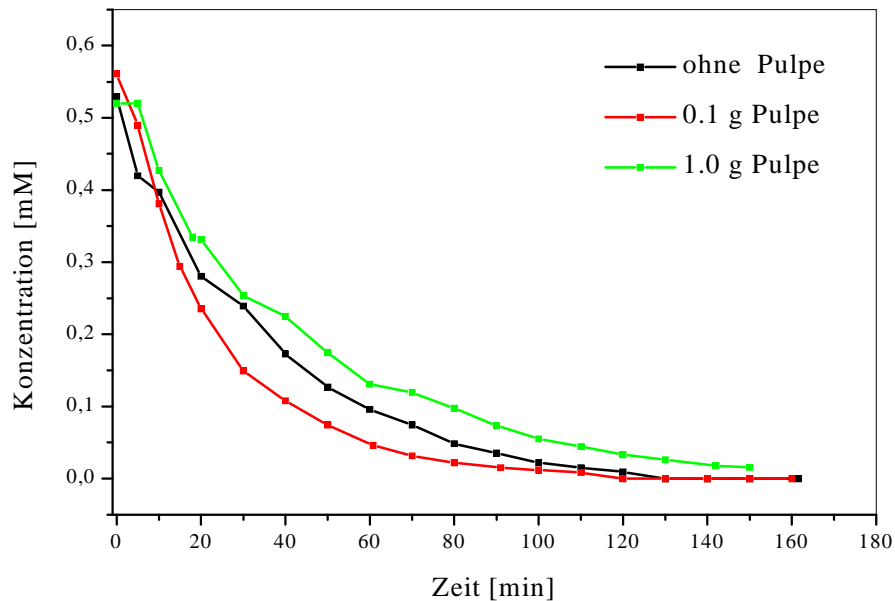


**Abb. 29** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsverlauf des Violursäureradikals bei der Elektrolyse ohne Pulpe

Die Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Kurve sind ein Indiz dafür, daß der Konzentrationsverlauf der Violursäureradikale sich nicht exakt durch die angenommene vereinfachte Folgereaktion erster Ordnung beschreiben läßt. Während der Abbau der Violursäure gut mit der berechneten Kurve übereinstimmt, nimmt die den Radikalverlauf repräsentierende Kurve schneller ab als die berechnete. Dies deutet auf zusätzliche Reaktionen des Radikals z.B. mit den Elektroden hin.

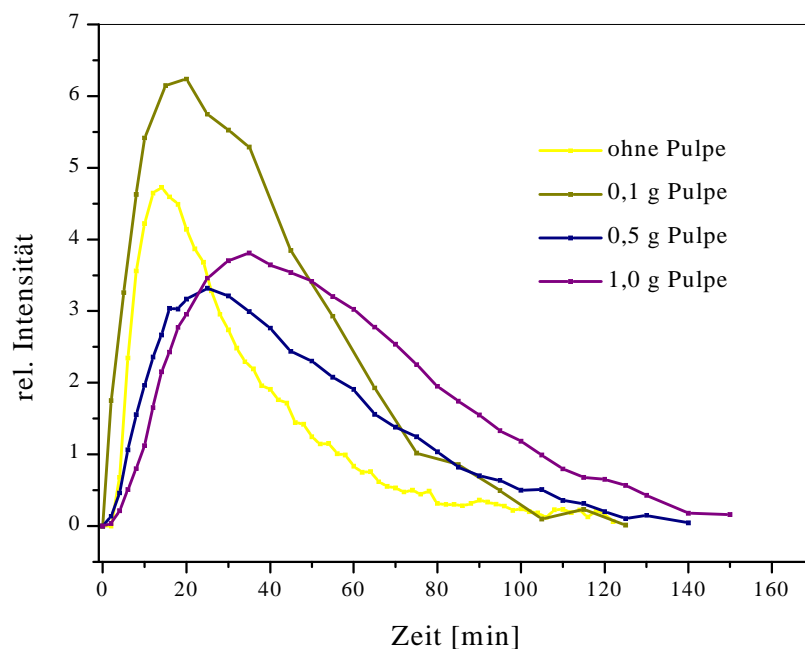
### 3.3.2 Violursäureelektrolyse bei Anwesenheit von Pulpe

Die folgenden Abbildungen (30, 31) zeigen die HPLC- bzw. ESR-Meßergebnisse des Abbaus der Violursäure bzw. des Violursäureradikals bei einer Elektrolyse mit 5 V Spannung unter Anwesenheit verschiedener Mengen an Pulpe. Die Mengenangaben der Pulpe sind hier immer die Menge an „feuchter“ Pulpe aus einer Charge. Zum direkten Vergleich wurde der Konzentrationsverlauf der Elektrolyse ohne Pulpe ebenfalls abgebildet.



**Abb. 30** HPLC-Messung der Violursäurekonzentration bei der Elektrolyse mit verschiedenen Mengen an Pulpe.

Abbildung 31 zeigt den Konzentrationsverlauf der gebildeten Radikale bei den analogen Messbedingungen. Der Radikalverlauf der Elektrolyse ohne Pulpe wurde wiederum beigefügt.



**Abb. 31** ESR-Messung der Radikalkonzentration bei der Elektrolyse von Violursäurelösung mit verschiedenen Mengen an Pulpe.

Aus den HPLC- und ESR-Untersuchungen der Violursäureelektrolyse mit verschiedenen Mengen Pulpe ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeit des Violursäureabbaus von der vorhandenen Pulpemenge abhängt. Es wurden folgende Beobachtungen gemacht:

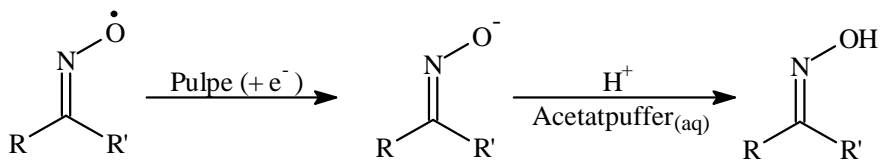
1. Mit steigendem Feststoffgehalt **verringert** sich die Geschwindigkeit des Violursäureabbaus.
2. Die Radikalkonzentration geht durch einen **Maximalwert**, der sich mit zunehmender Pulpemenge zu **späteren** Zeiten verschiebt.
3. Die während der Elektrolyse geflossene Strommenge ist unabhängig von der Pulpemenge, d.h die Aktivierungsreaktion ( $k_1$ ) wird durch Pulpe nicht gehemmt.

Bei sehr niedrigen (0.1 g) Pulpemengen treten zusätzliche Effekte auf. Die „Reaktionsbeschleunigung“ bei sehr niedrigen Pulpekonzentrationen (0.1 g) ist noch nicht vollständig aufgeklärt und muß noch weiter untersucht werden.

Es wurden nun folgende theoretischen Überlegungen gemacht. Die Abbaugeschwindigkeit des Violursäure-Radikals sollte durch die Anwesenheit von Pulpe erhöht werden, da dem Radikal neben dem natürlichen Zerfall bzw. der Reaktion mit den Elektroden noch die Möglichkeit einer chemischen Reaktion mit der Pulpe eröffnet wird. Eine direkte Reaktion der Pulpe mit der Elektrode ist als unwahrscheinlich anzusehen, da es sich um eine Festphasenreaktion handeln würde. Eine Verkleinerung von  $k_1$  durch die Anwesenheit von Pulpe, wie es durch die Simulation nahegelegt wird, ist, da  $k_1$  nur von Geometrieparametern abhängt, nicht zu erklären. Diese Überlegungen führen zu einer Modifizierung des einfachen Modells der Delignifizierung ohne Pulpe dahingehend, daß mit Pulpe eine Regenerierung der Violursäure-Radikale durch Reaktion mit Pulpe zur Violursäure stattfindet.

Die Reaktion mit Pulpe führt zu der erwünschten Depolymerisation des Lignins. Die im Schema auf Seite 77 berücksichtigte Reaktionsmöglichkeit des Mediators über  $k_4$  zu einem Zyklus-Abbruch-Produkt, kann im Falle eines idealen Mediators vernachlässigt werden. Durch den Mediatorzyklus ist der scheinbar langsamere Abbau der Violursäure und der Violursäure-Radikale in Anwesenheit von Pulpe zu erklären.

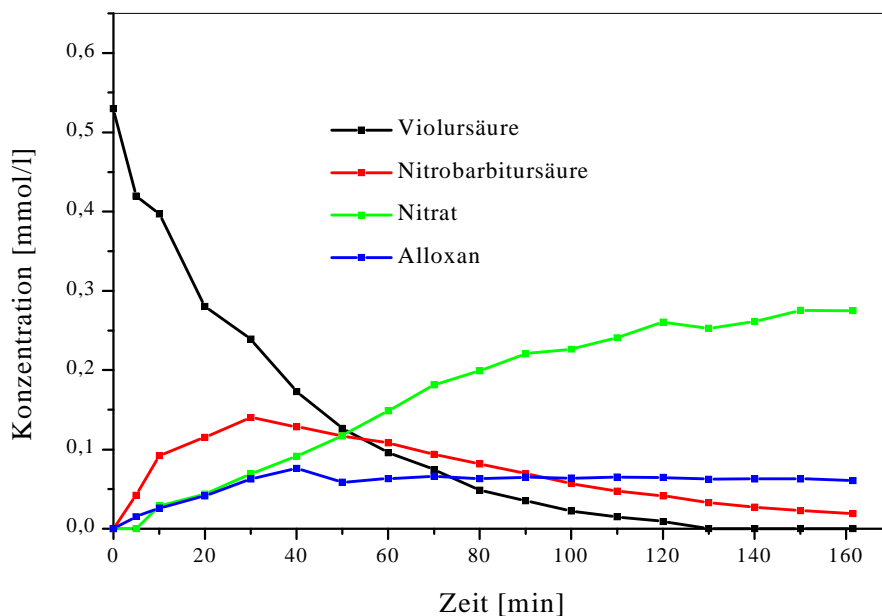
Ein zu diskutierender Mechanismus für die Regeneration im sauren Milieu könnte sein, daß das Radikal als elektrophiles Teilchen gegenüber der Pulpe als Oxidationsmittel wirkt. Das aus einem Einelektronenübertragungsschritt resultierende Violursäureanion kann sich mit dem Lösungsmittel (Acetatpuffer<sub>(aq)</sub>) absättigen und wieder zur Violursäure regenerieren (Abb.32). In Abb. 32 wurde nur die an der Reaktion beteiligte funktionelle Gruppe aufgezeigt.



**Abb. 32** Regenerierung der Violursäure im sauren Milieu nach der Reaktion mit Pulpe.

### 3.3.3 Einfluß von Pulpe auf die Elektrolyseproduktverteilung von Violursäure

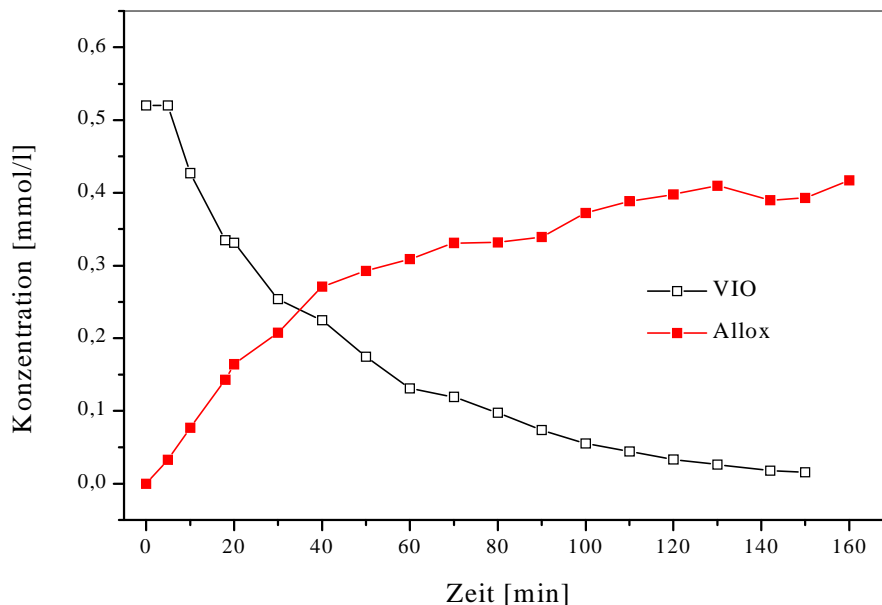
Aus Kapitel 3.2 ist bekannt, daß nach der Pulpeumsetzung mit Violursäure Nitrobarbitursäure, Alloxan und dessen thermische Zerfallsprodukte entstehen. Um den Einfluß der Pulpe auf die Elektrolyseproduktverteilung der Violursäure zu ermitteln, wurde eine Elektrolyse einer 0.5 mM Violursäure in 100 ml Acetatpuffer pH 4.5, sowohl mit 1.0 g Pulpe als auch ohne Pulpe bei 5 V mit Platinnetzelektroden bei Raumtemperatur durchgeführt. Hierbei wurden sowohl die Elektrolyseprodukte als auch deren Verteilung mittels HPLC untersucht (Abb. 33).



**Abb. 33** Produktverteilung bei der Elektrolyse einer 0.5 mM Violursäure-Lösung in 100 ml Acetatpuffer pH 4.5 ohne Pulpe

Die HPLC-Analyse zeigt, daß nach 130 min. 100 % der eingesetzten Violursäure abgebaut wurden. Neben Alloxan wurden Nitrobarbitursäure und Nitrat als Hauptprodukte beobachtet. Aus dem Verlauf der Nitrobarbitursäure- und Nitrat-Kurve ist ersichtlich, daß es sich bei Nitrobarbitursäure um eine Zwischenstufe des Oxidationsprozesses handelt, die scheinbar bei hoher Arbeitsspannung (5 V) zum Nitrat-Ion weiter oxidiert wird (Mineralisierung). Wegen der niedrigen Umsetzungstemperatur (Raumtemperatur) wurden keine zusätzlichen thermischen Zerfallsprodukte des Alloxan beobachtet.

Um den Einfluß von Pulpe auf die Produktverteilung von Violursäure zu ermitteln, wurde ein Verhältnis von Violursäure zu Pulpe gewählt (8.8 kg Mediator pro Tonne Pulpe), bei welchem der größte Teil der gebildeten Violursäureradikale mit Pulpe reagieren kann. Die HPLC-Analyse der Umsetzung mit Pulpe ist in der folgenden Abbildung (Abb. 34) dargestellt.



**Abb. 34** Produktverteilung während der Elektrolyse einer 0.5 mM Violursäurelösung in 100 ml Acetatpuffer pH 4.5 mit 1.0 g Pulpe.

Im Vergleich zur Violursäure-Elektrolyse ohne Pulpe wurde nach der Umsetzung mit 1.0 g Pulpe Alloxan als einziges Umsetzungsprodukt gebildet. Dieses Ergebnis und die vorher gemachten kinetischen Untersuchungen lassen darauf schließen, daß Alloxan das Produkt der Abbruchreaktion des Mediatorzyklus ist. Über die Bildungsreaktion des Alloxans kann nur spekuliert werden, da nicht bekannt ist, mit welcher Struktureinheit der Pulpe die Violursäure bzw. das Violursäureradikal zum Alloxan reagiert. Formal ist für die Bildung von Alloxan aus dem Radikal die Abspaltung von Stickstoff notwendig. Dies kann durch die Oxidation von Wasser an der Anode und Bildung von Sauerstoff gefördert werden, da dieser mit dem Stickstoffatom des Violursäureradikals zu Stickoxiden reagieren kann. Die Nitrobarbitursäure entsteht demnach nur durch eine unerwünschte Elektrodenreaktion (Weiteroxidation), die durch Pulpeüberschuß minimiert werden kann.

### 3.3.4 Untersuchungen zur Generierung von Violursäureradikalen

Es wurde beobachtet, daß bei der elektrochemischen Aktivierung kein vollständiger Umsatz der Violursäure zum Radikal erzielt werden konnte. Um zu klären, ob dies auf einem konstruktiven Problem der Elektrolysezelle beruht oder ob es sich dabei um ein prinzipielles Problem des Gleichgewichtes zwischen Violursäure und dem Violursäureradikal handelt, wurde Violursäure chemisch mit Bleidioxid aktiviert und die Umsatzraten bestimmt. Die Möglichkeit Violursäure chemisch mit Hilfe von Blei(IV) zum Radikal zu oxidieren ist bereits seit langem bekannt [56].

Für diese Experimente wurde ein variierendes Verhältnis von  $\text{PbO}_2$  und Violursäure eingesetzt und die Produkte analysiert.

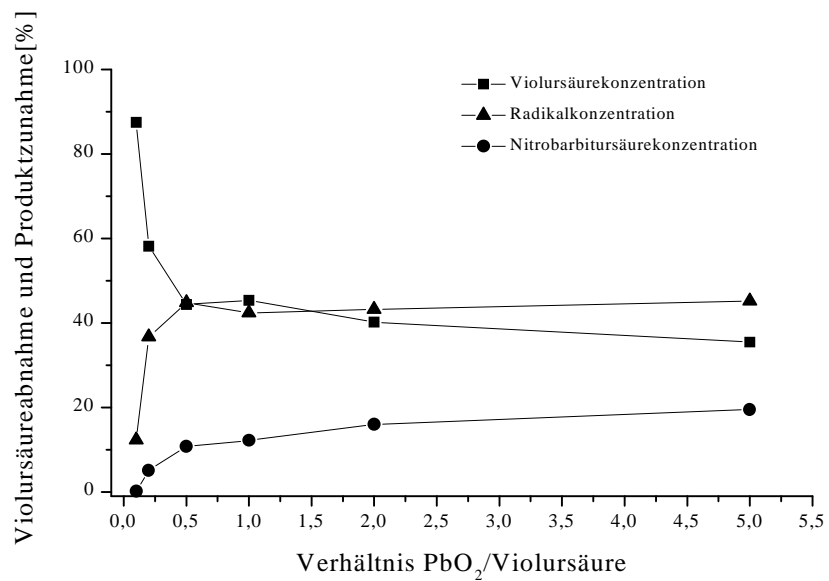
Es wurden jeweils 10 ml Lösung mit folgenden Zusammensetzungen angesetzt.

<b>Tabelle 8</b>		
<b>Verhältnis zwischen <math>\text{PbO}_2</math> und Violursäure</b>		
<b><math>\text{PbO}_2</math>-Konzentration</b>	<b>Violursäurekonzentration</b>	<b>Molare Verhältnisse</b>
0,5 mM	5 mM	1:10
1 mM	5 mM	1:5
2,5 mM	5 mM	1:2
5 mM	5 mM	1:1
10 mM	5 mM	2:1
25 mM	5 mM	5:1

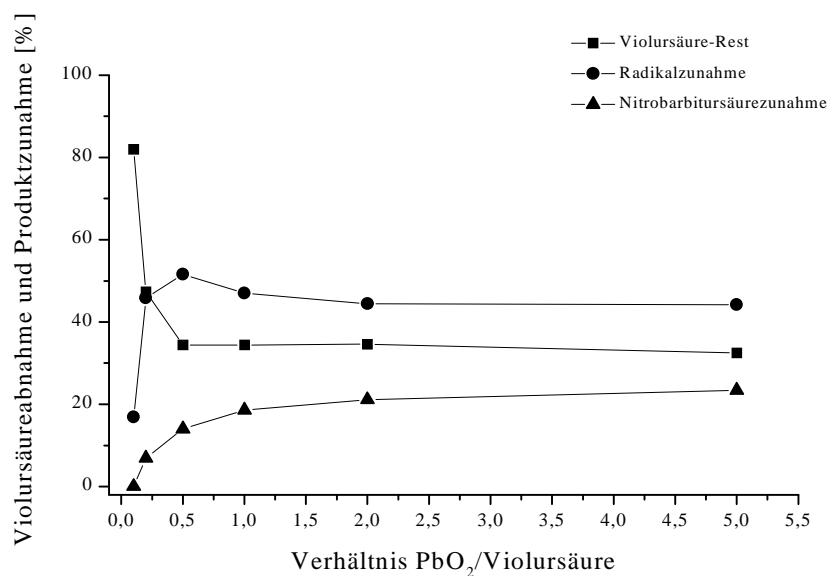
Die Reaktionsmischungen wurden 5 min bzw. 10 min bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt, filtriert und sofort in die HPLC eingespritzt. Aus den Chromatogrammen wurde dann die Produktverteilung ermittelt.

Ausgewertet wurden die prozentuale Abnahme der Violursäure, die korrelierende Zunahme der Radikalkonzentration und die Zunahme an Nitrobarbitursäure.

In den folgenden Abbildungen (35, 36) sind die prozentuale Abnahme der Violursäure und die Zunahme der Nitrobarbitursäure angegeben.



**Abb. 35** Produktverteilung nach 5 min Reaktionsdauer. Auf der Abszisse ist das molare Verhältnis zwischen PbO<sub>2</sub> und Violursäure aufgetragen.



**Abb. 36** Produktverteilung nach 10 min Reaktionsdauer. Auf der Abszisse ist das molare Verhältnis zwischen PbO<sub>2</sub> und Violursäure aufgetragen.

Wie aus den beiden Abbildungen (35, 36) zu erkennen ist, wird bis zu einem molaren Verhältnis von ca. 1:1 zwischen  $\text{PbO}_2$  und Violursäure primär das Radikal gebildet. Das optimale Verhältnis liegt bei etwa einem Teil  $\text{PbO}_2$  und zwei Teilen Violursäure,  $\text{PbO}_2:\text{Vio} = 0,5$ . Dies stimmt gut mit der Theorie überein, da bei einer Oxidation mit  $\text{PbO}_2$  von einem Molekül Bleidioxid zwei Elektronen übertragen werden ( $\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ ).

Bei einem molaren Verhältnis von größer 1:1 wird zwar noch Violursäure abgebaut, die Radikalmenge bleibt aber konstant bei ca. 50%. Es wird nur noch Nitrobarbitursäure gebildet.

Man beobachtet, daß auch bei der chemischen Aktivierung keine Anfangsradikalkonzentration größer als 50 % gebildet werden kann. Die genauen Gründe hierfür sind noch unbekannt und müssen weiter untersucht werden.

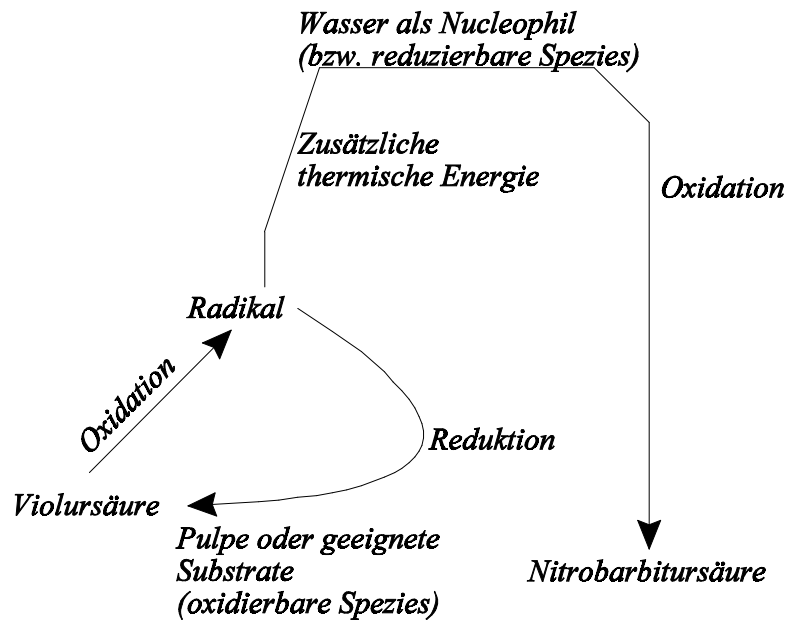
### 3.3.5 Das Violursäureradikal als Redox-Reagenz

ESR-Messungen haben eine auch in Wasser bemerkenswerte Stabilität des gebildeten Violursäureradikals gezeigt ( $t_{1/2} \approx 1000$  s). Daher sollte nun versucht werden, das durch chemische Oxidation mit  $\text{PbO}_2$  gebildete in wäßriger Lösung tiefgelbe Radikal zu isolieren. Zur Reinigung des Violursäureradikals vom Edukt (Violursäure) sollte die Bildung eines stabilen, tiefblauen Violursäure-Eisen(III)-Komplexes genutzt werden [64], der durch abzentrifugieren abzutrennen wäre. Dieser Chelat-Komplex kann mit dem Radikal nicht gebildet werden. Eisen(III) befindet sich bereits auf der höchsten Oxidationsstufe und kann daher vom Radikal nicht weiter oxidiert werden. Diese Experimente haben unerwarteter Weise gezeigt, daß das gebildete Violursäureradikal auch als Reduktionsmittel reagieren kann.

10 ml einer 5 mM Violursäurelösung in Aqua bidest. wurden mit 5 mMol  $\text{PbO}_2$  versetzt (equimolare Verhältnisse) und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Mit Hilfe der HPLC wurde die Produktverteilung ermittelt. Es wurden ca. 50% Radikal gebildet. Die restlichen 50% entfallen auf Violursäure (ca. 40%) und Nitrobarbitursäure (ca. 10%). Daraufhin wurde die Lösung mit Fe(III)-Ionen versetzt, um die nicht oxidierte Violursäure auszufällen. Eine Fällungsreaktion mit Fe(III)-Ionen, erkennbar an der tiefblauen Färbung, findet nicht statt. Statt dessen nimmt der Radikalpeak in der HPLC ab und der Nitrobarbitursäure-Peak zu.

Das Violursäureradikal wirkt bei dieser Reaktion als Reduktionsmittel das Fe(III) zu Fe(II) reduziert und gleichzeitig zur Nitrobarbitursäure oxidiert wird. Ein Fe(II)-Violursäure-Komplex wird nicht gebildet.

Die Versuche haben experimentell bestätigt, daß das Violursäureradikal bei geeignetem Reaktionspartner sowohl als Oxidationsmittel, als auch als Reduktionsmittel reagieren kann. Anschaulich wird dies in folgendem Schaubild (Abb. 37) dargestellt.



**Abb. 37** Mögliche Reaktionswege des Violursäureradikals.

Abbildung 37 zeigt die möglichen Reaktionswege des Radikals nach seiner chemischen oder elektrochemischen Bildung. Radikal, welches nach der Oxidation von Pulpe wieder zurück zur Violursäure reagiert (siehe folgendes Kapitel) wirkt als Oxidationsmittel, welches selbst unter Reduktion zurück zur Violursäure reagiert.

Die andere Möglichkeit des Radikals besteht nun darin, entweder bei der Reduktion einer vorhandenen Spezies, selber zur Nitrobarbitursäure oxidiert zu werden oder mit  $\text{H}_2\text{O}$  als Nucleophil, ebenfalls zur Nitrobarbitursäure zu oxidieren. Die Oxidation des Radikals wird durch zusätzliche thermische Energie begünstigt, was im Schaubild durch eine "Energiebarriere" symbolisiert werden soll. Bei tiefen Temperaturen ist die Oxidationsreaktion minimierbar.

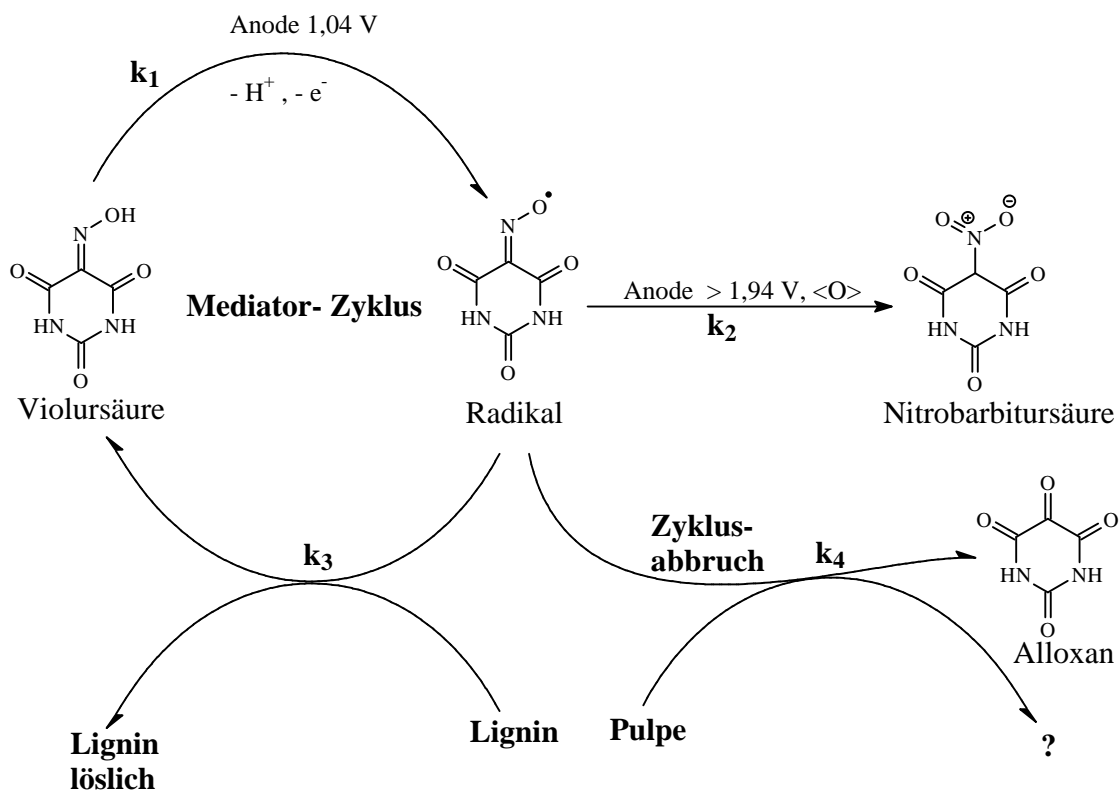
Ein Weg zu hohen Ausbeuten bei der Radikalgenerierung besteht also darin, die Energiebarriere durch Arbeiten bei relativ tiefen Temperaturen (d.h. Raumtemperatur) zu erhöhen, damit eine Reaktion nicht stattfindet. Eine Variation des pH-Wertes bringt nicht die gewünschten Ergebnisse. Die Senkung der Temperatur von Raumtemperatur nach ca.  $4^\circ\text{C}$  (Eisbad) ergibt eine Steigerung der Radikalausbeute von ca. 5%. Ferner wird die Bildung der Nitrobarbitursäure, die sich bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Minuten bildet, komplett ausgeschlossen. Nach 1h Reaktionsdauer ist lediglich ca. 1% der Violursäure zur Nitrobarbitursäure oxidiert worden. Dies stellt ein weiteres Indiz für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsschemas dar.

### 3.3.6 Vorstellung eines Modells zur Delignifizierung mit elektrochemisch aktivierter Violsäure

Aus den in den vorhergehenden Kapiteln erarbeiteten Mechanismusüberlegungen mit Hilfe der ESR-Spektroskopie und der HPLC-Analytik ist eine Modellvorstellung zur elektrochemischen Delignifizierung mit Violsäure als Mediator entwickelt worden. Diese Vorstellung beinhaltet alle Beobachtungen und bringt sie in eine durch den Modellmechanismus erklärbare Form. Ein Problem besteht allerdings immer noch, da es bis jetzt noch nicht möglich war die löslichen Ligninfragmente zu identifizieren.

Nach den vorher gegebenen Überlegungen würde ein aus den vorhergehenden Modellen erweitertes Modell (Abb. 38) der elektrochemischen Delignifizierung mit Violsäure wie folgt aussehen.

1. Regenerierung der Violsäure aus der Reaktion des Radikals mit Pulpe.
2. Die Bildung von Alloxan durch den Abbruch der Mediatorzyklen.
3. Die Bildung von Nitrobarbitursäure und Nitrat-Ionen durch weitere Oxidation des Violsäureradikals bei hohen Arbeitsspannung.



**Abb. 38** Erweitertes Modell zur elektrochemisch aktivierten Delignifizierung mit Violsäure.

Im Mediatorzyklus wird an der Anode bei einer angelegten Spannung von mehr als 1,04 V vs. NHE das Violursäure-Radikal gebildet. Dieses diffundiert in die Lösung und reagiert mit dem vorhandenen Lignin. Die Interaktion des gebildeten Iminoxid-Radikals mit dem in der Pulpe vorhandenen Lignin und den Protonen des eingesetzten Lösungsmittels führt zu einer Regeneration der eingesetzten Violursäure und zur Spaltung des Lignins. Bei niedrigen Ligninkonzentrationen ist die Bildung des 2. Oxidationsproduktes der Violursäure (Nitrobarbitursäure) bevorzugt. Die Nitrobarbitursäure kann auf zwei verschiedene Weisen entstehen. Die wahrscheinlichste Möglichkeit ist die, daß das gebildete Violursäureradikal an der Elektrode weiteroxidiert wird. Die zweite Möglichkeit besteht darin, mit dem Sauerstoff, der aus der Wasserelektrolyse entsteht, zu reagieren. Der genaue Reaktionsweg ist allerdings bisher noch nicht aufgeklärt. Die Bildung von Alloxan als Zyklusabbruchprodukt wird in Kapitel 3.3.3 beschrieben.

### **3.4 ZUSAMMENFASSUNG DER MECHANISTISCHEN UNTERSUCHUNGEN**

In diesem Kapitel wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Violursäure vollständig aufgeklärt. Das Redoxpotential, bei dem das Radikal als stabile Zwischenstufe entsteht ist bestimmt worden und damit ist die Voraussetzung für eine elektrochemische Aktivierung in einem großtechnischen Prozeß mit Hilfe von Edelmetallelektroden gelegt worden. Das gefundene Oxidationspotential von 1,04 V vs. NHE liegt genau in dem geforderten Bereich zwischen 0,8 V und 1,4 V vs. NHE, der notwendig ist, um die phenolischen Bestandteile des Lignins zu oxidieren. Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie ist die radikalische Struktur der entstandenen Zwischenstufe aufgezeigt worden und daraus ist ein kompletter Mechanismus entstanden, der die Aktivierung der Violursäure zum Radikal und dessen Mesomeriestabilisierung zeigt. Auf dieser Basis ist es jetzt, möglich eine Prozeßoptimierung zur elektrochemischen Aktivierung von Violursäure und damit zu einer alternativen elektrochemischen Delignifizierung zu entwickeln.

Weiterhin konnte eine komplette Produktbilanz in den durchgeführten Pulpoelektrolysen erstellt werden. Diese Produktbilanz schließt die löslichen organischen Verbindungen und deren Sekundärprodukte genauso mit ein, wie die durch Mineralisierung entstandenen anorganischen Abbauprodukte und die Moleküle in der Gasphase. Dieser Teil ist insofern von essentieller Bedeutung für das weitere Vorgehen, weil aus der Kenntnis der Reaktionsprodukte Kinetikmessungen zur Charakterisierung des Reaktionsmechanismus durchgeführt werden konnten. Damit ist es möglich, auf der Grundlage dieser Untersuchungen Recyclingkonzepte zu erarbeiten, die die entstandenen Produkte wieder in den Reaktionskreislauf zurückführen. Einer der wichtigsten Punkte für eine potentielle großtechnische Umsetzung dieses Verfahrens bleibt allerdings die Umweltbelastung durch Abfallsubstanzen.

Das bedeutet, die nicht mehr wieder zu verwertenden Stoffe dürfen nicht umweltschädlich sein. Bei der Violursäure konnte gezeigt werden, daß keines der Abfallprodukte bei optimaler Reaktionsführung eine Umweltbelastung darstellt.

Aus diesen vorgenannten Punkten ist nun ein Mechanismus zur elektrochemisch aktivierten radikalischen Delignifizierung mit Violursäure als Mediator entwickelt worden. Dieser Mechanismus enthält alle wesentlichen Bestandteile der Reaktion der Violursäure von der Aktivierung an den Elektroden bis hin zu den Zyklusabbruchreaktionen. Auf Basis dieses Reaktionsmechanismus werden nun die thermodynamischen und kinetischen Prozeßparameter weiter optimiert. Ferner werden Recyclingkonzepte für die Produkte aus dem Zyklusabbruch entwickelt und es wird geprüft, ob diese Reaktionsprodukte als Interferenzsubstanzen, die den Delignifizierungsprozeß stören, wirken.

## **4. THERMODYNAMISCHE, KINETISCHE UND SYNERGISTISCHE UNTERSUCHUNGEN DER REAKTIONSFÜHRUNG MIT ELEKTROCHEMISCH AKTIVIERTER VIOLURSÄURE**

Mit Violursäure als Mediator wurden bereits in einem nicht optimierten Testsystem gute Erfolge bei der Delignifizierung von Pulpe erzielt. Um nun aus dem vorgestellten Mechanismus aus Kapitel 3.3.6 ein optimiertes Delignifizierungssystem zu entwickeln, wurden die wichtigen thermodynamischen und kinetischen Faktoren, die in der Reaktionsführung eine Rolle spielen, untersucht.

Die Zellenspannung spielt bei der Optimierung des Systems nur eine untergeordnete Rolle. Da in einem Zweielektrodensystem gearbeitet wird, fehlt durch die Referenzelektrode eines Dreielektrodensystems die wichtige Größe zum Konstanthalten der angelegten Spannung. Es wird lediglich herausgearbeitet, welches die maximal verträgliche Spannung ohne Bildung von  $\text{NO}_x$ -Gasen darstellt. Der optimale pH-Wert liegt sowohl bei der enzymatischen, als auch bei der elektrochemisch aktivierten Violursäure bei pH 4,5. Hierbei können die Vorgaben des bestehenden Systems übernommen werden.

In Kapitel 2.2.2 wurde gezeigt, daß eine elektrochemische Aktivierung der Violursäure zur Delignifizierung essentiell notwendig ist. Daher wird zu Beginn der Untersuchungen das Elektrodenmaterial zur elektrochemischen Aktivierung der Violursäure ausgewählt.

Elektrolysedauer und Reaktionstemperatur sind Prozeßgrößen, die einen großen Einfluß auf die thermodynamische und kinetische Optimierung der Reaktionsführung haben. Daher werden diese direkt nach Auswahl des Elektrodenmaterials bestimmt.

Wie aus den Mechanismusuntersuchungen in Kapitel 3.3 hervorgeht, hängt die Bildung der Zyklusabbruchprodukte mit dem Feststoffgehalt des Systems ursächlich zusammen. Daher wird eine Untersuchung zum optimalen Feststoffgehalt durchgeführt. Hierbei spielen die Faktoren Diffusion des Radikals zu den reaktiven Stellen und die Bildung der Zyklusabbruchprodukte des Systems die entscheidende Rolle.

Die Aktivierungseffizienz der Violursäure hängt im wesentlichen von der Elektrodengeometrie ab. Es wird untersucht, ob die Violursäurekonzentration und die Elektrodengeometrie für diese Reaktionen in Zusammenhang stehen. Bei sehr effizienter Aktivierung durch eine optimale Elektrodengeometrie sollten hervorragende Delignifizierungsergebnisse auch bei geringen Violursäurekonzentrationen erreicht werden.

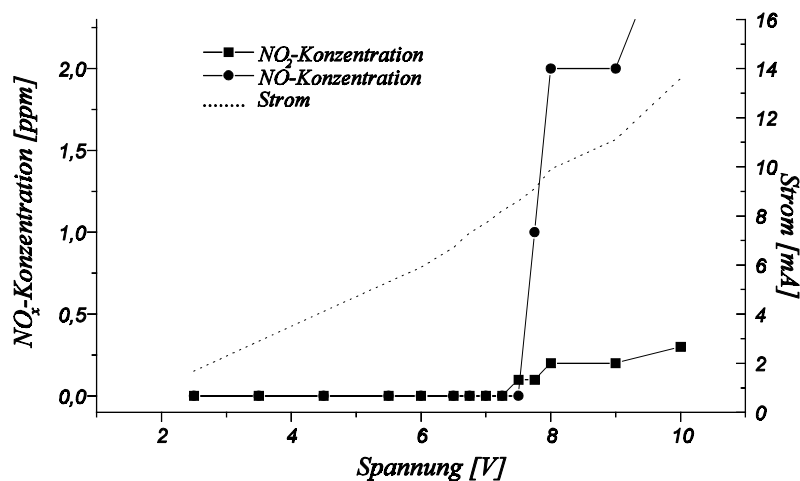
Ein weiterer wichtiger Schritt zur Prozeßoptimierung ist die Untersuchung, ob Mediatoren mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen nach ihrer Aktivierung verschiedene Stellen des Lignins angreifen und so durch Mediatormischungen positive synergistische Effekte erzielt werden können oder ob ein weiterer Delignifizierungsschritt mit anderen Mediatoren für ein besseres

Delignifizierungsergebnis notwendig ist. Dies schließt auch die Möglichkeit der Nachdosierung verbrauchten Mediators in die Reaktionslösung mit ein.

In Kapitel 3.2.1 wurden die Abbauprodukte des Delignifizierungsprozesses mit elektrochemisch aktivierter Violursäure beschrieben. Es muß in einer Versuchsreihe geprüft werden, ob diese Verbindungen als Interferenzsubstanzen, die die Delignifizierungseffizienz durch Konkurrenzreaktionen an der Elektrode oder in der Reaktionslösung der aktivierten Violursäure herabsetzen, wirken. Ferner werden diese Substanzen auf ihre Fähigkeit hin, selbst als Mediator zu fungieren, untersucht.

#### 4.1 FESTLEGUNG DER ELEKTROLYSESPANNUNG UND DES pH-WERTES

Die Spannung des Reaktionsansatzes muß so gewählt werden, daß zwar optimale Delignifizierungsergebnisse erzielt werden, aber keine umweltschädlichen Substanzen (in diesem Fall nitrose-Gase) freigesetzt werden. In diesem Versuchsteil wird eine Variation der Zellenspannung unter direkter Kontrolle der entstehenden Prozeßgase durchgeführt, da zu vermuten ist, daß bei hohen Spannungen  $\text{NO}_x$ -Gase entstehen. Dies dient dazu die maximal mögliche Spannung zu ermitteln.



**Abb. 39** Spannungsabhängige Bildung von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  und Stromfluß bei der Delignifizierung mit Violursäure als Mediator bei pH 4,5.

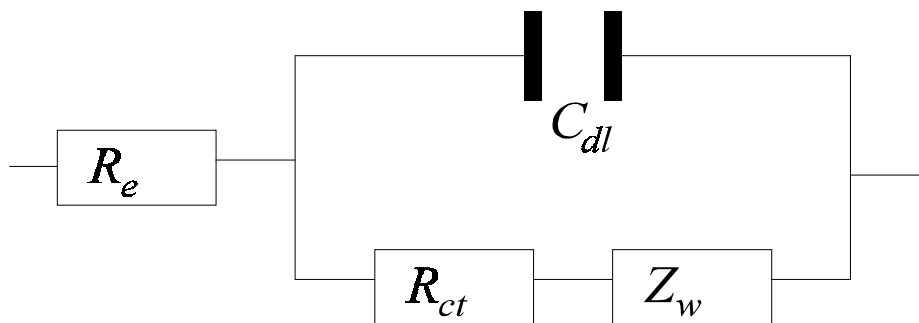
Abbildung 39 zeigt, daß bis zu einer Spannung von 7 V vs. NHE keine umweltschädlichen Gase gebildet werden. Daher stellt 7 V den oberen Grenzbereich dar. Um nun ganz sicher zu gehen keine Nitrosen-Gase zu bilden, wurde der oberste Wert für die verwendete Elektrolysespannung bei etwa 75% dieser Grenze angesetzt. Dies ergibt eine Spannung von ca. 5V.

In Kapitel 2.2.3.1 wurde bereits festgestellt, daß der optimale pH-Wert für die Delignifizierungen sowohl im enzymatischen, als auch im elektrochemischen System bei 4,5 liegt. Daher ist für das untersuchte System mit Violursäure als Mediator keine weitere Optimierung erforderlich. Die Spannung wird für alle folgenden Experimente mit 5 V und der pH-Wert mit pH 4,5 festgelegt.

## 4.2 AUSWAHL DES ELEKTRODENMATERIALS MIT HILFE DER IMPEDANZ-SPEKTROSKOPIE

Zum Verständnis der Vorgänge an Grenzflächen der Elektroden in einer elektrochemischen Zelle ist es hilfreich, ein Ersatzschaltbild aus elektrotechnischen Symbolen zu konstruieren. Im folgenden wird ein Ersatzschaltbild einer Elektrode mit direktem Kontakt zum Elektrolyten dargestellt. Die Symbole bedeuten im Einzelnen:

$R_e$  = Elektrolytwiderstand;  $R_{ct}$  = Widerstand der Doppelschicht;  $C_{dl}$  = Doppelschichtkapazität und  $Z_w$  = Warburg-Impedanz (Diffusion im Elektrolyten (Leitfähigkeit)).



**Abb. 40** Ersatz-Schaltbild nach Randles.

Die Versuche wurden mit 50 mL einer 5 mM Violursäurelösung in Acetatpuffer pH 4,5 bei Raumtemperatur in einem gerührten System durchgeführt. Bei den Impedanzmessungen in wässrigen Systemen muß mit einer hohen Leitsalzkonzentration gearbeitet werden. Diese wurde mit jeweils 2 ml einer gesättigten KCl-Lösung sichergestellt.

Als Gegenelektrode wurde eine Edelstahlelektrode verwendet. Daher mußte die, sich zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ergebende, Spannung bei der Verwendung „edlerer“ Arbeitselektroden gemessen und durch anlegen einer externen Spannung kompensiert werden.

Dies geschah, um gleiche experimentelle Bedingungen zu schaffen. Ferner mußte auf exakt gleiche Elektrodenoberflächen geachtet werden, da die Ergebnisse sehr von der Fläche der Elektroden abhängen. Dies wurde durch Variation der Eintauchtiefe erreicht. Bei den gesandstrahlten Oberflächen wurde die Eintauchtiefe beibehalten, da sonst keine Vergleichbarkeit mehr gegeben war.

## 4.2.1 Elektroden-Screening

Zur Charakterisierung der Elektroden wurde nun ein Impedanzexperiment durchgeführt. Es wurden verschiedene Arbeitselektroden verwendet.

Die Ergebnisse der einzelnen Elektroden sind in Tabelle 9 dargestellt. Die Reihenfolge ist nach der elektrochemischen Spannungsreihe festgelegt.

<b>Tabelle 9 Ergebnisse der Impedanzmessungen</b>				
Elektroden	Zahlenwerte für die elektrotechnischen Symbole aus Abb. 40			
	$R_e$ [ $\Omega$ ]	$R_{ct}$ [ $k\Omega$ ]	$C_{dl}$ [ $\mu F$ ]	$Z_w$ [ $mS$ ]
Platin (Pt)*	0,1	0,06	22	1150
Bleioxid ( $PbO_2$ )	2,6	0,05	13	535
Kupfer (Cu)	1,2	0,09	<0,1**	725
Nickel (Ni)	2,2	4,2	35	687
Edelstahl (Fe)	3,3	8,92	268	532
Titan (Ti)	12,6	16,5	72	362
Blei (Pb)	2,3	0,64	17	128
Graphit (C)	23,1	24,6	284	84

\*Platinierte Edelstahlelektrode

\*\* Unterhalb der Auflösung des Meßgeräts.

Die Durchtrittsüberspannung und damit der Durchtrittswiderstand ist unabhängig von der angelegten Frequenz der Wechselspannung eine rein kinetisch bedingte Größe. Daher lassen sich die Ergebnisse aus Tabelle 9 folgendermaßen deuten. Elektroden mit geringem Durchtrittswiderstand sind für die Aktivierung der Violursäure besser geeignet, als Elektroden mit großem Durchtrittswiderstand.

Diese Aussage bezieht sich aber ausschließlich auf die kinetischen Aspekte an der Elektrodenoberfläche. Hier haben die  $PbO_2$ - und die Pt-Elektroden die besten Werte. Bei der  $PbO_2$ -Elektrode liegt das an der, die Violursäure stark aktivierenden Oberflächenbeschichtung.  $PbO_2$  wirkt auch ohne angelegte Spannung bereits als Violursäureoxidans. Die Reihenfolge der Aktivierungseffizienz folgt der elektrochemischen Spannungsreihe. Das bedeutet, daß die edleren Elektrodenmaterialien die Violursäure aktivieren können als die unedleren.

Die Warburg-Impedanz läßt sich als Größe mit der Einheit [S] für die Leitfähigkeit darstellen. Bei diesem rein durch Diffusion bestimmten sog. Konzentrationswiderstand ist eine höhere Leitfähigkeit ein Maß für die bessere Aktivierbarkeit und eine anschließend bessere Möglichkeit, in die Elektrolytlösung zurück zu gelangen.

Die Warburg-Impedanz ist abhängig von der Frequenz des Wechselstroms und sollten bei hohen Frequenzen gegen Null gehen, da durch den schnellen Wechsel an der Elektrodenoberfläche praktisch keine Konzentrationsänderungen mehr auftreten. Hier zeigt sich, derselbe Effekt wie bei dem Durchtrittswiderstand. Nur ist hier die Bleielektrode schlechter als die Eisen- und Titanelektroden.

## 4.2.2 Elektroden-Optimierung

Ein Teil, der im Kapitel 4.2.1 gescreenten Elektrodenmaterialien wurden im folgenden unter dem Aspekt der Elektroden-Optimierung weiter untersucht. Diese Optimierung sollte durch sandstrahlen und einer damit verbundenen erheblichen Vergrößerung der Oberfläche geschehen. Die Blei und Nickel-Elektroden wurden nicht gesandstrahlt, da von diesen Elektroden beim Sandstrahlen erhebliche gesundheitliche Risiken ausgehen. Bei der plattinierten Edelstahlelektrode und der PbO<sub>2</sub>-Elektrode entfällt dies ebenfalls, weil hier durch die Oberflächenmodifikationen schon eine „Optimierung“ stattgefunden hat.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 10 dargestellt.

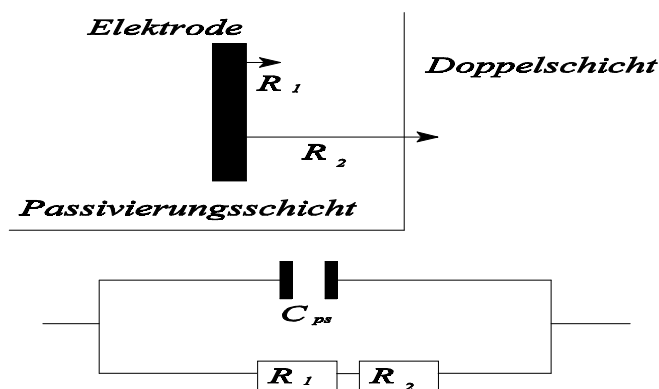
<b>Tabelle 10 Ergebnisse der Impedanzmessungen mit optimierter Oberfläche</b>				
Elektroden	Zahlenwerte für die elektrotechnischen Symbole aus Abb. 40			
	R <sub>e</sub> [Ω]	R <sub>ct</sub> [kΩ]	C <sub>dl</sub> [μF]	Z <sub>w</sub> [mS]
Kupfer (Cu)	0,3	0,04	<0,1*	776,4
Edelstahl (Fe)	2,6	0,56	638,6	527,8
Titan (Ti)	3,8	2,63	121,3	268,1
Graphit (C)	12,6	11,3	246,8	121,4

\* Unterhalb der Auflösung des Meßgeräts.

Aus Tabelle 10 geht hervor, daß die kinetischen Eigenschaften der Elektroden durch Oberflächenvergrößerung wesentlich verbessert werden können. Der Einfluß auf die Leitfähigkeit und somit auf die Aktivierbarkeit bleibt allerdings klein. Somit bleibt festzuhalten, daß eine Elektrode, die bereits eine gute Aktivierbarkeit besitzt, aber schlechte Eigenschaften bei der Elektrodenkinetik, durch Vergrößerung der Oberfläche wesentlich für das System zu Oxidation der Violursäure verbessert werden kann. Die Wahl einer gesandstrahlten Edelstahlelektrode ist unter Berücksichtigung dieser Messergebnisse für diesen Prozeß eine vertretbare Wahl.

### 4.2.3 Elektroden-Alterung

Bei jedem Elektrolyse-Prozeß bildet sich auf der Elektrodenoberfläche eine „Passivierungsschicht“. Diese Passivierungsschicht bewirkt bei manchen Metallen, wie z.B. Eisen eine „Veredlung“ der Oberfläche. Diese Messungen wurden nur mit den bereits im System eingesetzten Edelstahlelektroden durchgeführt. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ist es nun möglich, diese gebildete Schicht zu vermessen. Hierbei sind allerdings nur die Übergänge der Elektronen von der Elektrodenoberfläche in die Passivierungsschicht und von dort in die Doppelschicht, sowie die sich daraus ergebende Kondensatorkapazität zu bestimmen. Eine Warburg-Impedanz ist nicht meßbar. Abb. 41 zeigt schematisch die gemessenen Werte.



**Abb. 41** Ersatzschaltbild der Passivierungsschicht. Mit  $R_1$  als Widerstand zwischen Elektrode und Passivierungsschicht,  $R_2$  als Gesamtdurchtrittswiderstand der Passivierungsschicht und  $C_{ps}$  als Kapazität der Passivierungsschicht.

In Tabelle 11 sind die gemessenen Werte für die Edelstahlelektroden aufgeführt.

<b>Tabelle 11 Ergebnisse der Impedanzmessungen bei Oberflächenpassivierung</b>				
Anzahl der Messungen	Zahlenwerte für die elektrotechnischen Symbole aus Abb. 41			Aktivierbarkeit**
	$R_1$ [ $\Omega$ ]	$R_2$ [ $\Omega$ ]	$C_{ps}$ [ $\mu\text{F}$ ]	$Z_w$ [mS]
1*	n.a	n.a	n.a	309,2
3	0,2	2,2	10,14	294,9
5	1,1	4,3	12,6	321,1
10	1,8	5,7	19,4	335,4
20	3,1	6,9	25,7	351,6

\* Bei der ersten Messung kann keine Passivierungsschicht gemessen werden.

\*\* Die Aktivierbarkeit ist der Wert des Gesamtsystems.

Aus den Ergebnissen dieser Messungen kann eindeutig die Bildung einer Passivierungsschicht gezeigt werden. Interessant ist es die Aktivierbarkeit des gesamten Elektrodensystems mit zu betrachten. Hier ist eine Tendenz zu besserer Aktivierbarkeit, mit steigender „Größe“ der Passivierungsschicht zu beobachten. Ein Einfluß auf die Elektrodenkinetik, (Durchtrittswiderstände etc.) ist nicht zu beobachten.

#### **4.2.4 Zusammenfassung der Auswahl des Elektrodenmaterials**

Es sollen Elektroden für eine potentielle Anwendung in einem großtechnischen Prozeß gefunden werden. Das bedeutet, es werden nicht nur Anforderungen an den Preis und die leichte Bearbeitung des Elektrodenmaterials, sondern auch an die Umweltverträglichkeit gestellt. Es müssen ferner alle Systemkomponenten, die bei einem Delignifizierungsprozeß eine Rolle spielen berücksichtigt werden. Beim Einsatz in einem großtechnischen Delignifizierungsprozeß spielen Faktoren wie leichte Integrierbarkeit, Reinigung und Abrieb durch Pulpefasern eine wesentliche Rolle. Unter allen genannten Aspekten ist Edelstahl hier die beste Wahl. Bei einer externen Radikalgenerierung ohne Kontakt der Elektrode mit der Reaktorlösung, sollte man aufgrund der durchgeführten Untersuchungen edlere Elektroden (Au, Pt etc.) verwenden.

Die Messungen haben gezeigt, daß unter Berücksichtigung dieser vorhergenannten Aspekten oberflächenoptimierten Edelstahlelektroden die beste Wahl für ein bestehendes System darstellen. Diese Oberflächenoptimierung schließt nicht nur das sandstrahlen der Elektrode, sondern auch die Bildung einer Passivierungsschicht mit ein. Diese Bildung der Passivierungsschicht und eine damit verbundene Verbesserung der Aktivierbarkeit ohne Einfluß auf die Durchtrittswiderstände ist ein positiver Nebeneffekt, der für eine lange Lebensdauer der Elektroden in dem Delignifizierungsprozeß sorgt.

### 4.3 UNTERSUCHUNGEN ZUR ELEKTROLYSEDAUER, REAKTIONSTEMPERATUR UND FESTSTOFFGEHALT

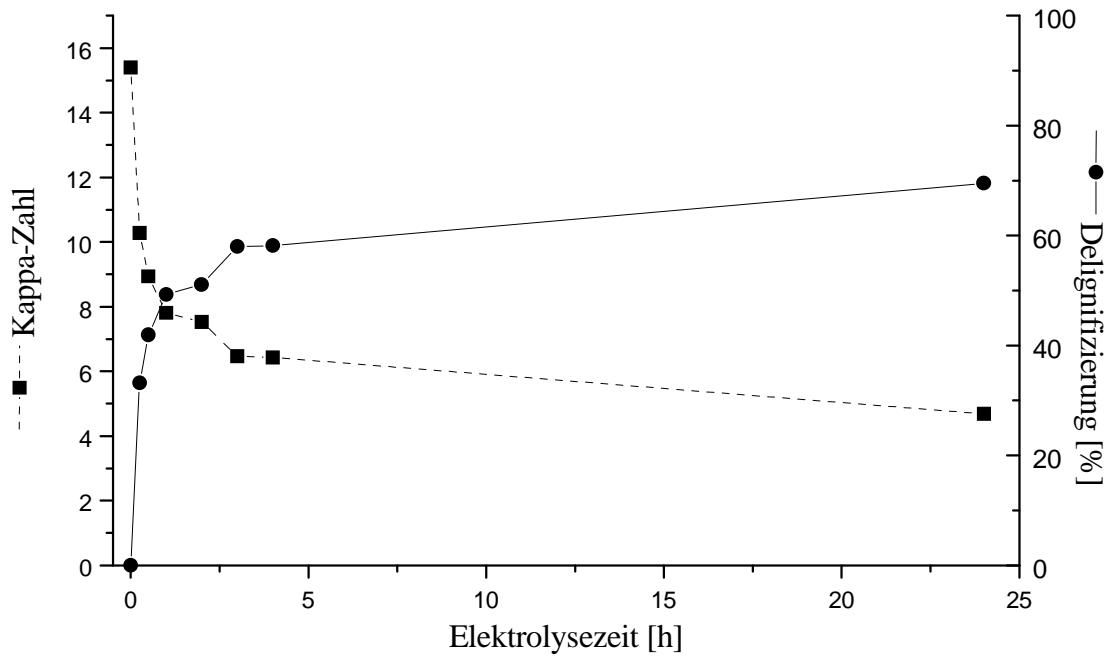
Zur Festlegung dieser Reaktionsparameter werden im Rahmen der Standardreaktionsbedingungen die Elektrolysedauer und die Elektrolysetemperatur variiert. Aus den Ergebnissen dieser Messungen und dem bekannten Reaktionsmechanismus lassen sich nun Schlüsse über die optimale Elektrolysezeit und die optimale Reaktionstemperatur ziehen.

#### 4.3.1 Abhängigkeit der Kappa-Zahl-Reduzierung von der Elektrolysedauer

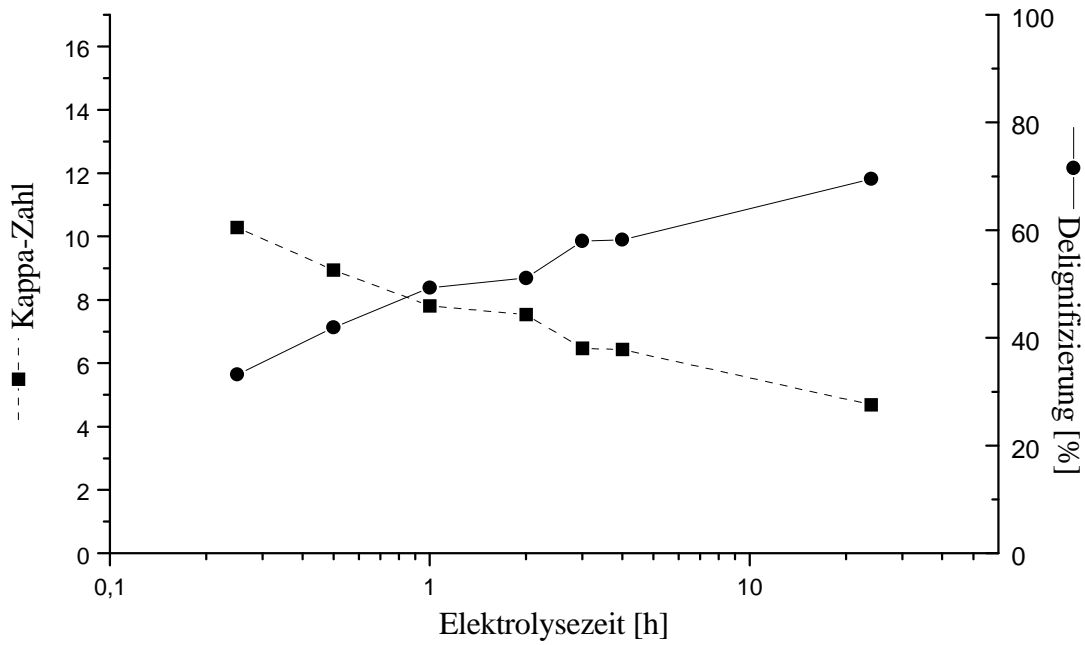
Zu dieser Untersuchung wurde der bereits in Kapitel 2.2.2.1 beschriebene Testansatz für die elektrochemisch aktivierte Delignifizierung mit Violursäure bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurden dieselben Ansätze durchgeführt, nach einer jeweils vorgegebenen Zeit abgebrochen und die Kappa-Zahl bestimmt.

<b>Tabelle 12                      Abhängigkeit der Kappa-Zahl-Reduzierung von der Dauer der Elektrolyse</b>		
<b>Elektrolysezeit [h]</b>	<b>Kappa-Zahl</b>	<b>Delignifizierung</b>
0	15,4	0,0%
0,25	10,28	33,2%
0,5	8,94	41,9%
1	7,81	49,3%
2	7,53	51,1%
3	6,47	58,0%
4	6,43	58,2%
24	4,69	69,5%

Aus dieser Tabelle (12) geht hervor, daß die Delignifizierung bis zu etwa einer Stunde Reaktionsdauer steil ansteigt und danach abflacht. Die Ergebnisse sind zur besseren Übersicht in den folgenden Abbildungen (42a, 42b) graphisch aufgetragen.



**Abb. 42a** Abhängigkeit der Kappa-Zahl-Reduzierung bzw. Delignifizierung von der Elektrolysezeit.



**Abb. 42b** Daten aus Abb. 42a einfach logarithmisch aufgetragen.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen bleibt festzuhalten, daß die Delignifizierung etwa linear zum Logarithmus der Elektrolysendauer eingeht. Delignifizierungsprozesse mit Zykluszeiten von 15 - 30 min sind für einen potentiellen großtechnischen Prozeß am ökonomischsten. Die Ergebnisse stützen auch die mechanistischen Untersuchungen. Die sehr schnelle Reaktion des Violursäureradikals mit der Pulpe ist für die guten Delignifizierungsraten nach kurzer Zeit verantwortlich. Die Weiterreaktion dieses Radikals zur Nitrobarbitursäure und der damit verbundene Violursäureabbau folgt einer Exponentialfunktion erster Ordnung. Daher nimmt die Delignifizierungseffizienz als Exponentialfunktion mit der Zeit ab. Aus Gründen der besseren Auswertbarkeit der in Laufe dieser Arbeit bestimmten Kappa-Zahl-Werte wird die Elektrolysedauer bei allen folgenden Experimenten auf 1h festgelegt.

### **4.3.2 Abhängigkeit der Delignifizierung von der Reaktionstemperatur**

In Kapitel 2.2.3.2 wurde bereits eine Untersuchung der Delignifizierung in Abhängigkeit der Prozeßtemperatur durchgeführt. Hieraus hat sich keine signifikante Abhängigkeit der Delignifizierungseffizienz von der Reaktionstemperatur bei elektrochemisch aktivierter Violursäure ergeben. Diese Versuche wurden allerdings mit 4 h Reaktionsdauer durchgeführt. Für eine Reaktionsführung mit 1 h Reaktionsdauer müssen die Faktoren Radikalstabilität und Diffusion zu den reaktiven Stellen im Lignin stärker berücksichtigt werden. Die Untersuchungen der Reaktionstemperatur in Abhängigkeit der Bildung der unerwünschten Zyklusabbruchprodukte (hier: Nitrobarbitursäure) bei gleichzeitiger Delignifizierungseffizienz haben bei 70°C die besten Ergebnisse gezeigt. Bei dieser Temperatur ist die Lebensdauer des Radikals gerade so lang, daß es zu den reaktiven Stellen im Lignin gelangen kann und die Diffusionsgeschwindigkeit so groß, daß es nahezu alle Stellen in der Reaktionslösung erreicht. Daher stellt 70°C einen optimalen Kompromiß zwischen diesen gegenläufigen Effekten der Radikallebensdauer und Diffusionsgeschwindigkeit dar.

### 4.3.3 Abhängigkeit der Delignifizierung vom Feststoffgehalt

Ein weiterer für die Reaktionskinetik wichtiger Punkt ist die Abhängigkeit der Delignifizierung vom Feststoffgehalt. Das an den Elektroden entstehende Violursäureradikal muß in engen räumlichen Kontakt mit den Pulpefasern gebracht werden, damit die gewünschte Reaktion ablaufen kann. Dieser Stofftransport kann entweder passiv, d.h. durch Diffusion, oder aktiv, durch Mischverfahren jeglicher Art, erreicht werden. Der Feststoffgehalt der Suspension spielt dafür eine wichtige Rolle. Es wurde aus diesem Grund die Abhängigkeit der Delignifizierung vom Feststoffgehalt untersucht. Wichtig hierbei ist, daß nicht das Mischsystem charakterisiert werden soll, sondern die Abhängigkeit der entstehenden Zyklusabbruchprodukte der elektrochemisch aktivierten Violursäure vom prozentualen Pulpeanteil. Aufgrund apparativer Parameter konnten keine Versuche mit mehr als 20% Feststoffgehalt durchgeführt werden. In Kapitel 3.3 wurden bereits die zugrundeliegenden mechanistischen Untersuchungen durchgeführt. Aus den HPLC- und ESR-Untersuchungen der Violursäureelektrolyse mit verschiedenen Mengen Pulpe ist ersichtlich (Abb. 30, 31; S. 68, 69), daß die Geschwindigkeit des Violursäureabbaus von der vorhandenen Pulpemenge abhängt. Mit steigendem Feststoffgehalt verringert sich die Geschwindigkeit des Violursäureabbaus, weil das Radikal im Rahmen des Mediatorzyklus zur Violursäure regeneriert wird. Zusätzlich dazu wird die Bildung der Nitrobarbitursäure erst zu einem späteren Zeitpunkt beobachtet.

Aus dem Mechanismus (Abb. 38, S. 77) geht hervor, daß Nitrobarbitursäure erst gebildet wird, wenn keine Reaktion mehr mit dem Lignin stattfindet. Daher wurden nun HPLC-Untersuchungen mit Delignifizierungsreaktionen bei unterschiedlichem Feststoffgehalt korreliert. Es wurden bei den Experimenten alle 30 min. HPLC-Proben entnommen und das Einsetzen der Bildung von Nitrobarbitursäure bestimmt. Als Schwellwert für den Zeitpunkt der einsetzenden Nitrobarbitursäurebildung wurden 5% der Ausgangskonzentration der Violursäure zugrunde gelegt. Die Experimente wurden nach den Standardreaktionsansätzen durchgeführt.

Feststoffgehalt [%]	Delignifizierung [%]	Einsetzen der Bildung von Nitrobarbitursäure [min]
20	45	150
15	42	120
10	48	90
7,5	65	90
5	77	60
2,5	76	30

Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt, daß für das hier eingesetzte System mit den apparativen Einschränkungen zur Durchmischung ein Feststoffgehalt von 7,5% die besten Ergebnisse liefert. Dieser Feststoffgehalt bietet den besten Kompromiß aus Delignifizierungsrate und Violursäureabbau im Rahmen des Mediatorzyklus.

#### 4.4 ABHÄNGIGKEIT DER DELIGNIFIZIERUNG VON DER VIOLURSÄURE-KONZENTRATION

Es wurden zur Untersuchung der Abhängigkeit der Delignifizierung von der Violursäurekonzentration wurden zwei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. Beide folgen den in Kapitel 2.2.2.1 beschriebenen Standardbedingungen bei 70°C. Die erste Untersuchung wird in den bereits beschriebenen Reaktionsgefäßen durchgeführt. Bei der zweiten Untersuchung wird die Elektrodengeometrie verändert. Die Delignifizierungsreaktionen finden nun in einem gesandstrahlten Edelstahlbecher, der als Anode fungiert, statt. Dies dient dazu, die zur Violursäureoxidation notwendige Elektrodenfläche wesentlich zu vergrößern und so eine effektivere Radikalgenerierung zu schaffen.

Diese beiden Konzentrationsabhängigkeiten werden direkt miteinander verglichen, um den Einfluß der Elektrodengeometrie deutlich zu machen. In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Delignifizierungen mit elektrochemisch aktivierter Violursäure in einem System mit zwei identisch großen Edelstahlelektroden denen mit der optimierten Elektrodengeometrie gegenübergestellt.

<b>Tab. 14 Abhängigkeit der Delignifizierung von der Violursäurekonzentration bei verschiedenen Elektrodengeometrien</b>			
Gleich große Anoden- und Kathodenfläche		Gegenüber der Kathode wesentlich vergrößerte Anodenfläche	
Violursäure [kg/t]	Delignifizierung [%]	Violursäure [kg/t]	Delignifizierung [%]
0	6	0	6
2,06	19	0,5	10
4,13	18	1	22
8,25	42	3	41
17,5	54	10	56
35	55	20	69
70	66	35	87

Diese Ergebnisse zeigen, wie wichtig eine Optimierung der Elektrodengeometrie ist. Durch diese Optimierung ist es möglich bereits mit einem Kilogramm pro Tonne Pulpe eine Delignifizierung zu erreichen, für die bei nicht optimierter Elektrodengeometrie mehr als 4 kg/t notwendig sind.

Diese Tabelle (14) zeigt, daß es bei optimierter Elektrodengeometrie möglich ist, Delignifizierungen von über 80% zu erreichen. Das zeigt die deutliche Überlegenheit gegenüber dem enzymatischen System. Hier wurden bislang nur Delignifizierungsraten von etwa 55% erreicht. Diese Elektrodengeometrie mit sehr großer Anodenfläche stellt das Maximum des bisher Erreichten dar.

#### **4.5 VERBESSERUNG DES DELIGNIFIZIERUNGSERGEBNISSES DURCH SYNERGISTISCHE EFFEKTE AUS UNTERSCHIEDLICHEN MEDIATOREN**

In diesem Versuchsteil sollen folgende Fragen geklärt werden. Einmal sollte exemplarisch geprüft werden, ob durch Wiederholung von Delignifizierungsschritten kumulativ bessere, gleichwertige oder schlechtere Delignifizierungsergebnisse erhalten werden, als bei einer einzigen Anwendung in höherer Dosis. Eine weitere Fragestellung ist, ob durch Mediatoren mit anderer funktioneller Gruppe als der Oxim-Gruppe möglicherweise andere Stellen im Lignin angegriffen werden. Daher wurden Weiterbleichungen mit N-Hydroxysuccinimid als bestem Vertreter der N-Hydroxy-Gruppen enthaltenden Mediatoren durchgeführt. Es wurde weiterhin noch untersucht, ob bessere Delignifizierungen zu erreichen sind, wenn Mischungen von Mediatoren eingesetzt werden. Für diesen Test wurden ebenfalls Violursäure und N-Hydroxysuccinimid verwendet. Der Hintergrund dieses Ansatzes ist die erneut Frage, ob je nach funktioneller Gruppe (N-Hydroxy oder Oxim) andere Stellen im Lignin angegriffen werden. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.4 haben gezeigt, daß eine gute Delignifizierung mit geringen Mediatorkonzentrationen zu erreichen ist. Es wurde experimentell geklärt, ob es möglich ist, mit derselben Violursäurelösung nur durch nachdosieren des verbrauchten Mediators, gleichbleibend gute Bleichergebnisse zu erzielen.

### 4.5.1 Delignifizierungsergebnisse nach Mehrfachbleichung von Pulpe

Zur Untersuchung der Fragestellung, ob mehrere Bleichschritte mit geringer Violursäurekonzentration bessere Ergebnisse liefern, als ein Bleichschritt mit höherer Konzentration wurde Pulpe jeweils mit je 1 kg/t Violursäure unter Standardbedingungen umgesetzt und danach extrahiert. Danach wurde die Pulpe einer weiteren identischen Behandlung unterzogen.

Zum Vergleich wurden Standarddelignifizierungsansätze mit Violursäurekonzentrationen von 2 kg/t bzw. 3 kg/t durchgeführt. Die erreichte Delignifizierung bezieht sich immer auf die  $\kappa_0$  der eingesetzten Pulpe.

<b>Tabelle 15 Delignifizierungsergebnisse bei Mehrfachbleichung</b>				
	<b>2x 1kg/t</b>	<b>2 kg/t</b>	<b>3x 1kg/t</b>	<b>3 kg/t</b>
<b>1x 1 kg/t</b>	22%		20%	
<b>2x 1 kg/t</b>	37%	37%	40%	
<b>3x 1 kg/t</b>			58%	41%

Die Experimente zu dieser Fragestellung, die bis jetzt gemacht wurden, deuten darauf hin, daß insbesondere für höhere gewünschte Bleichraten die mehrfache Anwendung von niedrigen Konzentrationen Vorteile bringt, während 30% -40% Bleichung technisch einfacher in einem einzigen Prozeßschritt erzielt werden kann.

Diese Tatsache begründet sich darin, daß bei einem hohen Ligninüberschuß die Radikale mehrere Aktivierungszyklen durchlaufen (Abb. 38, S. 77) und erst viel später die Zyklusabbruchprodukte gebildet werden.

## 4.5.2 Weiterbleichung von Pulpe mit einem Mediator mit anderer funktioneller Gruppe

Für dieses Experiment wurde N-Hydroxysuccinimid (HOSI) als Mediator eingesetzt. Dieser Mediator zeigte bereits bei den in Kapitel 2.2.4 durchgeführten Experimenten zur Auswahl von elektrochemisch aktivierbaren Mediatoren gute Delignifizierungsergebnisse. HOSI besitzt eine N-Hydroxy-Gruppe als zu aktivierende funktionelle Gruppe. Hier soll nun der Einfluß verschiedener funktioneller Gruppen, die als Radikalüberträger genutzt werden, untersucht werden. Es wurden folgende Versuche durchgeführt.

Zur Vorbleiche wurde ein Ansatz von 100 g Pulpe Co-024 in 2 l Leitungswasser pH 4,5 mit einer Violursäurekonzentration von 10 kg/t umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug 1 h, die Temperatur 70°C, die angelegte Spannung 5 V. Die resultierende Kappa-Zahl war 7,19 (entspricht einer Delignifizierung von 53,3%). Diese Kappa-Zahl wurde im folgenden zu 100% gesetzt. Die leicht modifizierten Prozeßparameter (Reaktionsdauer, Violursäurekonzentration) ergeben sich aus der Tatsache, daß zwar eine deutliche Delignifizierung erreicht werden sollte, aber durch die Weiterbleichung noch ein Effekt sichtbar bleiben sollte.

Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse der Weiterbleichung mit verschiedenen Mediatoren. Hier wurde ebenfalls mit den beschriebenen Standardbedingungen unter der bereits schon oben genannten Einschränkung, was Mediatordosage und Reaktionsdauer betrifft, gearbeitet. Die Einschränkung hier erklärt sich aus der Tatsache, daß bei einer zu hohen Mediatorkonzentration und zu langer Reaktionsdauer eine komplette Delignifizierung stattfindet und keine Aussagen über Effekte der Weiterbleichung gemacht werden können. Die Spalte Delignifizierung zeigt die Ergebnisse der einzelnen Umsetzungen mit dem jeweiligen Mediator, die Spalte Gesamt-Delignifizierung zeigt die Ergebnisse beider Umsetzungen zusammen.

<b>Tabelle 16 Elektrochemische Weiterbleichung von Pulpe mit verschiedenen Mediatoren</b>				
Mediator	Kappa-Zahl	Delignifizierung	Gesamt-Delignifizierung	Mediatorrest
Violursäure	5,02	30 %	67%	47 %
N-Hydroxysuccinimid	5,54	23 %	64%	75 %

Die Ergebnisse zeigen, daß in allen Fällen im zweiten Schritt eine weitere Delignifizierung von etwa 30% zu erreichen ist. Aus diesen Ergebnissen ist noch nicht abzuleiten, ob die N-Hydroxy-Gruppe andere Stellen im Lignin oxidiert als die aktivierte Oximgruppe.

Aus diesem Grund wurde untersucht, ob bessere Delignifizierungen zu erreichen sind, wenn Mischungen von Violursäure und N-Hydroxysuccinimid eingesetzt werden.

Um auszuschließen, daß die beiden Verbindungen miteinander reagieren und sich somit deaktivieren, wurde eine Mischung von je 15 mM beider Mediatoren bei Standardbedingungen 2h lang bei nicht eingestelltem pH-Wert elektrolysiert. Das Ergebnis war, daß keine außer den bereits identifizierten Produkten in der HPLC nachzuweisen waren. Daraus folgt, daß die Mediatoren untereinander nicht reagieren und somit als Gemisch Verwendung einzusetzen sind.

Es wurde getestet, ob mit dem Mediatorgemisch (equimolar) die gleiche Delignifizierung erreicht wird, wie mit der entsprechenden Menge eines Mediators allein (Tab.17).

<b>Tabelle 17 Delignifizierungsergebnisse equimolarer Gemische vs. einzelne Mediatoren</b>			
Mediator [kg/t]		Kappa-Zahl	Delignifizierung [%]
Violursäure	HOSI		
0,5	-	9,97	10
-	0,5	9,7	12
0,25	0,25	9,81	11
1,0	-	8,08	30
-	1,0	9,26	19
0,5	0,5	8,46	30
1,5	-	7,35	36
-	1,5	9,5	17
0,75	0,75	7,84	35
3,0	-	7,28	41
-	3,0	7,83	37
1,5	1,5	6,34	43

Synergistische Effekte sind nicht zu beobachten, andererseits stören sich die unterschiedlichen Mediatoren auch nicht gegenseitig. Das bedeutet, daß alle Versuche, die in Richtung Weiterbleichbarkeit mit verschiedenen Mediatoren bzw. unterschiedlicher Angriff der verschiedenen funktionellen Gruppen an unterschiedliche Stellen im Lignin, keinen Anhaltspunkt für einen Effekt in dieser Richtung gegeben haben.

Lediglich mehrere Bleichschritte mit einer geringen Mediatorkonzentration können einen positiven Effekt erzielen. Bei diesen geringen Mediatorkonzentrationen ist wird der Mediatorzyklus (Abb. 38, S. 77) mehrfach durchlaufen. Diese Ergebnisse decken sich mit den Umsetzungen verschiedener Pulpen. Das bedeutet, daß nur allgemeine Strukturmerkmale (Oxidation von Phenolen, Spaltung von Etherbrücken) angegriffen werden. Ein weitere Grund für diesen positiven Effekt ist der, daß nach jedem einzelnen Delignifizierungsschritt extrahiert wird, was zu einer Entfernung von gelösten Pulpefragmenten führt. Diese bereits gelösten Ligninfragmente tragen nicht mehr zur Kappa-Zahl-Erniedrigung wohl aber zum Mediatorverbrauch bei. Das bedeutet, bei Entfernung dieser Fragmente kann der Mediator nur noch Stellen im Lignin angreifen, was wiederum zu einer besseren Delignifizierung führt, weil die Nebenreaktionen ausgeschlossen sind.

### **4.5.3 Verbesserung des Delignifizierungsergebnisses durch Nachdosierung von Violursäure**

Die vorangegangenen Versuche haben gezeigt, daß eine gute Delignifizierung mit geringen Mediatorkonzentrationen zu erreichen ist. Um festzustellen, ob es möglich ist, mit derselben Violursäurelösung nur durch Nachdosieren des verbrauchten Mediators, gleichbleibend gute Bleichergebnisse zu erzielen, wurde folgender Versuch durchgeführt.

In einem Edelstahltopf wurden 2 L Leitungswasser auf pH 4,5 titriert und mit 200 g Pulpe auf 70°C erhitzt. Nachdem diese Temperatur erreicht war, wurden 3 kg/t Violursäure zudosiert. Die HPLC-Analytik erfolgte mit drei Nullproben. Es wurde darauf geachtet, daß sich keine größeren Verluste (im Rahmen der Verdunstung und des Abnutschens sind solche nicht ganz zu vermeiden) der Reaktionslösung ergaben. Nach 1 h wurde die Reaktion gestoppt und von der Reaktionslösung mittels HPLC-Analytik der Mediatorverbrauch ermittelt. Die verbrauchte Violursäure wurde in die gesammelte Reaktionslösung nachdosiert und die Reaktionslösung dann für den nächsten Bleichzyklus eingesetzt.

Diese Prozedur wurde fünfmal wiederholt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 18 aufgeführt.

<b>Tabelle 18 Nachdosierung von Violursäure in die vorhandene Reaktionslösung</b>					
<b>Repeated Batch</b>	<b>Mediator-einsatz [kg/t]</b>	<b>Kappa-Zahl</b>	<b>Delignifizierung [%]</b>	<b>Mediator Verbrauch</b>	
				<b>[%]</b>	<b>[kg/t]</b>
1. Zyklus	3	7,86	37	42	1,9
2. Zyklus	3	8,03	35	58	1,7
3. Zyklus	3	7,56	39	60	1,8
4. Zyklus	3	7,98	36	70	2,1
5. Zyklus	3	7,60	39	78	2,3

Wahrscheinlich reagieren die gebildeten Violursäureradikale wie bereits vorher beschrieben mit den, in früheren Bleichzyklen aus der Pulpe gelösten, Bruchstücken des Lignins. Daraus ergibt sich der stetig steigende Violursäureverbrauch. Daraus folgt, daß mit steigender Zahl der Nachdosierungsschritte nimmt der prozentuale Violursäureverbrauch bei konstant bleibender Delignifizierung zu.

#### **4.6 UNTERSUCHUNG DER ABBAUPRODUKTE DES DELIGNIFIZIERUNGS-PROZESSES MIT ELEKTROCHEMISCH AKTIVIERTER VIOLURSÄURE**

In diesem Kapitel wird der Einfluß der Reaktionsprodukte auf das Delignifizierungsverhalten untersucht. Hierbei geht es um die Fragestellung, ob die gebildeten Verbindungen als Interferenzsubstanzen wirken bzw. die Abbauprodukte selbst als elektrochemisch zu aktivierender Mediator verwendet werden können.

##### **4.6.1 Untersuchung von Alloxan und Nitrobarbitursäure als Interferenzsubstanzen**

In diesem Komplex wird die Frage geklärt, ob Alloxan und Nitrobarbitursäure als Hauptreaktionsprodukte die Delignifizierung inhibieren und daher aus dem Reaktionskreislauf entfernt werden müssen. Deshalb wurden Delignifizierungen in Anwesenheit von vorher zugegebenem Alloxan und Nitrobarbitursäure durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 aufgeführt. Die Reaktionen wurden unter Standardbedingungen mit der Einschränkung 4h Reaktionsdauer und 35 kg/t Mediatorkonzentration durchgeführt.

<b>Tabelle 19 Vergleich der Delignifizierung mit und ohne zugesetztem Alloxan</b>				
Alloxan	Nitrobarbitursäure	Violursäure	Kappa-Zahl	Delignifizierung [%]
35 kg/t	-	-	14,1	8
-	35 kg/t	-	13,9	9
-	-	35 kg/t	4,17	73
35 kg/t	-	35 kg/t	4,60	68
-	35 kg/t	35 kg/t	4,38	70

Als Ergebnis bleibt festzuhalten, daß weder Alloxan noch Nitrobarbitursäure die Delignifizierung inhibieren. Außerdem tragen diese beiden Verbindungen selbst nicht zur Delignifizierung bei. Es werden als keine, die Delignifizierung störenden Konkurrenzreaktionen in der Lösung oder an der Elektrode beobachtet. Es besteht also die Möglichkeit, in eine Elektrolysebrühe, die bereits erhebliche Mengen Alloxan und Nitrobarbitursäure enthält, Violursäure nachzudosieren, ohne die Delignifizierungseffizienz zu vermindern.

#### **4.6.2 Untersuchungen von Hydroxylamin und Nitrat als potentielle Mediatoren**

Die Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus haben Hydroxylamin und Nitrat als Sekundärprodukte charakterisiert. Ob diese Verbindungen, nachdem keine zu aktivierende Violursäure mehr vorhanden ist, eine weitere Delignifizierung bewirken können soll im folgenden geklärt werden.

Es wurde ein Screening durchgeführt, ob Hydroxylamin oder Nitrat-Ionen auch zur Delignifizierung eingesetzt werden können. Folgende Versuchsreihen wurden durchgeführt:

Delignifizierung mit Hydroxylamin und  $\text{HNO}_3$  sowohl mit als auch ohne elektrochemische Aktivierung.

Die Ansätze wurden analog den Standardbedingungen durchgeführt (Abweichungen von diesen sind explizit aufgeführt). Als Lösungsmittel diente Leitungswasser. Der pH-Wert der Reaktionslösungen wurde mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$  eingestellt.

<b>Tabelle 20 Delignifizierung mit Hydroxylamin</b>						
Reaktionsparameter					κ-Zahl	Delign. [%]
Akt.	Konz.	pH-Wert	Dauer [h]	Temp.		
-	-	8,2	4	70°C	23	7
-	-	4,5	4	70°C	26,1	0
-	15 mM	2,81	4	70°C	22,4	9
5V	15 mM	2,81	4	70°C	17,9	28
20V	53 mM	4,5	4	70°C	21,5	14

Pulpen-Charge: Co-023;  $\kappa_0 = 24,8$

Die Tabelle zeigt, daß bei 5V (= geringe Überspannung) eine gute Delignifizierung stattfindet. Bei 20V (= hohe Überspannung) wird  $\text{NH}_2\text{OH}$  bei der Aktivierung gleich vollständig zersetzt und trägt nicht mehr zur Kappa-Zahl-Reduzierung bei. Aus diesem Ergebnis geht hervor, daß es immer zwei Wege bei der Mediatoraktivierung gibt. Die passende Oxidationskraft (= richtige Spannung), die zur Generierung des aktiven Agens führt und zu hohe Oxidationskraft (= hohe Überspannung), die primär die thermodynamisch stabilsten Produkte (Nitrat) erzeugt.

Hydroxylamin reagiert chemisch mit Pulpe. Dies führt zu einer Reduktion der κ-Zahl. Diese κ-Zahl-Reduktion ist aber nicht von der Konzentration des Hydroxylamin abhängig, sondern wohl eher eine Eigenschaft der Pulpe, die einen bestimmten Prozentsatz reaktiver Gruppen enthält.

Bei der Umsetzung mit Hydroxylamin wird als wesentliches Endprodukt  $\text{NO}_3^-$  im Reaktionsansatz gefunden. Deshalb wurde zusätzlich untersucht, ob  $\text{HNO}_3$  als oxidierende Säure direkt als "Mediator" eingesetzt werden kann. Damit wäre auch die Verbindung zu bekannten Verfahren hergestellt.

<b>Tabelle 21 Delignifizierung mit <math>\text{HNO}_3</math></b>						
Reaktionsparameter					κ-Zahl	Delign. [%]
Akt.	Konz.	pH-Wert	Dauer [h]	Temp.		
-	-	4,5	4	70°C	19,3	0
-	-	2,81	4	90°C	17,1	11
-	15 mM	ca. 2	4	70°C	17,2	11
5V	15 mM	ca. 2	4	70°C	12,7	34

Pulpen-Charge: Co-021;  $\kappa_0 = 19,21$

Die Umsetzungen mit  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  zeigen alle ebenfalls eine gute Delignifizierung. Diese Verfahren sind aber in der Literatur bereits beschrieben [65]. Bevor man hier weiterarbeitet, ist die Tolerierbarkeit der unvermeidlichen  $\text{NO}_x$ -Gasentwicklung zu diskutieren.

## 4.7 ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIONSFÜHRUNG

Im Rahmen der Prozeßoptimierung wurde auf der Basis elektrochemischer Aktivierung von Violursäure ein Delignifizierungssystem entwickelt, bei dem Delignifizierungsraten von mehr als 80% möglich sind. Dies ist deutlich mehr als bei jedem anderen bekannten auf enzymatischer Aktivierung basierenden Verfahren. Die Variabilität der Prozeßparameter konnte in diesen Versuchen eindrucksvoll demonstriert werden. Durch mehrere Bleichschritte hintereinander mit geringen Violursäurekonzentrationen ist es möglich, sehr gute Bleichergebnisse bei geringem Materialaufwand zu erzielen.

Die gefundenen optimierten Prozeßparameter folgen dem in Kapitel 3.3.6 gefundenen Reaktionsmechanismus. Dieser Mechanismus kann somit als experimentell bestätigt angesehen werden. Die umfassende Untersuchung der Aktivierungsreaktion der Violursäure hat gezeigt, daß durch die Wahl eines geeigneten Elektrodenmaterials und einer geeigneten Elektrodengeometrie hervorragende Aktivierungsraten zum korrespondierenden Radikal und damit einhergehend ausgezeichnete Delignifizierungsergebnisse erreicht werden konnten.

Eine weitere Erkenntnis aus den Untersuchungen ist, daß beim Einsatz von Mediatoren mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen keine synergistischen Effekte beobachtet werden können. Dies läßt darauf schließen, daß durch die elektrochemisch aktivierten Mediatoren immer dieselben reaktiven Stellen im Lignin angegriffen werden.

Die primären Mediatorabbauprodukte wirken weder inhibierend auf die Reaktion, noch verbessern sie den Delignifizierungsgrad. Lediglich die sekundären Mediatorabbauprodukte können bei geeigneter Reaktionsführung eine Delignifizierung erreichen. Diese Delignifizierungsreaktionen sind aber bereits bekannt.

## 4.7 ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIONSFÜHRUNG

Im Rahmen der Prozeßoptimierung wurde auf der Basis elektrochemischer Aktivierung von Violursäure ein Delignifizierungssystem entwickelt, bei dem Delignifizierungsraten von mehr als 80% möglich sind. Dies ist deutlich mehr als bei jedem anderen bekannten auf enzymatischer Aktivierung basierenden Verfahren. Die Variabilität der Prozeßparameter konnte in diesen Versuchen eindrucksvoll demonstriert werden. Durch mehrere Bleichschritte hintereinander mit geringen Violursäurekonzentrationen ist es möglich, sehr gute Bleichergebnisse bei geringem Materialaufwand zu erzielen.

Die gefundenen optimierten Prozeßparameter folgen dem in Kapitel 3.3.6 gefundenen Reaktionsmechanismus. Dieser Mechanismus kann somit als experimentell bestätigt angesehen werden. Die umfassende Untersuchung der Aktivierungsreaktion der Violursäure hat gezeigt, daß durch die Wahl eines geeigneten Elektrodenmaterials und einer geeigneten Elektrodengeometrie hervorragende Aktivierungsraten zum korrespondierenden Radikal und damit einhergehend ausgezeichnete Delignifizierungsergebnisse erreicht werden konnten.

Eine weitere Erkenntnis aus den Untersuchungen ist, daß beim Einsatz von Mediatoren mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen keine synergistischen Effekte beobachtet werden können. Dies läßt darauf schließen, daß durch die elektrochemisch aktivierten Mediatoren immer dieselben reaktiven Stellen im Lignin angegriffen werden.

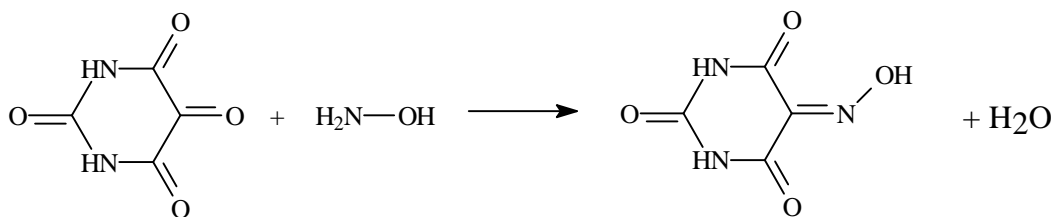
Die primären Mediatorabbauprodukte wirken weder inhibierend auf die Reaktion, noch verbessern sie den Delignifizierungsgrad. Lediglich die sekundären Mediatorabbauprodukte können bei geeigneter Reaktionsführung eine Delignifizierung erreichen. Diese Delignifizierungsreaktionen sind aber bereits bekannt.

## 5. RECYCLING DER REAKTIONSPRODUKTE DER ELEKTRO-CHEMISCH AKTIVierten VIOLURsäURE

Für einen potentiellen großtechnischen Einsatz des Delignifizierungssystems ist es notwendig einen umfassenden Recyclingkreislauf aufzubauen, um die Kosten für den Mediator und die Umweltbelastung möglichst gering zu halten. In diesem Kapitel wird versucht Wege aufzuzeigen, die dazu führen können, die Hauptabbauprodukte der Delignifizierungsreaktion Alloxan und Nitrobarbitursäure wieder zur Violursäure zu recyceln.

### 5.1 SYNTHESE VON VIOLURsäURE AUS ALLOXAN

Chemisch ist es nicht schwierig, Alloxan durch Umsetzung mit Hydroxylamin wieder in Violursäure zu überführen. Violursäure wird technisch aus Alloxan und Hydroxylamin hergestellt [66] (Abb. 41).



**Abb. 41** Reaktionsmechanismus der Synthese von Violursäure aus Alloxan.

Eine Kondensation führt man natürlich in konzentrierten Lösungen bzw. unter Abdestillation des entstehenden Wassers durch. Dies würde aber technisch einen nicht unerheblichen Aufwand bedeuten, da das entstandene Alloxan aufkonzentriert und in einer eigenen Anlage umgesetzt werden müßte.

Zu klären ist also, ob unter dem Delignifizierungsprozeß ähnlichen Reaktionsbedingungen, potentiell (*in situ*) die Violursäuresynthese aus Alloxan und Hydroxylamin bewerkstelligt werden kann.

Für die Violursäuresynthese können verschiedene Hydroxylaminsalze, sowie eine Lösung von reinem Hydroxylamin eingesetzt werden. Um das optimale Edukt herauszufinden, wurden Reaktionsansätze mit verschiedenen Salzen durchgeführt.

Die Reaktion wurde bei 90°C mit 200mM Alloxan und 400mM Hydroxylamin in Aqua bidest. für 1h durchgeführt und anschließend mit HPLC analysiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

<b>Tabelle 22                      Violursäuresynthese mit verschiedenen Hydroxylaminsalzen</b>		
Hydroxylamin-Salz	Violursäureausbeute [%]	pH-Wert der Lösung
$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	>90	2-3
$(\text{NH}_2\text{OH})_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$	21	>7
$(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$	>90	2-3
$\text{NH}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$	>90	2-3
$\text{NH}_2\text{OH}$	25	>7

Bei pH-Werten von 2-3, ist ein fast quantitativer Umsatz zu erkennen. Im neutralen bis alkalischen Bereich findet eine wesentlich schlechtere Umsetzung statt. Dies liegt daran, daß in saurem Milieu ein nucleophiler Angriff an das Kohlenstoffatom des Alloxan besser stattfinden kann, als im neutralen bis alkalischen Bereich.

Bei allen Synthesen wurde ein thermisches Abbauprodukt von Alloxan, nämlich die Oxalursäure, nachgewiesen, welche die quantitative Umsetzung verhindert. Dieses ist nur durch senken der Temperatur und damit verbunden einer eventuell längeren Reaktionsdauer, zu umgehen. Die Reduktion der Nitrobarbitursäure gestaltet sich dagegen ungleich schwieriger. Die Reduktion von Nitrobarbitursäure zum korrespondierenden Oxim, (hier: Violursäure) wurde auf verschiedenen Wegen versucht zu erreichen.

### **5.1.1 Elektrochemische Herstellung von Violursäure aus Nitrobarbitursäure**

Um Violursäure durch elektrochemische Reduktion von Nitrobarbitursäure herzustellen, wurde in einer Zweikammerelektrolysezelle eine Elektrolyse durchgeführt. Als Elektrodenmaterial fand Edelstahl Verwendung.

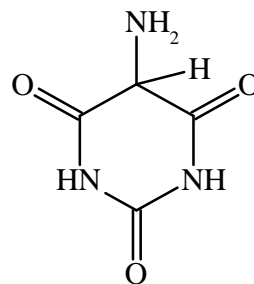
Für eine Reduktion ist die Abspaltung des Protons am Kohlenstoff, der die Nitrogruppierung trägt, als erster Schritt sinnvoll. Es wurde daher ein Versuch im alkalischen Milieu durchgeführt, um so die Ausgangsbedingungen zu verbessern. Im Rahmen der Elektrolyse sind folgende Parameter variiert worden:

- ▶ Lösungsmittel (Acetonitril, Phosphatpuffer, Pyridin)
- ▶ pH-Wert der Lösung
- ▶ Spannung

Nachdem die Elektrolyse in Acetonitril nicht zum gewünschten Ergebnis geführt hat, wurde eine weitere Elektrolyse in Phosphatpuffer (PP) pH 7 durchgeführt. Diese zeigte erst nach 24 h Spuren von Violursäure. Das bedeutet, daß es prinzipiell besser ist, im wässrigem Milieu zu arbeiten. Außerdem wurde Uramil (Aminobarbitursäure) in Spuren nachgewiesen.

Hieraus ergab sich die Variation des pH-Wertes. Es wurde zuerst eine Elektrolyse in PP, der mit NaOH-Lösung auf pH 11 eingestellt wurde bei 2V Klemmspannung durchgeführt. Das Ergebnis zeigte, daß nach 4h geringe Mengen von Violursäure, dessen Hydrolyseprodukt Alloxan, sowie Uramil entsteht. Bei einer Klemmspannung von 3V nimmt die Menge der entstandenen Produkte nach 4h gering zu.

Es wurde weiterhin ein Versuch bei 3V Klemmspannung in pH 14 durchgeführt. Nach 2h Elektrolyse zeigt sich eine deutliche Violettfärbung der Reaktionslösung. Diese Violettfärbung nimmt aber nach kurzer Zeit wieder ab und die Lösung wird farblos. Die HPLC-Analyse ergab, daß Violursäure entstanden ist, aber das Hauptprodukt dieses Reaktionsweges Alloxan ist. Bei diesen hohen pH-Werten ist eine sofortige Hydrolyse, der entstandenen Violursäure zu erwarten. Das Hauptprodukt der kompletten Elektrolyse nach 24 h ist Uramil (Abb. 42).



Uramil

**Abb. 42** Strukturformel von Uramil

Eine Quantifizierung der Umsetzung ist aufgrund eines fehlenden Uramilstandards nicht möglich. Nitrobarbitursäure ist aber nach 24h komplett abgebaut.

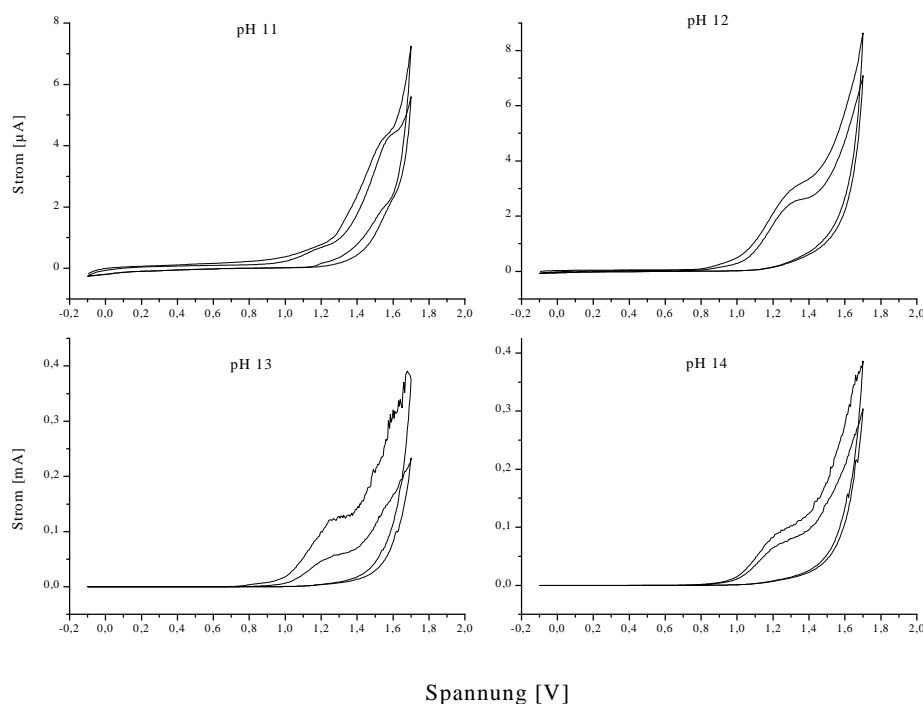
Es muß durch Variation des pH-Wertes ein optimaler Bereich gefunden werden, in dem zwar die Reaktion abläuft, aber keine sofortige Hydrolyse des gewünschten Produktes auftritt. Außerdem muß es möglich sein, aufgrund weiterer Variation der Spannung und des vorhergenannten pH-Wertes die Oxidationskraft so einzustellen, daß auf der Stufe des Oxims angehalten wird und keine Weiterreaktion zum Amin stattfindet. Es konnten bislang jedoch weder ein optimaler pH-Bereich, noch eine optimale Spannung gefunden werden.

## 5.2 OXIDATION VON URAMIL ZUR VIOLURSÄURE

In diesem Versuchsteil soll untersucht werden, ob es möglich ist eine Amino-Gruppierung, die durch Reduktion an der Kathode entstanden ist, wieder zum Oxim zu oxidieren.

Die Oxidation von Aminen zu Oximen ist in der Literatur mit Hilfe von Natriumperborat beschrieben. Hierbei wird das Amin mit  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaBO}_3 \times 4 \text{H}_2\text{O}$  TAED (Tetraacetylenethylen-diamin) in eine Mischung von Essigsäureethylester und Wasser gegeben. Nach 20h wird die wässrige Phase mit Essigsäureethylester ausgeschüttelt und abrotiert. Das Ergebnis sollte das korrespondierende Oxim (hier: Violursäure) sein.

Eine HPLC-Analyse des Reaktionsproduktes ergab, das es nicht möglich ist, auf diese Weise Uramil zur Violursäure zu oxidieren. Die Möglichkeit einer elektrochemischen Oxidation des Uramils zur Violursäure soll im folgenden untersucht werden. Hierzu wurden Zyklovoltammogramme einer Uramil-Lösung bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen.



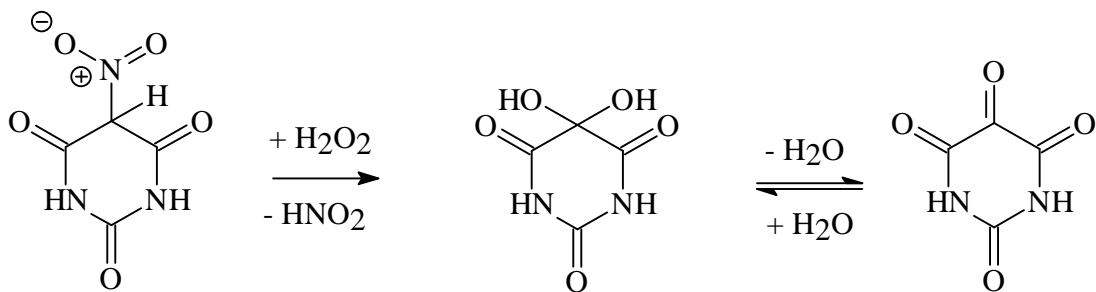
**Abb. 43** Zyklovoltammogramme einer gesättigten Uramillösung bei Raumtemperatur bei verschiedenen pH-Werten.

Aus diesen Zyklovoltammogrammen (Abb. 43) geht hervor, daß lediglich bei pH 11 ein zweites Oxidationspotential in Form einer Schulter erkennbar ist. Das zweite Oxidationspotential bei pH 11 und das Oxidationspotential bei pH 12 ist die Oxidation zur Nitrobarbitursäure. Bei pH 13 und pH 14 ist der Stromfluß so gering, daß keine eindeutige Aussage über weitere Oxidationspotentiale gemacht werden kann.

Elektrolysen bei verschiedenen Spannungen (1,1; 1,2; 1,3; 1,4 und 1,5 V) brachten jedoch keine Ergebnisse. Daher bleibt festzuhalten, daß es bislang noch nicht gelungen ist Nitrobarbitursäure direkt oder über den „Umweg“ Uramil zur Violursäure zu recyceln.

### 5.3 UMSETZUNG VON NITROBARBITURSÄURE ZUM ALLOXAN

Die Umsetzung von NBSR zu Alloxan ist prinzipiell mit Hilfe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  möglich. Diese Umsetzung geschieht nach 2h bei  $90^\circ\text{C}$  quantitativ (Abnahme des NBSR-Peaks in der HPLC auf 0, ausschließliche Zunahme des Alloxanpeaks) und stöchiometrisch (aus 1 mM NBSR entsteht 1mM Alloxan). Weiterhin wurde  $\text{NO}_2^-$  in der Reaktionslösung nachgewiesen.



**Abb. 44** Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Nitrobarbitursäure zum Alloxan.

Das würde bedeuten, daß über den Umweg der Umsetzung zum Alloxan eine Möglichkeit bestehen würde die Nitrobarbitursäure zur Violursäure zu recyceln.



## ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein neues Delignifizierungssystem auf Basis elektrochemisch aktivierter Mediatoren entwickelt und optimiert. Hierzu wurden in enzymatisch aktivierten Delignifizierungssystemen bereits erfolgreich getestete Verbindungen mit Hilfe von Edelstahlelektroden zu Radikalen oxidiert. Diese wurden dann zur oxidativen Spaltung der im Lignin vorhandenen Etherbrücken eingesetzt. Hierbei hat sich Violursäure als am besten geeignete Verbindung gezeigt. Bei dem Violursäureradikal handelt es sich um ein komplexes resonanzstabilisiertes System. Dieses Radikal ist in Wasser relativ stabil und langlebig und bildet damit Grundlage für einen erfolgreichen Einsatz bei der Delignifizierung. Die Substitution des Enzyms durch Edelstahlelektroden ist ein entscheidender Schritt zu einer alternativen Aktivierungsmöglichkeit für die Bildung einer radikalischen Spezies innerhalb des Bleichprozesses. Hierdurch ergibt sich eine Chance, die Nachteile der bereits bekannten enzymatischen Delignifizierungen zu umgehen.

Durch die Kombination von ESR-Spektroskopie und HPLC-Messungen ist es gelungen, einen kompletten Reaktionsmechanismus zur elektrochemisch aktivierten radikalischen Delignifizierung mit Violursäure zu entwickeln. Dieser Mechanismus enthält alle wesentlichen Reaktionsintermediate von der Aktivierungsreaktion bis zu den einzelnen Zyklusabbruchreaktionen. Ein großer Vorteil ist, daß bei einem großen Überschuß an Pulpe das gebildete Radikal sich nach der Oxidation des Lignins wieder regenerieren kann und somit mehrere Aktivierungszyklen durchlaufen kann. Dies geschieht allerdings nur in protischen, sauren Lösungsmitteln. Dadurch ist es möglich, durch geeignete Reaktionsführung mit sehr geringem Mediatoreinsatz hervorragende Delignifizierungsergebnisse zu erreichen.

In umfangreichen Untersuchungen zur Optimierung des gefundenen Delignifizierungsprozesses wurden sowohl die thermodynamischen und kinetischen Faktoren, die bei diesem Prozeß eine Rolle spielen, als auch das für die Aktivierung eingesetzte Elektrodenmaterial und die Elektrodengeometrie untersucht. Hierbei wurden Prozeßparameter gefunden, bei denen Delignifizierungsraten von mehr als 80% erreicht wurden. Dies ist deutlich mehr als bei jedem bereits beschriebenen enzymatischen Delignifizierungsverfahren. Die Variabilität der Prozeßparameter konnte mit den gefundenen Ergebnissen eindrucksvoll demonstriert werden. Als Elektrodenmaterial wurde mit Hilfe der Impedanzspektroskopie Edelstahl ausgewählt. Stahl ist sehr robust und leicht zu bearbeiten. Daher sind die Edelstahlelektroden das optimale Material für einen Einsatz in großtechnischen Delignifizierungssystemen. Durch eine im Verhältnis zur Kathode wesentlich vergrößerte Anode konnte der Violursäureeinsatz verringert und die Reaktionszeit verkürzt werden. Durch mehrere Bleichschritte hintereinander ist es möglich, mit sehr geringem Materialaufwand sehr gute Delignifizierungsergebnisse zu erzielen. Die Untersuchungen zur Prozeßoptimierung bestätigen den postulierten Mechanismus auch experimentell.

Im Rahmen der Untersuchungen zum Recycling der Zyklusabbruchprodukte bei der Delignifizierung mit elektrochemisch aktivierter Violursäure konnten Wege aufgezeigt werden, die zu einem vollständigen Produktkreislauf führen. Es ist nach diesen Untersuchungen nicht möglich, Nitrobarbitursäure direkt zur Violursäure zu recyceln. Es besteht lediglich die Möglichkeit die gesamte Nitrobarbitursäure zum Alloxan umzusetzen und aus diesem dann chemisch Violursäure zu synthetisieren.

Die bislang durchgeführten Untersuchungen haben weitere Verbesserungsmöglichkeiten aufgezeigt. Die Möglichkeit durch Wahl eines anderen Mediators, in einem Schritt mehrere Elektronen vom Lignin auf den Mediator zu übertragen existiert ebenso wie der Einsatz eines Mediators, der im alkalischen Bereich relativ stabile Radikale bildet. Die Möglichkeit mehrere Elektronen in einem Schritt vom Lignin auf den Mediator zu übertragen, könnte durch den Einsatz von Bi-Radikalen realisiert werden. Bei Reaktionen im alkalischen Bereich entfielen der alkalische Extraktionsschritt. Hierbei würden sich Verbindungen, deren Radikal im alkalischen Bereich stabil ist, anbieten. Erste Versuche zur Radikalstabilität der N,N'-Dimethylviolursäure haben sehr interessante Ansätze gezeigt.

Bei der Entwicklung eines großtechnischen Prozesses sollte ein neues Verfahren leicht in bestehende Prozesse und Systeme zu integrieren sein. Daher wurde versucht, das Radikal außerhalb der Reaktionsapparatur zu erzeugen. Dies geschah einmal durch eine externe Radikalgenerierung, von der aus das Radikal in den Reaktor gepumpt werden konnte, zum anderen durch Herstellung des Radikals als lagerungsstabilem Feststoff. Dieser Feststoff kann leicht in die Reaktoren hinein dosiert werden. Am Ende dieser Entwicklung sollte ein Prozeß stehen, bei dem ein extern als Feststoff generiertes Radikal, welches mehrere Elektronen in einem Schritt überträgt, in eine alkalische Reaktionslösung gegeben wird und nach seiner Reaktion mit dem Lignin leicht aus dem System entfernt (recycled) werden kann.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Kempf, A. W., Dence, C. W., Structure and reactivity of chlorolignin, TAPPI 53; S. 864-873, 1970
- [2] Hardell, H-L., De Sousa, F., Spent liquors from the chlorine bleaching and alkali extraction stages in the prebleaching of pine kraft pulp, Svensk papperstid (engl.) 80 (1), S. 10-120, 1977
- [3] Solomon, K., Bergman, H., Hugget, R., Mackay, D., McKague, B., A review and assessment of the ecological risks associated with the use of chlorine dioxide for the bleaching of pulp, Pulp & Paper Canada 97 (10), S. 35-44, 1996
- [4] Kress, O. (The American Lakes Paper), Pulp bleaching method, Can. Pat. 0274563, 1927
- [5] Andrews, D. C. (The Northwest Paper Comp.), Pulp bleaching method, Can. Pat. 0278583, 1928
- [6] Kress, O., Paper pulp bleaching method, Can. Pat. 0291698, 1929
- [7] Adams, D. O., Hughey, G. B. (West Virginia Pulpe and Paper), Hydrochlorite bleaching of ground wood, Can. Pat. 0462416, 1950
- [8] Brennan, J. E., Levy, R. M. (Ecusta Paper Corp.), Catalytic bleaching with chlorites, Can. Pat. 0468037, 1950
- [9] Verryne, A. J., Job, L. A., Rerolle, P., Richter, J. C. F. C. (South African Pulp and Paper Industries Ltd.), Delignification and bleaching of cellulose pulp layers with oxygen gas, US Pat. 3660225, 1972
- [10] Phillips, R. B. (International Paper Comp.), Delignification and bleaching of wood pulp with oxygen, US Pat. 3951733, 1976
- [11] Roy-Arcand, L., Archibald, F. S., Direct dechlorination of chlorophenolic compounds by laccases from *Trametes (Coriolus) versicolor*, Enzyme Microb. Technol. 13 (3), S. 194-203, 1991
- [12] Pryke, D. C., Bourree P. J., Winter, P., Mickowski, C., The impact of chlorine dioxide delignification pulp manufacturing and effluent characteristics at Grande Prairie Alberta, Pulp & Paper Canada 95 (6), S. 230-237, 1994
- [13] Wiesemann, T. L., The environmental impact of complete chlorine dioxide substitution, Proceedings of the NCASI Technical Workshop, Effects of alternative pulping and bleaching process on production and biorentability of chlorinated organics, Washington D.C., 1994

- [14] Griggs, B. F., Gandek, T. P., Pikulin, M. A., Rosen, A. (Union Camp Patent Holding Inc.), Environmentally improved process for bleaching lignocellulosis materials with ozone, US Pat. 5164043, 1992
- [15] Tsai, T. Y. (International Paper Comp.), Bleaching chemical pulp using chlorine/chlorine dioxide then ozone, Can. Pat. 2089477, 1992
- [16] Bourbonnais, R., Paice, M. G., Demethylation and delignification of kraft pulp by *Trametes versicolor* laccase in the presence of 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate), Appl. Microbiol. Biotechnol. 36 (6), S. 823-827, 1992
- [17] Paice, M. G., Reid, I. D., Bourbonnais, R., Archibald, F. S., Jurasek, L., Manganese peroxidase, produced by *Trametes versicolor* during pulp bleaching, demethylates and delignifies kraft pulp, Appl. Environ. Microbiol. 59 (1), S. 260-265, 1993
- [18] Balakshin, M., Chen, C. L., Gratzl, J. S., Kirkman, A. G., Jakob, H., Kinetics of pulp delignification with laccase-mediator system, Adv. Lignocellul. Chem. Ecol. Friendly Pulping Bleaching Technol., Eur. Workshop Lignocellul. Pulp, 5th, University of Aveiro, S. 585-588, 1998
- [19] Bourbonnais, R., Leech, D., Paice, M. G., Electrochemical analysis of the interaction of laccase mediators with lignin model compounds, Biochim. Biophys. Act. 1379, S. 381-390, 1998
- [20] Baillely, G. M. A., Cook, T. E., Harthson, R. T. (The Proctor & Gamble Company), Method for bleaching fabrics using manganese-containing bleach catalysts, Can. Pat. 2187168, 1995
- [21] Jakob, H., Nimmerfroh, N., Mahwah, N. J., Grosso, M., Küver, A. (Degussa AG), Verfahren zum Delignifizieren und Bleichen von Zellstoffen unter Verwendung elektrochemisch oxidierbarer organischer Verbindungen, DE 197 42 748 A1, 1999
- [22] Kilpeläinen, I., Tervilä-Wilo, A., Brunow, G., Synthesis of Polymer Supported Lignin Model Compounds - Part 1. Attaching of Phenolic Lignin Model Compounds via Benzyl Ether Type Linkage to Polystyrene, Holzforschung 48, S. 59-62, 1994
- [23] Westermark, U., Samuelsson, B., Lundquist, K., Homolytic cleavage of the b-ether bond in phenolic b-0-4 structures and its significance in high-yield pulping and lignin analysis, Nord. Pulp Pap. Res. J. 12 (3), S. 150-154, 1997
- [24] Erickson, M., Larsson, S., Miksche, G., Zur Struktur des Lignins des Druckholzes von *Pinus Mungo*, Acta Chem. Scand. 27, S. 1673-1678, 1973
- [25] Yasuda, S., Sakakibara, A., Hydrogenolysis of protolignin in compression wood, Mokuzai Gakkaishi 23, S. 383-387, 1975

- [26] Sarkannen, K. V., Hergert, H. L., Lignin: Occurrence, formation, structure and reactions, Wiley-Interscience, New York, S. 43-94, 1971
- [27] Dence, C. W., Lin, S.Y., General structural features of lignin in: Methods in Lignin Chemistry, Springer Series in Wood Science, Springer Verlag Berlin Heidelberg, S. 5-20, 1992
- [28] Saddler, J. N.; Brownell, H. H.; Clermont, L. P.; Levitin, N., Enzymatic hydrolysis of cellulose and various pretreated wood fractions, Biotechnol. Bioeng. 6 (24), S. 1389-1402, 1982
- [29] Perng, Y.-S., Oloman, C. W., James, B. R., The effect of metal complexes in the electrochemically mediated oxygen bleaching of wood pulp, Tappi Journal 76, S. 139-146, 1993
- [30] Gierer, J., Imsgrad, F., The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media, Sven. Papperstid.(engl.) 80, S. 510-518, 1977
- [31] A. J. Bard & L. R. Faulkner, Elektrochemical methods, Wiley, New York, 1980
- [32] C. H. Hamann & W. Vielstich, Elektrochemie II, VCH, Weinheim 1981
- [33] A. E. G. Cass (Hrsg.), Biosensors - a practical approach, IRL Press, Oxford, 1990
- [34] Parker, V. D. in: Bamford, C. H., Compton, R. G., Comprehensive chemical kinetics, Vol. 26, Elsevier, Amsterdam, 1986
- [35] J. R. Macdonald (Hrsg.), Impedance spectroscopy, Wiley, New York, 1987
- [36] Gabrielli, C., Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Schlumberger Instruments, Farnborough, 1984
- [37] Macdonald, D. D., Transients techniques in electrochemistry, Plenum Press, New York, 1977
- [38] Scheffler, K., Stegmann, H. B., Elektronenspinresonanz Grundlagen und Anwendungen in der organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, 1970
- [39] Gerson, F., Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, 1967
- [40] Krimse, R., Stach, J., ESR-Spektroskopie, Akademie Verlag, Berlin, 1995
- [41] Engelhardt, H., Hochdruckflüssigkeitschromatographie, Springer Verlag, Berlin, 1975
- [42] Gottwald, W., RP-HPLC für Anwender, Verlag Chemie, Weinheim, 1993
- [43] Aced, G., Möckel, H. J., Liquidchromatographie, Verlag Chemie, Weinheim, 1991

- [44] Aitzmüller, K., Practice of high performance liquid chromatography, Springer Verlag, Berlin 1996
- [45] Rogalski, J., Lundell, T., Leonowicz, A., Hatakka, A., Production of laccase, lignin peroxidase and manganese-dependent peroxidase by various strains of *Trametes versicolor* depending on culture conditions, *Acta Microbiol. Pol.* 3 (40), S. 221-234, 1991
- [46] Roy-Arcand, L., Archibald, F. S., Direct dechlorination of chlorophenolic compounds by laccases from *Trametes (Coriolus) versicolor*, *Enzyme Microb. Technol.* 3 (13), S.194-203, 1991
- [47] Panday, G., Muralikrishna, Bhalerao, U. T., Mushroom Tyrosinase catalysed coupling of hindered phenols: A novel approach for the synthesis of diphenoquinones and bisphenols, *Tetrahedron Lett.* 31 (26), S. 3771-3774, 1990
- [48] Claus, H., Filip, Z., Enzymic oxidation of some substituted phenols and aromatic amines, and the behavior of some phenoloxidases in the presence of soil related adsorbents, *Water Sci. Technol.*, 22, S. 69-77, 1990
- [49] Johannes, C., Majcherczyk, A., Hüttermann, A., Degradation of anthracene by laccase of *Trametes versicolor* in the presence of different mediator compounds, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 3 (46), S. 313-317, 1996
- [50] Hampp, N (Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH, Germany), System zur elektrochemischen Delignifizierung ligninhaltiger Materialien sowie Verfahren zu seiner Anwendung, DE 19723889, 1998
- [51] Gutch, C. J. W., Waters, W. A., The electron spin resonance spectra of some hydroxylamine free radicals, *J. Phys. Chem.* 52, S. 751-756, 1965
- [52] Ueda, K., Yamada, K., Nakai, M., Matsuda, T., Hosoda, M., Tai, K., Synthesis of high molecular weight nylon-6 by anionic polymerisation of  $\epsilon$ -caprolactam, *Polym. J.*, 28 (5) S. 446-451, 1996
- [53] Jones, M. B., Coombs, M. M., Antigens prepared from cyclopenta[a]phenanthrenes, *Polycyclic Aromat. Compd.* 3, S. 781-790, 1993
- [54] Leermakers, P. A., Hoffman, W. A., Chelates of Violuric acid, *J. Am. Chem. Soc.* 80, S. 5663-5665, 1958
- [55] Bonnen, A. M., Anton, L. H., Orth, A. B., Lignin-degrading enzymes of the commercial button mushroom, *Agaricus bisporus*, *Appl. Environ. Microbiol.* 3 (60), S. 960-965, 1994
- [56] Wold, S., Lagercrantz, C., Extended Hückel calculations on some 2-Iminoxy-1,3-dicarbonyl radicals, *Acta Chem. Scand*, 6 (23), S. 1878-1886, 1969

- [57] Căldărăru, H., Caragheorgheopol, A., Sahini, V. E., Electron spin resonance study of the Iminoxy-radicals of some pyrimidine derivates, *J. of magn. resonance* 11, S. 335-343, 1973
- [58] Aurich, H. G., Baer, F., Nitroxide II: Die Oxidation von Derivaten des Phenylhydroxylamins, *Tetrahedron Lett.* 43, S. 3879-3883, 1965
- [59] Lee, J. S.; Cho, N. S., Enzymatic characteristics of laccase from white rot fungus, *Pleurotus ostreatus*, *Palpu, Chongi Gisul* 2 (19), S. 9-15, 1987
- [60] Kong, S. B., Ratcliff, S. D., Steichen, D. S. (The Clorox Comp.), Method and product for enhanced bleaching with in situ peracid formation, *Can. Pat.* 2015729, 1990
- [61] Wold, S., Lagercrantz, C., Extended Hückel calculations on the violuric acid radical, *Acta Chem. Scand.* 6 (21), S. 1667-1668, 1967
- [62] Veröffentlichung in Vorbereitung
- [63] *Handbuch der analytischen Methoden*, Band 1, Methode 1, S. 1-7, 2. Lieferung, 1980
- [64] Huang, X., Photometric determination of trace iron with violuric acid on the resin phase, *Lihua Jianyan Huaxue Fence* 31 (6), S. 346-347, 1995
- [65] Larson, P.; Samuelson, O., Dissolution of lignin in kraft pulp after treatment with nitrogen dioxide, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2, S. 53-62, 1991
- [66] Douros Jr., J. D.; Kerst, A. F. (Gates Rubber Co., USA), Violuric acid as an algaecide, *US Pat. US 70-78322 700831*, 1975

Mein Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. N. Hampp für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, die interessante Themenstellung, die interessanten Anregungen, die Unterstützung und vor allem für die ständige Motivation und Unterstützung

Dem Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH für die Kooperation, die Versorgung mit lyophilisierter Laccase und für die finanzielle Unterstützung des Forschungsprojektes

Toni für seine hervorragende Vorarbeiten, seine fachliche Kompetenz und guten Ratschläge.

Dem gesamten Arbeitskreis mit allen HiWi's und Vertiefen,

- Der BR-Abteilung, Ulrike für die lockere Atmosphäre auch über den Feierabend hinaus, Klaus für die ständig verfügbare Hilfe bei allen Computerproblemen, Martin als allzeit bereiter super Automechaniker und Freund, sowie Frank, der als Hypochonder für die witzige Atmosphäre sorgte.
- „Meiner" Elektrochemieabteilung ohne deren Unterstützung ich niemals zum Ziel gekommen wäre. Vor allem möchte ich Sandra und Stefanie für die ständige Versorgung mit Meßdaten danken. Hee-Chol und Markus waren für mich im Laufe der Jahre nicht nur Arbeitskollegen, sondern Freunde, mit denen man nicht nur hervorragende wissenschaftliche Diskussionen führen konnte.
- Der AFM-Abteilung, speziell Frank für die große Hilfsbereitschaft und die schönen privaten Whisky-Proben und Bernd, dem Denker

Dem Arbeitskreis Heitz für die lustigen Stunden und gute Zusammenarbeit.

Besonders möchte ich meinen Freunden und Arbeitskollegen Markus, Thorsten und Arne für die schöne Zeit während der Arbeit und vor allem nach der Arbeit danken. Dasselbe gilt für meine beste Freundin Uta.

Ein spezieller Dank geht auch an das „Quod libet", besonders an alle Bedienungen, die uns über Jahre ertragen mußten.

Françoise Dulac muß ich für seinen hervorragenden Wein aus der Provence und die ständigen Lieferungen danken.

Ohne den Rückhalt meiner Freunde aus Korbach, Claudia, Claudine, Jochen, Hendrik, Jürgen, Ecki und Andreas, wären die letzten Jahre nur halb so ereignisreich und kurzweilig gewesen. Dafür ganz herzlichen Dank.

Schließen möchte ich mit einem Gefühl der tiefen Dankbarkeit an meine Familie, die mir alles das ermöglicht hat.