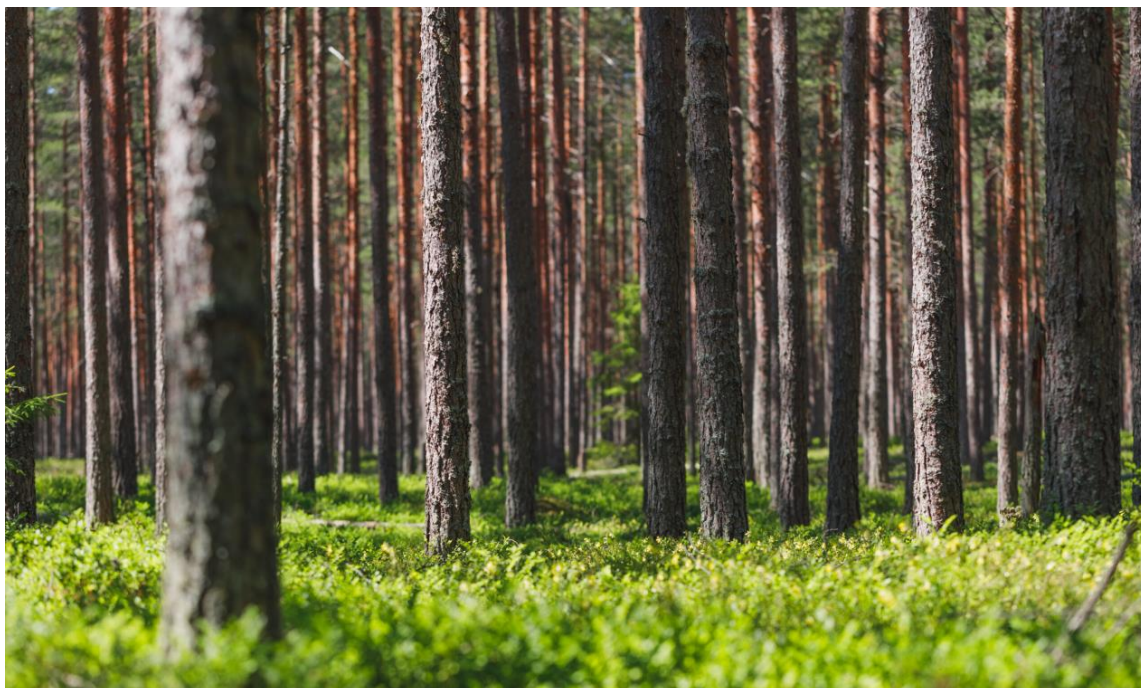




CHALMERS



Elektrokemisk regeneration av perjodat för skalbar produktion av dialdehydcellulosa (DAC)

Kandidatarbete inom kemiteknik/kemiteknik med fysik
KBTX10-22-82

BETÜL AHMED
ALEXANDER BLOM LARSEN

EMIL CARLUNGER
HAMPUS JOHANSSON

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK
AVDELNINGEN FÖR KEMI OCH BIOKEMI

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2022
www.chalmers.se

KANDIDATRAPPORT 2022

Elektrokemisk regeneration av perjodat för skalbar produktion av dialdehydcellulosa (DAC)

© Ahmed Betül, Blom Larsen Alexander, Carlunger Emil, Johansson Hampus; 2022

Handledare: Gunnar Westman; Institutionen kemi och kemiteknik.

Examinator: Nikola Markovic; Institutionen kemi och kemiteknik.

Kandidatrapport 2022 [KBTX10-22-82]
Institutionen för kemi och kemiteknik
Avdelningen för kemi och biokemi
Chalmers Tekniska Högskola
SE-412 96 Göteborg
Tel. +46 31-772 1000



Omslag: Vy över tallskog. Från Shutterstock.

Förord

Ett stort tack tillägnas Gunnar Westman, Andrew Maurer och Per Malmberg för deras vägledning, engagemang och stöd under arbetets gång.

Sammanfattning

Människan är idag beroende av fossila råvaror för produktion av bränslen och material. I övergången till ett mer hållbart samhälle spelar den kemitekniska industrin en stor roll att ersätta fossila produkter med förnybara alternativ. Derivat av cellulosa har de senaste åren uppkommit som potentiella substitut för olika plaster.

Ett av dessa derivat är dialdehydcellulosa, DAC, som kan bildas i en redoxreaktion där två hydroxylgrupper per cellulosamonomer oxideras till aldehydgrupper med perjodat, IO_4^- , som oxidationsmedel. Syftet med denna studie var att undersöka möjligheten att elektrokemiskt regenerera perjodat från jodat, IO_3^- , för att åstadkomma en hållbar, effektiv och skalbar process för produktion av DAC från cellulosa. Metoden jämfördes mot den mer beprövade kemiska regenerationen där hypoklorit används för att återbilda perjodat. Vidare analyserades vilka biprodukter som erhålls i reaktionerna samt deras inverkan på regenerationseffektiviteten.

I den kemiska regenerationen uppnåddes inga framgångsrika resultat att regenerera perjodat, vilket framkom av mätningar med UV-Vis. Försöken visade även på stor spridning av värden, vilket tyder på låg repeterbarhet.

Resultat från Spec-EL visar att det i den elektrokemiska regenerationen, utöver perjodat, bildades vad som förmodas vara jodradikaler, $\text{I}^\bullet$. Dessa förväntas ha härstammat från jodidjoner, I^- , som uppkommit redan i cellulosaoxidationen. De reaktiva jodradikalerna orsakar vidare interaktioner med jodat och bildar hypojodsyra, HIO , som försämrar regenerationseffektiviteten. Det potentialintervall som gav upphov till högst regenerationseffektivitet fastställdes till 1.10–1.15 V.

Abstract

Today's human civilization is dependent on fossil raw materials for the production of fuels and materials. In the transition to a more sustainable society, the chemical engineering industry plays a major role in replacing fossil products with renewable alternatives. Cellulose derivatives have emerged in recent years as potential substitutes for various plastics.

One of these derivatives is dialdehyde cellulose, DAC, which can be formed in a redox reaction where two hydroxyl groups per cellulose monomer are oxidized to aldehyde groups with periodate, IO_4^- , as oxidizing agent. The purpose of this study was to investigate the possibility of electrochemically regenerating periodate from iodate, IO_3^- , to achieve a sustainable, efficient and scalable process for the production of DAC from cellulose. The method was compared to the more well-proven chemical regeneration where sodium hypochlorite is used to regenerate periodate. Furthermore, the by-products obtained in the reactions and their impact on the regeneration efficiency were analyzed.

In the chemical regeneration, no successful results were obtained to regenerate periodate, as evidenced by measurements with UV-Vis. The experiments also showed a large spread of values, which indicates low repeatability.

Results from Spec-EL analyzes show that, in addition to periodate, what is believed to be iodine radicals, $\text{I}^\bullet$, were formed in the electrochemical regeneration. These are expected to have originated from iodide ions, I^- , that had already formed in the cellulose oxidation. The reactive iodine radicals further cause interactions with iodate to form hypiodous acid, HIO , which impairs regeneration efficiency. The potential range that gave rise to the highest regeneration efficiency was determined to be 1.10–1.15 V.

Innehåll

Förord	iii
Sammanfattning	iv
Abstract	v
1 Inledning	1
1.1 Syfte och problemformulering	1
1.2 Samhälleliga och etiska aspekter	1
2 Teori	3
2.1 Cellulosa	3
2.1.1 Oxidation av cellulosa	3
2.2 Kemisk regeneration	4
2.3 Elektrokemisk regeneration	4
2.4 Faktoriell design	4
2.5 Analytiska metoder	5
2.5.1 UV-Vis	5
2.5.2 FTIR	5
2.5.3 CV	6
2.5.4 Spec-EL	6
2.5.5 SIMS	6
2.5.6 MALDI	7
3 Metod	8
3.1 Materiel	8
3.2 Oxidation av MCC	8
3.3 Regeneration av perjodat	9
3.3.1 Kemisk regeneration	9
3.3.2 Elektrokemisk regeneration	9
3.4 Datainsamling	10
3.4.1 Analys av oxidationsgrad	10
3.4.2 Analys av perjodatmängd	10
3.4.3 Masspektrometri	10
4 Resultat	11
4.1 Oxidation av MCC	11

4.1.1	FTIR	11
4.1.2	Masspektrometri	12
4.2	Regeneration av perjodat	14
4.2.1	Kemisk regeneration	14
4.2.2	Elektrokemisk regeneration	19
5	Diskussion	25
5.1	Oxidation av cellulosa	25
5.2	Kemisk regeneration	26
5.2.1	Cyklicitet	27
5.3	Elektrokemisk regeneration	27
5.4	Framtida studier	29
6	Slutsatser	30
	Referenser	31
	Bilagor	I
A	Mätningar från UV-Vis	I
A.1	Efter oxidation	I
A.2	Efter regeneration	II
A.3	Efter separation av paraperjodat	III
A.4	Efter andra cykelns oxidation	IV
B	Beräkning för teoretiskt maximal mängd paraperjodat	IV

Förkortningslista

A.U. - Absorbansenheter

CV - Cyklisk voltammetri

DAC - Dialdehydcellulosa

DAC-1 - Första cykelns cellulosa

DAC-2 - Andra cykelns cellulosa

FTIR - "Fourier transform infrared spectroscopy"

MALDI - "Matrix-assisted laser desorption-ionization"

MCC - Mikrokristallin cellulosa

SIMS - "Secondary ion mass spectrometry"

Spec-EL - Spektroelektrokemi

ToF - Time-of-Flight"

UV-Vis - Ultraviolett-synlig spektroskopi

1 Inledning

Övergången till ett hållbart samhälle gynnas av att användandet av fossila råvaror drastiskt minskar. För att åstadkomma detta krävs ny forskning och nya metoder som skapar förutsättningar för att kunna tillverka produkter med likvärdiga egenskaper, utan att förbruka jordens ändliga resurser. I denna övergång spelar kemiingenjörer en viktig roll. Med goda kunskaper om hur beslut och processer påverkar miljön kan produkter tas fram på ett sätt som mer effektivt utnyttjar jordens resurser. Ett av områdena som granskas är huruvida plaster kan ersättas med förnybara biopolymerer, såsom cellulosa.

I kontrast till traditionell plast som är baserad på fossil olja, är bioplaster av cellulosaderivat både förnybara och i högre utsträckning biologiskt nedbrytbara då cellulosan främst har sitt ursprung i träd. Dialdehydcellulosa, DAC, är ett cellulosaderivat som potentiellt kan användas inom många olika områden såsom förpackningar, textilier samt biobaserade material inom medicin [1]. DAC har under det senaste årtiondet blivit allt mer omtalat som ett substitut för plast och det har gjorts flera studier om framställning av DAC samt dess egenskaper [1][2].

1.1 Syfte och problemformulering

För att kunna tillverka nya hållbara material med DAC krävs en utveckling av framställningsprocessen som är ekonomiskt konkurrenskraftig, skalbar och överförbar till industriell omfattning. Syftet med detta projekt är att undersöka huruvida det är möjligt att åstadkomma en hållbar, effektiv och skalbar process för produktionen av DAC från cellulosa. Detta görs med fokus på att regenerera det i reaktionen använda oxidationsmedlet perjodat, från jodat med elektrokemisk metodik. Vidare analyserades vilka biprodukter som erhålls i reaktionerna samt deras inverkan på regenerationseffektiviteten.

1.2 Samhälleliga och etiska aspekter

Som tidigare nämnt kan användandet av cellulosa bidra till ett mer hållbart samhälle genom att ersätta plaster som används i stor utsträckning idag. Plast anses exempelvis vara en stor bidragande faktor till föroreningar i havet, vilket inte bara har negativa effekter på miljön kring vattnet, men även på marina organismer [3]. Genom att minska användningen av, eller på sikt, helt ersätta traditionell plast med bioplast kan föroreningar i haven begränsas markant.

Det bör det även tas hänsyn till huruvida skogen är hållbart brukad ur miljösynpunkt. Det innefattar dels att träden skördas i samma takt som de växer, dels att områden med stor artrikedom bevaras för att behålla mångfalden av ekologiska nischer som upprätthåller biodiversiteten. Träden har också en avgörande roll för inlagring av koldioxid, vilken omvandlas i fotosyntesen och

lagras som biomassa i träd. Om träden skördas ohållbart riskerar koldioxidhalten i atmosfären att öka hastigare och leder till en förstärkt växthuseffekt. Konsekvenserna av detta fenomen är redan märkbara i samtiden. Å andra sidan tillförs mindre kol från kolets långa kretslopp till det korta om cellulosaprodukter ersätter fossila produkter, vilket har en positiv inverkan på klimatet på sikt.

Ett problem med användningen av natriumperjodat är att det har flera oönskade egenskaper. Dels är den akut toxisk och dels miljöfarlig, något som gör att noggranna säkerhetssystem borde finnas vid användning av kemikalien [4]. Då detta projekt har som mål att minska konsumtionen av perjodat, anses den etiska aspekten av kemikalien irrelevant. Även andra oxidationsmedel för framställning av DAC är kända, men då natriumperjodat är ett mer beprövat oxidationsmedel än övriga används denna kemikalie, trots vissa oönskade egenskaper.

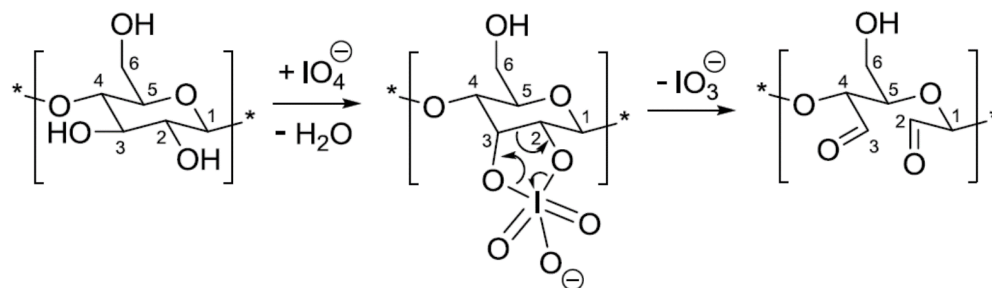
2 Teori

2.1 Cellulosa

Cellulosa är en polysackarid som omfattar runt 33% av all vegetabilisk materia, vilket gör den till den vanligaste organiska föreningen som existerar naturligt [5]. Cellulosa återfinns i cellväggen hos alla växter, men syntetiseras även av vissa bakterier [6]. Den vanligaste råvaran för industriell användning är trä som består av 50% cellulosa.

2.1.1 Oxidation av cellulosa

Polysackariden utgörs strukturellt av en monomerkedja glukosenheter. Genom att oxidera och öppna upp en del av glukosenheterna i cellulosa med starka oxidationsmedel ändras materialets egenskaper. Beroende på vilket oxidationsmedel och vilka reaktionsbetingelser som tillämpas får materialet olika egenskaper. I processen där cellulosa oxideras med perjodat bryts C2-C3-bindningen i glukosenheten och två aldehydgrupper bildas från de två oxiderade hydroxylgrupperna, enligt Figur 1. DAC har i tidigare forskning uppvisat fördelaktiga egenskaper för ytterligare modifiering [2].



Figur 1: Oxidation av cellulosa till DAC med perjodat som oxidationsmedel. Från [7].

För att göra tillverkningen av DAC skalbar bör det tas hänsyn till biprodukter samt regeneration av kemikalier. Detta gör att hela processen blir ett slutet system där kemikalier återanvänds med minimal påverkan från eventuella biprodukter. En begränsning i utvecklingen till industriell tillverkning av DAC är användningen av perjodat som oxidationsmedel; detta på grund av dess höga kostnad och avsaknad av effektiv återvinningsprocess [8]. Detta innebär att en uppskalning av processen hindras. För att kostnadseffektivisera processen kan de i redoxreaktionen erhållna jodatjonerna oxideras tillbaka till perjodatjoner.

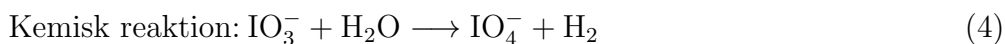
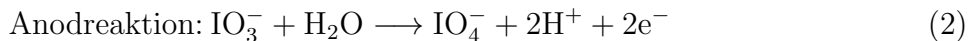
2.2 Kemisk regeneration

Vid regeneration av perjodat kan flertalet metoder appliceras. Ett tillvägagångssätt är att använda natriumhypoklorit eller annat oxidationsmedel för att i basiska förhållanden oxidera jodat till en fällning bestående av paraperjodat, IO_6^{5-} , som därefter omvandlas till perjodat i sur lösning, se ekvation 1 [2][9]. Detta kan användas åter som oxidationsmedel för cellulosan och därmed uppnås en cyklisk process.



2.3 Elektrokemisk regeneration

En annan metod för regeneration av perjodat är elektrolys. Elektrolys är en elektrokemisk metod där ström passerar genom en lösning och orsakar en oxidation och reduktion av ämnen i lösningen. Vid elektrokemisk regeneration av perjodat är det möjligt att återskapa IO_4^- från IO_3^- , utan att behöva ta hänsyn till andra reaktionsvägar med IO_6^{5-} . I en elektrolytisk cell, som består av en negativt laddad anod och en positivt laddad katod, sker reduktion vid katoden och oxidation vid anoden. Under elektrokemisk regeneration av perjodat sker följande redoxreaktioner [10]:



2.4 Faktoriell design

Faktoriell design är en typ av experimentell design som används för bland annat karakterisering och optimering av en process. I en faktoriell design undersöks minst två faktorer vid olika kombinationer av nivåer; genom detta kan faktorernas samt deras interaktioners statistiska signifikans utvärderas. Då det oftast är fler än två faktorer som undersöks inom ett experiment, är faktoriell design ytterst användbar inom många vetenskapliga sammanhang [11].

En 2^n -design är en typ av faktoriell design där n faktorer utreds på två nivåer, en hög och en låg nivå, som betecknas med '+' respektive '-'. En sådan design utgörs av totalt 2^n experiment som kan utökas med ytterligare 3–4 experiment i mittpunkterna som betecknas med '0', för att göra en mer utförlig design. För att ge en tydligare bild exemplifieras en 2^2 -design i Tabell 1.

Tabell 1: Schema på en 2^2 -design där faktor A respektive B samt deras interaktion, AB, undersöks.

A	B	AB
-	-	+
+	-	-
-	+	-
+	+	+
0	0	0
0	0	0
0	0	0

2.5 Analytiska metoder

2.5.1 UV-Vis

Ultraviolett-synlig spektroskopi, UV-Vis, är en analysmetod där analytens absorption av elektromagnetisk strålning i den ultraviolettera och synliga regionen undersöks [12]. Strålningens våglängd varieras i ett önskat intervall och inom detta intervall exciteras elektroner i π -orbitalen till π^* -orbitalen. Absorption av energin när detta inträffar mäts vid olika våglängder och visas i ett spektrum, där absorbans plottas mot strålningens våglängd. En nackdel med analysmetoden är att om den inte kombineras med ett separationssteg kan olika ämnen ge utslag vid samma våglängd och på så sätt bli svåra att analysera. Provet kan även analyseras kvalitativt eftersom att olika molekyler absorberar energi vid karakteristiska våglängder. Perjodat, som är av intresse i detta arbete, absorberar ljus vid 222 nm [13]. Då absorbans är logaritmiskt beroende av förhållandet mellan den transmitterade och den initiala ljusintensiteten, enligt Lambert-Beers lag i ekvation 5, kan provet kvantitativt analyseras eftersom att transmittansen är proportionerlig mot mängden av en given molekyl.

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (5)$$

2.5.2 FTIR

”Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, FTIR, används för att erhålla information om funktionella grupper i en molekyl [14]. Metoden baseras på att detektera böjning och sträckning av intramolekylära bindningar genom att utsätta ett prov för infraröd strålning. Bindningar som är markant starkare eller svagare än närliggande bindningar, vibrerar huvudsakligen oberoende av resterande delar av molekylen. Dessa bindningar ger karakteristisk absorbans som avläses i

ett transmissionsspektrum. Förändring i dipolmoment samt koncentration av analyten är det som avgör intensiteten av topparna.

2.5.3 CV

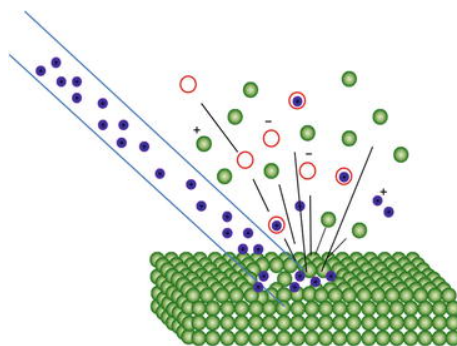
Cyklisk voltammetri, CV, är en analysmetod som används för att utreda ett ämnes elektrochemiska egenskaper [15]. Experimentuppställningen består av en elektrod, en motelektrod och en referenselektrod placerad i en lösning innehållande provet, som agerar som elektrolyt. Därefter ökas potentialen med tiden upp till den bestämda maximumpotentialen och sedan tillbaka ner till den bestämda minimumpotentialen. Denna cykel repeteras önskat antal gånger. Medan potentialen ändras genereras en ström genom analyten som samtidigt plottas mot potentialen.

2.5.4 Spec-EL

Spektroelektrokemi, Spec-EL, är en analytisk metod som kombinerar spektroskopi med elektro-kemi [16]. Mer specifikt undersöks absorptionen av elektromagnetisk strålning i den ultravioletta och synliga regionen medan potentialen varieras i provet. Absorptionsspektrumet som genereras ger en utförlig bild av analytens elektrochemiska egenskaper och provet kan analyseras både kvalitativt och kvantitativt. Data som erhållits från Spec-EL kan därav bidra till att lösa problem gällande intramolekylära elektronöverföringsprocesser.

2.5.5 SIMS

"Secondary Ion Mass Spectrometry", SIMS, är en ytkemisk analysmetod för prover i fast form. Metoden går ut på att emittera en primär jonstråle i hög hastighet mot provets yta [17][18]. Detta skapar en kollisionaskad i provet och flera lager av joner, så kallade sekundära joner, frigörs från ytan och färdas genom en tub, se Figur 2. Processen utförs i högt vakuum för att undvika oönskad kollision med omgivande gasmolekyler och luftföroreningar.



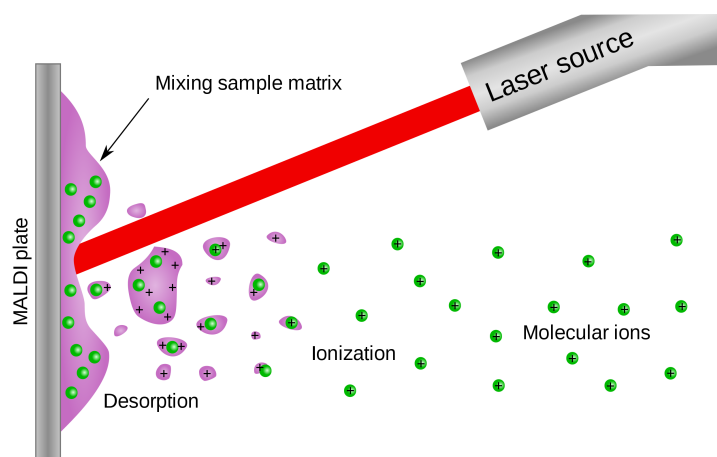
Figur 2: Bild som visar när primärstrålen träffar provets yta i SIMS-analys. Från [17].

Detektorn består av en masspektrometer som vanligtvis mäter mass-mot-laddningsförhållanden hos de sekundära jonerna för att fastställa den elementära, isotopiska eller molekylära sammansättningen av provets yta på ett djup av 1–2 nm. En annan vanligt förekommande metod för identifiering av jonerna är ”Time-of-Flight”, ToF. Metoden går ut på att mäta tiden det tar för de olika jonerna att färdas genom tuben och nå detektorn. Jonerna har varierande mass-mot-laddningsförhållanden och färdas därför genom tuben med olika hastigheter vilket resulterar i olika flygtider. ToF har högre känslighet jämfört med andra metoder, vilket gör den lämplig för analys av mindre ytor samt mindre molekyler. SIMS har även förmågan att skapa en jonavbildning av ytan och på så sätt generera en bild med en upplösning på runt 1 μm ; detta möjliggör bestämning av variationer och defekter i ytan.

2.5.6 MALDI

”Matrix-Assisted Laser Desorption-Ionization”, MALDI, är en ytkemisk analysmetod som är lik den tidigare beskrivna SIMS [19]. Skillnaden är att provet blandas med ett lämpligt matris-material som kan absorbera laserenergi samt separera stora molekyler till joner med minimalt sönderfall. Alltså är metoden mer skonsam mot ömtåligare molekyler och används därför ofta vid analys av organiska ämnen.

Metoden består av tre huvudsteg: först blandas provet med matrismaterialet och placeras på en metallplatta, sedan strålas en laser på provet som då aktiverar ablation och desorption och till sist joniseras molekylerna i den varma gasblandningen som bildats från provet och färdas därefter genom en tub till masspektrometern, se Figur 3.



Figur 3: Laser strålas mot provets yta och frigjorda joner färdas till masspektrometern i MALDI-analys. Från [20].

3 Metod

I detta avsnitt presenteras de experimentella metoder som användes för att oxidera cellulosan, regenerera perjodaten både kemiskt och elektrokemiskt samt analysera proverna.

3.1 Materiel

Kemikalierna som användes i laborationerna presenteras i Tabell 2. Vissa av kemikalierna saknar information om dess producent/renhet vilket betecknas med symbolen ”-”.

Tabell 2: Kemikalier, dess producent samt renhet/koncentration.

Kemikalier	Producent	Renhet/Konc.
MCC (Mikrokristallin cellulosa)	FMC	-
Natriumperjodat, NaIO_4	Sigma-Aldrich	$\geq 99.8\%$
Natriumklorid, NaCl	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$
Saltsyra, HCl	-	5 M
Natriumhydroxid, NaOH	-	5 M

3.2 Oxidation av MCC

Försök med varierande reaktionstid och viktförhållande mellan natriumperjodat och cellulosa utfördes enligt den faktoriella designen i Tabell 3.

Tabell 3: Schema över en 2^2 -design för oxidation av cellulosa. Faktorerna som varierar är reaktionstiden samt förhållandet mellan natriumperjodat och cellulosa.

Experiment nr.	Reaktionstid [h]	Förhållande $\left[\frac{\text{g NaIO}_4}{\text{g MCC}}\right]$
1	0.25	1
2	2	1
3	0.25	2
4	2	2
5	1.125	1.5
6	1.125	1.5
7	1.125	1.5

30 g MCC löstes i 180 mL avjoniserat vatten i en 250 mL plastbägare. MCC-lösningen förbehandlades sedan i en ultraljudsgenerator med frekvensen 23–25 kHz och effekten 500 W vid 35°C

i 20 minuter. Samtidigt förbereddes en 1000 mL bägare med 450 mL avjoniserat vatten, 14.60 g NaCl samt 100 μ L 5 M saltsyra. Behållaren täcktes med aluminiumfolie och en magnet tillsattes i bägaren. Lösningen värmdes sedan till 55°C under omrörning och 30 mL förbehandlad MCC tillsattes och bägaren fylldes upp med avjoniserat vatten till 500 mL. Därefter tillsattes perjodat och reaktionen läts gå enligt den faktoriella designen i Tabell 3. Provet centrifugerades sedan med 4700 G under 30 minuter. Efter den gångna tiden separerades cellulosamassan från vätskefasen och tvättades med avjoniserat vatten. Vätskefasen, även kallat spadet, förvarades sedan för vidare bearbetning. Den separerade cellulosamassan ugnstorkades därefter i 70°C under 30 minuter.

3.3 Regeneration av perjodat

3.3.1 Kemisk regeneration

För att regenerera perjodatet användes spadet som sparades från oxidationen av cellulosa. I en 250 mL rundkolv tillsattes 50 mL av spadet vars pH justerades till 12.5 med 5 M NaOH. Sedan tillsattes 6.3 mL NaOCl och rundkolven anslöts till en återflödeskylare för att därefter värmas till 100°C. Reaktionstiden startades vid dagpunkten och lösningen reagerade i 2 h under omrörning samt täckt med aluminiumfolie. Efter den gångna tiden justerades pH till 3 med 5 M HCl och lösningen fick svalna i ytterligare 2 h.

3.3.2 Elektrokemisk regeneration

Även för den elektrokemiska regenerationen sparades spadet från oxidationen av cellulosa. Spadet placerades i en bägare med en katod och en anod, tillsammans med en referenselektrod. Sedan utfördes en CV-mätning för att undersöka vid vilken potential och ström som mest jodat oxiderades till perjodat. Därefter togs katoden och anoden bort från bägaren och en elektrod specifikt utformad för Spec-EL tillsattes för att utföra en spektroelektrokemisk analys av spadet. Löpande skanningar av spadets absorptionsspektrum gjordes inom potentialintervallet 0–1.6 V med delsteg à 50 mV. Detta resulterade i 34 skanningar med 60 sekunders mellanrum då en första mätning utfördes vid 0 V (minut 1) och en sista mätning utfördes efter samtliga potentiälökningar (minut 34).

Med anledning av brist på utrustning och material kunde inte elektrokemisk regeneration undersökas enligt en utökad faktoriell design. Dock inkluderas flera variabla parametrar, såsom potential och ström, vilket i lika hög grad som den planerade experimentella designen uppfyller syftet att utvärdera olika reaktionsbetingelser.

3.4 Datainsamling

3.4.1 Analys av oxidationsgrad

Cellulosaproverna torkades i ugn och mortlades till ett pulver för att kunna analyseras med FTIR. Eftersom aldehydgrupper och hydroxylgrupper i cellulosakedjan ger utslag vid specifika våglängder, $1720\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ respektive 3300 cm^{-1} , gick det att jämföra de olika provernas transmittans [21]. Då transmittansen är proportionerlig till mängden av den givna gruppen var det möjligt att analysera skillnaden i oxidationsgrad mellan proverna.

3.4.2 Analys av perjodatmängd

För att bestämma mängden perjodat i spadet innan och efter regeneration tillämpades UV-Vis med standardaddition. Standardaddition används för att motverka matrisstörningarna vid den analyserade våglängden [22]. Detta görs genom att olika volymer perjodatstandard med känd koncentration tillsätts till analyten. Efter standardadditionen var gjord späddes proverna 1:5000 med referenslösning, för att nå en koncentration inom det linjära intervallet för Lambert-Beers lag. Referenslösningen bestod av avjoniserat vatten, saltsyra och salt av samma koncentration som den blandning cellulosan oxiderades i. Denna användes som bakgrund vid UV-Vis-analysen. Absorbansen för de olika analyserna vid våglängden 222 nm jämfördes sedan med koncentrationen av perjodatstandard och med linjär regression bestämdes koncentrationen perjodat i spadet. De olika volymerna perjodatstandard som användes var: 0, 5, 10, 15, 20 och 25 μL .

3.4.3 Masspektrometri

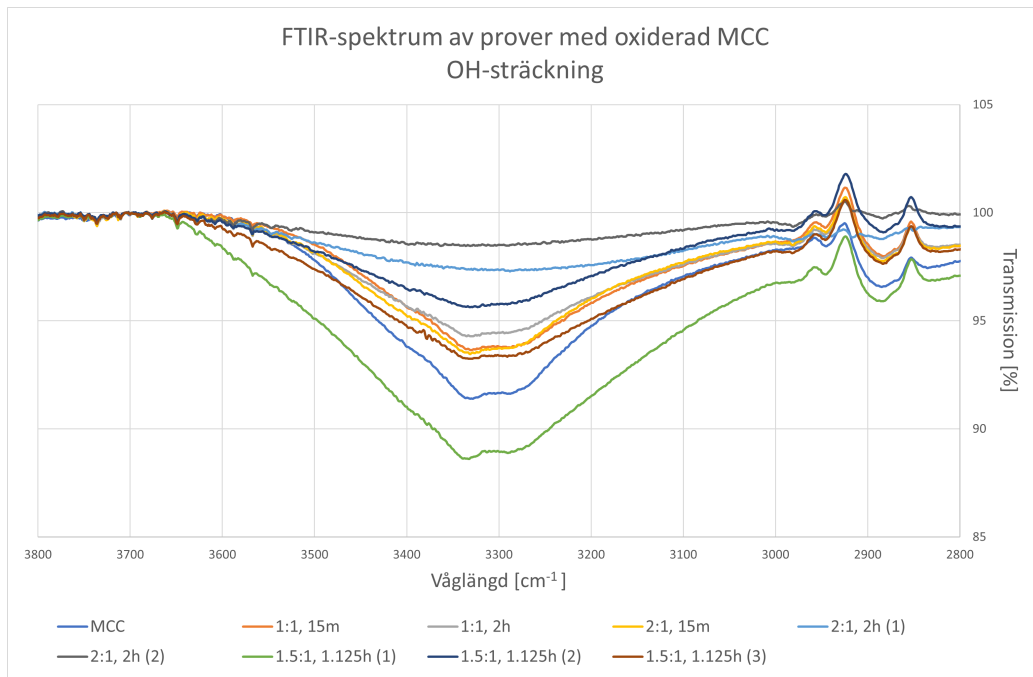
Små mängder flytande prov placerades ut på två brickor för vidare analys med SIMS och MALDI. Dessa droppar torkade sedan och i fallet med MALDI tillsattes matrismaterial vilket minskade mängden sönderfall av provet. Därefter analyserades de två proven och datan från både de positiva och negativa jonerna sparades för tolkning.

4 Resultat

4.1 Oxidation av MCC

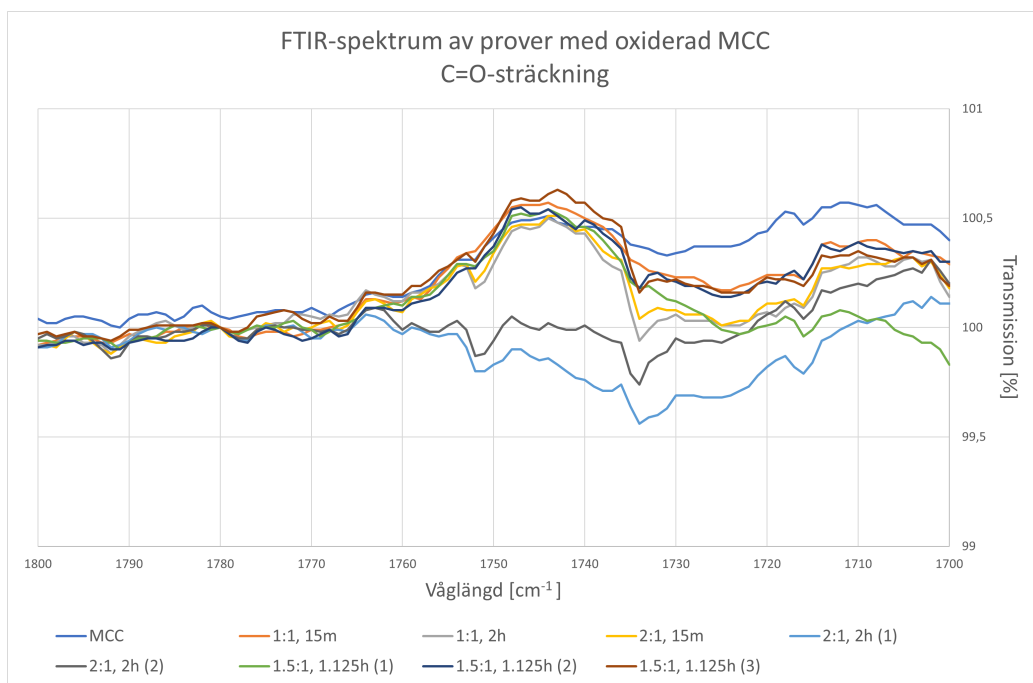
4.1.1 FTIR

I syfte att kvalitativt bestämma vilken av proverna som uppnått högst grad av oxidation från den faktoriella designen av experiment, tillämpades FTIR. I den kemiska processen från MCC till DAC oxideras optimalt två hydroxylgrupper till två aldehydgrupper per cellulosaenhet. Följaktligen finns två intressanta områden i IR-spektrumet: OH-sträckning vid $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ samt $\text{C}=\text{O}$ -sträckning i aldehydgrupp vid $1720\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ [21]. Resultatet från analysen kan ses i Figur 4 och 5. För att kunna göra en korrekt jämförelse mellan linjerna har datan justerats på så sätt att de förenas i en punkt i det homogena området, i.e., där linjerna ger sammanfallande utslag.



Figur 4: FTIR-spektrum av prover med oxiderad MCC vid intervallet $2800\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$.

I Figur 4 observeras en topp vid ca 3300 cm^{-1} som korresponderar med OH-sträckningen i hydroxylgrupperna. Amplituden är högst för 1.5:1, 1.125 h (1) och MCC, och lägst för 2:1, 2 h (1) och 2:1, 2 h (2).

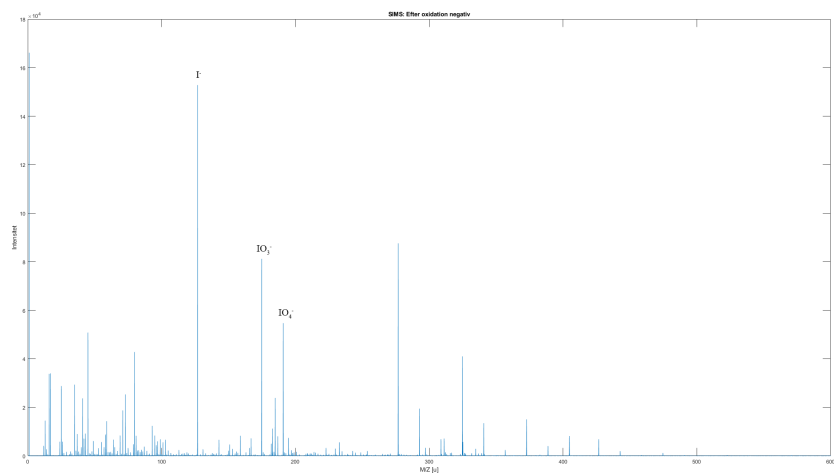


Figur 5: FTIR-spektrum av prover med oxiderad MCC vid intervallet $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$.

I Figur 5 observeras en topp vid ca 1735 cm^{-1} som korresponderar med C=O-sträckningen i aldehydgrupperna. Amplituden är högst för 2:1, 2 h (1) och 2:1, 2 h (2), och lägst för MCC och 1:1, 15 m.

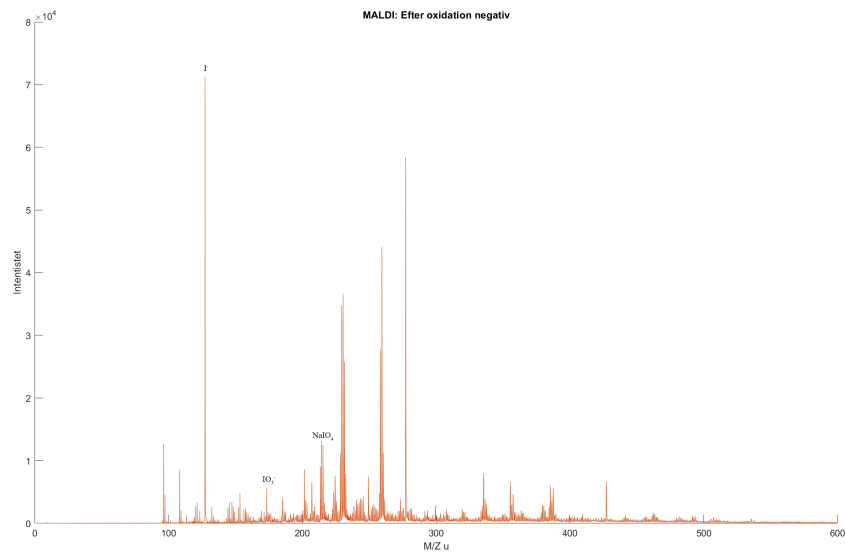
4.1.2 Masspektrometri

För att skapa en tydligare bild av sammansättningen i spadet analyserades det med masspektrometri, för att få en bättre förståelse om vad som skett vid oxidationsprocessen. Förhållanden mellan olika substanser fastställdes för att kunna jämföra med senare steg i arbetet. Resultaten från de masspektrometriska analyserna ses i Figur 6 och 7.



Figur 6: Masspektrum från SIMS mellan 0–600 nm.

Figur 6 visar det intervall av masspektrumet (SIMS) där topparna av intresse uppkom. Det observeras att förhållandet mellan IO_3^- och IO_4^- är 1.48:1 efter oxidationen.



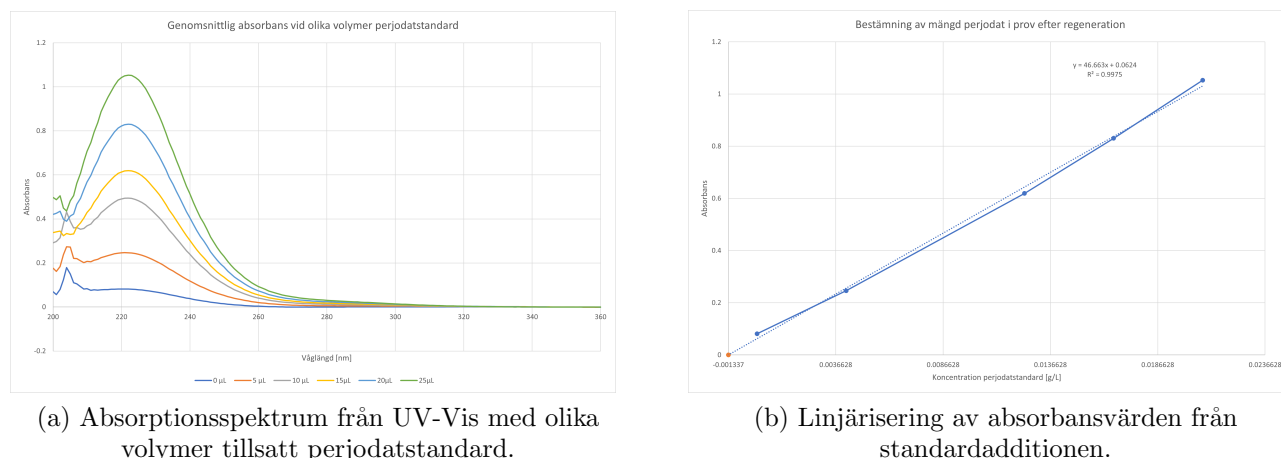
Figur 7: Masspektrum från MALDI mellan 0–600 nm.

Figur 7 visar det intervall av masspektrumet (MALDI) där topparna av intresse uppkom. Det observeras att förhållandet mellan IO_3^- och NaIO_4 är 0.431:1 efter oxidationen. Utslagen vid 292.8 u samt 276.8 u motsvarar NaI_2O^- respektive NaI_2^- , och bildas under joniseringen, varför dessa utslag bör bortses från i både Figur 6 och 7.

4.2 Regeneration av perjodat

4.2.1 Kemisk regeneration

För den kemiska regenerationen utfördes flertalet försök där perjodatmängden sedan bestämdes via UV-Vis med standardaddition. I Figur 8 illustreras försök 2.1 som exempel. Resterande försök utfördes på samma sätt, och resultaten från dessa återfinns i Bilaga A.



Figur 8: Bestämning av mängd perjodat efter regeneration, försök 2.1.

I Tabell 4 ses de olika regenerationerna som utfördes och resultaten av dessa. För samtliga försök minskade mängden perjodat efter regenerationen, vilket även masspektrumet i Figur 11 och 12 visar.

Tabell 4: Experimentförsök, perjodatmängd och försökens förlust.

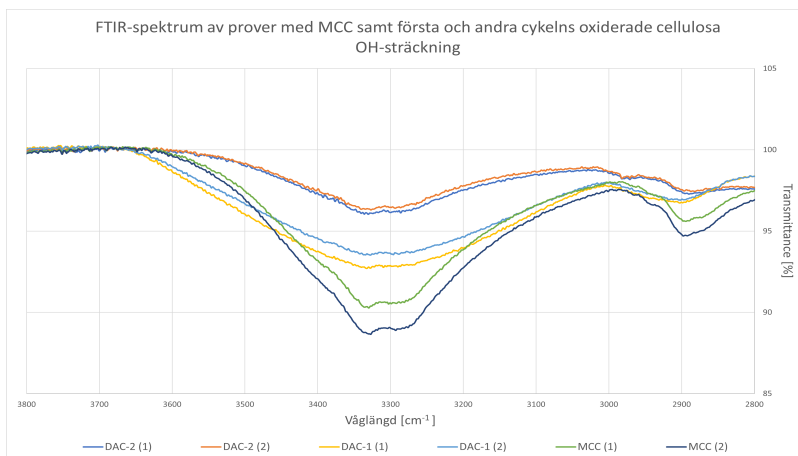
Försök nr.	Innan regeneration [$\frac{\text{g}}{\text{L}}$]	Efter regeneration [$\frac{\text{g}}{\text{L}}$]	Förlust
1	14.1	3.9	72.4%
2.1	14.0	6.7	52.3%
2.2	14.0	12.9	7.8%
3	13.9	7.7	44.8%

Med anledning av förlusten av perjodat under den kemiska regenerationen, justerades analysmetoden för att bestämma perjodatmängden genom gravimetrisk analys där paraperjodatfällningen torkades och vägdes, se Tabell 5. I försök 4 samt 2 analyserades inte perjodatmängden innan regeneration. Den teoretiskt maximala beräknade mängden paraperjodat beräknades till 0.89 g för försök 1 0.41 g för försök 3 enligt Bilaga B.

Tabell 5: Gravimetrisk analys av paraperjodat

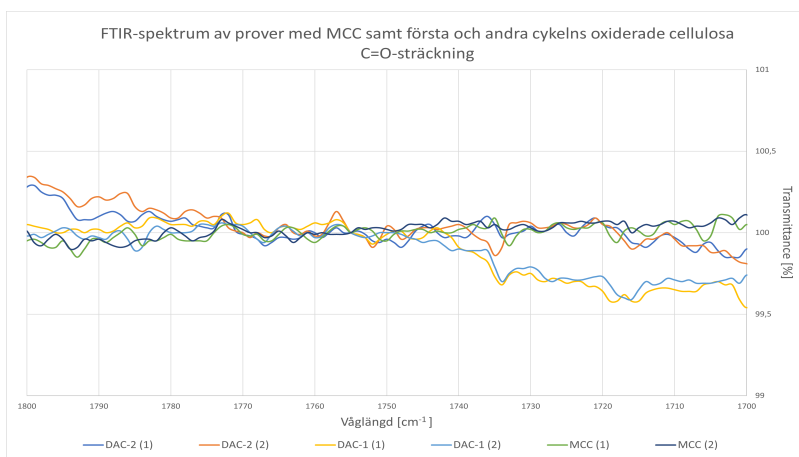
Försök nr.	NaIO ₄ innan regen. [g]	Na ₃ H ₂ IO ₆ efter regen. [g]	Utbyte
1.1	0.65	0	0%
1.2	0.65	1.33	149%
2.1	-	0.84	-
2.2	-	0.1	-
3	0.09	0.33	80.1%
4	-	0.56	-

Från försök 3 i Tabell 5 användes fällningen av paraperjodat för att utvärdera dess förmåga att oxidera MCC till en andra cykelns cellulosa, DAC-2. En oxidation av MCC med samma förhållanden som i första cykelns cellulosa, DAC-1, genomfördes, med undantaget att paraperjodat användes som oxidationsmedel. I Figur 9 och 10 visas de relevanta intervallen av FTIR-spektrumet för den oxiderade cellulosan, som även jämförs med ren MCC samt DAC-2.



Figur 9: FTIR-spektrum av prover med oxiderad MCC vid intervallet 2800–3800 cm⁻¹.

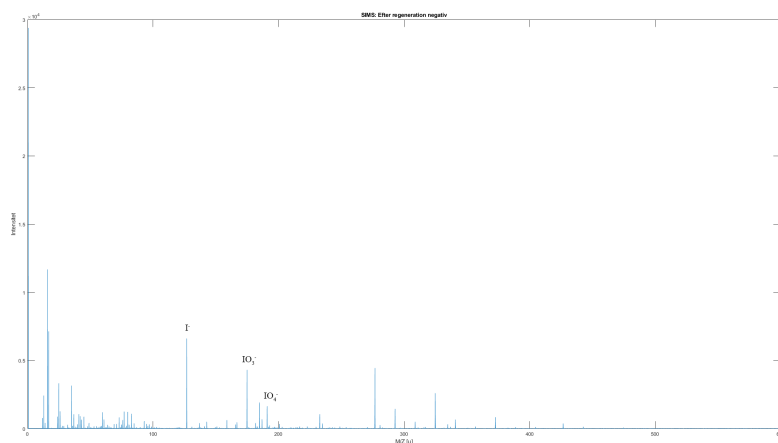
Toppen vid 3300 cm⁻¹ i Figur 9 som motsvarar OH-sträckningen är av fallande storlek i ordningen MCC, DAC-1, DAC-2.



Figur 10: FTIR-spektrum av prover med oxiderad MCC vid intervallet 1700–1800 cm^{-1} .

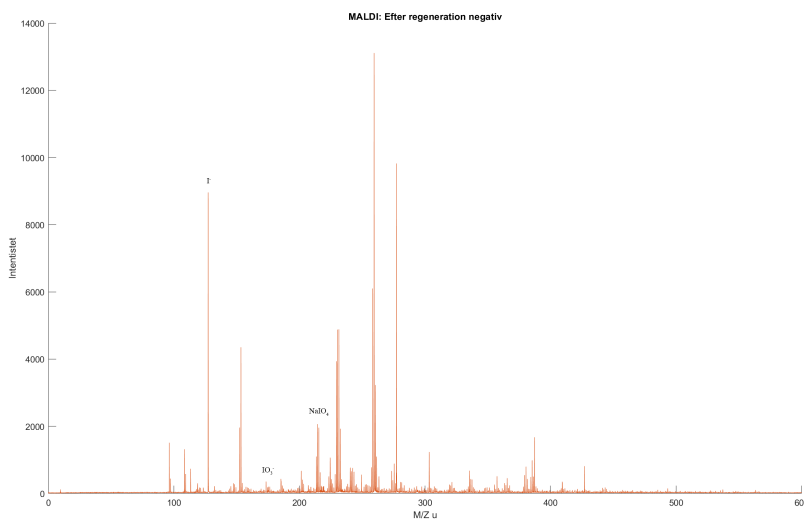
Figur 10 visar toppen vid ca 1735 cm^{-1} som motsvarar C=O-sträckningen, vilken ses vara högst för DAC-1. Emellertid är differensen mellan MCC och DAC-2 tillräckligt liten att ett fastställande av en skillnad mellan proven inte är möjligt, utan skillnaden är snarare en effekt av valet av mätpunkt till vilken rådatan justerades.

Figur 11 visar det intervall av masspektrumet (SIMS) där de intressanta topparna uppkom. Det framgår att topparna vid 126.9 u, 174.9 u och 190.9 u representerar jodidjoner, jodatjoner respektive perjodatjoner. Det observeras att förhållandet mellan IO_3^- och IO_4^- är 2.59:1 efter regeneration.



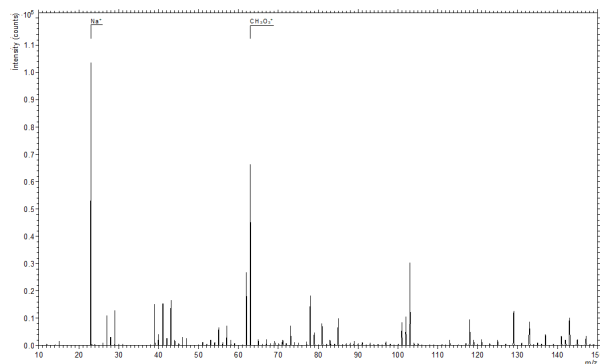
Figur 11: Masspektrum från SIMS mellan 0–600 nm.

Figur 12 visar det intervall av masspektrumet (MALDI) där de intressanta topparna uppkom. Det framgår att topparna vid 126.9 u, 174.9 u och 213.9 u representerar jodidjoner, jodatjoner respektive perjodatjoner. Det observeras att förhållandet mellan IO_3^- och NaIO_4 är 0.15:1 efter oxidationen.

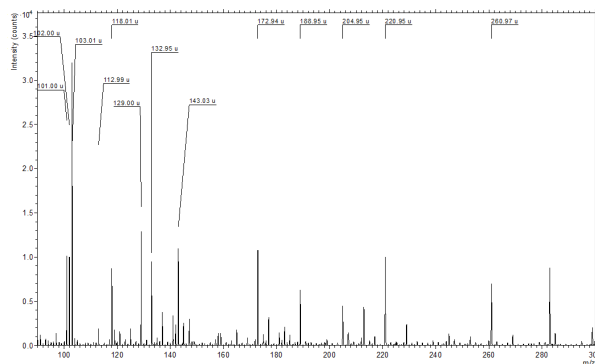


Figur 12: Masspektrum från MALDI mellan 0–600 nm.

För att vidare analysera paraperjodatfällningens renhet utfördes en SIMS-analys, vilket ses i Figur 13 och 14.

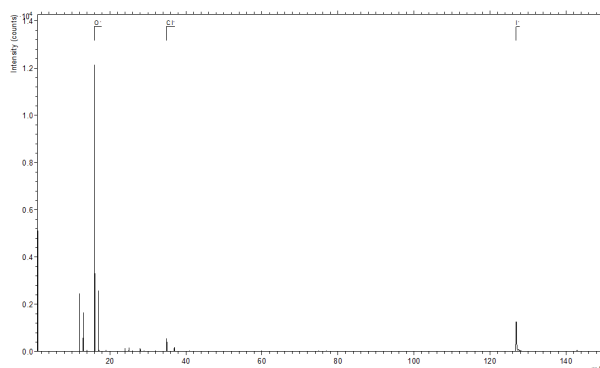


(a) Masspektrum från SIMS av fällningen med paraperjodat mellan 10–150 u.

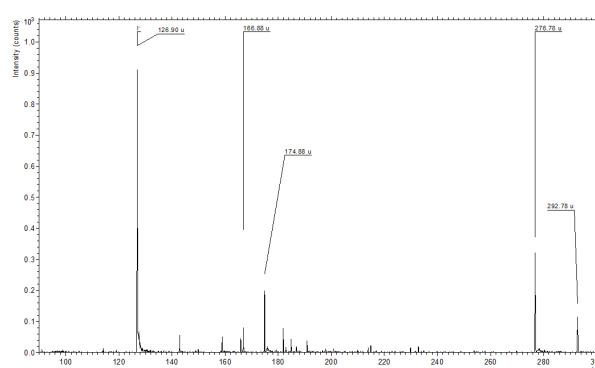


(b) Masspektrum från SIMS av fällningen med paraperjodat mellan 90–300 u.

Figur 13: Masspektrometrisk analys av positiva joner i provet. Det observeras att flertalet toppar som inte härstammar från jodföreningar är närvarande vilket fastställer att provet inte är ren paraperjodat.



(a) Masspektrum från SIMS av fällningen med paraperjodat mellan 10–150 u.



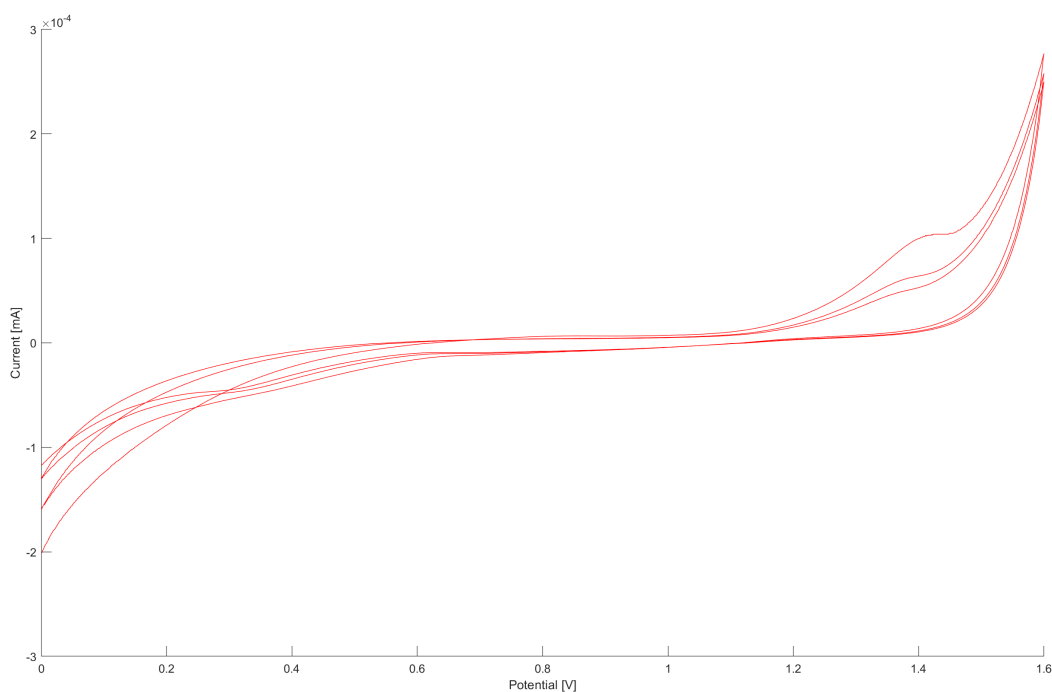
(b) Masspektrum från SIMS av fällningen med paraperjodat mellan 90–300 u.

Figur 14: Masspektrometrisk analys av negativa joner i provet. Det observeras att flertalet toppar som inte härstammar från jodföreningar är närvarande vilket fastställer att provet inte är ren paraperjodat.

4.2.2 Elektrokemisk regeneration

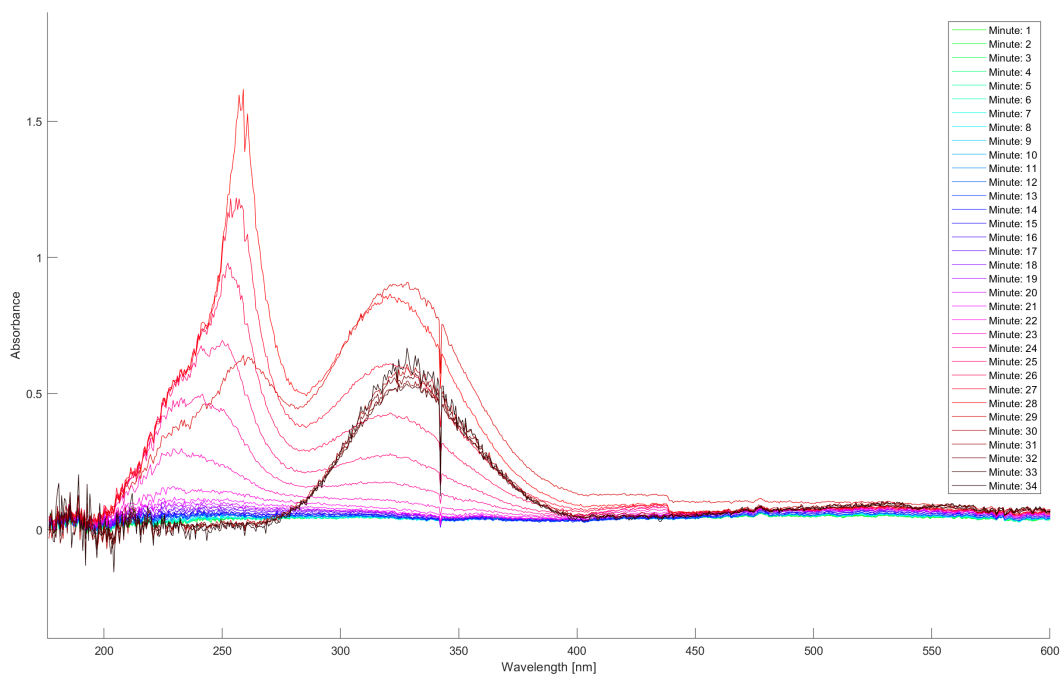
För den elektrokemiska regenerationen analyserades perjodatspadet från cellulosaoxidationen i syfte att utreda dess elektrokemiska egenskaper. CV användes till att undersöka vid vilken potential som mest ström alstrades i provet, i.e., den potential där störst mängd molekyler oxiderades.

Efter flera potentialintervall undersöktes kunde det optimala potentialintervallet fastställas till 0–1.6 V, vilket kan ses i Figur 15. Detta intervall användes sedan i de spektroelektrokemiska experimenten med Spec-EL.



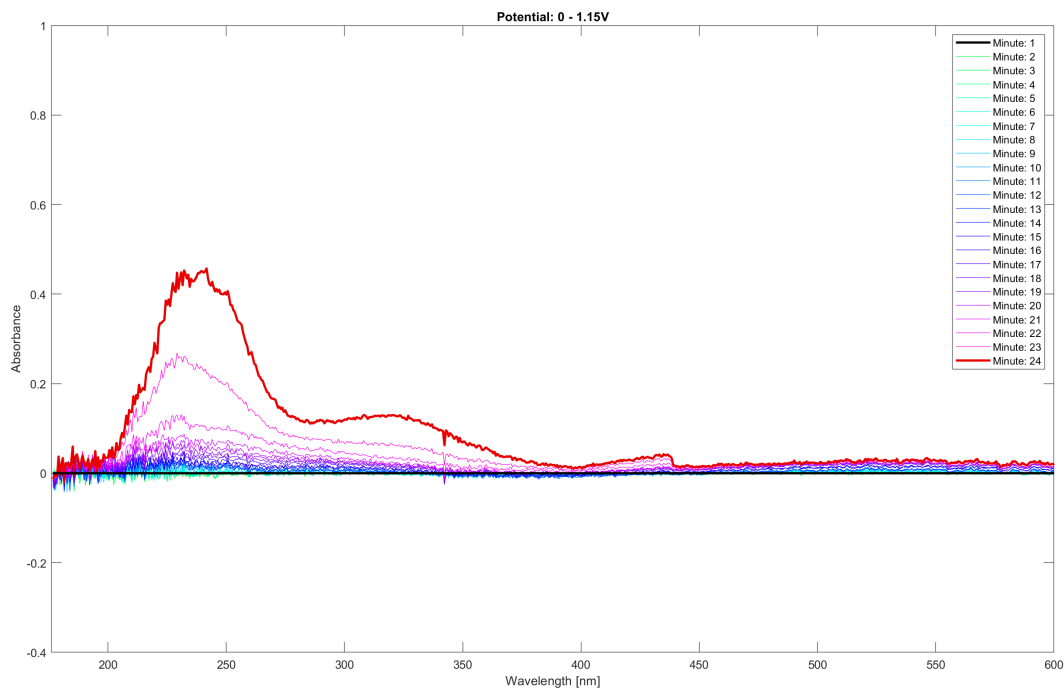
Figur 15: CV-diagram mellan 0–1.6 V för perjodatspad.

Figur 16 visar absorptionsspektrumet med Spec-EL för perjodatspad efter en cellulosaoxidation. Observera att det inte bildas några toppar förrän minut 16. Detta innebär att nästan inga molekyler oxideras i provet fram till 0.75 V.



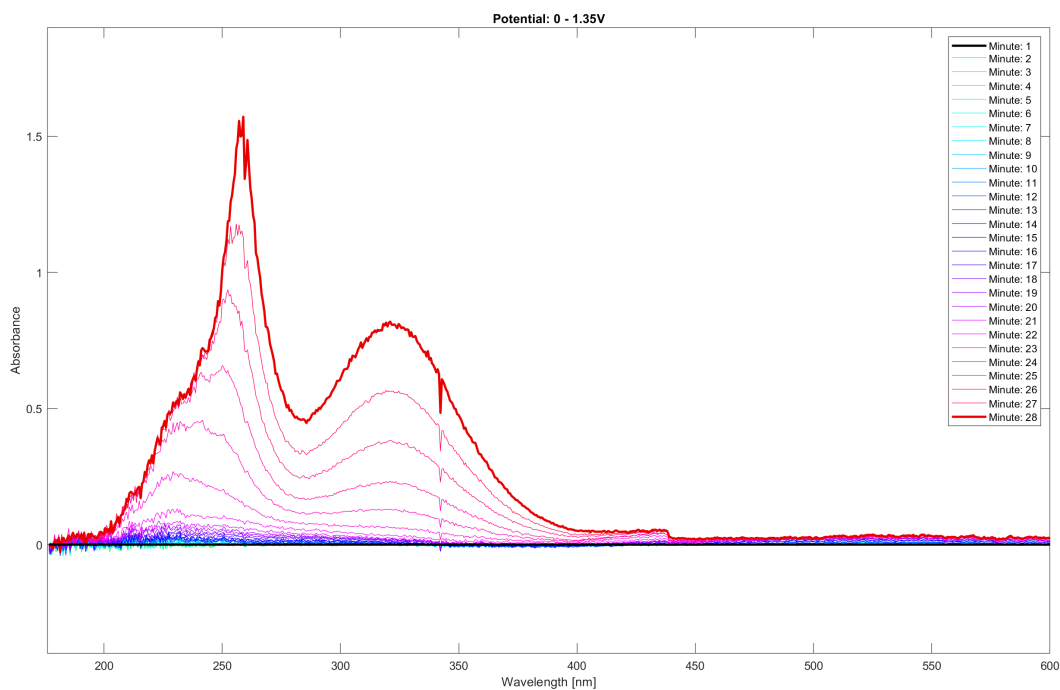
Figur 16: Absorptionsspektrum med Spec-EL för perjodatspad, mellan 1–34 minuter.

Enligt Figur 17 bildas en topp runt 230 nm vid 0.75 V (minut 16) som når sitt maximum på cirka 0.25 A.U. vid 1.1 V (minut 23).



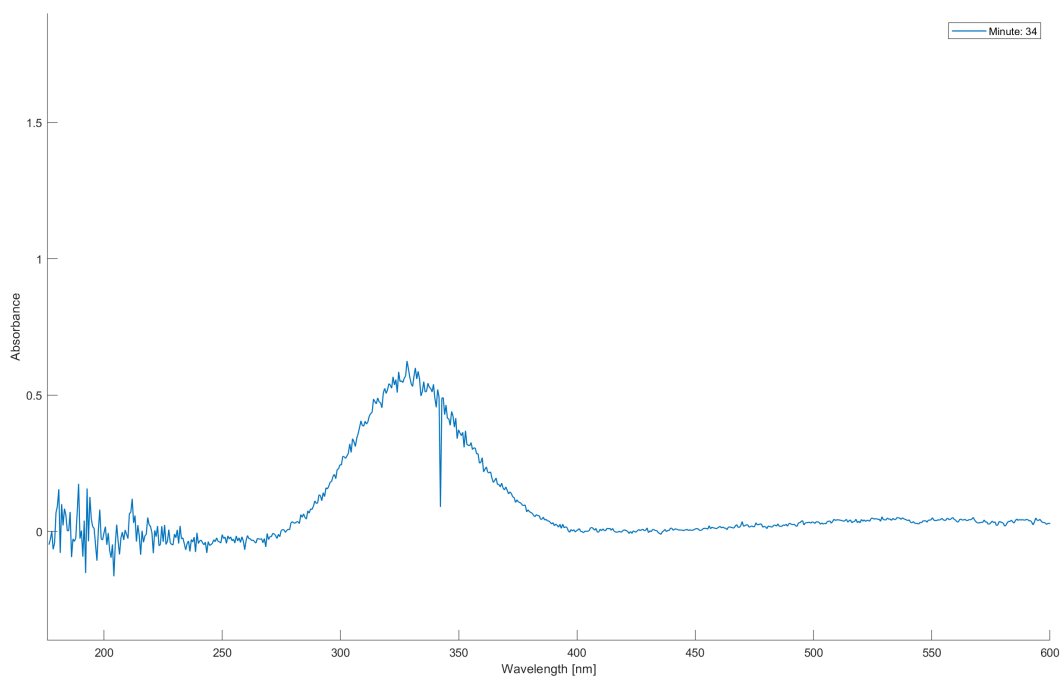
Figur 17: Absorptionsspektrum med Spec-EL för perjodatspad, mellan 0–24 minuter, där absorptionsvärdena är justerade så att minut 1 har absorbansen 0 vid alla våglängder.

Figur 18 visar att det vid 1.05 V (minut 22) framkommer en annan topp runt 255 nm som når sitt maximum på drygt 1.5 A.U. vid cirka 1.3 V (minut 27). Topparna vid 230 nm respektive 255 nm ligger tillräckligt nära varandra att det sker konstruktiv interferens mellan topparna.



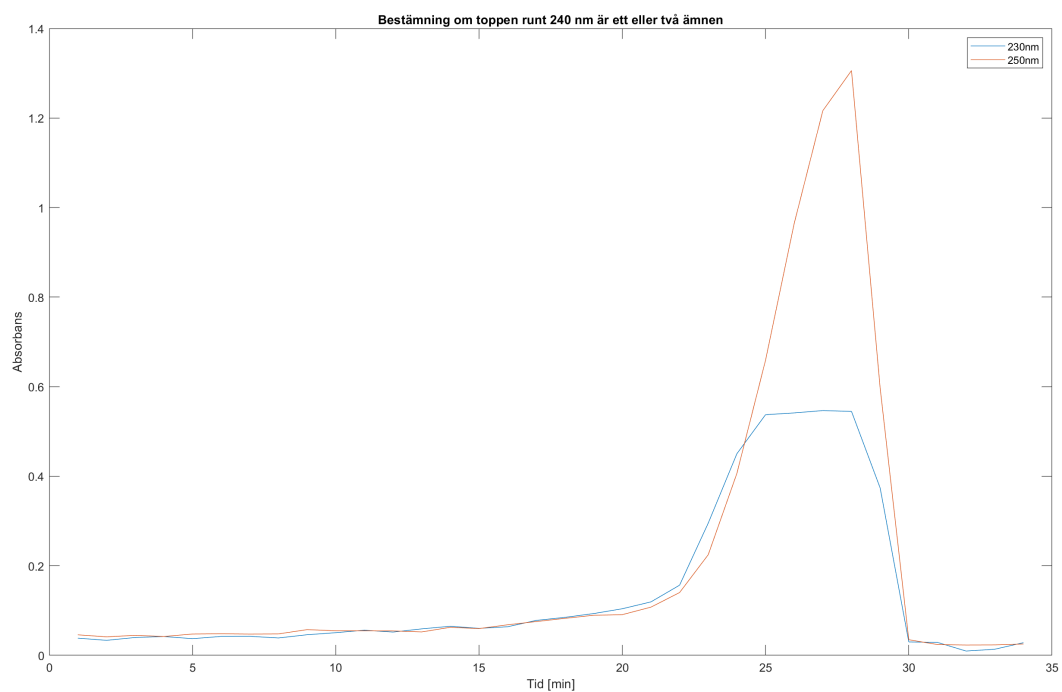
Figur 18: Absorptionsspektrum med Spec-EL för perjodatspad, mellan 0–27 minuter, där absorptionsvärdena är justerade så att minut 1 har absorbansen 0 vid alla våglängder.

Figur 19 visar att endast en topp runt 330 nm återstår i absorptionspektrumet vid sista mätningen (minut 34).



Figur 19: Absorptionsspektrum med Spec-EL för perjodatspad vid minut 34.

I Figur 20 jämfördes hur absorbansen i Figur 18 vid våglängderna 230 nm och 250 nm förändrades med tiden, i syfte att kunna avgöra om toppen representerade ett eller två ämnen.



Figur 20: Förändring i absorbans vid 230 och 250 nm

5 Diskussion

5.1 Oxidation av cellulosa

Utifrån den faktoriella designen kunde det bestämmas att de reaktionsbetingelser som gav högsta oxidationsgrad av MCC var med reaktionstid 2 timmar och 2:1-viktförhållande mellan natriumperjodat och MCC. Detta kunde ses från FTIR-analysen. Figur 4 visar att amplituden för toppen vid 3300 cm^{-1} är som lägst för 2:1, 2 h (1) och 2:1, 2 h (2). Notera från Figur 1 att glukosenheten efter oxidation fortfarande kan innehålla hydroxylgrupper på C6-positionen, vilket medför att polymerer med fullständigt oxiderade hydroxylgrupper kring C2-C3-bindningen fortfarande ger utslag vid 3300 cm^{-1} . Detta är en anledning till att det i denna studien inte erhöles ett kvantitativt värde för oxidationsgraden, och därmed inget numeriskt responsvärde i den faktoriella designen. Likaledes ses i Figur 5 att amplituden vid 1735 cm^{-1} är högst för samma prover. Dessa två resultat indikerar enligt teorin att nämnda prover innehåller lägst halt av hydroxylgrupper samt högst halt av aldehydgrupper, vilket därmed påvisar att de har högst oxidationsgrad.

Då den längsta tiden och det högsta valda förhållandet mellan perjodat och MCC gav högst oxidationsgrad kan det vara av intresse att vidare undersöka dessa faktorer. En längre reaktionstid samt ett högre förhållande mellan perjodat och cellulosa skulle kunna resultera i högre oxidationsgrad, men det skulle även kunna leda till fler biprodukter som stör under regenerationen [2]. Det har bland annat visats att när reaktionstiden överskrider 15 minuter, ökar antalet lösliga föroreningar som bildas under reaktionens gång [2]. Däremot kan den korta reaktionstiden ifrågasättas då syftet från ett industriellt perspektiv är att framställa så mycket DAC som möjligt. Därav är inte en reaktionstid på 15 minuter applicerbar. Dessutom finns det ytterligare studier med längre reaktionstid för oxidation av cellulosa, som ändå har erhållit en god omsättning av perjodat [2][7].

För att identifiera eventuella biprodukter som bildades under oxidationen tillämpades SIMS och MALDI. Från detta konkluderades att framförallt olika jodföreningar närvarade i provet. Observera i Figur 6 och 7 att jodidjoner, jodatjoner och perjodatjoner har relativt höga toppar i masspektret. Det var av vikt att genomföra kvalitativa analyser med både SIMS och MALDI då den tidigare fragmenterar molekyler som analyseras i provet [17][18]. Det är även en möjlig förklaring till det stora antalet jodidjoner som uppkom på masspektret. MALDI, som är mer varsam mot dess analyter, kunde dock med sin data styrka att jodidjoner fanns i provet innan masspektrometrin då även den ger starkt utslag vid 126.90 u [19]. Detta kan även förklara varför perjodatet detekterades i förening med natrium, vilket skulle föreslå att natrium- och perjodatjonerna återbundit under torkningen av provet och inte fragmenterades under analysen.

5.2 Kemisk regeneration

För den kemiska regenerationen kan en förlust, snarare än den ökning som förväntas, observeras i Tabell 4. En bidragande faktor till detta är troligtvis att olika jodföreningar uppstår från perjodatets komplicerade system av reaktionsvägar. Dessa jodföreningar kan i sin tur orsaka sidoreaktioner som hindrar regenerationen av perjodat. Den tidigare planerade separationen av biprodukter från spadet, både innan och efter oxidation av cellulosa, kunde inte genomföras. Detta på grund av de problem som uppstod med förlust under den kemiska regenerationen samt att analysen av biprodukterna dröjde.

Metoden som används för att regenerera perjodat är en beprövad metod som används i flertalet rapporter med framgång för kemisk regeneration [2][7]. Diskrepansen mellan detta arbete och tidigare studier kan bero på att forskare ofta framhäver de framgångsrika resultaten i en rapport, medan de misslyckade fallen många gånger inte lyfts fram [23]. Detta ger en vinklad bild av studien som är till forskarnas fördel, och gör att det kan bli svårt att reproducera resultat. Under de senaste åren har det blivit en allt starkare debatt om reproducerbarhet inom olika forskningsområden [24].

Till följd av det låga utbytet gjordes en modifiering av metoden för varje försök av regeneration av perjodat; detta för att identifiera en möjlig faktor som orsakar den stora förlusten. För försök 1 kan förlusten möjligtvis förklaras av att kärlet inte täcktes av aluminiumfolie, vilket kan ha orsakat en fotoinducerad nedbrytning av perjodat. När detta åtgärdades med ett folietäckt kärl under det andra försöket, kan en knapp fördubbling av perjodatkärlmängden efter regenerationen mellan försök 1 och 2.1 observeras, dock är det fortfarande en förlust av perjodat. Under försök 2.2 och 3 sköljdes återflödeskylaren med en liten mängd avjoniserat vatten för att få med all fällning i provet, förutom att kärlet också täcktes med folie. Detta resulterade i en relativt låg förlust på 7.8% för försök 2.2. Däremot är detta resultat inte tillförlitligt då regenerationen för försök 3 gjordes på motsvarande sätt men gav en betydligt större förlust på 44.8%. Den stora spridningen i resultatet tyder på en låg repeterbarhet och för att utesluta att spridningen orsakas av analysmetoden UV-Vis utfördes även en gravimetrisk analys. Då uteslöts tillsatsen av saltsyra och paraperjodatfällningen torkades och vikten uppmättes, vilket ses i Tabell 5. Likt UV-Vis-analysen, visar även den gravimetriska analysen en stor variation av resultat och bekräftar därav att något okänt händer under reaktionen. Det kan även konstateras att spridningen inte orsakas av handhavandefel hos personer som utför experimentet; försök 1–4 i Tabell 5 utfördes av en och samma oberoende person, men gav trots detta en stor spridning av resultat.

Den teoretiskt maximala mängden paraperjodatfällning som kan uppnås för försök 1 och 3 beräknades till 0.89 g respektive 0.41 g. I Tabell 5 kan det däremot ses att försök 1.2 överstiger motsvarande vikt. Detta kan dels förklaras av den masspektrometriska analysen i Figur 13 och 14. Där kan flera toppar som inte motsvarar jodföreningar observeras, vilket bekräftar att

paraperjodaten är förorenad och därmed kan väga mer än vad som är teoretiskt möjligt. Dels kan det förklaras av att proverna inte fick torka fullständigt och visar därför en missvisande vikt. Från Figur 6 och 11 observeras att förhållandet mellan perjodat och jodat ökar från oxidationen till regenerationen. Detta är en direkt motsats till vad som observeras i Figur 7 och 12 där förhållandet istället minskar. Resultatets tvetydighet medför att det inte är möjligt att dra några tillförlitliga slutsatser kring hur förhållandet har förändrats.

5.2.1 Cyklicitet

Den förmodade paraperjodutfällningen som bildades under försök 3 i Tabell 5 undersöktes ytterligare för att utvärdera perjodats cyklicitet, i.e., dess möjlighet att återanvändas för att oxidera MCC med likvärdiga resultat som i första cykeln. I Figur 10 ses att det inte finns någon skillnad i halten aldehydgrupper mellan DAC-2 och MCC, vilket tyder på att det inte skett någon oxidation alls i DAC-2. Däremot visar Figur 9 att DAC-2 innehåller färre hydroxylgrupper än både DAC-1 och MCC, vilket förefaller motsäggande då det borde implicera att det skett en oxidation. En möjlig förklaring till den reducerade oxidationsförmågan hos paraperjodat kan vara att molekylen oktahedrisk geometri leder till att den koordinerar med glukosenheterna på ett annat sätt jämfört med perjodat, som är tetraedrisk. En annan möjlig förklaring är att det under vissa förhållanden kan bildas ketalgrupper som skulle minska halten hydroxylgrupper utan att påverka mängden aldehydgrupper. Den senare är dock mindre sannolik eftersom båda oxidationer skedde under samma betingelser, med undantag för oxidationsmedlen som var olika. Med orsak av detta konkluderas att cykliciteten blir tämligen låg för den kemiska regenerationsprocessen.

5.3 Elektrokemisk regeneration

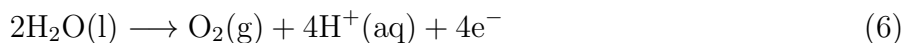
För den elektrokemiska regenerationen utfördes flera analyser för att undersöka omsättningen av perjodat. Spec-EL-analysen i Figur 18 visar att den stora toppen kring 240 nm har en mindre utbuktning på vänstersidan. För att undersöka orsaken gjordes en analys av datan, vilken illustreras i Figur 20. Om en topp på ett spektrum enbart representerar ett ämne skall absorbansen för två parallella punkter med olika våglängder ändras likvärdigt över tid; toppens form skall förbli symmetrisk. Om toppen däremot representerar fler än ett ämne kan absorbansen vid de två våglängderna ändras på olika sätt i förhållande till varandra. Denna teknik tillämpades genom att undersöka absorbansen vid 230 och 250 nm i Figur 18. Eftersom absorbansen vid de två våglängderna inte ändras på samma sätt drogs slutsatsen att toppen representerar två olika ämnen.

Efter vidare analys och jämförelser med litteraturvärden för jodföreningar gjordes antagandet att den vänstra toppen vid 230 nm i Figur 17, representerar perjodat [25]. Den vassa, höga toppen

runt 250 nm bestämdes som jodradikaler, $I^\bullet$, i en vattenlösning med pH 3. Dessa förväntas ha bildats från jodidjoner som börjades bildas redan vid oxidationen av cellulosan [26][27]. Utvecklingen av jodradikalerna kan därefter ha bidragit till bildandet av toppen vid 330 nm, som uppstår vid 1.05 V (minut 22) och når sitt maximum vid 1.3 V (minut 27) [27]. Våglängden pekar på att detta är hypojodsyra, HIO, löst i vatten vid pH 3, vilket är ett ämne som är svårt att konvertera tillbaka till perjodatjoner [25]. Den stora mängden jodidjoner närvarande i provet har även hög reaktivitet med jodatjoner som då bildar ytterligare hypojodsyra [27].

I syfte att elektrokemiskt regenerera perjodat så effektivt som möjligt, fastställdes ett potentialintervall där störst mängd jodatjoner konverterades till perjodatjoner, se ekvation 4. Det var även önskvärt att så liten mängd biprodukter som möjligt bildades, med ändamål att göra processen cyklisk. Figur 17 visar att perjodat oxiderades mest mellan minut 23 och 24, där spänningen rörde sig från 1.1–1.15 V. Detta resulterade i en ström mellan 0.275–0.4435 mA genom lösningen.

Allt eftersom potentialen stegrades upp oxiderades troligtvis även vattenmolekyler, H_2O , till fria protoner, H^+ , och syrgas, O_2 , enligt ekvation 6 [28].



Oxidationen av vattenmolekyler började ske vid cirka 1.2 V (minut 25) varvid syrgas började bubbla bort från lösningen [28]. Detta gav upphov till att datan från absorptionsspektrumet i Figur 16 började förvrängas, då de frigjorda protonerna orsakade en förurning av lösningen allt eftersom mätningen utfördes. Protonerna orsakar en förskjutning av våglängderna där molekyler absorberar ljus, eftersom att det är beroende av lösningens pH [25]. Förurningen borde dock ha haft mindre inverkan på datans tillförlitlighet, jämfört med den nybildade syrgasen.

5.4 Framtida studier

För att vidare utöka kunskapen kring områdena som undersöks i denna studien, finns flera punkter att utgå ifrån. Detta för att skapa en stabilare grund med tydliga indikatorer på vad som har störst påverkan på den elektrokemiska regenerationen av perjodat. Förslag på områden som kan undersökas är:

- Noggrannare bestämning av exakta potentialer kring 1.1 V som maximerar bildandet av perjodat, samtidigt som det inte gynnar bildandet av biprodukter.
- Huruvida pH påverkar regenerationseffektiviteten samt hur spektrumet för UV-Vis förändras i olika sura miljöer.
- Uppskalning av regenerationen kring den undersökta potentialen för att med noggrannare analysverktyg kunna bestämma vilka biprodukter som bildas samt om den större skalan kräver andra förhållanden.
- Ytterligare analys av de potentiella reaktionsvägarna som sker genom hela processens gång. Detta kan förklara vad som orsakar bildandet av oönskade biprodukter samt ge en tydligare bild om vilka förhållanden som är mest gynnsamma, med målet att nå ett högre utbyte.

6 Slutsatser

I studien konstateras att det i oxidationen av cellulosa samt den kemiska och elektrokemiska regenerationen av perjodat bildas flera biprodukter. Analysena pekar på att dessa är jodid, jodradikaler och hypojodsyra. Nämnade analyter är med hög sannolikhet orsaken till att regenerationseffektiviteten av perjodat avsevärt försämras. I den elektrokemiska regenerationen fastställdes det potentialintervall som gav upphov till högst regenerationseffektivitet till 1.0–1.15 V. I den kemiska regenerationen uppnåddes inga framgångsrika resultat att regenerera perjodat, vilket framkom av mätningar med UV-Vis.

Trots att det i arbetet inte tillvägabringats en process för skalbar produktion av dialdehydcellulosa har flera upptäckter gjorts som vidare kan undersökas, med ändamål att kunna ersätta plast av fossilt ursprung.

Referenser

- [1] Lukás Münster, Jan Vícha, Jirí Klofáč, Milan Masar, Pavel Kucharczyk och Ivo Kuritka. “Stability and aging of solubilized dialdehyde cellulose”. I: *Cellulose* 24.21 (2017), s. 2753–2766. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1314-x>.
- [2] Henrikki Liimatainen, Juho Sirviö, Heikki Pajari, Osmo Hormi och Jouko Niinimäki. “Regeneration and Recycling of Aqueous Periodate Solution in Dialdehyde Cellulose Production.” I: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 33.4 (2013), s. 258–266. DOI: 10.1080/02773813.2013.783076.
- [3] Charles James Moore. “Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat”. I: *Environmental Research* 108.2 (2008). The Plastic World, s. 131–139. DOI: 10.1016/j.envres.2008.07.025.
- [4] PubChem [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 23667635, Sodium periodate; [citerad 2022 Feb. 1]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-periodate>.
- [5] Melissa Petruzzello. *Cellulose* [Internet]. Chicago: Encyclopædia Britannica, Inc.; 2022 [citerad 2022-03-29]. URL: <https://www.britannica.com/science/cellulose>.
- [6] Thomas Heinze, Omar A. El Seoud och Andreas Koschella. *Cellulose Derivatives - Synthesis, Structure and Properties*. Springer, Cham, 2018. ISBN: 9783319731681.
- [7] Elisabeth Höglund. “Production of Dialdehyde Cellulose and Periodate Regeneration: Towards feasible oxidation processes”. Examensarb. Karlstads universitet, 2015. URL: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kau:diva-38156>.
- [8] Sebastian Arndt, Dominik Weis, Kai Donsbach och Siegfried R. Waldvogel. “The “Green” Electrochemical Synthesis of Periodate”. I: *Angewandte Chemie International Edition* 59.21 (2020), s. 8036–8041. DOI: 10.1002/anie.202002717.
- [9] M. Lister och P. Rosenblum. “The oxidation of nitrite and iodate ions by hypochlorite ions”. I: *Canadian Journal of Chemistry* 39 (febr. 2011), s. 1645–1651. DOI: 10.1139/v61-211.
- [10] Xugang Dang, Peng Liu, Mao Yang, Hangxia Deng, Zhihua Shan och Wenjuan Zhen. “Production and characterization of dialdehyde cellulose through green and sustainable approach”. I: 26.18 (2019), s. 9503–9515. DOI: 10.1007/s10570-019-02747-9.
- [11] Douglas C. Montgomery. *Design and Analysis of Experiments*. Wiley, 2004. ISBN: 047148735X, 9780471487357.
- [12] J.M. Hollas. *Modern Spectroscopy*. Wiley, 2004. ISBN: 9780470094716.
- [13] Jonas Simon, Otgontuul Tsetsgee, Nohman Arshad Iqbal, Janak Sapkota, Matti Ristolainen, Thomas Rosenau och Antje Potthast. “A fast method to measure the degree of oxidation of dialdehyde celluloses using multivariate calibration and infrared spectroscopy”. I: *Carbohydrate Polymers* 278 (2022), s. 118887. ISSN: 0144-8617. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118887>.

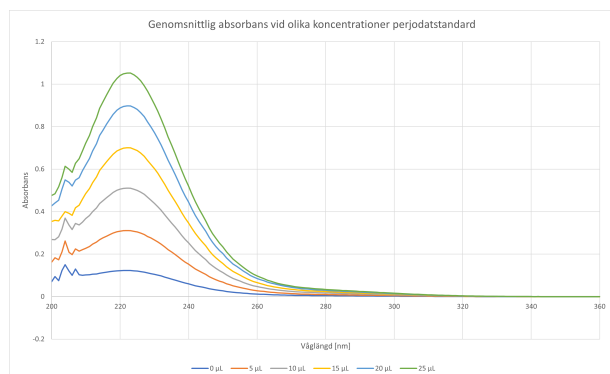
- [14] Jonathan Clayden, Nick Greeves och Stuart G Warren. *Organic chemistry*. 2. utg. Oxford: Oxford University Press, 2012. ISBN: 9780199270293.
- [15] Noémie Elgrishi, Kelley J. Rountree, Brian D. McCarthy, Eric S. Rountree, Thomas T. Eisenhart och Jillian L. Dempsey. “A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry”. I: *Journal of Chemical Education* 95.2 (2018), s. 197–206. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [16] Jesus Garoz-Ruiz, Juan Victor Perales-Rondon, Aranzazu Heras och Alvaro Colina. “Spectro-electrochemical Sensing: Current Trends and Challenges”. I: *Electroanalysis* 31.7 (2019), s. 1254–1278. DOI: 10.1002/elan.201900075.
- [17] Sukbae Joo och Hong Liang. “Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)”. I: *Encyclopedia of Tribology*. Utg. av Q. Jane Wang och Yip-Wah Chung. Boston, MA: Springer US, 2013, s. 2989–2994. ISBN: 978-0-387-92897-5. DOI: 10.1007/978-0-387-92897-5_1218.
- [18] Kamlesh Shrivastava och Mitsutoshi Setou. “Chapter 4 - Imaging Mass Spectrometry: Sample Preparation, Instrumentation, and Applications”. I: *Advances in Imaging and Electron Physics*. Utg. av Peter W. Hawkes. Vol. 171. Advances in Imaging and Electron Physics. Elsevier, 2012, s. 145–193. DOI: 10.1016/B978-0-12-394297-5.00004-0.
- [19] Michael Karas och Ralf Krüger. “Ion Formation in MALDI: The Cluster Ionization Mechanism”. I: *Chemical Reviews* 103.2 (2003), s. 427–440. DOI: 10.1021/cr010376a.
- [20] Wikimedia Commons. *Ionization during MALDI method*. 2014. URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Maldi.svg>.
- [21] University of California, Los Angeles. *Infrared Spectroscopy Table [Internet]*. Los Angeles: UCLA Chemistry and Biochemistry; 2001 [citerad 2022-05-05]. URL: <https://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/IR/ir.html>.
- [22] Walker M.J. Burns D.T. “Origins of the method of standard additions and of the use of an internal standard in quantitative instrumental chemical analyses.” I: (2019). DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01754-w>.
- [23] Engineering National Academies of Sciences och Medicine. *Reproducibility and Replicability in Science*. Washington, DC: The National Academies Press, 2019. ISBN: 978-0-309-48616-3. DOI: 10.17226/25303.
- [24] Stephanie Miceli. “Reproducibility and Replicability in Research”. I: *The National Academies In Focus* 18.1 (2019), s. 12–14. DOI: <https://www.nationalacademies.org/news/2019/09/reproducibility-and-replicability-in-research>.
- [25] N.N. Kazantseva, A. Ernepesova, A. Khodjamamedov, O.A. Geldyev och B.S. Krumgalz. “Spectrophotometric analysis of iodide oxidation by chlorine in highly mineralized solutions”. I: *Analytica Chimica Acta* 456.1 (2002), s. 105–119. ISSN: 0003-2670. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01625-7.
- [26] Ludovic Troian-Gautier, Michael D. Turlington, Sara A. M. Wehlin, Andrew B. Maurer, Matthew D. Brady, Wesley B. Swords och Gerald J. Meyer. “Halide Photoredox Che-

- mistry”. I: *Chemical Reviews* 119.7 (2019), s. 4628–4683. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00732.
- [27] Linda K. Weavers, Inez Hua och Michael R. Hoffmann. “Degradation of triethanolamine and chemical oxygen demand reduction in wastewater by photoactivated periodate”. I: *Water Environment Research* 69.6 (1997), s. 1112–1119. DOI: <https://doi.org/10.2175/106143097X125849>.
- [28] P.J. Atkins, Julio De Paula och James Keeler. *Atkins’ Physical Chemistry*. Oxford Univ. Press, 2018. ISBN: 9780198769866 0198769865.

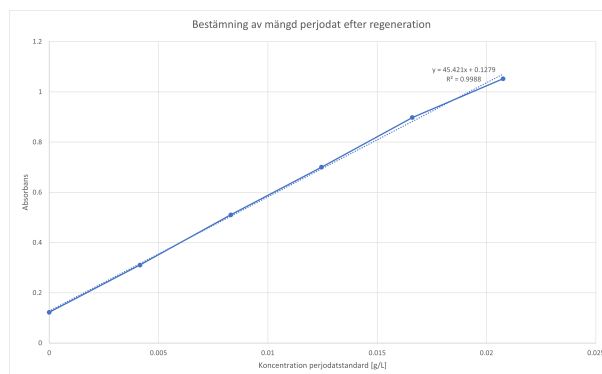
Bilagor

A Mätningar från UV-Vis

A.1 Efter oxidation

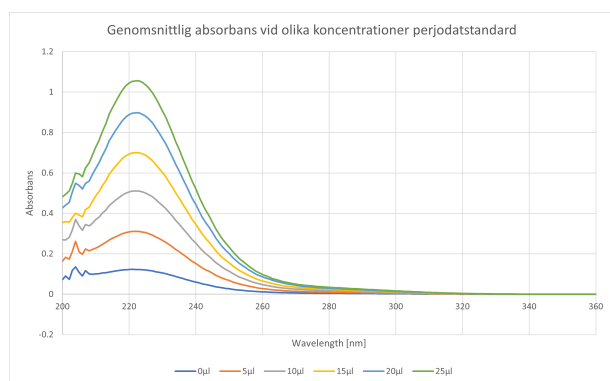


(a) Absorptionsspektrum från UV-Vis med olika volymer tillsatt perjodatstandard.

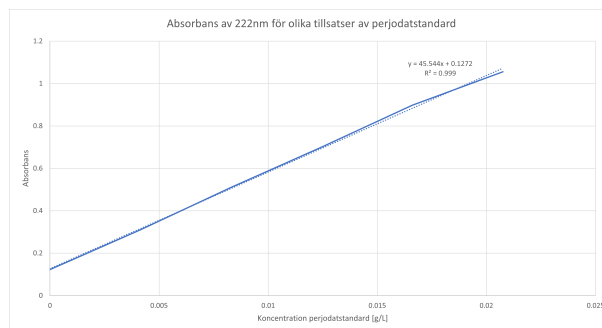


(b) Linjärisering av absorbansvärden från standardadditionen.

Figur A.1: Bestämning av mängd perjodat efter oxidation, försök 1.

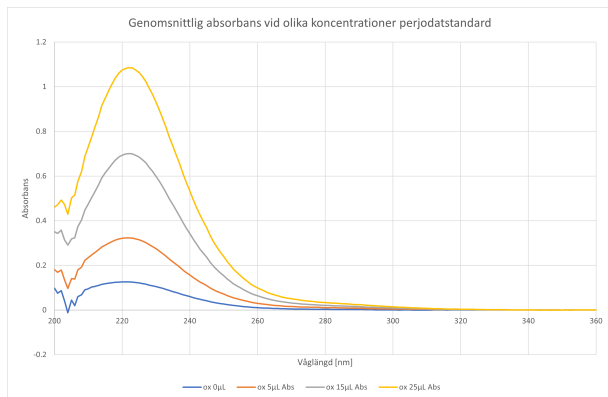


(a) Absorptionsspektrum från UV-Vis med olika volymer tillsatt perjodatstandard.

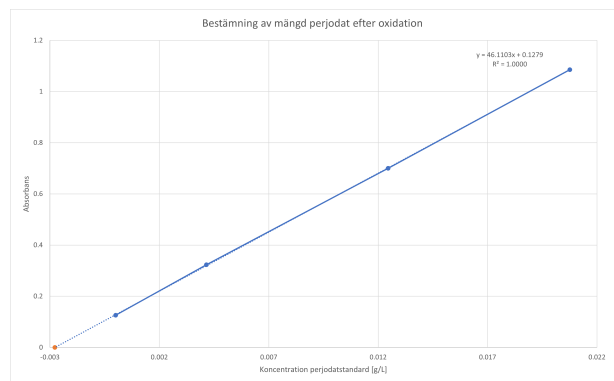


(b) Linjärisering av absorbansvärden från standardadditionen.

Figur A.2: Bestämning av mängd perjodat efter oxidation, försök 2.1.



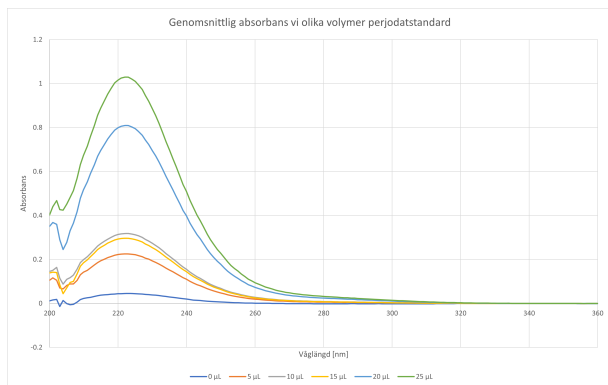
(a) Absorptionsspektrum från UV-Vis med olika volymer tillsatt perjodatstandard.



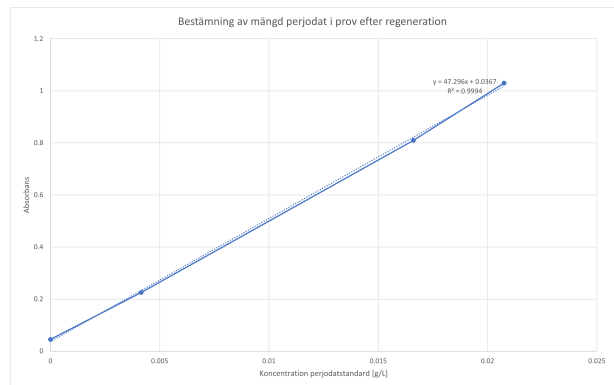
(b) Linjärisering av absorbansvärden från standardadditionen.

Figur A.3: Bestämning av mängd perjodat efter oxidation, försök 2.2.

A.2 Efter regeneration

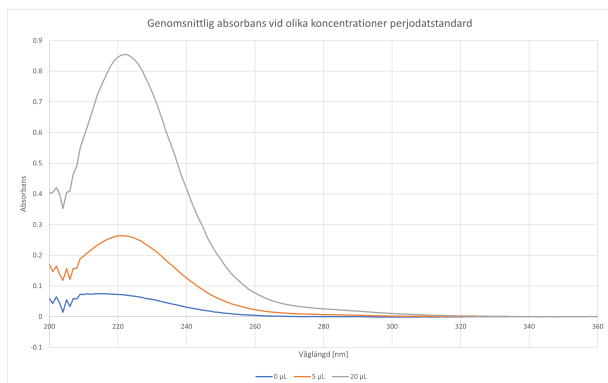


(a) Absorptionsspektrum från UV-Vis med olika volymer tillsatt perjodatstandard.

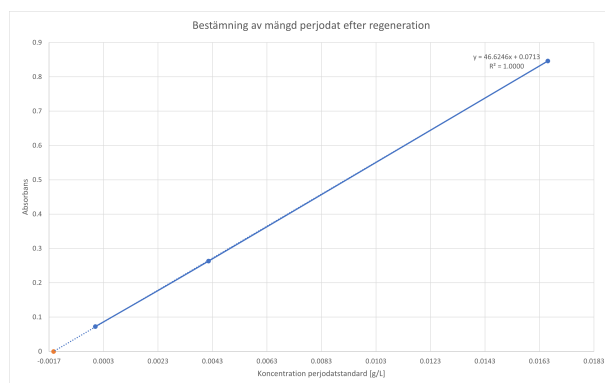


(b) Linjärisering av absorbansvärden från standardadditionen.

Figur A.4: Bestämning av mängd perjodat efter regeneration, försök 1.



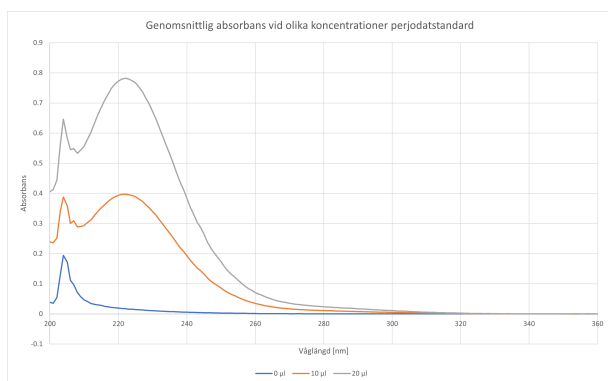
(a) Absorptionsspektrum från UV-Vis med olika volymer tillsatt perjodatstandard.



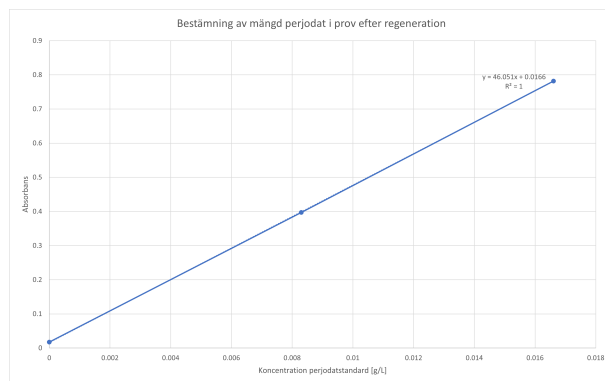
(b) Linjärisering av absorbansvärden från standardadditionen.

Figur A.5: Bestämning av mängd perjodat efter regeneration, försök 2.2.

A.3 Efter separation av paraperjodat



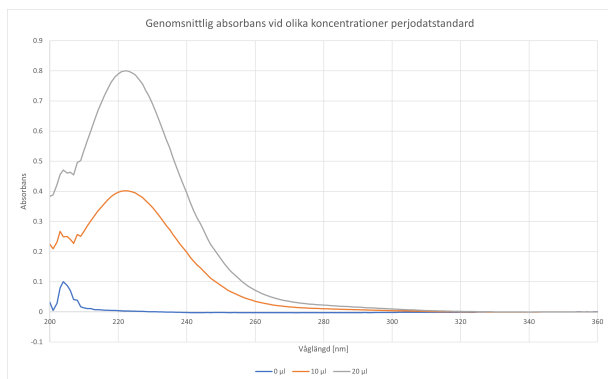
(a) Absorptionsspektrum från UV-Vis med olika volymer tillsatt perjodatstandard.



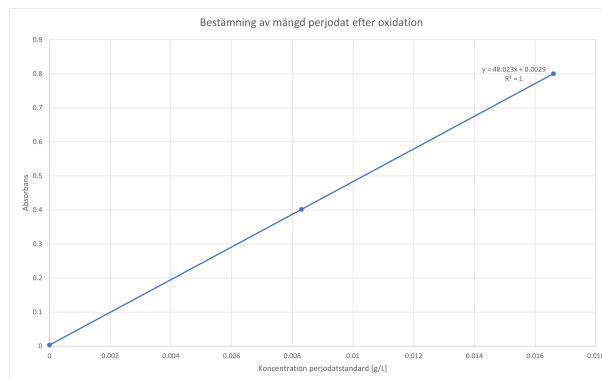
(b) Linjärisering av absorbansvärden från standardadditionen.

Figur A.6: Bestämning av mängd perjodat efter separation av paraperjodat.

A.4 Efter andra cykelns oxidation



(a) Absorptionsspektrum från UV-Vis med olika volymer tillsatt perjodatstandard.



(b) Linjärisering av absorbansvärden från standardadditionen.

Figur A.7: Bestämning av mängd perjodat efter andra cykelns oxidation.

B Beräkning för teoretiskt maximal mängd paraperjodat

I redoxreaktionen med cellulosa är förhållandet mellan NaIO_4 och NaIO_3 1:1.

- Förbrukning av NaIO_4 : $6.0 \frac{\text{g}}{\text{L}} \iff 0.028 \text{ M}$
- Bildning av NaIO_3 : $0.028 \text{ M} \iff 5.55 \frac{\text{g}}{\text{L}}$

I den kemiska regenerationen är förhållandet mellan NaIO_3 och $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$, enligt ekvation 4.

- Maximalt bildad koncentration $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$: 0.028 M
- Reaktionslösningens volym: 0.050 L
- Maximalt bildad massa $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$: 0.412 g



CHALMERS