

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

CENTRUM MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU

FACULTY OF CHEMISTRY

MATERIALS RESEARCH CENTRE

## STUDIUM ORGANICKÉ HMOTY LIGNITU

STUDY OF LIGNITE ORGANIC MATTER

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. LEOŠ DOSKOČIL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. MILOSLAV PEKAŘ, CSc.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	<b>FCH-DIZ0089/2013</b>	Akademický rok: <b>2013/2014</b>
Ústav:	Centrum materiálového výzkumu	
Student(ka):	<b>Ing. Leoš Doskočil</b>	
Studijní program:	Fyzikální chemie (P1404)	
Studijní obor:	Fyzikální chemie (1404V001)	
Vedoucí práce	<b>prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.</b>	
Konzultanti:		

### Název dizertační práce:

Studium organické hmoty lignitu

### Zadání dizertační práce:

Pomocí fyzikálně-chemických metod dostupných na pracovišti fakulty chemické a pomocí zavedených metod v zahraniční laboratoři na Univerzitě v Poitiers je cílem studovat organickou hmotu jihomoravského lignitu a případně zohlednit získané výsledky pro neenergetické aplikace lignitu.

### Termín odevzdání dizertační práce: 31.3.2014

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

-----  
Ing. Leoš Doskočil  
Student(ka)

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 3.7.2009

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **Abstrakt**

Tato práce se zabývá studiem organické hmoty jihomoravského lignitu pomocí dostupných fyzikálně-chemických metod a obdržené výsledky jsou případně zohledněny pro neenergetické aplikace lignitu. Organická hmota lignitu byla studována degradačními metodami, které zahrnovaly oxidaci CuO, termochemolýzu s TMAH, DFRC metodu. Zvláštní pozornost byla věnována oxidaci lignitu peroxidem vodíku, která byla provedena za různých reakčních podmínek (čas a teplota). Byla provedena termická degradace v inertní atmosféře k sledování chemických změn lignitu (včetně lignitu s různou úpravou) v průběhu pyrolýzy s využitím různých metod, a to zvláště TG-FTIR k analýze plynných produktů a FTIR k analýze zbytků uhlí po skončení pyrolýzy. Dále byly charakterizovány výluhy extrahované z lignitu působením vody při okolní teplotě, a to zejména z hlediska obsahu organických látek.

## **Abstract**

This work deals with the study of organic matter in the South Moravian lignite using the available physico-chemical methods and the results obtained are eventually considered for non-energy applications of lignite. Lignite organic matter was studied by degradation methods, which included CuO oxidation, thermochemolysis with TMAH and DFRC method. Special attention was paid to the lignite oxidation with hydrogen peroxide, which was carried out under different reaction conditions (time and temperature). Thermal degradation was performed in an inert atmosphere in order to observation of chemical change of lignite (including lignite after extraction with chloroform, demineralised lignite, remineralised lignite) during pyrolysis by means of various methods, especially TG-FTIR for analysis of gaseous products and FTIR for analysis the residual lignite after pyrolysis. Further, water-soluble fractions from lignite were characterized, particularly in terms of the content of organic substances.

**Klíčové slova:** lignit, bitumen, degradační metody, vodné výluhy

**Keywords:** lignite, bitumen, degradation methods, water-soluble fractions

DOSKOČIL, L. *Studium organické hmoty lignitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 221 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc..

### **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÉ ZÁKLADY</b> .....	<b>10</b>
2.1	Obecný úvod ke vzniku uhlí .....	10
2.1.1	Biochemická fáze .....	10
2.1.2	Geochemická fáze .....	10
2.2	Složení uhlí .....	11
2.3	Pohled na strukturu uhlí .....	13
2.3.1	Vývoj struktury uhlí .....	13
2.3.1.1	Rašelinění .....	13
2.3.1.2	Biochemická raná fáze prouhelnění .....	14
2.3.1.3	Geochemická fáze prouhelnění .....	15
2.3.1.4	Původ dusíku v uhlí .....	15
2.3.1.5	Původ síry v uhlí .....	16
2.4	Strukturní modely uhlí .....	16
2.4.1	Molekulární modely .....	16
2.4.2	Makromolekulární modely .....	17
2.5	Neenergetické využití uhlí .....	19
<b>3</b>	<b>SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY</b> .....	<b>21</b>
3.1	Chemické degradační metody .....	21
3.1.1	Oxidace CuO .....	21
3.1.1.1	Mechanismus oxidace CuO .....	21
3.1.2	Termochemolýza a pyrolýza-GC-MS .....	22
3.1.2.1	Mechanismus termochemolýzy .....	24
3.1.3	Derivatizace následovaná redukčním štěpením (DFRC) .....	24
3.1.3.1	Mechanismus reakce .....	25
3.1.4	Termogravimetrie spojená s FTIR (TG-FTIR) .....	25
3.1.5	Oxidace peroxidem vodíku H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	26
3.1.5.1	Mechanismus oxidace H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	27
3.2	Nedestruktivní metody .....	30
3.2.1	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) .....	30
3.3	Izolace organického materiálu extrakcí vodou z lignitu .....	31
<b>4</b>	<b>CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE</b> .....	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>33</b>

5.1	Lignit jako materiál .....	33
5.2	Charakterizace bitumenu a jeho vliv na sorpční vlastnosti lignitu.....	33
5.2.1	Extrakce bitumenu z lignitu .....	33
5.2.2	FTIR bitumenu .....	33
5.2.3	Fluorescenční spektrometrie bitumenu .....	33
5.2.4	Elementární analýza .....	33
5.2.5	Sorpce methylenové modři na lignit a lignit zbavený bitumenu.....	33
5.2.6	Sorpce měďnatých iontů na lignit a lignit bez bitumenu .....	34
5.3	Chemická degradace lignitu a půdy .....	34
5.3.1	Oxidace CuO .....	34
5.3.2	Termochemolýza TMAH .....	34
5.3.3	Metoda DFRC .....	35
5.3.4	GC a GC-MS analýza produktů .....	35
5.4	Oxidace lignitu peroxidem vodíku.....	36
5.4.1	Oxidace lignitu .....	36
5.4.2	Derivatizace funkčních skupin hydrofilní frakce.....	36
5.4.3	Derivatizace funkčních skupin lipofilní frakce.....	36
5.4.4	FTIR spektrometrie .....	37
5.5	Termická degradace .....	37
5.5.1	Příprava demineralizovaného a remineralizovaného lignitu.....	37
5.5.2	Termochemolýza s TMAH .....	37
5.5.3	Dvoukroková termochemolýza .....	37
5.5.4	FTIR analýza vzorků lignitu .....	37
5.5.5	Termogravimetrie.....	37
5.5.6	Termogravimetrie s FTIR .....	38
5.5.7	Analýza pyr-GC-MS .....	38
5.6	Analýza vodných výluhů z lignitu .....	38
5.6.1	Postup extrakce .....	38
5.6.2	UV-VIS a FTIR spektrometrie.....	39
5.6.3	XPS .....	39
5.6.4	Fluorescenční spektrometrie .....	39
5.6.5	Termochemolýza.....	39
5.6.6	Derivatizace chloroformové frakce.....	39
<b>6</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>40</b>
6.1	Charakterizace bitumenu a jeho vliv na sorpční vlastnosti lignitu.....	40
6.1.1	Spektrometrická charakterizace bitumenu .....	40
6.1.2	Sorpce methylenové modři na lignit a lignit bez bitumenu .....	44
6.1.3	Sorpce měďnatých iontů na lignit a lignit bez bitumenu .....	46

6.1.4	Shrnutí .....	47
6.2	Degradační metody při studiu lignitu a půdy .....	48
6.2.1	Degradační produkty CuO, termochemolýzy a DFRC .....	48
6.2.2	Celkový obsah ligninu a degradační poměry .....	51
6.2.3	Shrnutí .....	54
6.3	Oxidace lignitu peroxidem vodíku .....	55
6.3.1	Výtěžky oxidačních produktů .....	55
6.3.2	FTIR spektrometrie .....	55
6.3.3	Analýza hydrofilní frakce .....	56
6.3.4	Lipofilní frakce.....	63
6.3.5	Shrnutí .....	63
6.4	Termická degradace .....	64
6.4.1	Termochemolýza s TMAH .....	64
6.4.1.1	Shrnutí .....	65
6.4.2	Dvoukroková termochemolýza .....	67
6.4.3	FTIR analýza vzorků lignitu .....	68
6.4.3.1	Shrnutí .....	79
6.4.4	Termická analýza vzorků lignitu na TGA a TGA-FTIR.....	80
6.4.4.1	Shrnutí .....	89
6.4.5	Analýza pyr-GC-MS .....	90
6.4.5.1	Shrnutí .....	95
6.5	Analýza vodných výluhů z lignitu .....	96
6.5.1	Základní charakterizace připravených frakcí .....	96
6.5.2	UV-VIS spektrometrie .....	96
6.5.3	FTIR analýza .....	98
6.5.4	XPS analýza .....	99
6.5.5	Termochemolýza.....	105
6.5.6	Analýza extraktu .....	106
6.5.7	Shrnutí .....	108
<b>7</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>109</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>112</b>
<b>9</b>	<b>SEZNAM ZKRATEK.....</b>	<b>129</b>
<b>10</b>	<b>PŘÍLOHY.....</b>	<b>130</b>
10.1	Příloha 1: Článek.....	139
10.2	Příloha 2: Rukopis článku 1.....	170
10.3	Příloha 3: Rukopis článku 2.....	216

10.4.Příloha 4: Životopis.....	218
10.5 Příloha 5: Publikační činnost.....	220



# 1 ÚVOD

Lignit je hojně rozšířený přírodní materiál, který představuje nejméně prouhelněný typ uhlí. Nízká hodnota výhřevnosti, vysoký obsah vody a kyslíku z něj činí velmi málo kvalitní uhlí pro spalování v elektrárnách. Tento převažující neefektivní přístup představuje zbytečné plýtvání cenné suroviny, pro kterou se nabízí řada efektivnějších a přínosnějších využití, které mohou být také šetrnější k životnímu prostředí.

Bohužel, dosavadní znalosti struktury uhlí, jsou poměrně omezené, třebaže jeho studiem se vědci zabývají již déle jak sto let. Znalost struktury uhlí, resp. organické hmoty by přitom jistě posunula naše hranice chápání a využití uhlí, ale také poznání jeho vzniku a nejspíše by taktéž umožnila alespoň z větší části hlouběji vysvětlit mnohé fyzikálně-chemické děje jako sorpce, oxidace, spalování, pyrolýzní zpracování, extrakce apod. Uhlí je však složitou komplexní směsí organických a anorganických látek, která se vyznačuje především svou nerozpustností, a znesnadňuje tak jeho analýzu. Navzdory výraznému rozvoji analytických technik a metod v posledních desetiletích, poznání struktury nevede stále ke svému kýženému cíli.

Ke studiu organické hmoty jsme motivováni především zkušenostmi z oblasti huminové chemie a snahou implementovat je na jihomoravský lignit, který je po řadu let předmětem studia našeho pracoviště z hlediska hledání nových a vylepšení stávajících neenergetických aplikací lignitu.

Pro studium organické hmoty byly zvoleny především degradační metody, z nichž některé jsou již dobře známé z aplikací na jiné materiály (termochemolýza, oxidace CuO, oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), a relativně nová metoda, která doposud nebyla vůbec aplikována na lignit, obecněji uhlí (DFRC). Taktéž byla snaha využít přístrojového vybavení TGA, TGA spojené s FTIR, pyr-GC-MS k sledování chemických procesů, které probíhají v lignitu při pyrolýze, včetně vzorcích lignitu různě upravených (extrakce, demineralizace, remineralizace).

Z hlediska aplikace lignitu jako organického hnojiva nebo půdního kondicionéru má význam charakterizace vodných výluhů. Tato problematika se rovněž dotýká oblastí, kde dochází ke kontaktu lignitu s vodou (např. sorpční lázně).

## 2 TEORETICKÉ ZÁKLADY

### 2.1 Obecný úvod ke vzniku uhlí

Uhlí vzniklo převážně z rostlinných zbytků, nahromaděných v oblastech mírného pásma ve vodních tocích, jezerech, mořských zálivech a lagunách [1]. Jejich postupným zaplňováním vznikaly bažiny, které v některých dalších geologických obdobích pokrývala další vegetace [1].

V období organogenní sedimentace bylo podnebí teplé a stejnosměrně vlhké, nikoliv však tropické, což umožňovalo vznik velkých ložisek uhlí v rozlohách nad 1000 km<sup>2</sup> a v mocnostech nad 10 m. Značné množství zásob uhlí se nahromadilo v geologických útvech svrchního karbonu a permu a zejména v třetihorách, kdy atmosférické a geologické podmínky byly nejpriznivější [1].

Černé uhlí se vyskytuje z časového hlediska především v období karbonu až křídly, hnědá uhlí jsou v naprosté většině třetihorního stáří. Procesy vzniku uhlí probíhají ve dvou fázích: biochemické a geochemické [1].

#### 2.1.1 Biochemická fáze

V průběhu biochemické fáze dochází nejdříve k hromadění rostlinného materiálu, později k jeho rozkladu. Nahromaděním rostlinného materiálu vznikají rašelině [1]. Jakmile rostlina odumře, stává se elementem nekromasy a začne se rozkládat. Rozkladné procesy se uskutečňují před překrytím rozkládající se nekromasy sedimentem. Probíhají za přímé účasti mikroorganismů, aerobních a anaerobních bakterií, hub, larev, červů a za působení vody, nerostných příměsí a plynů. Během rozkladu vznikají z plyných produktů především methan, amoniak, sulfan a oxid uhličitý. Zbytek tvoří tekuté, nebo tuhé látky poměrně bohaté na vodík. Z vůdčích rozkladných procesů vedoucích k uhlí je rašelinění, ke kterému dochází zčásti nebo úplně v subakvatickém prostředí, tedy v místech s částečným přístupem vzduchu. Avšak aby rašelinění skutečně vedlo ke vzniku uhlí, musí dojít k ochraně nekromasy před úplným rozkladem kombinací faktorů biologických, chemických a geologických. Biologická ochrana spočívá v omezení života mikroorganismů tvorbou látek pro ně jedovatých. Chemická ochrana probíhá v podobě ztráty vody dehydratací koloidů, která způsobí smrt rozkladných mikroorganismů [1].

Základem geologické ochrany je omezení přístupu vzdušného kyslíku, např. zalitím vodou nebo překrytím nánosem sedimentů [1]. Jakmile přestanou existovat podmínky vhodné pro existenci rozkladných organismů, ukončí se veškeré rozkladné procesy a tím i biochemická fáze. Dojde k tomu tehdy, když se rozložená a sedimenty překrytá ústrojná hmota dostane hlouběji pod zemský povrch. Tam u ní dojde dlouhodobým působením zejména tlaku a teploty k dalším chemickým reakcím, jimiž se organická hmota dále už nerozkládá, nýbrž se pouze proměňuje. Rašelinění je tak vystřídáno prouhelňováním, začíná geologická fáze [1].

#### 2.1.2 Geochemická fáze

Prouhelňování lze definovat jako složitý geochemický proces vytvářející z vrstev rašeliny a sapropelu hnědouhelnou, černouhelnou nebo antracitovou sloj [1]. Uhelná hmota, která prodělala ještě intenzivnější proměny, se mění v grafit. Nejdůležitějšími prouhelňovacími faktory jsou teplota a tlak. Význam časového faktoru je menší [1].

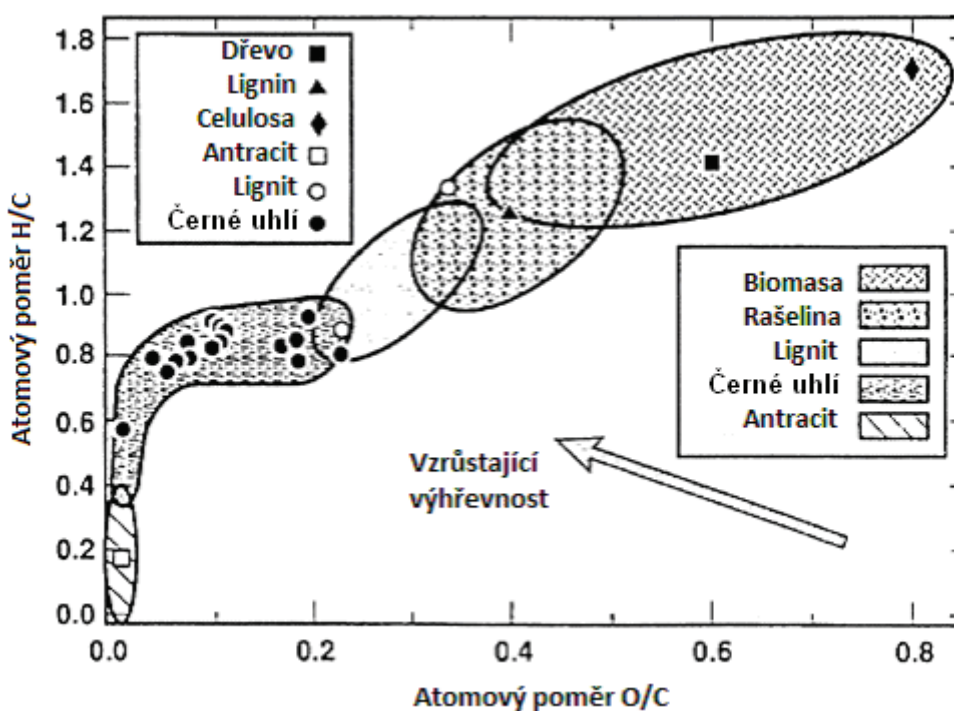
Vliv teploty je dán především tím, že její vzrůst snadno mění chemickou a strukturní stavbu organické hmoty. Tlak je významný zejména jako faktor výrazně ovlivňující objem plynné fáze a tím i intenzitu reakcí probíhajících při prouhelňování. Vliv času vyplývá z empirického poznání, že více prouhelňovaná uhlí se vyskytují až na výjimky jen ve starších geologických formách [1].

## 2.2 Složení uhlí

Hlavními prvky uhlí jsou uhlík, vodík, kyslík, dusík a síra, jejichž procentuální zastoupení se u jednotlivých typů uhlí mění. Obsah uhlíku, dosahující zhruba 55 hm. % v rašelině, se s prouhelňováním zvyšuje na více než 92 hm. % v antracitu, zatímco vodík klesá z 10 hm. % pod 3 hm. % a v případě kyslíku je 35 hm. % obsaženo v rašelině a klesá na 2 hm. % v antracitu [2]. Síra a dusík jsou přítomny pouze v malém množství a změna v jejich procentuálním zastoupení s postupujícím prouhelňováním je méně významná (obvykle méně než 2 hm. % [3]) [2]. Zde je potřeba poznamenat, že prvkové složení vyjádřené v hmotnostních procentech není z hlediska pochopení stavby organické hmoty uhlí zcela výstižné [1].

Atomový podíl aromatických uhlíků k celkovému počtu uhlíků, který je u lignitu roven 0,5, roste a u antracitu překračuje hodnotu 0,95 [2].

Mění se elementární složení se také odráží v poměru H/C, který se snižuje s postupujícím prouhelňováním. Průběh závislosti H/C na O/C pro rozdílné materiály je zachycen na Obr. 1, jedná se o tzv. van Krevelenův diagram [2].

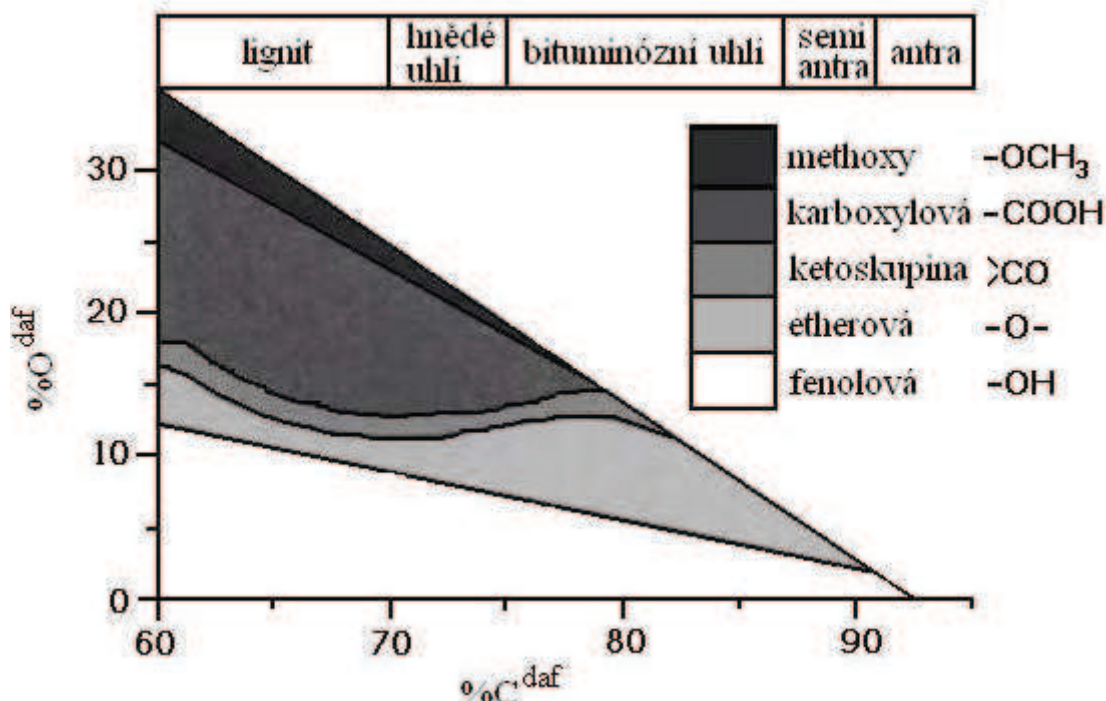


Obr. 1: Zobrazení van Krevelenova diagramu pro různé uhlíkaté materiály. Převzato z literatury [4].

Kyslík se vyskytuje hlavně ve funkčních skupinách karboxylových, karbonylových, hydroxylových (fenolové a alkoholové) a methoxylových, ovšem distribuce těchto funkčních skupin se mění s typem uhlí [5], jak je patrné z Obr. 2.

Většina dusíku se vyskytuje v uhlí ve formě pyrrolu a pyridinu, přičemž množství pyrrolu převažuje [6, 7]. Podle Burchila a Welcha [8], pyridinový dusík převažuje až u semi-antracitu a následně jeho obsah klesá s dalším prouhelněním. Celkový obsah dusíku podle autorů se zvyšuje do 85 % C<sup>daf</sup> a dále se již snižuje [8]. Ke stejným závěrům dospěl i Boudou a spol. [9].

Otázka výskytu aminů v uhlí není jednoznačně vyřešená [10]. Mullins a spol. [11] pozorovali malá množství aromatických aminů u všech studovaných typů uhlí pomocí XANES. Navíc zjistili, že u hnědého uhlí je podíl pyridinu velmi nízký, zatímco obsah pyridonu je značný. Kelemen a spol. [6] pozorovali v hnědém uhlí významný podíl kvartérního dusíku, který s vyšším prouhelněním klesal. Kvartérní dusík se může vytvořit interakcí dusíku pyridinu (včetně aromatického primárního aminu) s blízkou nebo sousední hydroxylovou skupinou karboxylové kyseliny nebo fenolu. Navzdory možnému výskytu aromatických primárních aminů, jejich množství je malé [6].



Obr. 2: Změna funkčních skupiny obsahujících kyslík v závislosti na obsahu uhlíku. Převzato z publikace [5]

Síra se v uhlí vyskytuje v organické i v anorganické formě. Z anorganické formy převažuje pyrit, ačkoliv mohou být přítomny i jiné sulfidy kovů nebo sírany (jako například sádra) [12]. Obsah síranů je však velmi malý (méně než 0,2 %) [13].

Organická síra je obsažena ve strukturách thiolů, sulfidů, disulfidů a thiofenů, benzothiofenů [13]. V hnědém uhlí se nachází významné množství alifatické síry (tj. dialkylsulfidů) a množství aromatické síry (tj. thiofeny a diarylsulfidy) se zvyšuje s postupujícím prouhelněním [14]. Množství thiofenu roste se zvyšujícím se množstvím uhlíku v uhlí a je vždy hlavní sirmou skupinou v bituminózním uhlí [15]. George a spol. [16] ve své práci ukázali, že obsah aromatické síry se s prouhelněním zvyšuje, zatímco obsah alifatické síry klesá.

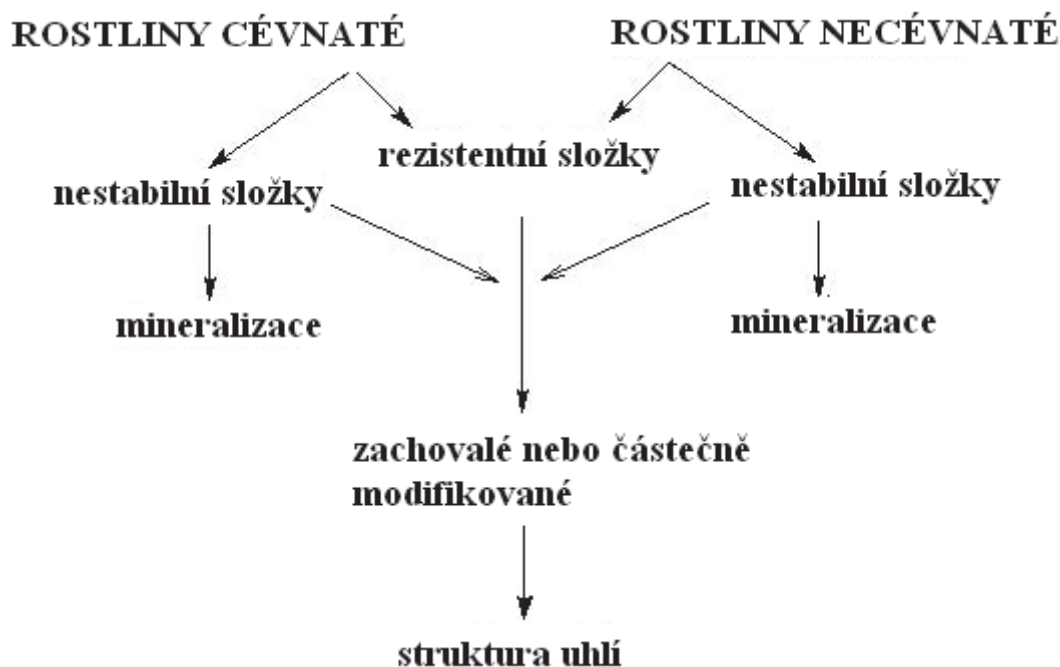
George a spol. [16] se domnívají, že alifatické sulfidy, pocházející z původních prekurzorů biomasy, jsou během prouhelňování postupně rozkládány a některé z nich mohou být transformovány na thiofeny, přičemž jíly mohou vystupovat jako katalyzátory.

Přes veškerá zobecňování je potřeba upozornit, že uhlí stejného typu může mít odlišnou distribuci sirmých skupin [15].

## 2.3 Pohled na strukturu uhlí

### 2.3.1 Vývoj struktury uhlí

Starší pohled vzniku struktury uhlí je ve značném zjednodušení založen na předpokladu, že rostliny jsou rozloženy mikroorganismy na malé molekuly a ty se vzájemně polymerizují za vzniku makromolekul [17]. Ve světle nových poznatků je tato představa opouštěna a přijímána teorie, podle které jsou makromolekuly uhlí vytvořeny hlavně z pozměněných rostlinných biopolymerů [17]. Vývoj struktury uhlí lze sledovat ve třech stádiích: rašelinění, biochemická a geochemická fáze prouhelňování [1]. Proces prouhelňování je schématicky zachycen na Obr. 3.



Obr. 3: Zobrazení procesu prouhelňování podle Hatcher a Clifforda [17].

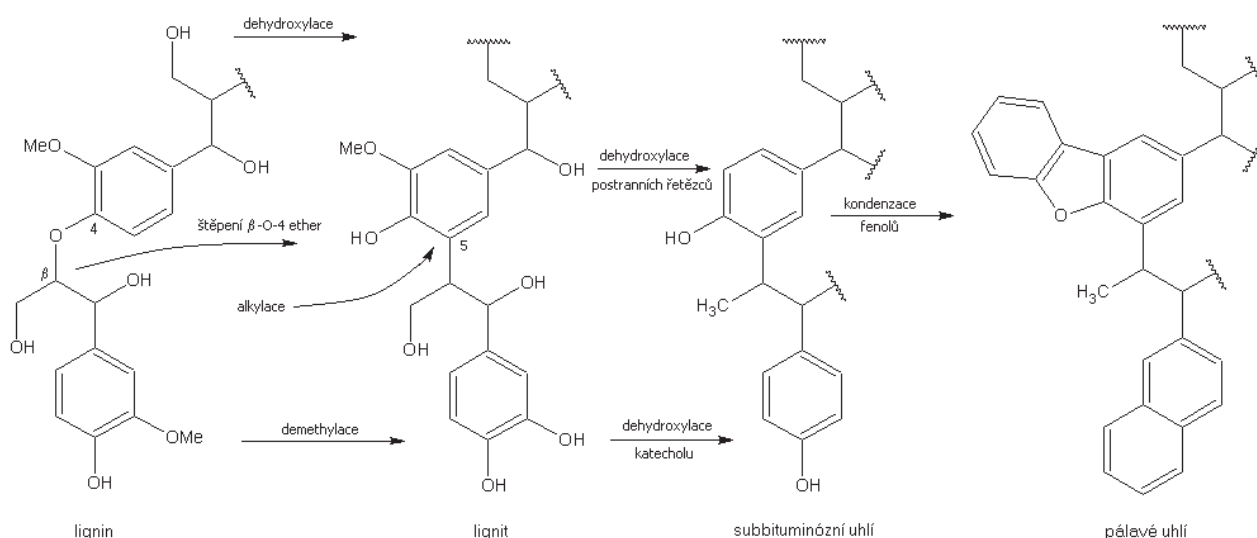
#### 2.3.1.1 Rašelinění

Během rašelinění je značná část rostlinného materiálu ztracena např. mineralizací [5]. Při povrchu rašeliněště převládají oxidační podmínky a obvykle neutrální, nebo mírně kyselé prostředí. S rostoucí hloubkou uložení kyselost narůstá a to má dopad na snížení aktivity bakterií, jejichž činnost může být až zastavena. V takovém případě mohou podmínky vést k dlouhodobé ochraně materiálu [5].

Rašelinění začíná při povrchu rozměňováním rostlinného materiálu a tím k usnadnění mikrobiální degradace zvýšením povrchu [5]. Během rané fáze rašelinění probíhá depolymerizace polysacharidů. Hemicelulosa je rychle degradována, následuje rozklad celulosy na glukosové jednotky. Celulosu je možné ještě pozorovat v rašelině, ale v hnědém

uhlí není už přítomná. Lipidy, tvořící nepatrnou část vyšších rostlin v listech, pylu, výtrusech nebo pryskyřici (zvláště u jehličnanů), jsou během rašelinění koncentrovány díky své poměrně vysoké rezistenci k degradaci. Mikrobiální metabolity a rozkládající se zbytky hub a bakterií rovněž přispívají k organické hmotě [5].

Lignin je výrazně odolnější vůči biochemické a chemické degradaci, nicméně část z něho podléhá degradaci, hlavně za aerobních podmínek, za vzniku velkého množství strukturních jednotek aromátů, fenolů a karboxylových kyselin [2, 5]. V jisté míře probíhají kondenzace produktů (z různých biodegradčních procesů) za ztráty nebo modifikace funkčních skupin a to vede ke vzniku rašeliny. Produkty rašelinění jsou např. huminové kyseliny, jejichž obsah s diagenézí roste [5].



Obr. 4: Navržené reakce pro přeměnu ligninu na uhlí dle postupného prouhelnění. Zobrazeno podle literatury [5].

### 2.3.1.2 Biochemická raná fáze prouhelnění

Modifikace a kondenzace organických zbytků vede během rané fáze prouhelnění k další ztrátě funkčních skupin obsahujících kyslík [5], jak je patrné z Obr. 2. Činnost bakterií zůstává důležitým faktorem [5]. Zbytkový materiál se díky ztrátě funkčních skupin stává bohatý na uhlík a vodík. Aromatické jednotky v uhlí pocházejí zpočátku hlavně z ligninu, ale s postupující diagenézí se obsah aromátů v makromolekulárním organickém materiálu zvyšuje [5].

Během rašelinění velká část ligninu byla pouze slabě modifikována a lignin se stává hlavním prekurzorem uhlí [5].

Chemické změny v průběhu vzniku lignitu mohou být pohlíženy z hlediska modifikace struktury ligninu [5]. Hlavní reakční schéma je uvedeno na Obr. 4.

Hlavní prvotní reakce se týkají štěpení aryetherových vazeb – jednak probíhá hydrolyza methoxylových skupin a štěpení β-O-4 vazby – za vzniku fenolových skupin [5]. V případě guajacylových jednotek se vytváří struktury katecholů. Štěpení β-O-4 uvolňuje OH skupiny na C 4 (jak u nahosemenných, tak i krytosemenných rostlin) a vytváří se karbokation na beta uhlíku propylového řetězce. Karbokation je silný elektrofil, který velmi rychle atakuje sousední aromatický kruh (většinou) na C 5 guajacylové jednotky. Tato alkylační reakce uchovává strukturu makromolekuly (spojení jednotek se zachovává) na rozdíl od čistě

náhodně rekondenzačního procesu. V případě syringylových jednotek ligninu je elektrofilní atak blokován, to může vést k odplavení rozpustných fenolů produkovaných štěpením  $\beta$ -O-4 (zvláště v případě ligninu krytosemenných rostlin, které obsahují přibližně stejné množství guajacylových a syringylových jednotek [5].

Další důležitou reakcí, která probíhá v rané fázi prouhelnění, se týká štěpení jiných aryletherových vazeb, zvláště methoxylových skupin vázaných k aromatickému jádru [17]. U lignitu vytvořeného v rané fázi (v anglické literatuře někdy označován jako lignit B) je asi polovina methoxylových skupin přeměněna na OH skupiny. Na rozdíl od původního ligninu obsahuje lignit B malé množství COOH a CO skupin (přibližně 2–4 % z celkového C), které pravděpodobně pocházejí z oxidace alfa uhlíku na propylovém řetězci. Vznik COOH a CO skupin je zřejmě vyrovnána ztrátou OH skupin z gama uhlíku propylového řetězce, neboť celkový obsah kyslíku je téměř konstantní [17]. Obsah karboxylových skupin následně klesá s prouhelněním [17, 18]. Na konci lignitické fáze (výsledný lignit je někdy označován jako lignit A) je asi 75 % methoxylových skupin odstraněno a jednotky katecholu dominují v modifikovaném ligninu, přitom v tomto stavu dosahují svého maximálního množství [5].

Dehydroxylace postranních řetězců podstatně nabývá na významu při vzniku hnědého uhlí z lignitu [17]. Dále probíhá ztráta kyslíku konverzí dihydroxyfenolových jednotek na monohydroxylové jednotky [5].

Na konci diagenese hnědé uhlí neobsahuje žádné sacharidy a množství relativně nezměněného ligninu klesá pod 10 % [5]. Hnědé uhlí rovněž obsahuje malé množství nízkomolekulárních látek (například složky vosku a pryskyřic), které zapouzdřením do rezistentní struktury jsou chráněny během diagenese [5].

### 2.3.1.3 Geochemická fáze prouhelnění

Diagenetická fáze vzniku uhlí končí v okamžiku skončení biologicky zprostředkované transformace [5]. Jakmile vliv teploty a tlaku se stane dominantní, začne geochemická fáze prouhelnění. Přejít z hnědého uhlí na pálavé bituminózní uhlí je charakterizován dalším poklesem kyslíku, ale obsah aryletherů zůstává přibližně stejný, nebo může dokonce mírně vzrůst. Pro toto pozorování se předpokládá, že probíhá kondenzace fenolů na arylethery a strukturální jednotky dibenzofurany, viz Obr. 4. Aromaticita, která vzrůstá, souvisí nejspíše s cyklizací a aromatizací postranních řetězců. Aromatizace společně s rostoucí teplotou a tlakem rozrušují chemickou a morfologickou strukturu dřeva. Karboxylové skupiny podléhají během fáze vzniku hnědého a pálavého uhlí nápadné dekarboxylaci, která je pravděpodobně především zprostředkována teplotou vzhledem k požadavku relativně nízké reakce pro tuto reakci. S postupujícím prouhelněním pokračuje pokles kyslíku, až nakonec v případě antracitu zůstává pouze zachováno několik málo OH skupin [5], viz Obr. 2.

### 2.3.1.4 Původ dusíku v uhlí

Dusík má svůj původ zřejmě v rostlinných, mikrobiálních a řasových zbytcích, ve kterých se vyskytuje hlavně ve formě amidů a aminů proteinů [19]. Během rané diagenese, zvláště v anaerobním prostředí rašeliniště, část těchto zbytků je mikrobiologicky rozložena a zbývající část je ochráněna před mikrobiální degradací. Zbylý organický dusík v rašelině je uchován a akumulován a dále se podílí na vzniku uhlí. Prouhelnění vede k fyzikálně-chemické transformaci chráněných biopolymerů dusíku [19].

Obecně existují dvě teorie, které vysvětlují přeměnu dusíkatých biomolekul na makromolekuly obsahující dusík.

První teorie se odvolává na kondenzačně-polymerizační model, podle kterého je biomateriál nejprve rozložen na malé molekuly (aminokyseliny, fenoly, cukry), které následně kondenzují za vzniku makromolekulární struktury [19]. Dusík z aminokyselin je pravděpodobně včleněn v heterocyklické sloučenině a deriváty anilinu jsou vytvořeny buď polymerizací degradačních produktů ligninu, nebo Maillardovou reakcí cukrů s aminosloučeninami [19].

Druhá teorie je založena na modelu tepelné přeměny pouze nejrezistentnějších biopolymerů, které přečkaly ranou fázi mikrobiální degradace [19]. Předpokládá se, že nejenom lignin, ale i jiné složky rostlin podléhají selektivní ochraně a následkem toho nejrezistentnější složky nakonec přispívají k uhlí [19]. Například Tegelaar a spol. [20] zjistil, že rezistentní biopolymery řas, včetně těch obsahujících dusík, byly koncentrovány a selektivně chráněny v mikroútvarech.

### 2.3.1.5 Původ síry v uhlí

Organická síra v uhlí s nízkým obsahem síry (pod 0,5 hm. %) pochází především ze sirných sloučenin rostlinného původu [12]. Například aminokyseliny cystein a cystin se podílí na vzniku uhlí. Většina sirných sloučenin v uhlí s vysokým obsahem síry byla vytvořena během rané fáze diagenese a především pochází z bakteriální redukce síranů přicházejících z moře a poloslané vody. Zabudování síry do vytvářejícího se uhlí podle Casagrande je dáno reakcí sulfanu  $H_2S$  s elementární síry s organickou hmotou [12]. Mechanismus reakce není známý, ale v případě  $H_2S$  se předpokládá, že může probíhat reakce podle Michalova, kdy hydrogensulfid reaguje s nenasyčenými molekulami v rostlinách a sedimentech. Pyrit pravděpodobně vzniká reakcí  $H_2S$  také bakteriální redukcí síranů s ionty železa ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) ve spodní vodě. Yorovski ukázal, že při vzniku pyritu z  $Fe_2(SO_4)_3$  a  $H_2S$  vzniká elementární síra, která může reagovat s rašelinou [12]. Je potřeba poznamenat, že přítomnost pyritu není nezbytným mezičlánkem pro vznik organické síry v uhlí. Nicméně, elementární síra nebo polysulfidy mohou být dodatečným zdrojem jistých thiofenů. Bakteriální desulfurizace pyritu vede ke vzniku  $Fe_2(SO_4)_3$  a síry. Horton a Hodgson ukázali, že reakce toluenu a ethylbenzenu s elementární sírou za mírných podmínek vede ke vzniku fenylnbenzothiofenu a difenylthiofenu [12].

## 2.4 Strukturní modely uhlí

### 2.4.1 Molekulární modely

Existuje více jak 134 modelů uhlí na molekulární úrovni [21]. Převážná část byla navržena pro bituminózní uhlí, mnohem méně pro lignit a velmi málo pro hnědé uhlí a antracit [21]. První model uhlí byl navržen v roce 1942, ale intenzivní výzkum struktury uhlí začal v sedmdesátých letech - krátce po světové ropné krizi [21, 22]. Byla snaha získat znalosti, které by mohly přispět k vývoji nových ekonomických technologií pro produkci ropných náhrad z uhlí. Dalším faktorem zájmu o strukturu uhlí byl dán dostupností nových instrumentálních a analytických technik [22]. V dané práci se omezím pouze na stručný přehled podstatných struktur lignitu. Přehled o struktuře uhlí lze například nalézt v pracích autorů [2, 21, 22, 23, 24, 25, 26].

První model lignitu byl vytvořen v roce 1976 Wenderem a skládal se pouze z 92 atomů se sumárním vzorcem  $C_{42}H_{40}O_{10}$  [21]. Autor v modelu zachytil několik podstatných charakteristik lignitu, například obsahuje jednotlivé aromatické kruhy, síťování postranními



alifatickými řetězci, zachycuje kyslík v různých formách (karboxylová kyselina, keton, fenol, alkohol, ether, furan), rovněž obsahuje na aromatickém jádře methoxy skupinu a C<sub>3</sub> alifatické postranní řetězce. Další pokrok ve vývoji nahlížení na strukturu lignitu znamenal návrh Philip a spol., kteří navrhli model se sumárním vzorcem C<sub>115</sub>H<sub>125</sub>O<sub>17</sub>NS založený na řetězci benzofuranových jednotek s hydroaromatickými a alifatickými postranními řetězci. Tento model poprvé zavedl další důležité charakteristické rysy lignitu – heteroatomy dusíku (jako indol) a síry (jako thiol), ester alifatického vedlejšího řetězce a vodíkové vazby držící podjednotky pohromadě [21].

Wolfrum navrhnul model se sumárním vzorcem C<sub>227</sub>H<sub>183</sub>O<sub>35</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>CaFeAl, který obsahuje malé alifatické skupiny spojující aromatická jádra a kondenzované aromáty (a hydroaromáty) až o 7 jádrech [21]. Taktéž zahrnuje heteroatomy, které se vyskytují v mnoha formách – pro dusík: amidy, aminy, hydroxylamin, indol a pro síru: thiol, thiofen a thioether. Koordinační vazby kovů k polárním funkčním skupinám jsou taktéž zachyceny. Na druhou stranu nezahrnuje do modelu dlouhé alifatické řetězce a ani esterové vazby [21].

V roce 1987 Tromp a Moulin publikoval model lignitu (C<sub>161</sub>H<sub>185</sub>O<sub>48</sub>N<sub>2</sub>S<sub>1</sub>M<sub>4</sub>), ve kterém převládají izolované aromatické jádra obvykle s methoxylovou nebo hydroxylovou skupinou a postranním řetězcem C<sub>3</sub> [21]. Tyto jednotky jsou charakteristické pro lignin. Model také obsahuje estery alifatických řetězců a ionty kovů [21].

Koncem 80. let Hatcher se svými spolupracovníky navrhl řadu modelů, ve kterých vycházel z ligninu jako hlavního prekursoru uhlí [21], viz Obr. 4.

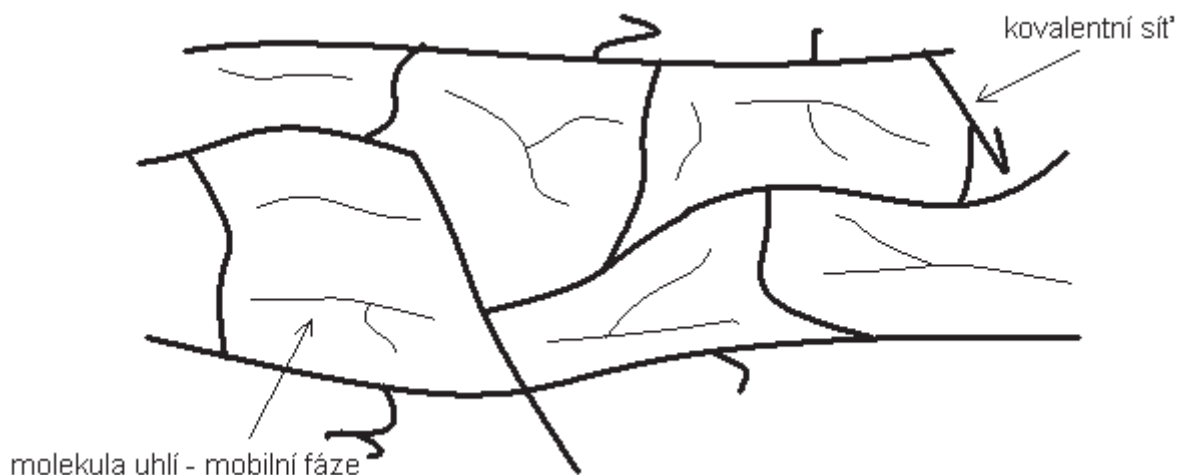
V polovině 90. let se díky vývoji počítačů oživil mezi vědci zájem o modely uhlí, neboť nabízejí možnost porozumět vlastnostem uhlí v trojrozměrné podobě [21]. Kumagai vytvořil periodickou buňku skládající se z jednoho tetrameru a jednoho pentameru založených na strukturální jednotce C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>. Dvojměrná strukturální jednotka byla vytvořena na značně zjednodušené představě. Podstatné je, že model poprvé začleňuje vodu, umožňuje vypočítat relativní energii struktury a iteračně snížit energii na minimum (tj. geometricky optimalizovat strukturu) [21].

Se značně pokročilým modelem přišel Vu, který navrhl model založený na 11-merech z degradovaných podjednotek ligninu [21]. Pomocí tohoto modelu bylo ukázáno, že difuze molekul vody v okolí lignitu (degradovaného ligninu) je podstatně snížena ve srovnání se samotnou vodou (což je vysvětleno z velké části vodíkovými interakcemi) [21].

## 2.4.2 Makromolekulární modely

Strukturální modely uhlí byly ovšem podrobeny v posledních desetiletích kritice pro jejich nepřesnost v celkovém nazírání na uhlí [2, 22, 24]. Mathews [23] se pokouší tuto představu rehabilitovat a poukazuje ve svém přehledu o užitečnosti modelů zvláště s využitím trojrozměrných modelů.

Nová alternativa pro chápání struktury uhlí byla nalezena v makromolekulární chemii. Na základě analogie nerozpustnosti zesíťovaných makromolekul a značné nerozpustnosti uhlí bylo navrženo nahlížet na uhlí jako látku z příčně vázaných makromolekulárních látek [22, 25]. Tyto makromolekuly jsou tvořeny aromatickými a aromatickými-hydroaromatickými klastry spojenými v řetězce etherickými vazbami a methylenovými skupinami [2, 22, 25]. Kromě této makromolekulární fáze obsahuje uhlí ještě fázi druhou, mobilní, molekulární, která je uzavřena v makromolekulární struktuře. Na základě toho je tento model označován jako dvoufázový [2, 22, 25], viz Obr. 5.

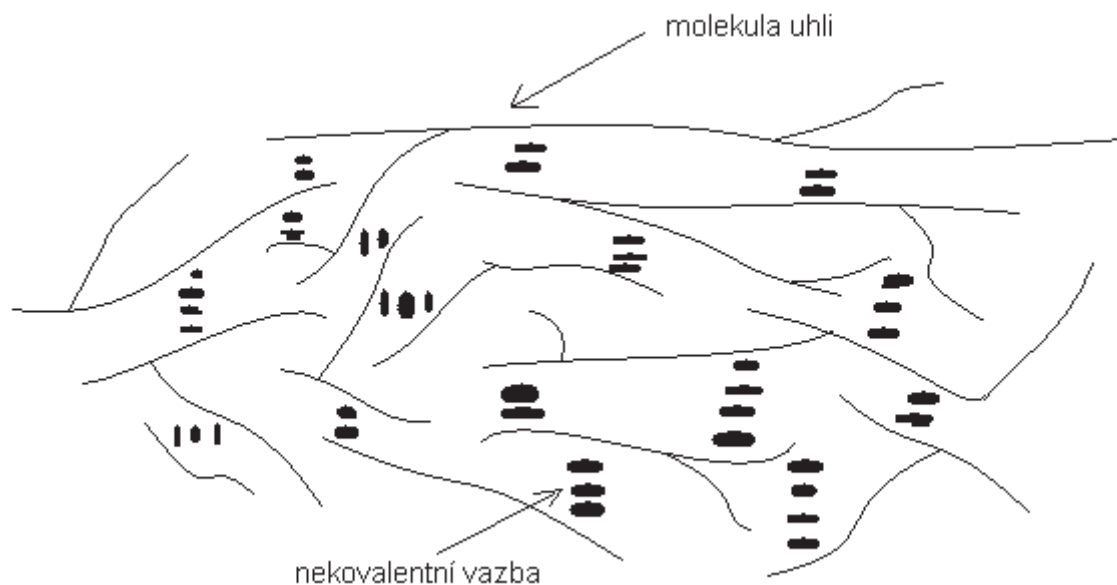


Obr. 5: Dvoufázový model uhlí dle Iino [27].

Pro správnost tohoto modelu svědčí, byť se nejedná o definitivní důkazy, charakteristická nerozpustnost a botnavost (jako v případě zesíťovaných polymerů) [27], existence imobilního protonu pocházejícího z makromolekuly a mobilního protonu z molekul rozpustných v rozpouštědle na základě studia  $^1\text{H-NMR}$  [27], skelný přechod uhlí [28] a experimentální potvrzení makromolekulárního charakteru, alespoň části organické hmoty uhlí, pomocí rychlosti ultrazvuku [29]. Nicméně tato metoda neumožňuje rozlišit příčné vazby od zapletenin [29]. Zásadní otázkou zůstává podíl obou fází ve struktuře uhlí. Marzec [30] uvádí 30 % mobilní fáze, Straka [25] pro středně prouhelněné uhlí asi 6–25 % a Haenel [2] ve své práci uvádí rozmezí 30 až 50 % na základě výsledků NMR. U některých uhlí byl pozorován minoritní podíl molekulové fáze a to vedlo k představě jednofázového modelu, který uvažuje pouze makromolekulární fázi [25]. Na základě výsledků extrakce tetrahydrofuranem provedené na několika lignitech (včetně jihomoravského lignitu z Mikulčic) byl výtěžek menší než 10 % a autoři se přiklonili spíše k jednofázovému modelu [31]. Podle Codyho a spol. [32, 33, 34] je uhlí tvořeno sítí propletených makromolekul vzájemně poutanými nekovalentními silami.

Molekulová fáze obsahuje jednak kyslíkaté sloučeniny fenolického typu, včetně alkylfenolů, dále homology, pyridinu a pyrrolu, dále alifatické uhlovodíky  $\text{C}_6\text{--C}_{26}$ , a to jak s přímým tak i rozvětveným řetězcem, alicyklické uhlovodíky, zejména alkylované cyklopentany a cyklohexany, a aromatické uhlovodíky, zvláště alkylnaftaleny [25]. Byly však nalezeny i aroamtické uhlovodíky se třemi až pěti kruhy, avšak alkylnaftaleny u vícejaderných aromátů zcela převládaly. Identifikace těchto molekul může být zdrojem informací o geochemii uhlí [2].

Překvapivě bylo zjištěno, že použitím směsi sirouhlíku  $\text{CS}_2$  a *N*-methyl-2-pyrrolidinonu NMP (v objemovém poměru 1:1) bylo při pokojové teplotě získáno více jak 40 % extraktu z bituminózního uhlí, třebaže při použití samotného  $\text{CS}_2$  nebo NMP byly výtěžky nízké [27, 35, 36]. Toto pozorování je vysvětlováno převahou nekovalentních vazeb, které mohou být účinkem rozpouštědla přerušeny na rozdíl od kovalentních vazeb. Na základě nových poznatků navrhnul Nashioka nový model tvořený nekovalentními vazbami, který je často označován jako fyzikální model [27, 37, 38], viz Obr. 6. Z nekovalentních vazeb jsou uvažovány především vodíkové můstky,  $\pi\text{-}\pi$  interakce mezi aromatickými kruhy, dále přenos náboje a elektrostatické interakce [27]. Propletení řetězců je také jednou z možností tvorby fyzikální struktury uhlí [27].



Obr. 6: Fyzikální model uhlí podle Iino [27].

Není bez zajímavosti, že přidavek velmi malého množství tetrakvanoethylenu (TCNE), tetrakvanochinodimethanu (TCNQ), *p*-fenylendiaminu, solí fluoridu nebo chloridu jako například tetrabutylamonium fluoridu (TBAF) dále zvýšilo výtěžky extrakcí směsí  $\text{CS}_2$  a NMP u několika uhlí. Například u uhlí Upper Freeport ( $C^{\text{daf}}$  86,2 %) přidavek 0,25 mmol TBAF na gram uhlí zvýšil výtěžek extrakce z 60,1 % na 82,4 % [27]. V případě lignitu byla extrakce řadou rozpouštědel shledána jako neúčinná [39]. Směs  $\text{CS}_2$  a NMP poskytla pouze výtěžek 13,4 % z důvodu zřejmě rozdílností interakcí u lignitu a bituminózního uhlí, kde převažují  $\pi$ - $\pi$  interakce a přenos náboje. Při použití rozpouštědla schopného tvořit vodíkové vazby (methanol, voda) s NMP byly extrakční výtěžky o něco vyšší (až 15,3 %) než v případě samotného NMP (14,3 %). Výrazně nižší extrakční výtěžky u lignitu jsou nejspíše způsobeny velmi silnými vodíkovými vazbami, které odolávají disociaci. Další možné vysvětlení je, že lignit je tvořen hlavně kovalentně zesíťovanou strukturou, která je nerozpustná v jakémkoliv rozpouštědle [39]. Nishioka [40] provedl vícekrokovou extrakci lignitu, kdy po působení HCl následovala extrakce pyridinem, dále úprava ve směsi obsahující tetrabutylamonium hydroxid, vodu a pyridin a nakonec závěrečná extrakce pyridinem. Celkový výtěžek byl 25 %. Smyslem jednotlivých kroků bylo, aby se odstranil vliv iontových sil a dipol-dipol interakcí v uhlí [40]. Iontové interakce mají důležitou roli v lignitu, neboť rychlost botnání v pyridinu je nižší u vysušeného lignitu než u vlhkého, kdy může probíhat solvatace. Jakmile jsou iontové síly redukovány odstraněním minerálů promytím kyselinou, začne dokonce vysušené uhlí rychle botnat v pyridinu [41].

Jak je patrné nelze jednoznačně rozhodnout, který pohled na strukturu uhlí je správnější a ani nelze doposud rozhodnout, zda některý z modelů je správnější pouze pro daný druh uhlí.

## 2.5 Neenergetické využití uhlí

Lignit je téměř výhradně používán jako palivo, třebaže jeho výhřevnost je nízká a obsahuje velké množství vody [42, 43]. Z tohoto pohledu se jeví spalování lignitu jako plýtvání cennou surovinou, a existuje snaha nalézt alternativní neenergetické využití uhlí [44]. Pravděpodobně

nejatraktivnějším způsobem je využití lignitu jako zdroj huminových kyselin [45], které mohou tvořit 10 až 80 % z celkové organické hmoty [46, 47]. Dále může být použito lignitu k výrobě koksu jako redukčního činidla v hutním průmyslu nebo při výrobě fosforu [48]. Uhlí je zpracováváno k výrobě aktivního uhlí, ovšem s tím jsou spojeny energetické nároky a tedy i navyšování ceny [42, 49]. Na druhou stranu lignit sám o sobě ve své neupravené formě vykazuje sorpční vlastnosti, třebaže nemusí dosahovat tak vysokých sorpčních hodnot jako jiné adsorbenty [42, 49]. Lignit ve svém surovém stavu je výborným adsorbentem zvláště těžkých kovů jako jsou  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  [49],  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  [50], ale rovněž byly publikovány práce sorpce aniontů (např. fluoridy [44]), organických látek (fenoly [51]), barviv [52, 53], plynů (oxidy dusíku [53]). Z lignitu je také možné připravovat hnojiva a půdní kondicionéry, které jsou z toxického hlediska dle literatury nezávadné [48, 54, 55]. Rovněž se nabízí možnost připravovat z lignitu kompozitní materiály [55, 56]. Bez zajímavosti není ani produkce rozmanitých chemických látek využitelných v průmyslu [56, 57, 58]. Jeden z úspěšných postupů je založen na oxidaci lignitu kyslíkem ve vodném roztoku NaOH nebo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  při teplotě 110–270 °C za tlaku 4,0–7,5 MPa. Reakcí vznikají ve vodě rozpustné polykarboxylové kyseliny benzenu s 50% konverzí uhlíku. Zbytek je přeměněn na  $\text{CO}_2$  [59].

### 3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Při studiu chemické struktury uhlí existují dvě strategie. První se pokouší degradovat nebo rozbít makromolekuly uhlí na reprezentativní fragmenty a následně odvodit původní strukturu uhlí z identifikovaných fragmentů. Druhá strategie spočívá ve studiu uhlí technikami, které umožňují nedestruktivní přístup zkoumání ve svém pevném stavu [2].

Používané metody a techniky ke studiu uhlí lze najít v přehledu [52, 60]

#### 3.1 Chemické degradační metody

##### 3.1.1 Oxidace CuO

Alkalické roztoky oxidů kovů jako CuO, Ag<sub>2</sub>O, HgO a CoO jsou známy díky své schopnosti selektivně oxidovat lignin, huminové kyseliny a uhlí, aniž by docházelo k degradaci aromatických jader [60]. Oxidace CuO je z uvedených kovů vhodnější díky svému mírnějšímu průběhu. V porovnání s podobně probíhající oxidací alkalickým roztokem nitrobenzenu je oxidace CuO výhodnější také z pohledu, že vzniká mnohem méně nežádoucích vedlejších produktů. Aplikaci alkalického roztoku CuO na uhlí poprvé provedl Hayatsu [60].

Oxidace CuO nevede ke kompletní depolymerizaci ligninu a z tohoto důvodu není možné na ni pohlížet jako kvantitativní metodu [61]. Na druhou stranu, reakce štěpí arylethery ze svrchních částí makromolekuly na produkty, které poukazují na obsah a složení ligninu. Na základě toho mohou být výsledky z oxidace použity k výpočtu parametrů, které určují původ ligninu a míru jeho degradace [61].

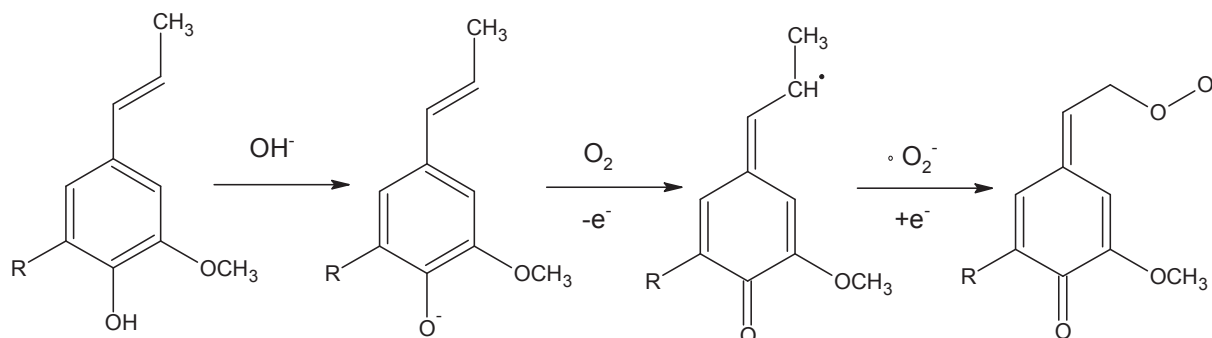
K určení původu ligninu, resp. typu rostliny se nejčastěji využívají poměry mezi guajacylovými (G), syringylovými (S) a cinamylovými (C) jednotkami – zvláště poměr mezi syringylovými a guajacylovými monomery (S/G) a cinamylovými a guajacylovými (C/G) [61, 62].

K vyjádření míry degradace ligninu jsou používány poměry mezi kyselinami a aldehydy monomerů ligninu (Ad/Al) [61, 62].

Oxidace CuO je aplikována na půdy [61] (kde kromě ligninu podléhá oxidaci i například tanin), dále na dřevěné uhlí [63], mořské sedimenty [64], rostliny [62], huminové kyseliny z rašeliny [65]. Rumpel [66] pomocí oxidace CuO dokázal určit, že jisté částičky půdního vzorku bohatého na lignit obsahovaly aromáty, které pocházely spíše z lignitu než z ligninu dnešních rostlin.

##### 3.1.1.1 Mechanismus oxidace CuO

Reakční mechanismus oxidace ligninu CuO vysvětluje Wu a Heitz [67], podle kterých reakce v nepřítomnosti kyslíku probíhá radikálovým mechanismem, kde Cu<sup>2+</sup> ionty vystupují jako akceptory elektronů a urychlují vznik fenoxu radikálů, viz Obr. 7.



Obr. 7: Navržený mechanismus oxidace dle Wu a Heitz [65]

Fenolové jednotky v ligninu jsou disociovány díky silnému alkalickému prostředí na fenoláty. Tento krok je z kinetického hlediska řídicí reakcí [65].

Ztrátou elektronu z fenolátu se tvoří fenoxyl radikál, který dalším přenosem elektronu poskytuje cyklohexadienon. Přenos elektronů vede ve výsledku ke vzniku aromatických aldehydů a degradačních produktů [65].

CuO je relativně slabé oxidační činidlo. Reakce probíhá s nízkou konverzí ligninu (30–40 %) a vzniká malé množství kyselin (8–9 %). Výhodou této reakce tedy je, že výsledné aldehydy nejsou ve větší míře dále degradovány na kyseliny [65].

### 3.1.2 Termochemolýza a pyrolýza-GC-MS

Pyrolýza spojená s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií (pyr-GC-MS) významně přispěla k našemu poznání struktury makromolekul a dosud je nepostradatelnou její součástí [68]. Ovšem slabou stránkou této metody jsou polární pyrolyzní produkty, které jsou špatně měřitelné plynovou chromatografií GC, a které mohou podléhat dekarboxylacím (v případě COOH skupin) nebo dehydratacím (v případě OH skupin) [69, 70]. Tyto reakce způsobují částečnou ztrátu strukturních informací a v konečném důsledku mohou vést k nesprávným závěrům [69, 70].

K překonání těchto omezení byla zavedena pyrolýza s methylací in situ pomocí tetramethylamonium hydroxidu (TMAH), která umožňuje detekci karboxylových kyselin, alkoholů a fenolů jako methyl derivátů. Tuto metodu poprvé použil Challinor na polymerech pro charakterizaci jejich struktury [71].

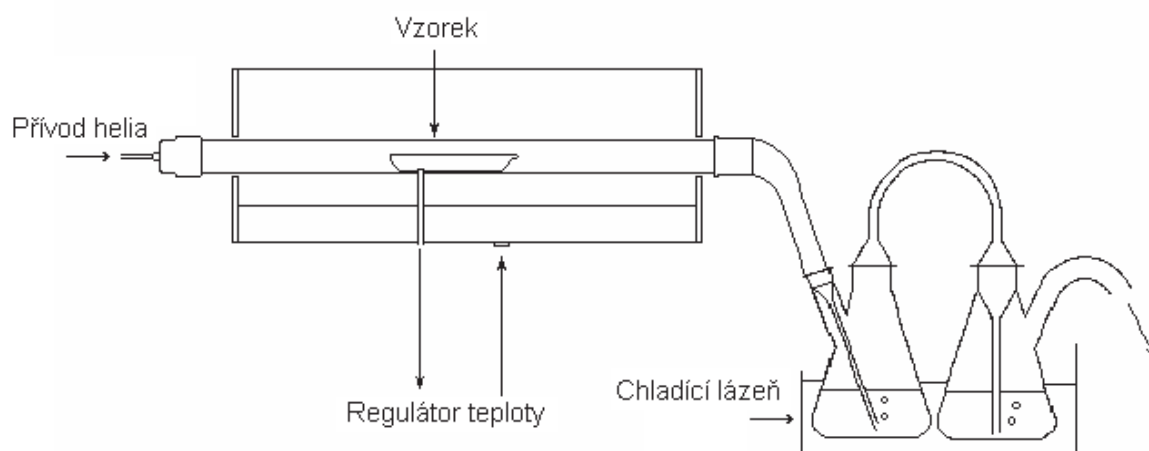
Používaný TMAH je relativně silnou organickou bází, u které bylo prokázáno, že kromě methylačních vlastností, také způsobuje štěpení esterových a etherových vazeb (dokonce při nízkých teplotách) [72, 73].

S ohledem na reakční mechanismus je proces vhodněji označován jako termochemolýza (v anglické literatuře se lze setkat s označením thermally assisted chemolysis nebo thermally assisted hydrolysis and methylation pod zkratkou TMH) [69, 71, 72]

McKinney [74] s kolegy vyvinul tzv. off-line termochemolýzu, která využívá TMAH a poskytuje téměř stejné produkty jako pyrolýza s TMAH in situ. Oproti předchozímu případu, tato technika umožňuje kvantifikaci produktů po přidavku vnitřního standardu a taktéž odstranění vedlejších produktů TMAH před analýzou GC-MS [74]. Nevýhodou je omezení aplikace pouze na velmi malé množství vzorku (3 mg) [74].

Ovšem pro rychlé získání reprezentativních strukturních informací je potřeba získat dostatečné množství degradačních produktů [70]. Zvláště minoritní produkty jsou často skryté v pyrolyzátu a pro jejich separaci je potřeba mít dostatečné množství produktu [75].

Z tohoto důvodu vyvinul Grasset preparativní off-line termochemolýzu, viz Obr. 8, která umožňuje snadnou a rychlou úpravu velkého množství (1–2 g) vzorku [70].



Obr. 8: Schéma zobrazující zařízení preparativní off-line termochemolýzy vyvinuté L. Grassetem. Převzato z [76].

Kromě TMAH lze použít i jiná reakční činidla. Použitím tetraethylamonium octanu (TEAAc) je možné rozlišit mastné kyseliny vázané vodíkovou vazbou od těch kovalentně vázaných ve struktuře huminových kyselin [57, 75, 77]. Výsledky ukázaly, že většina mastných kyselin je vodíkovými vazbami zachycena v lignitických huminových kyselinách [57]. Použití TEAAc rovněž umožňuje rozlišit původně přítomné methoxy skupiny od těch vytvořených během termochemolýzy [78]. Jako jeden z největších konkurentů TMAH je uváděn trimethylsulfonium hydroxid TMSH, který poskytuje citlivější detekci především nenasycených mastných kyselin [73].

Lehtonen a spol. [79] ve své práci na huminových kyselinách poukázali, že ke komplexnímu poznání struktury je potřeba aplikovat i vyšší pyrolýzní teploty, kdy probíhá štěpení vazeb mezi uhlíky a uvolňují se aromáty vázané v huminových kyselinách jako alkylaromáty.

Termochemolýza je úspěšným nástrojem ve studiu polárních molekul. Poslední studie ovšem ukazuje, že *orto*- a nebo *para*- substituované aromatické kyseliny podléhají dekarboxylaci během off-line termochemolýzy [80]. Tanczos [81] na modelových sloučeninách ukázal, že TMAH reaguje s aldehydy podle Cannizzarovy reakce na produkty, které jsou následně methylovány in situ na odpovídající estery a ethery. Z tohoto důvodu je potřeba i v případě termochemolýzy přistupovat k interpretaci získaných produktů opatrně. Příkladem může být značný nález derivátů benzoové kyseliny u řady makromolekul (včetně lignitu), který byl interpretován jako důkaz oxidace postranních řetězců ligninu mikrobiální degradací [68, 82]. Hatcher [83] však na modelech ligninu přesvědčivě ukázal, že vyšší množství derivátů benzoové kyseliny je spíše způsobeno chemickou reakcí TMAH.

Přes nesporné výhody termochemolýzy není zcela správné odsunovat do pozadí pyr-GC-MS. Pro ucelenější poznání struktury je vhodné obě metody kombinovat [69].

Termochemolýza je využívána ke studiu struktury polymerů, lipidů, vosků, proteinů, cukrů, půd [84, 73], ligninu [73, 74, 85], kutanu [86], huminu, huminových kyselin [57, 70, 75]. McKinney [18] provedl na uhlí termochemolýzu a výslednými produkty byla řada guajacylových derivátů, které pocházely z ligninu.

Stefanová a spol. [78] analyzovali bitumen extrahovaný z lignitu a termochemolýzou detekovali především mastné kyseliny, aromatické molekuly pocházející z ligninu a dále alkany, alkeny, alkanoly, fenoly a katecholy.

Nasir a spol. [87] studovali lignit, v jehož případě bylo překvapivě stanoveno malé množství derivátů katecholu, stejně tak i aromatických uhlovodíků a mastných kyselin. Z dusíkatých sloučenin identifikovali jak heterocyklické tak i alifatické molekuly, a dále deriváty furanu [87]. V lignitické huminové kyselině byly detekovány mastné kyseliny, alkany [57] a aromáty pocházející z ligninu [88]. K podobným výsledkům dospěl rovněž i Peuravuori [89].

### 3.1.2.1 Mechanismus termochemolýzy

Přesný reakční mechanismus termochemolýzy není znám. Předpokládá se, že proces probíhá chemolýzou vlivem tepla a TMAH a nikoliv prvně pyrolýzou, po které by následovala methylace pyrolýzních produktů. Termochemolýza probíhá už za mírnějších reakčních podmínek a tím snižuje i počet vedlejších reakcí [84].

Následující rovnice představují zápis nejčastěji citovaného pohledu na mechanismus termochemolýzy podle Challinora [84].



A-B představuje polymer, jehož esterové a etherové vazby hydrolyzují účinkem  $\text{OH}^-$  z bazického činidla TMAH.



Rychle vzniknou soli, které podléhají pyrolýze.



Pyrolýzou solí vznikají odpovídající methyl deriváty a nepříjemně zapáchající vedlejší produkt trimethylamin.

Navzdory uvedenému mechanismu bylo publikováno, že během termochemolýzy probíhají i jiné konkurenční reakční mechanismy, které způsobují štěpení vazeb mezi atomy uhlíku nebo štěpení vazeb amidů [73]. Hydrolyza esterů a etherů nemusí tedy být primární reakcí (společně s methyací) a je potřeba brát v potaz i tepelné štěpení vazeb [73].

S ohledem na tuto skutečnost se zdá, že pojem termochemolýza je nevýstižnější název pro daný proces [73].

### 3.1.3 Derivatizace následovaná redukčním štěpením (DFRC)

DFRC je relativně nová metoda, která byla vyvinuta ke studiu ligninu. DFRC (jedná se o akronym z anglického Derivatization Followed by Reductive Cleavage) je jednoduchá



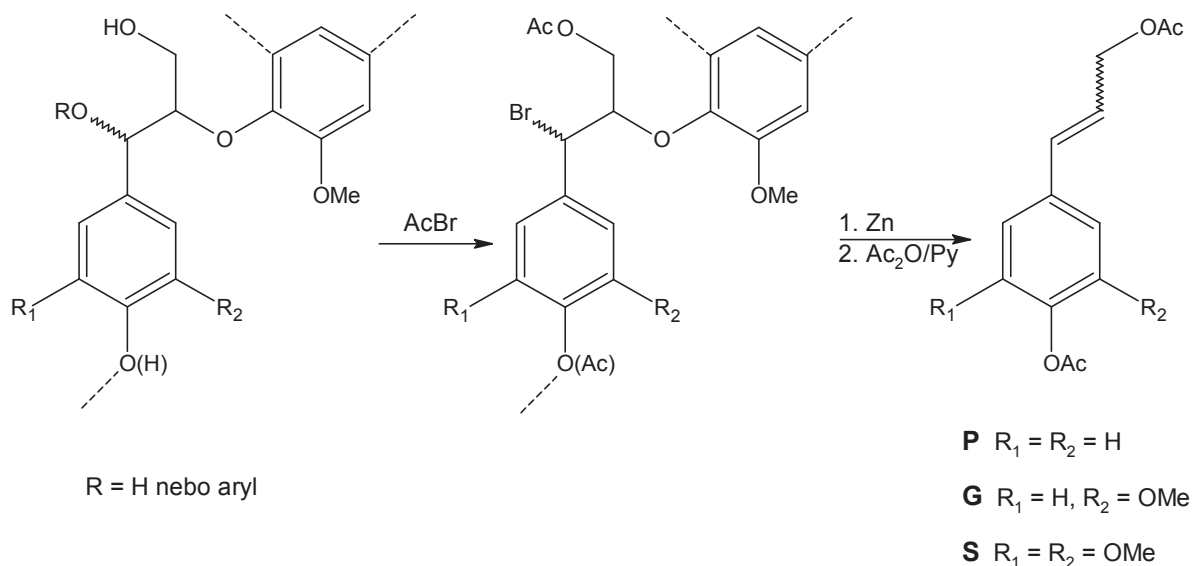
a účinná metoda, která selektivně a efektivně štěpí  $\alpha$ - a  $\beta$ -aryletherové vazby ligninu za vzniku ligninových monomerů, které lze kvantifikovat [90].

Pro studium přirozeně se vyskytujících acetátů v ligninu provedl Ralph a Lu [91] drobnou úpravu od zavedeného postupu DFRC [92] nahrazením acetylbromidu za propionylbromid. Tohoto upraveného postupu využil del Rio [93] ke sledování výskytu acetylů v ligninu cévnatých rostlin.

DFRC byla aplikována například na modelové sloučeniny ligninů s  $\beta$ -O-4 ether vazbami [94], dále na jehličnaté a listnaté dřeviny a trávy [93,95]. Doposud nebyly publikovány žádné práce o zavedení této metody ke studiu ligninu v půdách, rašelinách nebo lignitu.

### 3.1.3.1 Mechanismus reakce

Degradační metoda DFRC se skládá ze dvou klíčových kroků [91], viz Obr. 9. Předně probíhá solubilizace ligninu bromací a acetylací účinkem acetylbromidu AcBr [91]. V tomto reakčním kroku tedy dochází k selektivnímu štěpení  $\alpha$ -etherů a acylaci všech volných OH skupin [96]. Reakce probíhá při 50 °C, aby se zabránilo vedlejším reakcím. Při teplotě 70 °C již nabývá na významu nežádoucí acetylace benzenového jádra [96].



Obr. 9: Průběh reakce ligninu metodou DFRC; P, G, S značí monomery ligninu (P cinamyl, G guajacyl a S syringyl). Převzato z publikace [91].

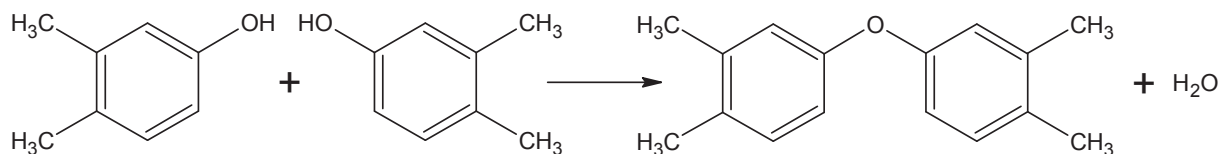
Druhý reakční krok zahrnuje redukční štěpení práškovým zinkem [91]. Pohotově dochází k odštěpení bromu a etheru, methoxylové skupiny zůstávají nedotčené. V zanedbatelném množství vznikají na modelových molekulách vedlejší produkty detekovatelné GC-MS [91].

V konečné fázi jsou produkty acetylovány, aby mohly být analyzovány a kvantifikovány [96].

### 3.1.4 Termogravimetrie spojená s FTIR (TG-FTIR)

Termogravimetrie je běžně používána metoda a využívána k četným charakterizacím uhlí [97]. Solomon spojil termogravimetrii s infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací TG-FTIR, která umožňuje analýzu uvolněných plynů během pyrolýzy. Využití FTIR je výhodnější ve srovnání s hmotnostní spektrometrií MS v tom ohledu, že umožňuje analyzovat i velmi těžké produkty, a oproti plynové chromatografii GC je FTIR výhodnější, že analýza probíhá rychleji [97].

Při pyrolýze uhlí jsou nejčastěji TG-FTIR detekovány plyny  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{SO}_2$ , [98]. Mavridou [99] na příkladu řeckého lignitu uvádí i vznik dusíku  $\text{N}_2$ . Voda vzniká pravděpodobně během pyrolýzy kondenzací fenolů [100], viz Obr.10. Funkční skupiny poskytující  $\text{CO}$  jsou charakterizovány značnou stabilitou (kolem  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ). Za zdroj  $\text{CO}$  jsou považovány hlavně ethery, ale nelze vyloučit ani fenoly, chinony a epoxidy [100].



Obr. 10: Ilustrace kondenzační reakce mezi dvěma skupinami fenolů za vzniku vody během pyrolýzy [100].

Původ  $\text{CO}_2$  je připisován s největší pravděpodobností karboxylovým skupinám a karboxylátům [100], přičemž karboxyláty jsou rozkládány při vyšší teplotě než karboxylové kyseliny [101]. Dalšími možnými zdroji  $\text{CO}_2$  mohou být estery a anhydridy, na jejichž výskyt v uhlí je usuzováno na základě měření FTIR spekter [100]. Přítomnost sideritu, kalcitu může být také zdrojem  $\text{CO}_2$  [100]. Stejně tak část vody může pocházet z anorganické složky minerálů (zvláště illitu, kaolinu, montmorillonitu) [102]. Za hlavní prekurzory  $\text{CH}_4$  jsou uváděny hydroaromatické sloučeniny (pro nižší teploty) a arylmethyly při vyšší teplotě [103]. Mavridou [99] připisuje vznik  $\text{CH}_4$  rozkladu ligninu. Při teplotách nižších než  $200\text{ }^\circ\text{C}$  se objevuje ve spektru voda, která byla původně zadržována v pórech uhlí a souvisí tak s vlhkostí uhlí [99-102].

Charland [100] zjistil, že na základě analýzy množství uvolněného  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  lze pro řadu rozdílných uhlí stanovit obsah kyslíku, jehož hodnota se velmi dobře shoduje s výsledky obdrženy chemickou cestou. K témuž závěru dospěl i MacPhee [98]. Fei [101] publikoval, že titračně stanovená celková kyselost lignitu dobře koreluje s celkovým obsahem  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ , a množství kyselých skupin rovněž stanovených titračně dobře koreluje s obsahem  $\text{CO}_2$ , ale hodnoty byly nižší ve srovnání s titrací [101]. Vliv kovů na pyrolýzu lignitu a bituminózního uhlí zkoumal Jing-biao [104].

TG-FTIR je krom uhlí aplikováno i na lignin, hemicelulosu, celulosu [105], biomasu [106], kerogen [103].

### 3.1.5 Oxidace peroxidem vodíku $\text{H}_2\text{O}_2$

Oxidace peroxidem vodíku je vhodná metoda ke studiu alifatických struktur uhlí [60], ačkoliv je potřeba na druhou stranu upozornit, že peroxid vodíku není příliš specifické činidlo [107].

Vzhledem ke struktuře lignitu a produktů získaných oxidací peroxidem vodíkem, může být na lignit nahlíženo jako na zdroj zajímavých molekul využitelných pro průmysl [57, 59]. Mae [43] zkoumal dvojstupňovou oxidaci lignitu, ve které primární produkty získané oxidací peroxidem vodíku byly podrobeny dodatečné degradaci Fentonovou reakcí, nebo aplikací subkritické vody [43].

V odborné literatuře lze se rovněž setkat s využitím  $\text{H}_2\text{O}_2$  k odsiřování lignitu za vhodně nastavených podmínek, aniž by došlo k významné změně organické hmoty. [108, 109]. Oxidací uhlí peroxidem vodíku obdrželi Montgomery a Bozer pouze v nízkém výtěžku malé

molekuly kyselin zřejmě kvůli použití více prouhelněného uhlí nebo vyšší teploty (150 °C) [59].

Deno a spol. [110] použili silnější oxidační činidlo, skládající se ze směsi  $H_2O_2$  a  $CF_3COOH$ , které aplikovali na bituminózní uhlí při 60-70 °C. Hlavní produkty byly octová kyselina, malonová kyselina, jantarová kyselina a polykarboxylové kyseliny benzenu. Celkový výtěžek kyselin byl pouze 14,4 % z uhlíku obsaženého v uhlí [110]. Vyšší hodnota (18,5 %) byla zjištěna v případě hnědého uhlí za stejných reakčních podmínek a větší převaha polykarboxylových kyselin benzenu byla pozorována u bituminózního uhlí [111]. Pro získání malých organických kyselin ve vysokém výtěžku je tedy potřeba aplikovat mírné oxidační podmínky a vycházet spíše z hnědého uhlí než více prouhelněného uhlí jako je bituminózní [59].

Oxidací lignitu 30% vodným roztokem  $H_2O_2$  po dobu 24 h při 60 °C bylo dosaženo 40 % konverze uhlíku na malé molekuly jako methanol, mravenčí kyselinu, octovou kyselinu, glykolovou kyselinu a malonovou kyselinu [59].

Pro hnědé uhlí Mae a Shindo obdrželi nejvíce šťavelové kyseliny, dále pak mravenčí kyseliny, jantarové kyseliny, octové kyseliny a malonové kyseliny, kdežto v případě lignitu zastoupení bylo následující: jantarová kyselina, šťavelová kyselina, malonová kyselina, octová kyselina a mravenčí kyselina [43].

Oxidací hnědého uhlí Liu a spol. [112] detekovali překvapivě celou řadu molekul obsahující heteroatomy jako kyslík, dusík, síru a chlor.

Vznik malých molekul se vysvětluje oxidací aromatických jader. Deno a spol. [113] oxidací modelových molekul (toluenu, ethylbenzenu, propylbenzenu a isopropylbenzenu) účinkem 30% roztoku  $H_2O_2$  v trifluorooctové kyselině nepozoroval přítomnost benzoové kyseliny – pouze byly přítomny alifatické kyseliny. V případě toluenu jediným produktem byla octová kyselina. V případě propylbenzenu převažoval vznik butanové kyseliny (74 %), dále v mnohem menší míře vznikla propanová kyselina (8 %), octová kyselina (6 %) a zbytek blíže neidentifikovaných molekul, přičemž propanová a octová kyselina nevznikla z butanové kyseliny [113].

Literatura uvádí, že oxidace  $H_2O_2$  je inertní vůči malým alifatickým alkoholům, kyselinám, esterům [107] a amidům [113].

Na základě těchto pozorování tvrdí Deno a spol. [110], že přítomnost octové kyseliny mezi produkty poukazuje na arylmethylové skupiny v uhlí. Vznik jantarové kyseliny vysvětluje Deno a spol. [114] v jiné práci z  $ArCH_2CH_2Ar$  a indanu. Rovněž nevylučuje vznik z jednotek  $-CH_2CH_2CHOH-$  a  $-CH_2CH_2CHR-$ .

Oxidace peroxidem vodíku byla aplikována na lignin (častěji než na uhlí), ale také i na huminové kyseliny [60, 107].

Allard a Derenne [107] pozorovaly, že po oxidaci lignitických huminových kyselin lipofilní frakce obsahovala hlavně vysokomolekulární sloučeniny a hydrofilní frakce se skládala především z malonové kyseliny, jantarové kyseliny, jablečné kyseliny, vinné kyseliny a jiných [107].

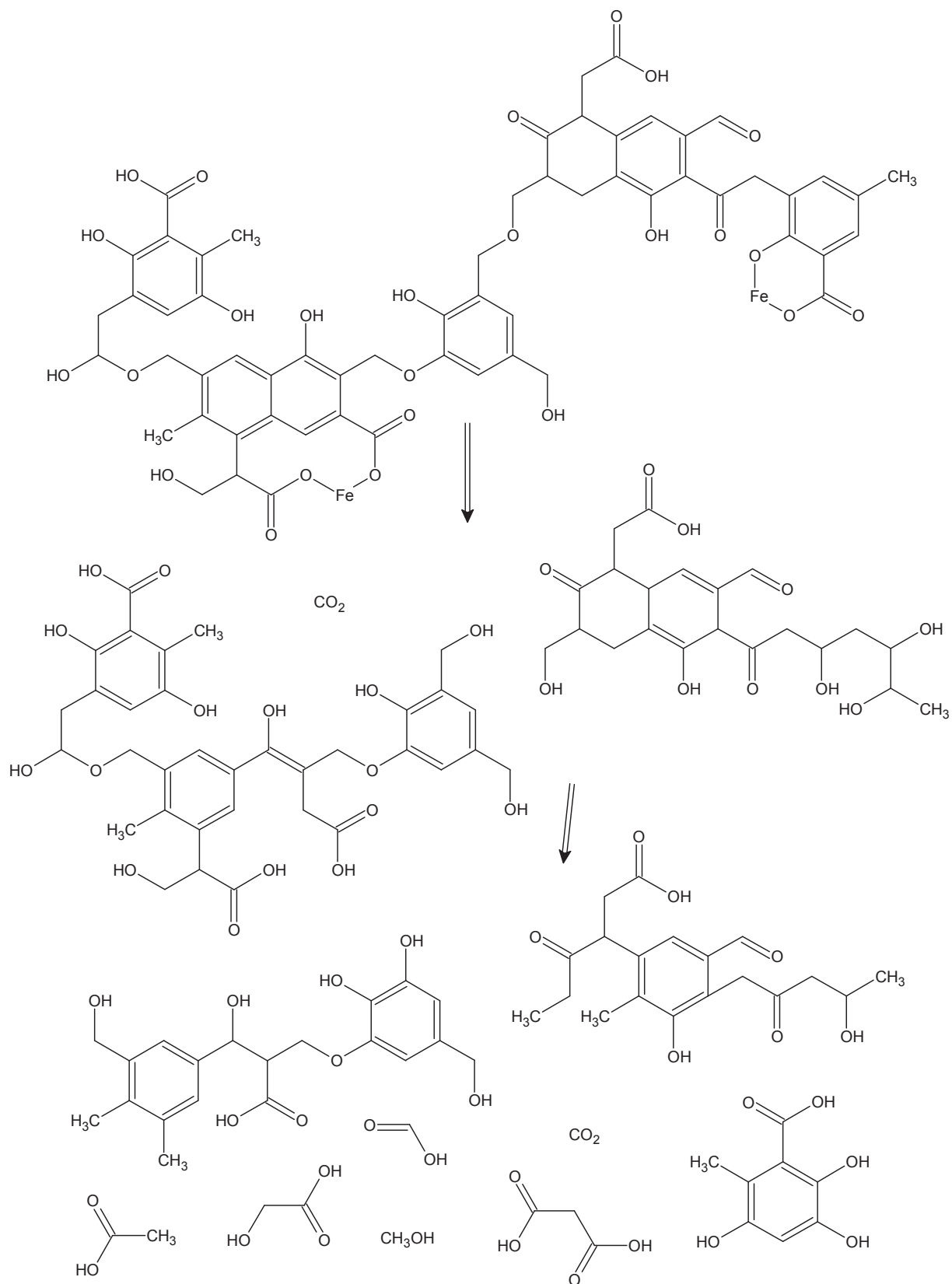
### 3.1.5.1 Mechanismus oxidace $H_2O_2$

Miura a spol. [59] navrhli mechanismus oxidace hnědého uhlí peroxidem vodíku dle schématu uvedeného na Obr. 11.

V první řadě dochází ke štěpení slabých vazeb mezi kyslíkem a uhlíkem  $-C-O-$  za vzniku  $CO_2$  a velkého množství ve vodě rozpustných organických sloučenin, současně vzniká mnoho

karboxylových skupin na aromátech [59, 115]. Následně se aromatická jádra s vytvořenými karboxylovými skupinami rozkládají za vzniku malých organických kyselin. Oxidované uhlí se tím pádem s postupující oxidací stává bohaté na alifatické sloučeniny a karboxylové skupiny [59, 115]. Porušení aromatického jádra lze také vysvětlit na základě Fentonovy reakce díky katalytickému účinku Fe, které se vyskytuje v uhlí [59].

Po ukončení oxidace lignitu při 60 °C po 24 h byla dle předpokladu Mae a Shindo [43] průměrná strukturní jednotka ve vodě rozpustných velkých molekul dána aromatickým jádrem s připojenými karboxylovými a alifatickými substituenty, přičemž poměr –COOH substituentů k těm alifatickým závisel na oxidačních podmínkách [43].



Obr. 11: Ilustrace předpokládaného mechanismu oxidace hnědého uhlí peroxidem vodíku dle literatury [59].

## 3.2 Nedestruktivní metody

### 3.2.1 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

Infračervená spektrometrie, resp. infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) je stále běžně používanou technikou při studiu uhlí [116]. Atraktivita FTIR pro zkoumání funkčních skupin je mimo jiné dána (v porovnání např. s NMR, XPS [116]) snadností a rychlostí obsluhy přístroje, rozsáhlým počtem publikovaných prací týkajících se infračervených spekter uhlí, požadavkem malého množství vzorku (1 až 15 mg) ale také nízkými pořizovacími náklady [116, 117].

Analýzu uhlí komplikují překrývající se pásy spektra [118]. Tuto nevýhodu lze s obezřetným přístupem řešit pomocí Fourierovy autodekonvoluce (Fourier self-deconvolution) [118], nebo metodou proložení křivky [119]. Ve většině prací je vzorek upraven do formy tablety v přítomnosti KBr, který má, bohužel, hydrokoptické vlastnosti, a to komplikuje analýzu výsledného spektra (např. v oblasti  $3450\text{ cm}^{-1}$  nebo  $1630\text{ cm}^{-1}$  [120]. Davis [121] upozornil, že za jistých podmínek KBr katalyzuje dekarboxylaci kyselých funkčních skupin. Alternativou je využití jevu difuzního odrazu, v odborné literatuře označovaného jako DRIFTS (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) [117]. Například Straka doporučuje stanovení funkčních skupin kyslíku v uhlí pomocí DRIFTS [122].

Painter a spol. [120] pomocí metody proložení křivky dokázal určit obsah alifatických a aromatických CH skupin, navrhnul využití úpravy vzorku acetylací k rozlišení mezi OH skupinami alkylů a fenolů, podařilo se mu prokázat, že pás  $1600\text{ cm}^{-1}$  přísluší valenčním vibracím aromatického kruhu (u lignitu a oxidovaného uhlí je překrytý pásem díky karboxylátům  $\text{-COO}^-$ , které se jeví při  $1580\text{ cm}^{-1}$ ) a rovněž byla využita k určení COOH skupin a rozlišení mezi různými C=O funkčními skupinami. Ibarra a spol. [123] aplikovali FTIR s využitím proložení křivky k analýze struktury tepelně upraveného uhlí. Gengovi a spol. [116] se podařilo nalézt, že obsah karboxylových skupin stanovených pomocí spektra FTIR a molárního absorpčního koeficientu byl v dobré shodě s výsledky z titrace. Taktéž se jim podařilo zjistit, že poměr píků aromatické a alifatické skupiny CH (v oblasti  $3100$  až ca.  $2990\text{ cm}^{-1}$  a ca.  $2990\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ ) ztelně koreluje s hodnotou aromaticity získanou z NMR. V případě lignitu tento postup nebyl možný, protože v oblasti  $3100$  až ca.  $2990\text{ cm}^{-1}$  nebyl pozorován pík [116]. Geng taktéž navrhnul plochu píku  $3620\text{ cm}^{-1}$  k hrubému odhadu obsahu popela v uhlí [116].

Pomocí FTIR, resp. DRIFTS se podařilo v uhlí identifikovat celkem sedm typů vodíkových vazeb, na jejichž objevení se podíleli Painter a spol. [124], Miura a spol. [125] a Li a spol. [126]. Kromě vodíkových vazeb tvořených hydroxylovými a karboxylovými skupinami pozoroval Li [126] nový druh vodíkové vazby při vlnočetě  $2514\text{ cm}^{-1}$  tvořené mezi thiofenoly SH a dusíkem N v pyridinových jednotkách. V případě lignitu není tento pík vidět, což je zřejmě důsledkem vysokého obsahu karboxylových skupin. Pokud se lignit zahřeje na  $620\text{ }^\circ\text{C}$  v atmosféře argonu (COOH mizí), pak se zřetelně objevuje pík SH-N [126].

### 3.3 Izolace organického materiálu extrakcí vodou z lignitu

Odborná literatura věnuje dostatečnou pozornost problematice loužení anorganických materiálů (zvláště co se týče těžkých kovů, např. olovo, arsen, měď, kadmium atd.) z lignitu kvůli jejich nebezpečí pro životní prostředí, zatímco loužení organického materiálu z lignitu stojí spíše na okraji zájmu. Přitom význam studia interakce vody s lignitem nachází uplatnění v řadě aplikací. Mezi nejvýznamnější neenergetické aplikace v tomto smyslu zřejmě patří používání lignitu v zemědělství jako organické hnojivo (případně organicko-minerální hnojivo) nebo půdní kondicionér [127]. Lignit je také navrhován jako účinný sorbent (zvláště těžkých kovů) pro úpravu odpadních vod [128]. Na druhou stranu, studie se nezabývají kvalitou vody po sorpci z hlediska organického materiálu, který se z lignitu vždy uvolňuje a způsobuje žloutnutí vody. V této souvislosti bylo zjištěno, že samotné uhlí sice žádnou mutagenicitu neprojevuje, ale ve vodě rozpustná organická frakce už patrnou mutagenicitu vykazuje, když voda je upravena sterilizací chlorem [129]. Dále s problematikou interakce uhlí s vodou se lze setkat v případě jeho promývání vodou, skladování haldy uhlí, která je vystavena dešti nebo kroupení vodou, transportu uhelného kalu (coal slurry) atd. [130].

Dosavadní studie se zabývají pouze extrakcí uhlí použitím horké vody, subkritické vody, nebo superkritické vody, ale tyto experimentální podmínky neodráží situaci vyskytující se v běžných podmínkách [130, 131, 132, 133].

Bylo publikováno, že voda po promytí uhlí [134] a voda z uhelných kalů [135, 136] obsahovaly fenoly, polycyklické aromatické uhlovodíky a huminové látky. Ale minimum prací se zabývá extrakcí organické hmoty z uhlí za teploty blízké environmentálnímu prostředí a metodou přímého kontaktu uhlí s vodou ([134, 137]. Peuravuori a spol. [137] loužili lignit čistou vodou a zjistily přítomnost alifatických kyselin, alkoholů a esterů s dlouhými uhlíkatými řetězci, aromatických karboxylových kyselin, derivátů fenolu, polycyklických aromatických uhlovodíků, furanů a dusíkatých sloučenin (aromatické aminy a dusíkaté heterocykly). Bohužel, autoři nespécifikovaly konkrétně sloučeniny na molekulární úrovni. Fabiańska a spol. [138] pozorovali, že promytím lignitu poklesl výtěžek bitumenu kvůli odstranění *n*-alkanů (*n*-C<sub>12</sub>–*n*-C<sub>19</sub>), polárnějších sloučenin (např. derivátů chinolu) a snížením koncentrace naftalenu a alkylnaftalenů.

## 4 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Disertační práce je zaměřena na studium organické hmoty jihomoravského lignitu pomocí dostupných fyzikálně-chemických metod a případné zohlednění daných výsledků pro neenergetické aplikace lignitu.

Experimentální přístupy byly voleny dle možností pracoviště (FCH VUT v Brně) a na základě zavedených metod využívaných při studiu huminových látek v zahraniční laboratoři Univerzity v Poitiers, kde posléze tyto metody byly realizovány během dlouhodobé stáže.

Pro studium organické hmoty lignitu byly vybrány především degradační metody, umožňující získat menší fragmenty, které lze následně identifikovat a zpětně pomocí nich usuzovat na původní strukturu lignitu a eventuálně původ daného fragmentu z hlediska vzniku lignitu. K tomuto účelu byly použity takové metody jako termochemolýza, oxidace  $H_2O_2$  a oxidace  $CuO$ . Zvláště je potřeba upozornit na metodu DFRC, která selektivně štěpí  $\beta$ -O-4 etherické vazby ligninu a která doposud nebyla aplikována na lignit a uhlí jako takové.

Taktéž byla zaměřena pozornost na termickou degradaci v inertní atmosféře k sledování chemických změn lignitu (včetně lignitu s různou úpravou) v průběhu pyrolýzy s využitím různých metod, a to zvláště TG-FTIR k analýze plynných produktů a FTIR k analýze zbytků uhlí po skončení pyrolýzy.

Dále byly charakterizovány výluhy extrahované z lignitu působením vody při okolní teplotě, a to zejména z hlediska obsahu organických látek. Na základě provedené literární rešerše bylo zjištěno, že se touto problematikou za daných podmínek zabývalo minimum autorů, nebo spíše jen okrajově, přestože se jedná o poměrně zajímavé téma s významem pro neenergetické aplikace lignitu v oblasti sorpcí, nebo zemědělství (organické hnojiva na bázi lignitu, půdní kondicionéry).



## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5.1 Lignit jako materiál

Předmětem studia byl jihomoravský lignit, pocházející z dolu Mír v Mikulčicích. Lignit byl pomlet na velikost pod 0,2 mm, vysušen při 105 °C po dobu 24 h a následně ponechán volně na vzduchu. Výsledná vlhkost lignitu se pak pohybovala kolem 7 hm. %.

### 5.2 Charakterizace bitumenu a jeho vliv na sorpční vlastnosti lignitu

#### 5.2.1 Extrakce bitumenu z lignitu

Papírová extrakční patrona se 77 g vysušeného lignitu (zrnitost pod 0,2 mm) byla vložena do Soxhletovy aparatury. Asi 800 ml chloroformu (předem dvakrát predestilovaného) s varnými kamínky bylo dáno do varné baňky umístěné v topném hnízdě. Po 24 h extrakce byl chloroform vyměněn a získaný extrakt koncentrován odpařením rozpouštědla pomocí rotační odparky. Extrakce byla provedena celkem třikrát po dobu 24 h. Izolovaný bitumen byl vložen do exsikátoru s Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pomocí čerpadla odsávány páry chloroformu. Následně po tři dny byl ponechán volně odpařovat chloroform z bitumenu překrytého alobalem. Extrakce byla provedena dvakrát pro různé navážky.

#### 5.2.2 FTIR bitumenu

Bylo smícháno 10 mg rozetřeného bitumenu se 400 mg KBr. Směs byla rozetřena v achátové misce a z ní připravena tableta lisováním. Spektrum FTIR bylo pořízeno na přístroji Nicolet iS50 v rozsahu 4000–400 cm<sup>-1</sup> za použití 256 skenů při rozlišení 4 cm<sup>-1</sup>.

#### 5.2.3 Fluorescenční spektrometrie bitumenu

Množství 0,0020 g bitumenu bylo rozpuštěno ve 25 ml chloroformu. Roztok bitumenu byl změřen na přístroji Fluorolog (Horiba) se skenovací rychlostí 600 nm min<sup>-1</sup> a s nastavenou šířkou štěrbinou 5 mm pro excitaci a emisi.

Excitačně-emisní spektru (EEM) bylo pořízeno změřením excitačních a emisních vlnových délek v rozsahu 300–600 nm s nastaveným krokem excitační a emisní vlnové délky 5 nm.

#### 5.2.4 Elementární analýza

Elementární analýza byla provedena pracovištěm VŠCHT Praha na přístroji Elementar Vario El III.

#### 5.2.5 Sorpce methylenové modří na lignit a lignit zbavený bitumenu

Z připraveného zásobního roztoku methylenové modří byly připraveny roztoky o koncentracích 1000, 500 a 250 mg dm<sup>-3</sup> určené k sorpčním testům. Vždy 20 ml z těchto roztoků bylo odpipetováno k navážce 0,1 g lignitu a k 0,1 g lignitu po extrakci chloroformem. Sorpční experimenty byly provedeny na rotační třepačce po dobu 24 h při 25 °C. Vzorky o dané koncentraci byly připraveny třikrát.

Suspence byly odstředěny po 10 minutách při 4000 ot min<sup>-1</sup> a teplotě 25 °C. Supernatant byl oddělen stříkačkou a přefiltrován (velikost pórů 0,2 μm). Stanovení nesorbované methylenové modří bylo provedeno pomocí UV-VIS spektrometrie.

Ke stanovení methylenové modří byly připraveny kalibrační roztoky o koncentraci 0,625; 2,5; 5 a 10 mg dm<sup>-3</sup>. Ke sledování změn absorbance byla zvolena vlnová délka 663 nm, která odpovídala maximální vlnové délce spektra. Jako slepý vzorek byla používána deionizovaná voda.

### 5.2.6 Sorpce měďnatých iontů na lignitu a lignitu bez bitumenu

Z připraveného zásobního roztoku Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O byly připraveny roztoky o koncentracích 500, 350, 200, 100, 50 a 10 mg dm<sup>-3</sup> Cu<sup>2+</sup> určené k sorpčním testům. Vždy 20 ml z těchto roztoků bylo odpipetováno k navážce 0,1 g lignitu a k 0,1 g lignitu po extrakci chloroformem. Sorpční experimenty byly provedeny na rotační třepačce po dobu 24 h při 25 °C. Vzorky o dané koncentraci byly připraveny třikrát.

Suspenze byly odstředěny po 10 minutách při 4000 ot min<sup>-1</sup> a teplotě 25 °C. Supernatant byl oddělen stříkačkou a přefiltrován (velikost pórů 0,2 μm). Pro roztoky před a po sorpci bylo měřeno pH.

Stanovení měďnatých iontů po skončení sorpce bylo provedeno pomocí atomové absorpční spektrometrie (Varian SpectrAA - 30). Ke stanovení Cu<sup>2+</sup> byly připraveny kalibrační roztoky o koncentraci 1, 2 a 4 mg dm<sup>-3</sup> Cu (připraveny ze standardů pro AAS) a k měření byla využita vlnová délka 324,8 nm. Jako slepý vzorek byla používána deionizovaná voda.

## 5.3 Chemická degradace lignitu a půdy

### 5.3.1 Oxidace CuO

Oxidace CuO byla provedena podle postupu publikovaného v literatuře [139]. Reakce byla studována na lignitu po extrakci chloroformem a dále na vzorku půdy (kyselá písčité půda, odebraná z borového (Pinus Pinaster) lesa poblíž obce Cestas v jihozápadní části Francie). Vzorek půdy byl studován za účelem srovnání výsledků s lignitem, který je vývojově starší materiál. Do reakční minibomby bylo nasypáno 50 mg vzorku, 1 g CuO, 100 mg Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a nalito 7 ml 2 M NaOH, který byl čerstvě připravený a probubláný dusíkem po dobu 30 minut. Minibomba byla uzavřena pod atmosférou dusíku a následně zahřívána v olejové lázni při teplotě 170 °C po 3 hodiny. Po ukončení zahřívání byla bomba ponechána volně stát přes noc. Na druhý den byla bomba propláchnuta 20 ml 1 M NaOH a suspenze byla odstředěna při 4000 ot min<sup>-1</sup> po 10 min. Roztok byl slit a uchován. Pevný zbytek byl opět promyt 20 ml 1 M NaOH a získaná suspenze (po dispergaci ultrazvukem) byla za předchozích podmínek odstředěna. Postup promytí byl zopakován ještě jednou. Výsledný roztok získaný z jednotlivých kroků promývání byl okyselen 6,4 M HCl na pH 1 a ponechán v klidu po jednu hodinu. Vytvořená suspenze byla přefiltrována a získaný filtrát byl extrahován třikrát 20 ml CHCl<sub>3</sub>. Organická fáze byla přesušena přes MgSO<sub>4</sub> a chloroform odstraněn pomocí rotační vakuové odparky. Organická frakce byla methylována pomocí trimethylsilyldiazomethanu v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a methanolu dle literatury [140] a acetylována anhydridem kyseliny octové v přítomnosti pyridinu. Derivovaná frakce byla analyzována pomocí GC-MS.

### 5.3.2 Termochemolýza TMAH

Navážený 1 g vzorku (půda, lignit) byl zvlhčen nadbytečným množstvím 50 hm. % roztoku tetramethylamonium hydroxidu (TMAH, Accros Organics, New Jersey, USA) v methanolu a ponechán 1 h impregnovat. Vzorek byl přenesen do skleněné trubice 60 x 3 cm a byl

zahříván při 400 °C po dobu 30 min izotermicky. Termochemolýzní produkty byly proudem dusíku ( $100 \text{ ml min}^{-1}$ ) odváděny do jímací baňky obsahující dichlormethan. Po ukončení termochemolýzy byl dichlormethan odstraněn rotační odparkou a produkt dán k analýze GC a GC-MS. Obr. 12 ukazuje zařízení používané k termochemolýze.



Obr. 12: Zařízení pro termochemolýzu.

### 5.3.3 Metoda DFRC

K naváženým 4 g vzorku (půda nebo lignit) bylo přidáno 200 ml roztoku acetyl bromidu AcBr (acetyl bromid/octová kyselina, 8/92, v/v) a suspenze byla míchána 2 hodiny při 50 °C. Po skončení reakce bylo rozpouštědlo zcela odpařeno. Získaný zbytek byl rozpuštěn ve 200 ml směsného roztoku (dioxan/octová kyselina/voda, 5/4/1, v/v/v) a byl přidán zinkový prášek (20 g) při 50 °C po dobu 30 minut. Směs byla přefiltrována (Whatman GF/F, 0,7  $\mu\text{m}$ ) a promyta navíc 50 ml dichlormethanu. Filtrát byl kvantitativně převeden 100 ml dichlormethanu do dělicí nálevky a přidáno 100 ml nasyceného roztoku chloridu amonného. Pomocí 6,4 M HCl bylo pH vodné fáze upraveno na hodnotu 3. Směs byla intenzivně protřepána a organická vrstva oddělena. Vodná fáze byla extrahována 2 x 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Organická fáze byla přesušena přes  $\text{MgSO}_4$  a rozpouštědlo odpařeno pomocí rotační odparky. Zbytek v baňce byl rozpuštěn ve 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dále bylo přidáno 16 ml acetanhydridu a 8 ml pyridinu a tato směs byla 40 minut míchána za teploty okolí. Všechny těkavé složky byly odpařeny pomocí ethanolu v rotační odparce. Před analýzou pomocí GC a GC-MS byl produkt methylován použitím trimethylsilyldiazomethanu ve směsi dichlormethanu a methanolu podle [140].

### 5.3.4 GC a GC-MS analýza produktů

Produkty byly analyzovány plynovou chromatografií (GC) Hewlett-Packard 6890 GC (nástřik pomocí děliče toku, 250 °C; plamenový ionizační detektor (FDI), 300 °C) s použitím kapilární kolony z taveného křemene (Supelco Equity 5 %, 30 m délka, 0,25 mm vnitřní průměr, 0,25  $\mu\text{m}$  tloušťka filmu) a helia jako nosného plynu ( $1 \text{ ml min}^{-1}$ ). Teplotní program termostatu byl nastaven z 60 °C na 300 °C při  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Analýza pomocí plynové chromatografie spojené s hmotnostním spektrometrem (GC-MS) byla provedena na Trace GC Thermo Finniga spojeného s Thermo Finnigan Automass. Podmínky pro GC byly shodné, jak

je výše uvedeno. Hmotnostní spektrometr (MS) pracoval na principu ionizace nárazem elektronů při 70 eV a separace iontů byla provedena pomocí kvadrupólového analyzátoru. Produkty byly vyhodnoceny na základě jejich retenčních časů, hmotnostních spekter (srovnáním s knihovnou) a publikovaných informací z literatury.

Kvantifikace byla provedena metodou vnitřního standardu pomocí methyesteru nonadekanové kyseliny (Fluka, p.a. standard for GC).

## 5.4 Oxidace lignitu peroxidem vodíku

### 5.4.1 Oxidace lignitu

Navážka 1 g práškového jihomoravského lignitu byla smíchána s 50 ml 3 hm.% roztoku peroxidu vodíku. Reakční směs byla udržována na teplotě 30 °C po dobu 1, 4, 6 a 16 h. Oxidace byla také provedena pro teploty 40, 50 a 70 °C při stejných časech jako výše. Ve výsledku bylo tedy studováno 16 různých reakčních podmínek. Po skončení oxidace byla suspenze odstředěna (4000 ot min<sup>-1</sup>, 10 min, 25 °C) a filtrována. Filtrát byl extrahován třikrát chloroformem (případně dichlormethanem). Získaná chloroformová frakce (lipofilní frakce) byla sušena přes MgSO<sub>4</sub> (předem promytý chloroformem pomocí Soxhletovy aparatury) a následně bylo rozpouštědlo odstraněno pomocí rotační odparky. Lipofilní frakce po derivatizaci byla analyzována pomocí GC-MS.

Zbývající vodná frakce (hydrofilní frakce) byla koncentrována odpařením rozpouštědla na rotační odparce a po derivatizaci funkčních skupin byla hydrofilní frakce změřena pomocí GC-MS.

### 5.4.2 Derivatizace funkčních skupin hydrofilní frakce

Hydrofilní molekuly byly derivatizovány ethyl chloroformátem (Fluka) podle postupu publikovaného v literatuře [141]. K hydrofilní frakci rozpuštěné ve vodě byl přidán ethanol, pyridin a ethyl chloroformát. Obsah byl intenzivně třepán 10 s a poté nechán 5 minut v klidu. Produkty byly extrahovány 1 ml chloroformu po intenzivním třepání po dobu 2 min. Chloroformová frakce byla přesušena přes MgSO<sub>4</sub> a rozpouštědlo odpařeno rotační odparkou. Všechny takto derivatizované hydrofilní frakce byly změřeny technikou GC-MS.

### 5.4.3 Derivatizace funkčních skupin lipofilní frakce

Karboxylové skupiny molekul lipofilní frakce byly methylovány 0,5 ml roztokem trimethylsilyl-diazomethanu TMS-DM (6 M TMS-DM v hexanu, Sigma Aldrich) v 1 ml chloroformu a 0,5 ml methanolu podle literatury [140]. Methylace probíhala při 25 °C po 7 h za stálého míchání.

Po vysušení methylované lipofilní frakce bylo přikročeno k acetylaci hydroxylových skupin 1–2 ml anhydridu kyseliny octové v přítomnosti pyridinu (Sigma Aldrich) jako katalyzátoru (3 kapky). Reakční směs v ampulkách se nechala 15 minut zahřívát při 60 °C, poté byl obsah míchán při teplotě 25 °C po dobu asi 12 h. Aby byla reakce zastavena, přidaly se až 2 ml ledové destilované vody a dále se pokračovalo v míchání ještě po dobu 2 h. Produkty byly extrahovány chloroformem (třikrát 2 ml), extrakt byl neutralizován nasyceným roztokem NaHCO<sub>3</sub> a nakonec přesušen přes MgSO<sub>4</sub> (předem promytý chloroformem pomocí Soxhletovy aparatury). Rozpouštědlo se odstranilo pomocí rotační odparky a vzorky byly připraveny k analýze GC-MS.

#### 5.4.4 FTIR spektrometrie

Byly smíchány 2,0 mg vzorku (lignit, oxidovaný lignit - jednak za podmínky 30 °C, 1 h a pak 70 °C, 16 h) se 400 mg KBr. Směs byla rozetřena v achátové misce a z ní připravená tableta lisováním. Spektrum FTIR bylo pořízeno na přístroji Nicolet iS50 v rozsahu vlnočtu 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  za použití 256 skenů při rozlišení 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.5 Termická degradace

#### 5.5.1 Příprava demineralizovaného a remineralizovaného lignitu

Jihomoravský lignit byl demineralizován směsí HF a HCl dle postupu [142]. Takto upravený lignit byl sušený při 105 °C po 24 h a následně ponechán volně na vzduchu. Výsledná vlhkost lignitu se pohybovala kolem 7 hm. %.

Demineralizovaný lignit byl následně remineralizován octanem vápenatým při pH 8,3 dle postupu [143]. Získaný remineralizovaný lignit byl dále sušený jako v předchozím případě.

#### 5.5.2 Termochemolýza s TMAH

Termochemolýza s TMAH byla provedena dle postupu uvedeného na str. 34 s tím rozdílem, že navážky byly 0,5 g. Termochemolýza byla provedena pro jihomoravský lignit, lignit po extrakci chloroformem (postup přípravy viz výše), demineralizovaný lignit, remineralizovaný lignit a lignit loužený vodou (postup přípravy viz níže).

#### 5.5.3 Dvoukroková termochemolýza

Termochemolýza byla provedena za stejných podmínek, jak bylo výše uvedeno, s tím rozdílem, že nejprve navážka 1 g lignitu byla impregnována hexamethyldisilazanem (HMDS, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) a pyrolyzována za teploty 300 °C. Po skončení prvního kroku, zbytek pyrolyzovaného lignitu byl impregnován TMAH a pyrolyzován při teplotě 400 °C. Analýza a kvantifikace byla provedena na GC-MS dle postupu uvedeného výše.

#### 5.5.4 FTIR analýza vzorků lignitu

Bylo smícháno 1,5 mg vzorku (pro jihomoravský lignit, lignit po extrakci (postup přípravy viz výše), demineralizovaný lignit a remineralizovaný lignit) se 400 mg KBr. Další postup byl shodný s tím uvedeným výše.

#### 5.5.5 Termogravimetrie

Termogravimetrická analýza probíhala na přístroji TA Instruments TGA Q5000IR. 20 mg vzorku (lignit, lignit po extrakci (postup přípravy viz výše), demineralizovaný lignit, remineralizovaný lignit) bylo naváženo do otevřených hliníkových pánviček a měření probíhalo s rychlostí ohřevu 20 °C  $\text{min}^{-1}$  v atmosféře dusíku (20  $\text{ml min}^{-1}$ ). Pyrolyzní teploty byly voleny na základě teoretických výsledků, viz teorie. Předmětem zájmu byly získané zbytky pyrolyzovaných vzorků, které byly bezprostředně podrobeny FTIR analýze dle postupu uvedeného v předchozím bodě.

Za účelem stanovení popele byly vzorky o navážce 5 mg spáleny z laboratorní teploty na konečnou teplotu 1000 °C v atmosféře vzduchu (50  $\text{ml min}^{-1}$ ) s rychlostí ohřevu 10 °C  $\text{min}^{-1}$ .

### 5.5.6 Termogravimetrie s FTIR

Termogravimetrie (TA Instruments TGA Q600) ve spojení s analýzou plynů pomocí FTIR (Nicolet iS10) byla použita ke studiu stejných vzorků vypsanych v předchozím bodě (vyjma lignitu louženého vodou) o navážce 20 mg, které byly podrobena lineárnímu teplotnímu režimu s rychlostí ohřevu  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  v atmosféře dusíku (průtok  $20\text{ ml min}^{-1}$ ). Transferová trubice z TGA na FTIR spektrometr byla vyhřívána na teplotu  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a spektra byla měřena v rozmezí  $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  s rozlišením  $8\text{ cm}^{-1}$  a v intervalu 19 s. Pyrolýzní teploty byly voleny na základě teoretických výsledků, viz teorie.

Průběh vzniku plynů s rostoucí teplotou byl sledován pro  $\text{CO}_2$  ( $2362\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CO}$  ( $2175\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_4$  ( $3014\text{ cm}^{-1}$ ) a  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3742\text{ cm}^{-1}$ ).

### 5.5.7 Analýza pyr-GC-MS

Experimentální měření byla realizována na Ústavu struktury a mechaniky hornin AVČR jako zakázka dle následujícího postupu.

Analytická pyrolýza vzorku byla provedena na pyrolýzní jednotce CDS Pyroprobe 5000 (CDS Analytical, Oxford, USA) připojené k plynovému chromatografu s hmotnostní detekcí Trace GC Ultra - DSQ II (ThermoScientific, Austin, USA). Chromatogramy a hmotnostní spektra byly vyhodnoceny pomocí programu Xcalibur (ThermoElectron, Manchester, UK). Identifikace produktů pyrolýzy byla provedena srovnáním získaných hmotnostních spekter s knihovnou spekter NIST.

Vzorek byl umístěn do křemenné kapiláry a pyrolýzován v atmosféře helia. Pyrolýza probíhala postupně v daných teplotních rozmezích:  $195\text{--}380\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $380\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $400\text{--}420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $420\text{--}440\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $440\text{--}460\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $460\text{--}560\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $560\text{--}980\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Vzorek byl během pyrolýzy zahříván rychlostí  $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ , na finální teplotě pak vzorek zůstával dalších 30 s. Přenosové kapiláry z pyrolýzní jednotky na GC byly v průběhu pyrolýzy vyhřívány na  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Nástříková komora plynového chromatografu byla temperovaná na  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Chromatografická analýza byla provedena na kapilární koloně CP5  $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 25\text{ }\mu\text{m}$ . Nosným plynem bylo helium. Teplotní program kolony začínal na  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pak byla kolona zahřívána rychlostí  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  do  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  do  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Prodleva u počáteční teploty byla přizpůsobena, aby byla vyšší než interval pyrolýzy tak, aby byl zabezpečen přenos pyrolýzních produktů na kolonu před začátkem analýzy. Celková doba analýzy se u jednotlivých měření lišila podle velikosti intervalu teplot.

## 5.6 Analýza vodných výluhů z lignitu

### 5.6.1 Postup extrakce

Navážka 10 g lignitu (zrnitost pod 0,2 mm) byla smíchána se 150 ml ultračisté vody ve skleněné nádobě. Suspenze byla probublána dusíkem a následně uzavřena v atmosféře dusíku. Extrakce probíhala nepřetržitě na rotační třepačce při  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  po celý týden. Extrakt byl od lignitu oddělen pomocí centrifugy ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 10 min,  $4000\text{ ot min}^{-1}$ ) a následně přefiltrován přes filtr  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ . Filtrát byl lyofilizován a výsledný extrakt byl uchováván v tmavé nádobě v ledničce. Ke zbytku lignitu po extrakci bylo přidáno 150 ml ultračisté vody a extrakce pokračovala dále podle předchozích podmínek. Celkem bylo získáno deset frakcí, které byly písmenem abecedně označeny podle pořadí izolace a přiřazením dolního indexu, který značí celkový počet dnů loužení lignitu ve vodě. Postup izolace frakcí byl celkem čtyřikrát opakován. Zbylý lignit po loužení byl podroben analýze termochemolýzou a FTIR.

### 5.6.2 UV-VIS a FTIR spektrometrie

Vodou extrahované frakce byly změřeny na přístroji Hitachi U-3900H v rozmezí vlnové délky 200–800 nm v křemenné kyvetě (tloušťka 1 cm). Jako slepý vzorek byla použita ultračistá voda. Z jednotlivých frakcí (včetně lignitu a lignitu po desáté extrakci) o navážce 1,5 mg a 400 mg KBr byly připraveny tablety, které byly změřeny na přístroji Nicolet iS50. Spektra byla získána v rozmezí 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  s rozlišením 4  $\text{cm}^{-1}$  a 256 skeny.

### 5.6.3 XPS

Z frakcí byly připraveny tablety o průměru 10 mm a změřeny na přístroji Kratos AXIS Ultra DLD s použitím monochromátoru Al K $\alpha$  při 150 W (10 mA, 15 kV).

Vysoce rozlišená spektra byla získána pomocí analýzy plochy  $\sim 300 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$  s dopadající energií 20 eV s krokem 0.1 eV. Pracovní tlak byl pod  $2 \cdot 10^{-7}$  Pa.

Spektra byla korigována na pík uhlovodíku při vazebné energii 284,6 eV a analýza byla provedena pomocí software CasaXPS (verze 2.3.15).

### 5.6.4 Fluorescenční spektrometrie

Byly připraveny roztoky frakcí o koncentraci 10  $\text{mg dm}^{-3}$  organického uhlíku ve fosfátovém pufru ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  a  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). Měření byla provedena pomocí přístroje Fluorolog se skenovací rychlostí 600  $\text{nm min}^{-1}$  a s nastavenou šířkou štěrbinu 5 mm pro excitaci a emisi. Byla změřena emisní spektra v rozmezí 380–550 nm při konstantní excitační vlnové délce 360 nm a excitační spektra byla změřena v rozmezí 300–500 nm při emisní vlnové délce 520 nm.

Excitačně-emisní spektrum (EEM) bylo pořízeno změřením excitačních a emisních vlnových délek v rozsahu 300–600 nm a krok excitační a emisní vlnové délky byl nastaven na 5 nm. Pro posouzení aromaticity frakcí byly použity tzv. Zsolnay index a Milori index.

Zsolnay index: Emisní spektrum bylo změřeno od 350 nm do 650 nm při excitační vlnové délce 240 nm podle [144]. Milori index: Emisní spektrum bylo změřeno v rozsahu 460–650 nm při excitační vlnové délce 440 nm dle [145]

Primární a sekundární vnitřní filtr byl korigován. Intenzita fluorescence (IF) byla korigována pomocí metody [146].

### 5.6.5 Termochemolýza

Jednotlivé frakce byly sesypány dohromady a výsledná navážka 350 mg byla dána do porcelánové lodičky, ke které byly přidány v nadbytku 2 ml 50 hm. % roztoku tetramethylamonium hydroxidu (TMAH, Accros Organics, New Jersey, USA). Další postup byl shodný s tím uvedeným výše.

### 5.6.6 Derivatizace chloroformové frakce

Všechny získané vzorky jednotlivých vodou extrahovaných frakcí byly sesypány a jejich vodný roztok byl opakovaně extrahován  $\text{CHCl}_3$ . Chloroformový extrakt byl přesušen přes  $\text{MgSO}_4$  a následně silylován při 60 °C po dobu 15 min směsí komerčně dostupného činidla BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid) a TMCS (trimethylchlorosilan) (směs v poměru 99:1, Sigma Aldrich, Supelco). Vzorky byly vyhodnoceny pomocí GC-MS, viz výše podmínky analýzy.

## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 6.1 Charakterizace bitumenu a jeho vliv na sorpční vlastnosti lignitu

#### 6.1.1 Spektrometrická charakterizace bitumenu

Extrahovaný bitumen zaujímá minoritní složku lignitu, viz Tab. 1. Průměrná hodnota zastoupení bitumenu v jihomoravském lignitu představuje 2,1 %. K podobné hodnotě dospěla i [147] při extrakci bulharského lignitu chloroformem, jejichž bitumen zaujímal v průměru 2,4 % lignitu.

Tab. 1: *Výtěžky bitumenu ze dvou extrakcí chloroformem.*

	Hmotnost navážky (g)	Hmotnost bitumenu (g)	Výtěžek (%)
1. extrakce	77,4259	1,5423	1,94
2. extrakce	123,7709	2,9057	2,35

Navzdory svému nízkému obsahu mohou být molekuly bitumenu významným zdrojem informací o původu a diagenetických procesech lignitu, půdy, rašeliny, huminových kyselin, huminu [147, 148]. Bitumen izolovaný z jihomoravského lignitu byl rozdělen na nepolární a polární frakci, přičemž nepolární frakce byla již dříve zkoumána [149]. V nepolární frakci byly identifikovány alkany (v rozmezí uhlíkatého řetězce  $C_{22}$  až  $C_{33}$  s převažujícím řetězcem  $C_{29}$ ) a polycyklické sloučeniny (lupen-3-ol, lupan-3-on a  $\beta$ -sitosterol) [149]. Přítomnost alkanů a polycyklických sloučenin v bitumenu svědčí pro jejich původ z vyšších rostlin. Analýza polární frakce bitumenu měla být jedním z předmětů studia této práce. Bohužel, polární frakce se nepodařilo separovat použitím řady rozpouštědel na dílčí frakce, aniž by se vzájemně nepřekrývaly píky jednotlivých sloučenin v chromatogramu. Navíc, odezvu signálu negativně rušily polutanty ftalátů, které pocházely jednak z používané  $SiO_2$  kolony a navíc z lignitu v důsledku nevhodného skladování v plastových lahvích.

Elementární analýza ukázala, že bitumen je tvořen uhlíkem, vodíkem a minoritně kyslíkem, viz Tab. 2. Sloučeniny s obsahem dusíku a síry nebyly z lignitu extrahovány, protože tvoří nejspíše kompaktní součást lignitu. V tabulce (Tab. 2) je prvkové složení uvedeno v atomových procentech, neboť hmotnostní procenta nevystihují strukturní složení materiálu kvůli podhodnocení vodíku. Atomový poměr uhlíku k vodíku (C/H) odpovídá hodnotě 0,63 a ukazuje na převážně alifatický charakter. Značně vysoká hodnota atomového poměru uhlíku ke kyslíku ( $C/O = 8,04$ ) odráží velmi nízkou míru substituce molekul funkčními skupinami, což není nijak překvapivé vzhledem k nepolárnímu charakteru použitého extrakčního činidla. Termogravimetricky stanovený obsah popele zaujímal 0,1 hm % bitumene a jeho přítomnost lze vysvětlit tak, že na některých nepolárních molekulách extrahovaných chloroformem byl adsorbován anorganický podíl. Vlhkost 1,1 hm % je způsobena adsorbovanou vzdušnou vlhkostí prostřednictvím funkčních skupin obsahujících kyslík.

Tab. 2: *Přehled elementárního složení, včetně vlhkosti a popele bitumenu.*

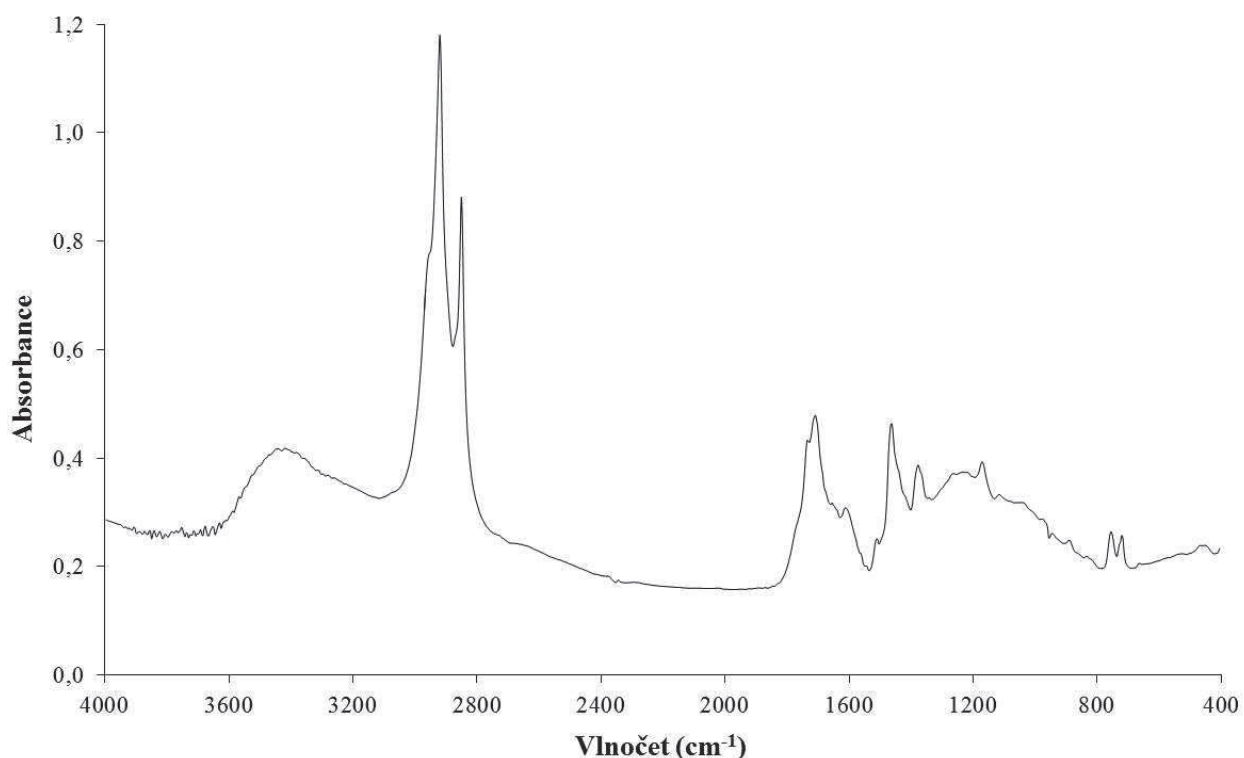
Elementární složení (atom. %)					Vlhkost (hm. %)	Popel (hm. %)
C	H	O	N	S		
37,0	58,4	4,6	0	0	1,1	0,1



Pořízené FTIR spektrum bitumenu je uvedeno na Obr. 13 a jeho vyhodnocení bylo provedeno na základě [150, 151]. Ve spektru se nachází výrazně ostré a intenzivní pásy při  $2918\text{ cm}^{-1}$  a  $2849\text{ cm}^{-1}$ , které odpovídají asymetrickým a symetrickým valenčním vibračním vazeb C-H v methylenových skupinách. Při  $2955\text{ cm}^{-1}$  lze pozorovat raménko odpovídající asymetrické valenční vibraci C-H vazeb v methylových skupinách. Výrazná intenzita methylenových skupin napovídá na přítomnost delších nebo rozvětvených alifatických molekul, či substituentů, taktéž nelze vyloučit cykloalkany. Pro delší nerozvětvené řetězce v bitumenu svědčí nevyskytující se dublet pásu  $1377\text{ cm}^{-1}$  a zejména ve spektru se nacházející pás  $720\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá rovinné deformační vibraci, která je charakteristická pro alkyly o čtyřech a více methylenových skupinách. Deformační vibrace methylenových a methylových skupin se vyskytují ve spektru při vlnočtech  $1463\text{ cm}^{-1}$  a  $1377\text{ cm}^{-1}$ . Přítomnost výrazně intenzivního pásu  $1377\text{ cm}^{-1}$  (v porovnání s ramenem  $2955\text{ cm}^{-1}$ ) svědčí o polarizačním efektu  $\text{CH}_3$  skupiny elektronegativním atomem jako je kyslík.

Na výskyt aromatických molekul v bitumenu ukazuje pás valenčních vibrací skupin  $\text{C}=\text{C}$  aromatického kruhu při  $1510\text{ cm}^{-1}$  a stejně tak i pás  $1611\text{ cm}^{-1}$ . Pásky  $891\text{ cm}^{-1}$ ,  $755\text{ cm}^{-1}$  a raménko  $834\text{ cm}^{-1}$  byly připsány mimorovinným vibračním C-H vazeb substituovaného aromatického systému. Pás  $891\text{ cm}^{-1}$  souvisí s vibrací jednoho volného vodíku na aromatickém jádře a je mnohem méně intenzivní než pás  $755\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá vibraci čtyř sousedních vodíků na aromatickém jádře, zatímco raménko  $834\text{ cm}^{-1}$  souvisí s vibrací dvou sousedních vodíků v aromatickém jádře [123]. Slabě intenzivní pás při  $1039\text{ cm}^{-1}$  náleží valenčním vibračním C-O vazeb v alkoholech (v úvahu přicházejí primární a sekundární alkoholy), nebo alkylethery [123].

Přítomnost nasycených esterů je potvrzena pásem při  $1733\text{ cm}^{-1}$  a přítomnost arylesterů je dána raménkem  $1770\text{ cm}^{-1}$ , přičemž toto raménko může být navíc ukazatelem přítomnosti cyklických ketonů vázaných ve čtyřčlenném kruhu nebo také  $\gamma$ -laktonů. Intenzivní pás vyskytující se při vlnočtu  $1709\text{ cm}^{-1}$  přísluší valenční vibraci karboxylových kyselin. Při vlnočtu  $1655\text{ cm}^{-1}$  se ve spektru nachází výraznější rameno, které odpovídá vysoce konjugovanému systému karbonylů. Výrazný a široký pás s maximem  $3418\text{ cm}^{-1}$  přísluší valenční vibraci O-H skupin. Široký pás se středem  $1232\text{ cm}^{-1}$  je ohraničen vlnočtem  $1265\text{ cm}^{-1}$  až  $1220\text{ cm}^{-1}$  a odpovídá valenčním vibračním C-O a deformačním vibračním O-H etherů (zvláště aryletherů), karboxylových kyselin, případně fenolů. Pásky  $1171\text{ cm}^{-1}$  a  $1116\text{ cm}^{-1}$  jsou připsány esterům a etherům. Ibarra a spol. [123] připisují konkrétně pás  $1171\text{ cm}^{-1}$  valenční vibraci CO ve fenolech a etherech. S ohledem na přítomnost popelu v bitumenu, nelze ani vyloučit, že pás  $1116\text{ cm}^{-1}$  odpovídá vibraci skupin Si-O-Si.



Obr. 13: FTIR spektrum bitumenu extrahovaného z jihomoravského lignitu.

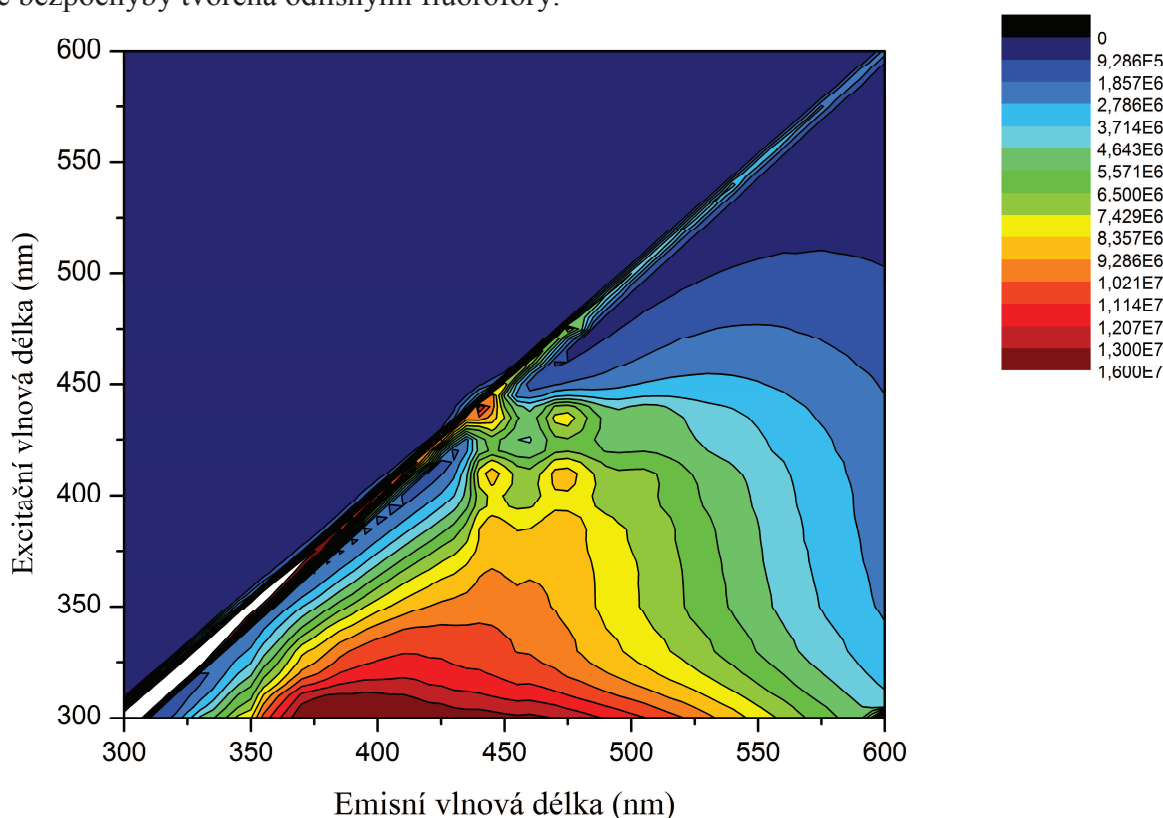
Interpretace FTIR spektra jednoznačně ukázala, že bitumen má převážně alifatický charakter, jak ukázaly i závěry z elementární analýzy. Ze strukturního hlediska je bitumen tvořený dlouhými alifatickými řetězci, v menší míře aromatickými molekulami a funkčními skupinami zahrnující karboxylové kyseliny, estery (nasycené, arylestery a zřejmě i nenasycené estery), vysoce konjugované karbonylové skupiny (eventuálně čtyřčlenné cyklické ketony, nebo  $\gamma$ -laktony), alkoholy (primární, sekundární, včetně fenolů) a ethery (jak alifatické, tak i aromatické).

V bitumenu z bulharského lignitu byly identifikovány molekuly alkanů, alkan-2-olů, alkanolů, des-A-triterpenoidů, aromatizovaných triterpenoidů a hopenů, hopenů/hopanů a triterpenoidů [147]. V dřívější práci týkající se studia bitumenu z jihomoravského lignitu byly v polární frakci štěpeny vazby esterů a etherů a identifikovány sloučeniny původně vázané k matici bitumenu. Mezi identifikovanými sloučeninami se nacházely mastné kyseliny (v rozmezí  $C_{12}$  až  $C_{24}$ ), nenasycené mastné kyseliny  $C_{16:1}$  a  $C_{18:1}$ ,  $\omega$ -hydroxy kyseliny ( $C_{15}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{26}$  a  $C_{28}$  s maximem při  $C_{16}$ ) a  $\alpha,\omega$ -dikarboxylové kyseliny ( $C_{13}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{24}$  a  $C_{26}$ ) [149]. Výsledky těchto studií ohledně složení bitumenu jsou v soulase s interpretací uvedeného FTIR spektra.

Výsledky z fluorescenční spektrometrie potvrdily, že bitumen obsahuje fluorofory, které způsobují výraznou fluorescenci bitumenu. Z tohoto pozorování vyplývá, že bitumen přispívá k celkové fluorescenci lignitu a některé jeho molekuly mohou zodpovídat za fluorescenci huminových kyselin izolovaných z lignitu. Huminové kyseliny bývají obecně charakterizovány dvěma fluorescenčními maximy (píky), které jsou označovány symboly A a C [152], případně  $\alpha'$  a  $\alpha$  [153], přičemž pík A (resp.  $\alpha'$ ) leží v ultrafialové oblasti vymezené excitační vlnovou délkou 240–260 nm (lze se setkat i s rozmezím 225–230 nm) a pík C (resp.  $\alpha$ ) se nachází v oblasti vyšších vlnových délek excitace 300–380 nm [154].

V případě huminových kyselin izolovaných z kaustobiolitů a půd lze pozorovat další fluorescenční maxima, která jsou lokalizována v oblasti vyšších vlnových délek excitace 435–450 nm [154]. V excitačně-emisním spektru bitumenu jsou pozorována čtyři maxima, z nichž tři se nacházejí v oblasti viditelného světla. Nejintenzivnější pík se nachází v pozici ultrafialového záření, jehož maximum není možné přesně určit vlivem absorpce chloroformu. Oblast je ohraničena excitační vlnovou délkou pod 300 nm a emisní vlnovou délkou nad 380 nm. Tuto oblast označujeme zde jako A' na základě předpokladu, že fluorofory bitumenu se podílejí na fluorescenci huminových látek v oblasti A, která rovněž spadá do ultrafialové části spektra.

Oblast spektra bitumenu s excitační vlnovou délkou nad 400 nm označujeme symbolem V (z anglického violet podle fialové části světla) s přihlédnutím na zavedenou nomenklaturu [152, 153]. Zavedení tohoto hraničního označení považujeme za vhodné i v případě huminových látek, neboť maxima s excitační vlnovou délkou nad 400 nm se objevují jen u některých huminových kyselin, zatímco nížeji položená sousední oblast C se objevuje vždy a je bezpochyby tvořena odlišnými fluorofory.



Obr. 14: Excitačně-emisní spektrum bitumenu rozpuštěného v chloroformu.

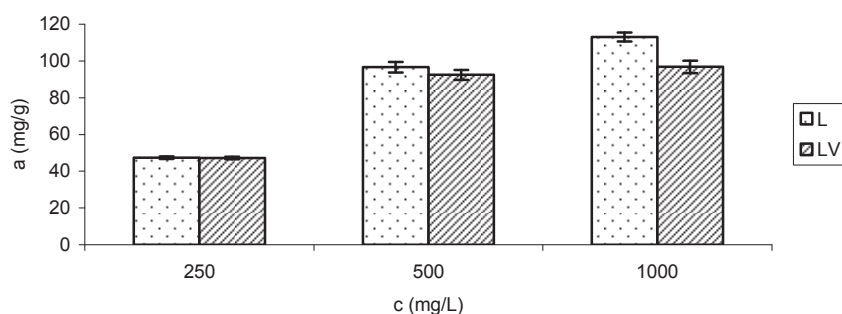
Jak již bylo řečeno, v oblasti V se nachází tři maxima, která byla pro upřesnění dodatečně očíslována jako V1, V2 a V3, viz Obr. 14. Pík V1 má maximum při 410/475 nm (excitační/emisní vlnová délka), pík V2 při 410/450 nm a V3 při 430/475 nm. Vzájemným porovnáním všech píků intenzita fluorescence klesá v pořadí  $A' > V1 > V2 > V3$ .

Bylo zjištěno, že huminová kyselina izolovaná z jihomoravského lignitu má tři maxima (s excitační vlnovou délkou nad 300 nm) v pozicích 360/453 nm, 410/480 nm a 465/520 nm (postup izolace a další charakteristika viz blíže publikace [155]). Srovnáním uvedených maxim s těmi z bitumenu je jasně vidět, že druhé maximum 410/480 nm odpovídá polohou píku V1. Na základě této shody můžeme předpokládat, že v lignitické huminové kyselině má

minimálně jeden z píků původ v bitumenu. Zbývající dva píky V2 a V3 svými fluorofory nepřispívají fluorescenci lignitické huminové kyselině. Tedy izolací lignitické huminové kyseliny dochází současně k extrakci některých složek bitumenu (z oblastí označovaných jako A' a V1 v EEM spektru), které se podílejí, nebo zodpovídají za fluorescenci lignitické huminové kyseliny v oblasti A a maxima 410/480 nm. Na základě pozice píku V2 lze předpokládat, že maximum 390/480 nm v huminové kyselině z hnědozemě a maximum 410/500 nm v huminové kyselině z kompostu [155] by mohlo být rovněž bitumenového původu.

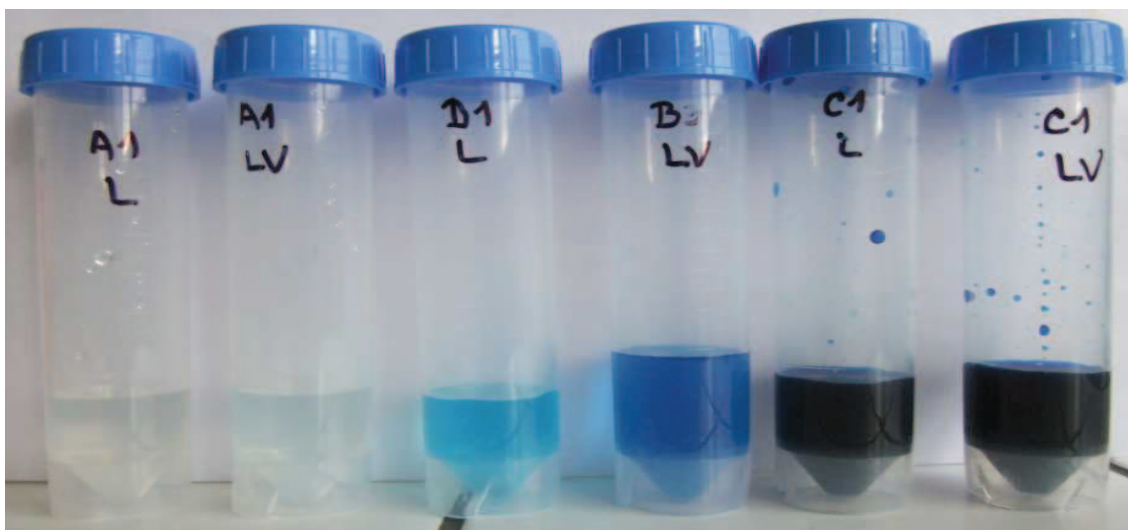
### 6.1.2 Sorpce methylenové modři na lignitu a lignitu bez bitumenu

Výsledky sorpčního testu jsou dány na Obr. 15, ze kterého vyplývá, že sorpční kapacita methylenové modři na lignitu je větší v porovnání se sorpční kapacitou lignitu extrahovaného chloroformem.



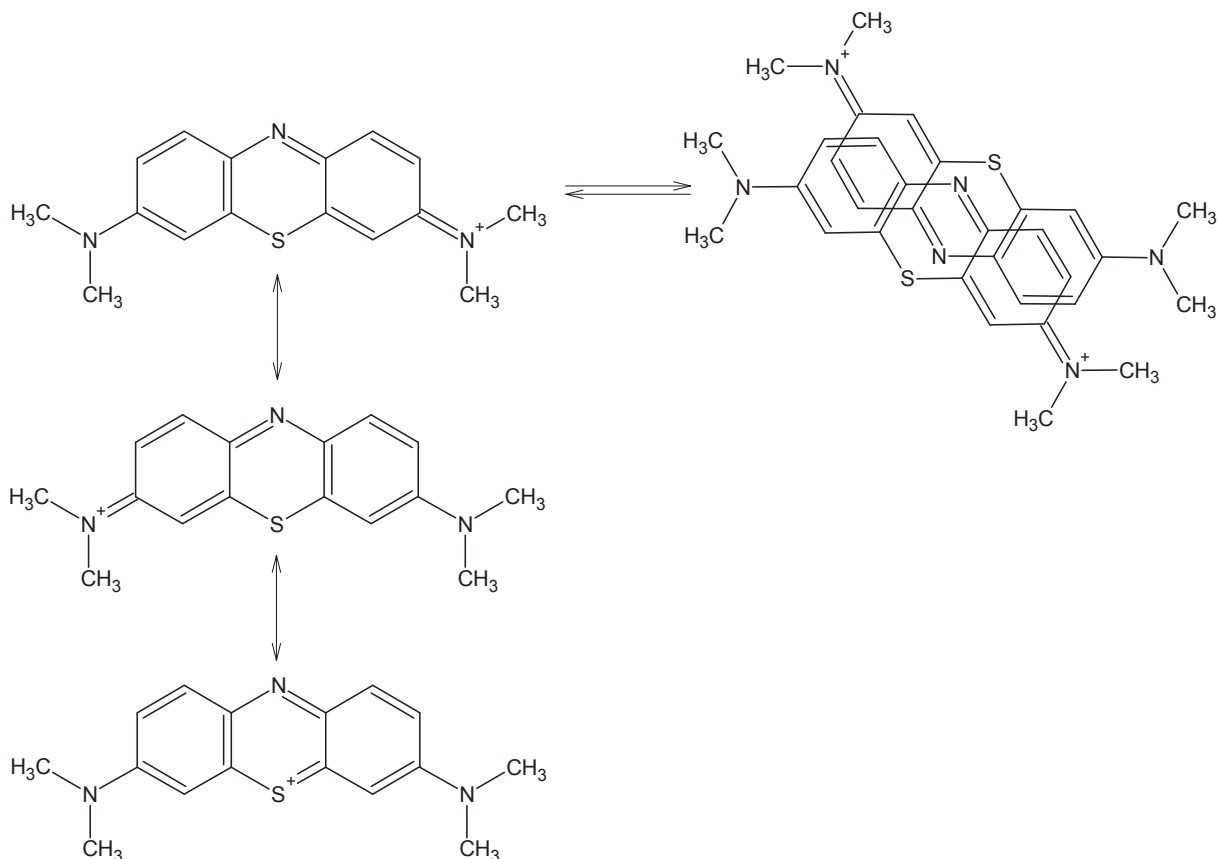
Obr. 15 Adsorpční kapacita methylenové modři pro lignit (L) a lignit po extrakci (LV).

Rozdíl mezi sorpčními kapacitami je výraznější s rostoucí počáteční koncentrací methylenové modři, při nižší koncentraci (zde  $250 \text{ mg dm}^{-3}$ ) je rozdíl zanedbatelný. Vyšší sorpční účinnost lignitu rovněž dokládá i vizuální pozorování, neboť roztok methylenové modři po sorpci lignitem byl světlejší, viz Obr. 16.



Obr. 16: Rovnovážné koncentrace methylenové modři po sorpci lignitem (L) a lignitem po extrakci (LV).

Adsorpce methylenové modři na lignitu je převážně vysvětlována iontově-výměnnými interakcemi, které jsou možné díky přítomnosti kladného náboje na atomu dusíku molekuly, eventuálně na atomu síry, jak vyplývá z rezonančního efektu [156], viz Obr. 17. Pro interakce s kladným nábojem molekul methylenové modři jsou z funkčních skupin lignitu dostupné především karboxylové a fenolové skupiny, přičemž pravděpodobně nejvíce zodpovědné za adsorpci jsou karboxylové skupiny [157, 158].

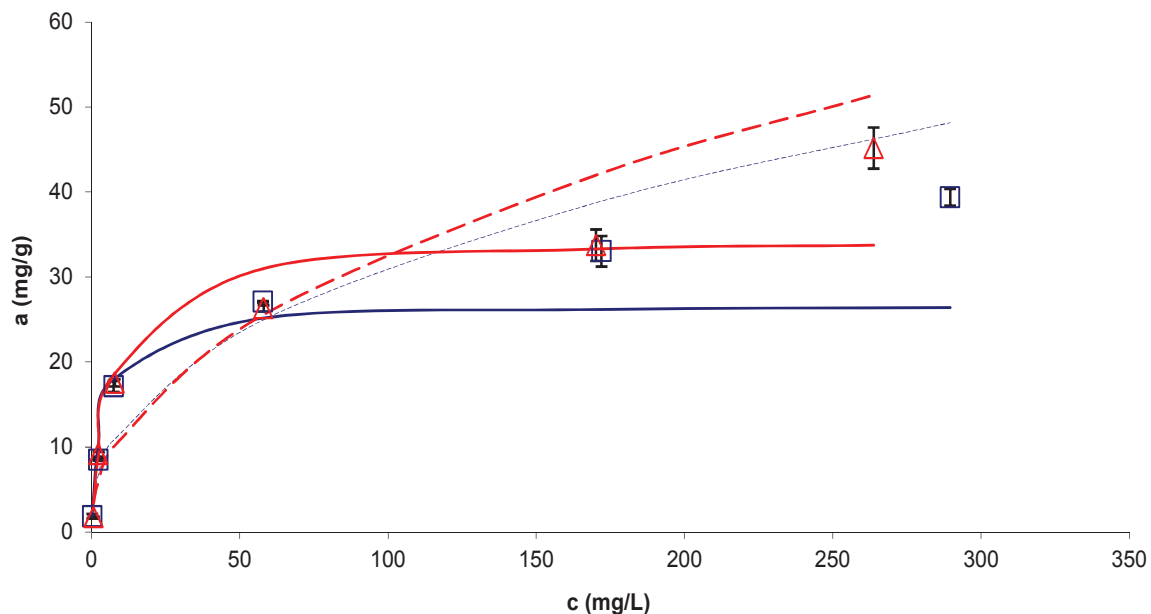


Obr. 17: *Struktura methylenové modři, včetně její rezonančních struktur a předpokládaného dimeru [159, 160].*

V tomto provedeném experimentu bylo pozorováno, že vodné výluhy lignitu měly pH vyšší (pH 6,22) než v případě extrahovaného lignitu (pH 5,92), což poukazuje na to, že odstraněním bitumenu vzrostla kyselost lignitu. Z tohoto pohledu by bylo očekávatelné, že sorpce založená na iontově-výměnném mechanismu po vyextrahování nepolárních lipidů vzroste. A struktura takto upraveného lignitu by měla být více přístupná pro hydrofilní molekuly. V případě methylenové modře ovšem je naopak pozorován pokles sorpční účinnosti. Tato skutečnost může být vysvětlena strukturou samotné molekuly, která má převážně hydrofobní charakter. Methylenová modř může tak s bitumenem vzájemně interagovat a být stabilizována disperzními silami a hydrofobními interakcemi. V nepřítomnosti bitumenu v lignitu nemohou zřejmě molekuly methylenové modře proniknout hlouběji do struktury a interagovat s dalšími karboxylovými skupinami kvůli svému hydrofobnímu charakteru.

### 6.1.3 Sorpce měďnatých iontů na lignitu a lignitu bez bitumenu

Výsledky sorpčního testu jsou dány na Obr. 18, ze kterého vyplývá, že sorpční kapacita lignitu pro  $\text{Cu}^{2+}$  je menší v porovnání se sorpční kapacitou lignitu extrahovaného chloroformem.



Obr. 18: Závislost adsorpční kapacity na rovnovážné koncentraci  $\text{Cu}^{2+}$  u lignitu (modře) a lignitu bez bitumenu (červeně). Body jsou proloženy Freundlichovou izotermou (čárkovaná čára) a Langmuirovou izotermou (souvislá čára).

Pro kvantifikaci experimentálních dat byl využit model Langmuirovy a Freundlichovy izoterm, které jsou nejčastěji využívány k popisu sorpce těžkých kovů na lignitu [161].

Langmuirova izoterma je teoreticky odvozený model, jejíž matematický zápis vystihuje rovnice:

$$q = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (1)$$

kde  $Q_{\max}$  je maximální adsorpční kapacita,  $c$  je rovnovážná koncentrace a  $b$  je konstanta, která vyjadřuje afinitu adsorpčních center k adsorbátu – formálně představuje poměr rychlostní konstanty adsorpce a desorpce [161]. Konstanta  $b$  je také někdy označována jako Langmuirova konstanta [161].

Freundlichova izoterma je empiricky odvozená [161] a má následující tvar

$$q = k \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

kde  $q$  je adsorpční kapacita,  $k$  je konstanta,  $c$  je rovnovážná koncentrace a  $1/n$  je konstanta, která se někdy označuje jako faktor heterogenity. Někteří autoři [162] uvádějí, že konstanta  $k$  je mírou adsorpční kapacity a  $1/n$  je konstanta vyjadřující intenzitu adsorpce. U procesů probíhajících ve prospěch adsorpce bývá Freundlichova konstanta  $n$  mezi hodnotou 1 a 10 [161]. Větší hodnoty  $n$  (menší hodnoty  $1/n$ ) poukazují na silnější interakce mezi sorbentem a těžkým kovem, kdežto situace  $1/n$  rovnající se 1, indikuje lineární průběh adsorpce a vedoucí k tomu, že všechna adsorpční místa mají stejnou energii.

Vyhodnocení experimentálních dat bylo provedeno linearizací rovnic uvedených izoterem a získané základní parametry jsou shrnuty v tabulce, viz Tab. 3.

Na základě koeficientu korelace,  $R^2$ , pro popis průběhu sorpce vyhovuje více Langmuirova izoterma. Ve prospěch této izotermy svědčí rovněž i hodnota maximální adsorpční kapacity,  $Q_{max}$ , která je v případě lignitu nižší ( $26,74 \text{ mg g}^{-1}$ ) v porovnání s lignitem po extrakci ( $34,60 \text{ mg g}^{-1}$ ), jak je to patrné i z vlastních experimentálních dat, viz Obr. 18. Freundlichovy konstanty pro oba sorbenty poukazují na příznivý průběh sorpce měďnatých iontů a že interakce mezi sorbentem a kovem jsou silné.

Tab. 3: Teoreticky vypočtené parametry na základě sorpčního testu pro lignit před a po sorpci  $\text{Cu}^{2+}$  iontů.

Sorbent	Freundlichova izoterma			Langmuirova izoterma		
	$K (\text{mg}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1})$	$1/n$	$R^2$	$Q_{max} (\text{mg g}^{-1})$	$b (\text{l mg}^{-1})$	$R^2$
Lignit	4,75	0,41	0,924	26,74	0,27	0,996
Lignit bez bitumenu	3,92	0,46	0,859	34,60	0,15	0,979

Rozdíl mezi sorpčními kapacitami se zřetelněji objevuje s rostoucí počáteční koncentrací  $\text{Cu}^{2+}$ , zvláště při koncentraci  $350 \text{ mg dm}^{-3}$ . Tab. 4 ukazuje změnu pH před a po sorpci, přičemž roztok po sorpci na lignitu bez bitumenu vykazuje nižší pH, což souhlasí s pozorováním adsorpční kapacity.

Tab. 4: Přehled hodnot pH roztoků před a po sorpci pro lignit a lignit po extrakci.

	Počáteční koncentrace ( $\text{mg dm}^{-3}$ )					
	10	50	100	200	350	500
Počáteční pH roztoků před sorpci	5,47	5,32	5,32	5,10	5,06	5,00
Rovnovážné pH roztoku lignitu po sorpci	5,09	4,90	4,78	3,93	3,70	3,65
Rovnovážné pH roztoku lignitu bez bitumenu po sorpci	5,18	4,87	4,27	3,91	3,58	3,46

Nižší sorpční účinnost lignitu v porovnání s lignitem po extrakci je v protikladu s pozorováním sorpce methylenové modře. Tuto skutečnost je možné vysvětlit podobně dle předchozího přístupu. Je velmi dobře známo, že adsorpce těžkých kovů na lignitu a huminových kyselinách, které jsou významnou součástí lignitu, probíhá iontově-výměnným mechanismem a tvorbou komplexů [49, 163, 164]. Vyextrahováním bitumenu z lignitu stávají se kyselé funkční skupiny dostupnější k disociaci vodíku a prostor kolem nich je přístupnější pro hydrofilní molekuly, jak bylo rovněž výše uvedeno. Vodou solvatované měďnaté ionty se mohou tak postupně adsorbovat i na místa, která byla dříve nepřístupná kvůli molekulám lipidů. Výraznější projev rozdílu mezi sorpčními kapacitami u obou sorbentů při vyšší (počáteční) koncentraci může být dán kinetickými procesy a termodynamickou rovnováhou, neboť nejprve jsou obsazována dostupnější místa a teprve při vyšší koncentraci, a tím i vyšší míře obsazení iontově-výměnných míst, jsou ionty nuceny difundovat hlouběji do struktury adsorbentu.

#### 6.1.4 Shrnutí

Jihomoravský lignit obsahuje průměrně 2,1 % bitumenu a představuje tak minoritní složku uhlí. Elementární analýza a interpretace FTIR spektra jednoznačně ukázaly, že bitumen má

převážně alifatický charakter. Ze strukturního hlediska je bitumen tvořený dlouhými alifatickými řetězci, v menší míře aromatickými molekulami a funkčními skupinami zahrnující karboxylové kyseliny, estery (nasycené, zřejmě i nenasycené a arylestery), ketony (konjugované systémy, eventuálně čtyřčlenné cyklické ketony, nebo  $\gamma$ -laktony), alkoholy (primární, sekundární, včetně fenolů) a ethery (včetně aryetherů). Strukturní jednotky obsahující dusík, nebo síru nebyly elementární analýzou v extraktu potvrzeny a zůstávají tak patrně pevnou součástí výchozího lignitu.

Excitačně-emisní spektrum bitumenu obsahuje čtyři maxima, z nichž jedno se nachází v ultrafialové oblasti ( $A'$ ) a zbývající tři mají hodnoty maxim (excitační/emisní vlnová délka) při 410/475 nm ( $V_1$ ), 410/450 nm ( $V_2$ ) a 430/475 nm ( $V_3$ ). Intenzita maxim klesá v následujícím pořadí:  $A' > V_1 > V_2 > V_3$ . Srovnáním EEM spekter huminové kyseliny z jihomoravského lignitu a bitumenu bylo zjištěno, že maximum 410/480 nm lignitické huminové kyseliny se překrývá s maximem  $V_1$  (410/475 nm) bitumenu. Rovněž oblast  $A'$  bitumenu (kterou není možné zcela sledovat vlivem absorpce záření chloroformem) se částečně překrývá s oblastí  $A$ , vyskytující se všeobecně u huminových kyselin. Na základě těchto výsledků, předpokládáme, že při izolaci huminových kyselin z lignitu dochází k extrahování složek bitumenu, které se projevují jako fluorofory huminových kyselin v oblasti  $A$  a maximu 410/480 nm. Na bitumenový původ v poloze okolo  $V_1$  může být usuzováno také v případě půdních huminových kyselin.

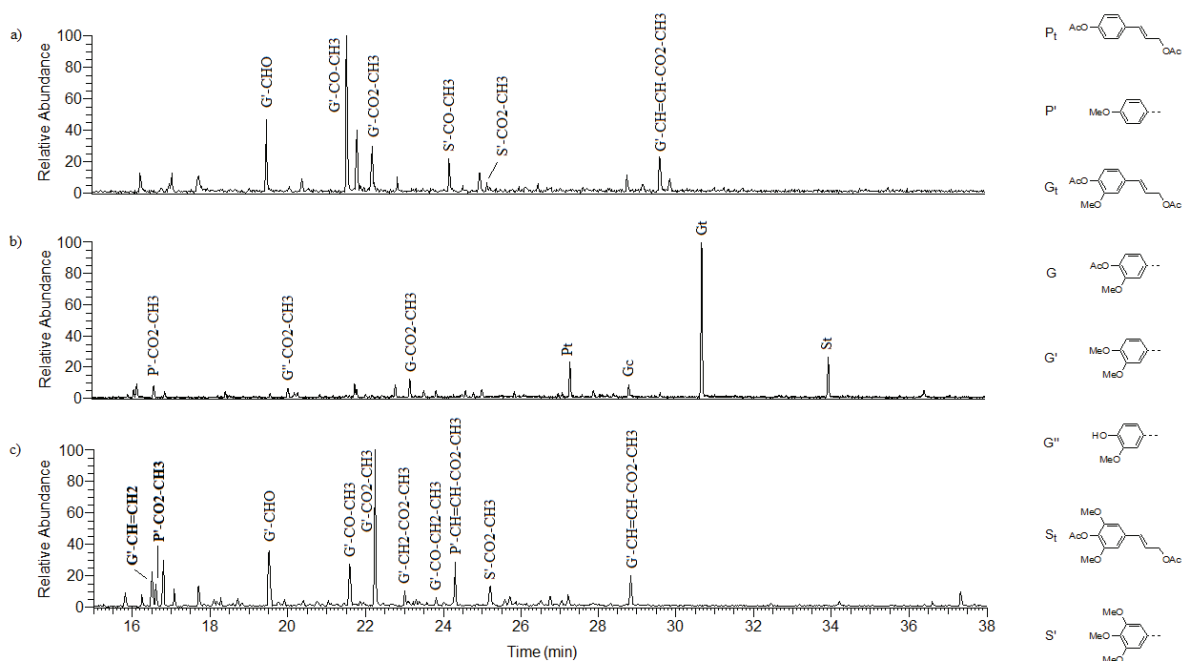
Navzdory svému velmi nízkému obsahu může mít bitumen vliv na vlastnosti lignitu, jak bylo ukázáno na sorpčních testech. Bitumen v lignitu má pozitivní efekt na sorpci methylenové modři, který se projevuje vyšší sorpční kapacitou lignitu pro methylenovou modř v porovnání se sorpční kapacitou lignitu bez bitumenu. Tato skutečnost souvisí pravděpodobně s hydrofobním charakterem molekuly methylenové modři a se zvýšením hydrofilního povrchu uhlí po extrakci bitumenu. V případě sorpce  $\text{Cu}^{2+}$  iontů bylo pozorováno, že sorpční kapacita byla vyšší u extrahovaného lignitu chloroformem než v případě samotného lignitu. Toto pozorování zase naznačuje, že ionty kovu obklopené molekulami vody mohou snadněji interagovat s hydrofilnějším lignitem po extrakci nepolárních molekul. Experimentální data sorpce  $\text{Cu}^{2+}$  iontů na lignitu a lignitu bez bitumenu lze popsat pomocí Langmuirovy izotermy, přičemž vypočtená maximální adsorpční kapacita pro lignit byla  $26,74 \text{ mg g}^{-1}$  a u lignitu po extrakci chloroformem  $34,60 \text{ mg g}^{-1}$ .

## 6.2 Degradční metody při studiu lignitu a půdy

### 6.2.1 Degradční produkty $\text{CuO}$ , termochemolýzy a DFRC

Zvolené degradační metody, zahrnující oxidaci  $\text{CuO}$ , termochemolýzu a DFRC, byly zaměřeny na analýzu monomerů ligninu ve vzorcích lignitu a půdy. Iontový chromatogram pro aromatické sloučeniny s  $m/z$  77 je uveden na obrázku (Obr. 19) pro všechny tři zmíněné degradační metody na příkladu půdy.





Obr. 19: Chromatogramy ( $m/z$  77) identifikovaných molekul ligninu po aplikaci (a)  $\text{CuO}$  oxidace, (b) DFRC metody a (c) termochemolýzy s TMAH na příkladu vzorku půdy.

Oxidace oxidem měďnatým  $\text{CuO}$  v alkalickém prostředí je běžně využívaná metoda ke studiu aromatických molekul v přírodních materiálech, a to zvláště sloučenin fenolů, které v oxidačních produktech běžně dominují a jejichž původ se odvozuje z ligninu. Kvantitativní analýza příslušných monomerů umožňuje určit míru obsahu ligninu v huminových kyselinách [65, 165].

Tab. 5: Produkty  $\text{CuO}$  oxidace (a: fenol byl identifikován s methoxy skupinou; b: karboxylová kyselina byla identifikována jako methylester).

		Množství ( $\text{nmol} \cdot 100 \text{ mg}^{-1}$ organického uhlíku)	
		Půda	Lignit
<b>G</b>	Vanilin <sup>(a)</sup>	87,9	5,1
	Acetovanilon <sup>(a)</sup>	261,7	24,2
	Vanilová kyselina <sup>(a,b)</sup>	228,5	12,1
<b>S</b>	Acetosyringon <sup>(a)</sup>	130,1	3,6
	Syringová kyselina <sup>(a,b)</sup>	51,6	-
<b>C</b>	Ferulová kyselina <sup>(a,b)</sup>	59,3	-

Identifikované produkty vzniklé oxidací  $\text{CuO}$  jsou přehledně uvedeny v Tab. 5. Fenoly lze rozdělit na čtyři rozdílné strukturální jednotky: *p*-hydroxyl (P), guajacyl (G), syringyl (S) a cinamyl (C). Sloučeniny s guajacylovou jednotkou mezi produkty převažovaly (zvláště acetovanilon), zatímco *p*-hydroxylové jednotky nebyly vůbec identifikovány v lignitu ani v půdě. Dle Lehtonena se oxidací  $\text{CuO}$  vedle sloučenin fenolů uvolňují také vázané lipidy z rašelinových huminových kyselin [65, 165]. V případě studovaných vzorků nebyly touto oxidací žádné lipidy ani v jednom případě identifikovány. Rovněž nebyly identifikovány deriváty benzenu jako benzoová kyselina, *p*-hydroxybenzaldehyd, *p*-hydroxybenzoová kyselina, nebo 2-karboxypyrol, které jsou označovány jako oxidační produkty proteinů [61].

Tanin a jiné flavonoidy bývají označovány za prekurzor molekuly 3,5-dyhydroxybenzoové kyseliny, která rovněž nebyla nalezena. Analyzovaná ferulová kyselina byla prokázána pouze ve vzorku půdy a její původ je dáván do spojitosti s makromolekul suberinu, která se vyskytuje v kořenech a kůře [61]. Současně bývá oxidací suberinu detekován vanilin a vanilová kyselina [61].

Tab. 6: *Produkty termochemolýzy s TMAH*

		Množství (nmol·100 mg <sup>-1</sup> org. C)	
		Půda	Lignit
<b>P</b>	<i>p</i> -methoxybenzaldehyd	5,5	1,2
	<i>p</i> -methoxyacetophenon	-	2,7
	<i>p</i> -methoxybenzoová kyselina, methylester	21,2	4,6
	Methyl (4-methoxyphenyl)acetát	4,3	-
	4-methoxyskořicová kyselina, methylester	23,4	1,2
<b>G</b>	3,4-dimethoxytoluen	-	2,2
	4-ethyl-1,2-dimethoxybenzen	-	1,2
	3,4-dimethoxystyren	14,9	3,3
	Methyleugenol	2,9	2,4
	1,2,4-trimethoxybenzen	10,0	1,1
	3,4-dimethoxybenzaldehyd	34,9	34,9
	3,4-dimethoxyacetofenon	22,6	16,5
	1-(3,4-dimethoxyphenyl)propan-1-on	5,2	4,5
	3,4-dimethoxyfenylaceton	-	1,5
	Vanilová kyselina, methylester	-	-
	Methyl 3,4-dimethoxybenzoát	86,0	21,7
	Methyl 2-(3,4-dimethoxyphenyl)acetát	6,2	7,4
	(E)-methyl 3-(3,4-dimethoxyphenyl)akrylát	16,2	-
	1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-methoxyethen	-	2,1
	4-(2-ethoxy-1,2-dimethoxyethyl)-1,2-dimethoxybenzen	8,6	3,4
<b>S</b>	Methyl 3,4,5-trimethoxybenzoát	12,0	2,1

Termochemolýza s TMAH způsobuje štěpení vazeb esterů a etherů a současně methylyaci volných karboxylových a hydroxylových skupin uvolněných molekul. Tato metoda je často využívána ke studiu struktury ligninu. Bylo ukázáno na příkladu ligninu z jehličnanů, že termochemolýza s TMAH je účinná metoda ke štěpení β-aryletherů [166]. Tato metoda vede k řadě methylovaných monomerů ligninu, jejichž kvantitativní analýza odráží obsah ligninu ve vzorku [166, 167]. Mezi produkty byly identifikovány především sloučeniny s guajacylovou jednotkou (3,4-dimethoxybenzaldehyd, methyl 3,4-dimethoxybenzoát, 3,4-dimethoxyacetofenon), dále s *p*-hydroxylovou jednotkou (*p*-methoxybenzoová kyselina, *p*-methoxybenzaldehyd, 4-methoxyskořicová kyselina). Ze syringylových jednotek byla identifikována pouze molekula methyl 3,4,5-trimethoxybenzoáte. V případě termochemolýzy huminových kyselin z jihomoravského lignitu nebyly na rozdíl od lignitu pozorovány žádné *p*-hydroxylové jednotky, na druhou stranu byly ze syringylových jednotek identifikovány navíc molekuly 3,4,5-trimethoxyacetofenon a 3,4,5-trimethoxybenzaldehyd [88]. Kvantitativně převažovaly v huminové kyselině guajacylové jednotky [88].

Tab. 7: Produkty analyzované pomocí metody DFRC (\*: detekováno jako methylester).

		Množství (nmol·100 mg <sup>-1</sup> org. uhlíku)	
		Půda	Lignit
<b>P</b>	<i>trans p</i> -kumaryl diacetát	7,0	-
	<i>p</i> -methoxybenzoová kyselina, methylester	2,6	0,1
<b>G</b>	<i>cis</i> koniferyl diacetát	2,2	-
	<i>trans</i> koniferyl diacetát	32,7	0,1
	Vanilová kyselina	2,6	0,1*
	Methyl 4-acetoxybenzoát	3,9	-
	Methyl 3,4-dimethoxybenzoát	-	0,2
	3,4-dimethoxyacetofenon	-	0,1
	2-methoxytoluen	1,9	-
	1-(4-hydroxy-3-methoxyfenyl)propan-2-on	-	< 0,1
<b>S</b>	Isoeugenol	-	0,1
	<i>cis</i> sinapyl diacetát	0,4	-
	<i>trans</i> sinapyl diacetát	8,2	0,1

Metoda DFRC byla poprvé aplikována na lignit (obecněji uhlí) v této práci. Metoda zahrnuje dva klíčové kroky, jednak současně probíhající bromaci a acetylaci a následně probíhající reduktivní štěpení  $\beta$ -aryletherových vazeb pomocí zinku. Metoda DFRC poskytla monomery ligninu (*trans p*-kumaryl diacetát, *cis/trans* koniferyl diacetát, *cis/trans* sinapyl diacetát), které vznikly štěpením  $\beta$ -ether vazby [168]. Převaha sloučenin s guajacylovou jednotkou je ve shodě s pohledem na původ lignitu z nahosemenných rostlin [5]. V případě studovaného vzorku půdy svědčí převaha guajacylových jednotek také o významném příspěvku nahosemenných rostlin, ale ve srovnání s lignitem významně přispívají ke struktuře ligninu i jednotky syringylové a *p*-hydroxylové. Kromě monomerů ligninu byly identifikovány i sloučeniny, pocházející z odlišných struktur. Molekula 2-methoxytoluen (identifikovaná v půdě) může pocházet z hydroxybenzaldehydu po redukčním kroku zinkem, nebo z kumarylalkoholu, který tvoří deriváty toluenu po bromaci a následné redukci zinkem. Isoeugenol (identifikovaný v lignitu) může pocházet z koncové skupiny koniferylalkoholu. Zda molekuly 3,4-dimethoxyacetofenon a 1-(4-hydroxy-3-methoxyfenyl)propan-2-on identifikované v lignitu skutečně pocházejí z ligninu, není stále jasné, protože neexistuje žádný přijatelný mechanismus pro jejich vznik metodou DFRC. Zde uvedené výsledky se významně neliší od pozorování publikovaného Grassetem [88]. Grasset a spol. [88] aplikovali metodu DFRC na huminové kyseliny izolované z jihomoravského lignitu a identifikovali, kromě molekul uvedených v Tab. 7, také např. guajacylcyklopropan, eugenol acetát, kumarovou kyselinu, koniferylovou kyselinu, sinapylovou kyselinu, *cis/trans p*-kumaryl diacetát, *cis* sinapyl diacetát. Autor ve své práci potvrdil, že huminové kyseliny z jihomoravského lignitu obsahují zachovalé monomery ligninu a převažující guajacylové jednotky potvrzují původ z nahosemenných rostlin [88].

### 6.2.2 Celkový obsah ligninu a degrační poměry

V této práci byl celkový výtěžek ligninu v případě oxidace CuO ( $\Lambda_{\text{CuO}}$ ) a termochemolýzy ( $\Lambda_{\text{TMH}}$ ) vypočítán jako součet koncentrací molekul pocházejících z ligninu, které jsou normalizovány na 100 mg organického uhlíku. V případě metody DFRC byl celkový výtěžek ligninu ( $\Lambda_{\text{DFRC}}$ ) vypočítán jako součet koncentrace monolignolů normalizovaných na 100 mg

organického uhlíku. Ostatní aromatické sloučeniny, které pocházely pravděpodobně z jiných struktur, nebyly uvažovány ve výpočtu. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 8. Rovněž Céline Estournel-Pelardy [169] zkoumala degradačními metodami rašelinu a pro lepší srovnání rozdílných materiálů, uvádím v tabulce (Tab. 8) taktéž její výsledky (pro jejichž výpočet vycházela ze stejných podmínek, jak bylo výše zmíněno).

Tab. 8: Přehled celkových výtěžků ligninu získané různými metodami pro půdu, rašelinu a lignit.

	$\Lambda_{\text{CuO}}$	$\Lambda_{\text{TMH}}$	$\Lambda_{\text{DFRC}}$
Půda	819,0	273,9	50,5
Rašelina	139,1	2961,8	126,9
Lignit	45,0	113,9	0,1

Výsledky ukazují, že  $\Lambda_{\text{TMH}}$  je vyšší než  $\Lambda_{\text{DFRC}}$  pro všechny tři vzorky a vyšší než  $\Lambda_{\text{CuO}}$  pro rašelinu a lignit. Stejně tak  $\Lambda_{\text{CuO}}$  je vyšší než  $\Lambda_{\text{DFRC}}$  pro vzorek půdy a lignitu. Nicméně, termochemolýza a metoda DFRC poskytuje stejnou distribuci: nejvyšší hodnoty výtěžku ligninu dosahovala rašelina ( $\Lambda_{\text{rašelina}}$ ), za ni následovala půda ( $\Lambda_{\text{půda}}$ ) a pak lignit ( $\Lambda_{\text{lignit}}$ ); zatímco opačný průběh byl pozorován v případě oxidace CuO mezi  $\Lambda_{\text{půda}}$  a  $\Lambda_{\text{rašelina}}$ . Nejednotnost ve výsledcích celkových výtěžků ligninu by mohla být vysvětlena rozdílným mechanismem reakcí (oxidace a hydrolýza CuO, hydrolýza a methylace TMAH, acetylace a bromace s následným redukčním štěpením zinku u metody DFRC). Je potřeba zmínit, že v případě oxidace CuO nemohou vzniknout *o*-fenoly pocházející z taninu, nebo demethylovaného ligninu, zatímco termochemolýza s TMAH neumožňuje rozlišit mezi ligninem a sloučeninami polyfenolů, pro které je tato metoda velmi selektivní [170, 171]. Pro výpočet  $\Lambda_{\text{DFRC}}$  byly uvažovány pouze monolignoly, které bezpochyby vznikly štěpením  $\beta$ -ether vazby mezi ligninovými jednotkami, a metoda DFRC tak zabraňuje zavádějícím interpretacím.

Míru degradace ligninu lze vyjádřit pomocí poměru mezi sloučeninou karboxylové kyseliny a odpovídajícím aldehydem [172, 173, 174]. V případě oxidace CuO byl index degradace ligninu Ad/Al (kyselina/aldehyd) vypočten jako poměr vanilinové kyseliny a vanilinu a v případě termochemolýzy byl index vypočítán jako poměr methylesteru 3,4-dimethoxybenzoové kyseliny a 3,4-dimethoxybenzaldehydu [64], viz Tab. 9. Uvedený index nemohl být vypočítán pro metodu DFRC, protože v tomto případě nevznikly aldehydy. Přesto lze pozorovat z Tab. 8, že  $\Lambda_{\text{DFRC}}$  je nejnižší pro lignit jako nejstaršího zástupce z materiálů v porovnání s materiály vývojově mladšími. Vzhledem k tomu, že metoda je velmi specifická pro analýzu zachovalých monolignolů, bylo by vhodné pokračovat ve studiu této metody a rozšířit její uplatnění také ve výzkumu ligninu a jeho degradace v jiných materiálech.

Tab. 9: Přehled poměrů Ad/Al (kyselina/aldehyd) pro vzorky rašeliny, půdy a lignitu.

	Oxidace CuO	Termochemolýza TMAH
Rašelina	0,0	-
Lignit	2,4	0,6
Půda	2,6	2,5

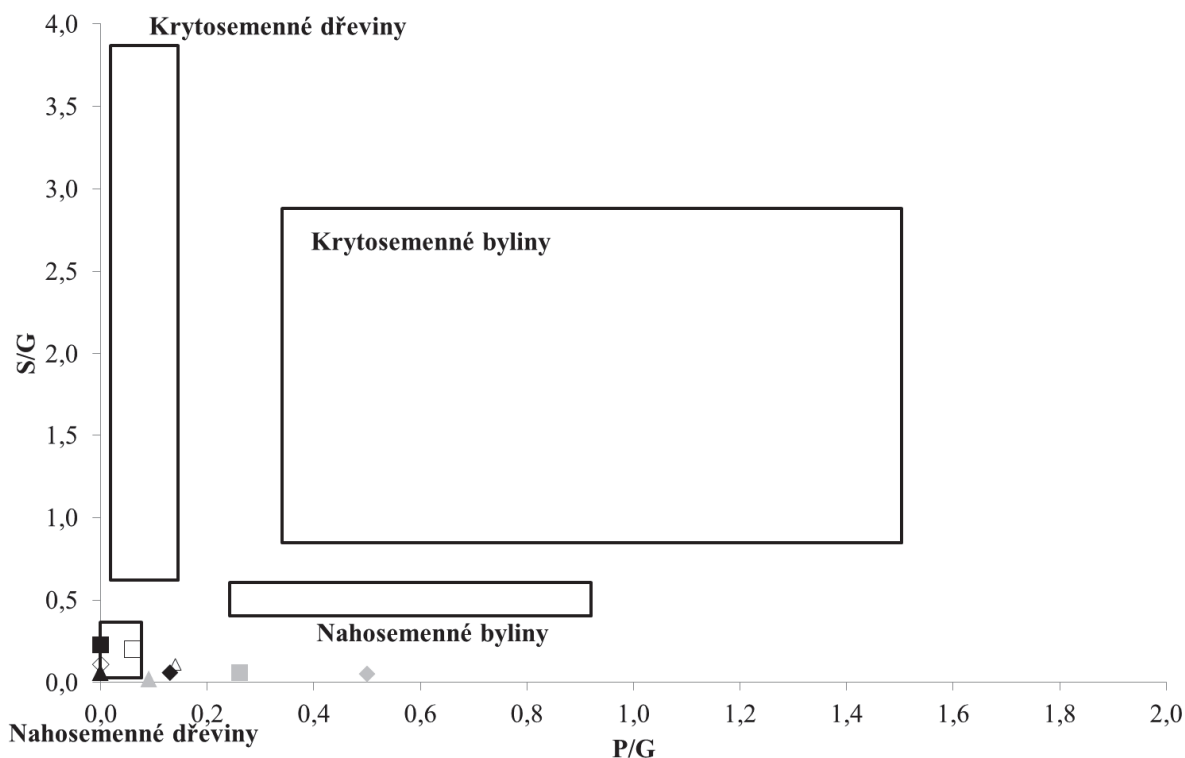
Oxidace makromolekuly ligninu CuO poskytuje řadu *p*-hydroxylových (P), guajacylových (G) a syringylových (S) sloučenin zahrnující deriváty aldehydu, karboxylové kyseliny a methylketonu. Srovnání relativních výtěžků jednotek P, G a S umožňuje odhad příspěvků různých rostlinných typů [139, 173, 175], protože distribuce G a S jednotek v ligninu se liší u nahosemenných a krytosemenných rostlin. Nahosemenné rostliny obsahují hlavně G jednotky, zatímco krytosemenné rostliny obsahují podobný podíl G a S jednotek a P jednotky jsou často obsaženy v travinách [176]. Stejným způsobem je možné aplikovat poměry S/G a P/G na výsledky obdržené termochemolýzou [177]. Podobný poměr by mohl být zaveden pro poměry monolignolů uvolněných z metody DFRC.

V případě oxidace CuO a termochemolýzy byly v této práci poměry S/G a P/G vypočítány jako podíl součtu všech syringylových, nebo *p*-hydroxylových jednotek, a součtu guajacylových sloučenin. Pro metodu DFRC byly poměry S/G a P/G vyjádřeny jako podíl součtu syringolových, nebo *p*-hydroxylových, monolignolů a součtu guajacylových monolignolů. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 10.

Tab. 10: Přehled vypočtených poměrů ligninových jednotek obdržené z různých metod pro vzorky půdy, rašeliny a lignitu.

	CuO oxidace		Termochemolýza		DFRC metoda	
	S/G	P/G	S/G	P/G	S/G	P/G
Půda	0,3	0,0	0,1	0,3	0,2	0,2
Rašelina	0,1	0,1	0,1	0,5	0,2	0,0
Lignit	0,1	0,0	< 0,1	0,1	0,8	0,0

Grafické znázornění výsledků je vyneseno na Obr. 20 jako závislosti S/G na P/G s vyznačenými oblastmi, která jsou typická pro dané typy rostlin. Tento způsob zobrazení je běžně používán při analýze výsledků oxidace ligninu CuO. U všech tří aplikovaných metod je patrné, že poměry S/G a P/G se pohybují blízko nuly a tím se potvrzuje, že všechny tři vzorky mají svůj původ v nahosemenných rostlinách. Rozdíly mezi použitými metodami jsou důsledkem nejspíše rozdílných reakčních mechanismů, jak už bylo výše zmíněno.



Obr. 20: Diagram ukazující vztah poměrů složenin pro půdu (■), rašelinu (◆), lignit (▲), které byly získány oxidací CuO (černá), TMAH termochemolýzou (šedá) a metodou DFRC (bílá).

### 6.2.3 Shrnutí

Využitím oxidace CuO, termochemolýzy s TMAH a metody DFRC bylo provedeno studium ligninu ve vzorcích jihomoravského lignitu a půdy z jihozápadní části Francie. Identifikované produkty získané oxidací CuO a termochemolýzou byly ve shodě s výsledky publikovanými v literatuře. Převažovaly sloučeniny s guajacylovými jednotkami, zatímco syringylové a *p*-hydroxylové strukturní jednotky byly méně zastoupeny. Oxidací půdy oxidem měďnatým v alkalickém prostředí vznikla i ferulová kyselina na rozdíl od lignitu. Metoda DFRC, která byla poprvé aplikována na uhlí (konkrétně na lignit), poskytla monolignoly (*trans p*-kumaryl diacetát, *cis/trans* koniferyl diacetát, *cis/trans* sinapyl diacetát), které vznikly rozštěpením  $\beta$ -O-4 vazeb. Vedle monolignolů vznikly i molekuly s převahou guajacylových strukturních jednotek, jejichž vznik neodpovídá průběhu mechanismu metody DFRC. Metoda DFRC ukázala, že lignit (včetně půdy a rašeliny) obsahuje zachovalé struktury ligninu. Celkový výtěžek ligninu, poměry S/G, P/G a Ad/Al byly vypočteny a následně srovnány pro vzorek půdy, lignitu. Získané výsledky byly srovnány i se vzorkem rašeliny z Francie, která byla studována jinde [169] použitím stejných degračních metod. Rozdíly ve vypočtených hodnotách mohou být vysvětleny rozdílným reakčním mechanismem aplikovaných metod (oxidace a hydrolýza CuO, hydrolýza a methylace TMAH, acetylace a bromace s následným redukčním štěpením zinku u metody DFRC). Z použitých metod je nejvíce specifická DFRC metoda vzhledem ke vzniku monolignolů a tím také umožňující zjistit míru degradace ligninu. Vzájemná interpretace výsledků poskytnutá třemi různými metodami pro různé vzorky musí být provedena obezřetně, neboť tyto vzorky pocházejí z různých míst (Česká republika, Francie) a mohou se také lišit v historii degradace ligninu. Nicméně se jeví, že tyto metody jsou vhodné ke studiu ligninu v půdách a sedimentech.

## 6.3 Oxidace lignitu peroxidem vodíku

### 6.3.1 Výtěžky oxidačních produktů

Výtěžky lipofilních a hydrofilních frakcí získané oxidací lignitu peroxidem vodíku jsou uvedeny v Tab. 11. Se zvyšující se teplotou a dobou reakce rostly výtěžky hydrofilních frakcí v rozmezí 4 % až 30 %. Největší množství hydrofilní frakce bylo obdrženo reakcí běžící 6 h při teplotě 70 °C. Na druhou stranu za těchto podmínek byly pozorovány také největší ztráty hmotnosti. V dřívějších pracích bylo ukázáno, že značné ztráty organické hmoty lignitu jsou dány konverzí uhlíku na oxid uhličitý, přičemž tato degradace je podporována prudšími podmínkami, jako jsou vyšší teplota, vyšší koncentrace oxidačního činidla, dlouhá doba reakce a vysoký tlak [59, 114]. Tab. 11 potvrzuje tyto závěry, neboť s rostoucí teplotou a časem rostla i ztráta hmotnosti lignitu. S ohledem na tuto skutečnost je možným alternativním řešením využít opakovanou oxidaci téhož lignitu (reoxidace) za mírných reakčních podmínek za účelem získání maximálního výtěžku průmyslově atraktivních sloučenin s minimálními ztrátami způsobenými konverzí organického uhlíku na CO<sub>2</sub>. Z Tab. 11 se jeví, že nejvhodnějšími podmínkami jsou při reakční době 1 h teploty maximálně do 70 °C, nebo čas 4 h a teplota maximálně do 50 °C.

Lipofilní frakce zaujímala zanedbatelný podíl mezi oxidačními produkty, v rozmezí 0,01 až 0,02 % lignitu.

Tab. 11: Výtěžky jednotlivých frakcí a úbytek hmotnosti lignitu v důsledku oxidace za různých oxidačních podmínek.

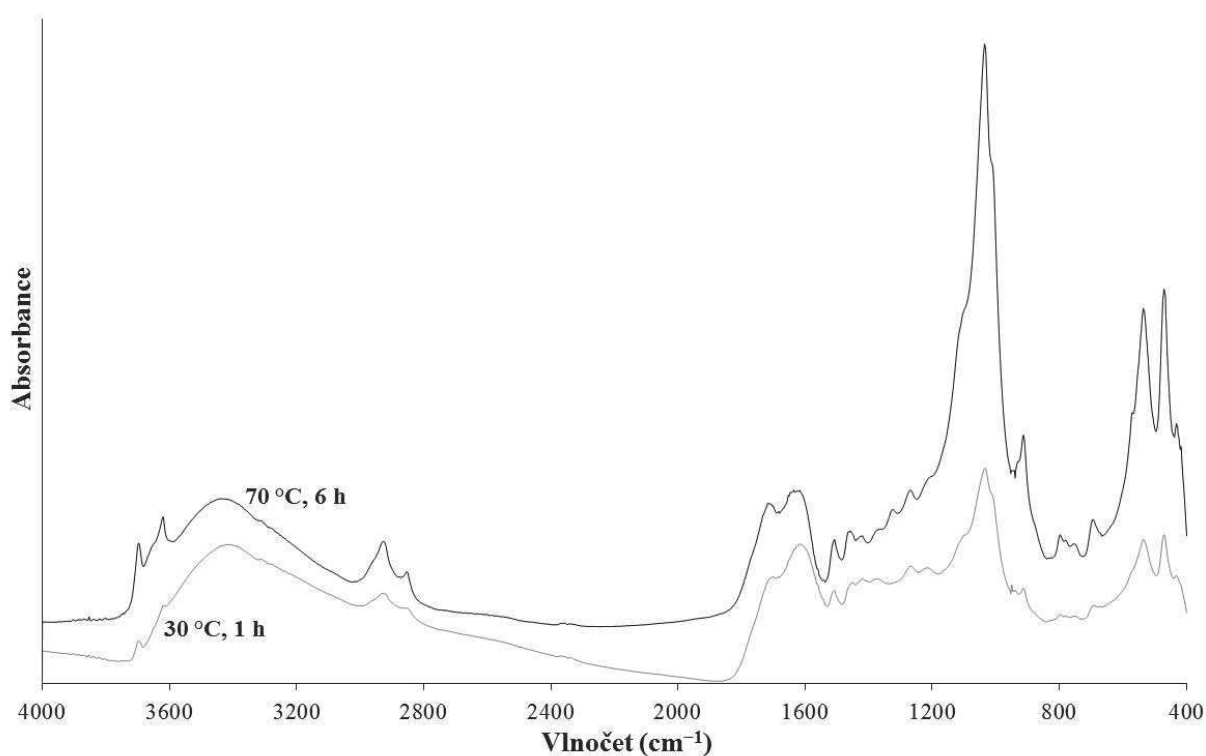
	Hydrofilní frakce (%)				Lipofilní frakce (%)				Ztráta hmotnosti (%)			
	1 h	4 h	6 h	16 h	1 h	4 h	6 h	16 h	1 h	4 h	6 h	16 h
30 °C	3,8	9,7	18,8	19,7	0,01	0,01	0,01	0,01	19,8	27,6	32,5	39,9
40 °C	6,7	15,2	25,7	21,6	0,02	0,02	0,02	0,02	18,0	29,8	36,0	35,4
50 °C	9,0	20,0	25,8	25,4	0,01	0,02	0,02	0,02	21,1	31,3	39,3	33,2
70 °C	29,3	24,9	29,7	18,5	0,02	0,03	0,02	0,02	26,8	46,3	42,5	53,5

### 6.3.2 FTIR spektrometrie

V lignitu oxidovaném peroxidem vodíku při 30 °C po dobu 1 h lze už pozorovat výrazné strukturní změny v porovnání s výchozím lignitem. FTIR spektrum oxidovaného lignitu (30 °C, 1 h) odhaluje nově výskyt pásu 1700 cm<sup>-1</sup>, který náleží valenční vibraci karbonylu v karboxylové skupině (který byl v případě lignitu překryt aromáty), a dva ostré pásy 3697 cm<sup>-1</sup> a 3619 cm<sup>-1</sup>, které přísluší OH vibracím krystalové vody uvnitř krystalové mřížky kaolinitu, ev. montmorillonitu [178]. Ve spektru oxidovaného lignitu (30 °C, 1 h) se vyskytuje široký a intenzivní pás 3415 cm<sup>-1</sup> valenčních vibrací O-H vazeb s intermolekulárními vodíkovými vazbami. Valenční vibrace asymetrických methylenových skupin se vyskytuje při 2929 cm<sup>-1</sup>, valenční vibrace symetrických methylenových skupin se vyskytuje při 2854 cm<sup>-1</sup> a deformační vibrace methylenových a methylových skupin se vyskytují při 1454 cm<sup>-1</sup>. Vibrace methylových skupin při 1375 cm<sup>-1</sup> jsou ve spektru rovněž pozorovány, pravděpodobně díky polarizaci methylenové skupiny blízkým atomem kyslíku. Pásky s vlnočty 1616 cm<sup>-1</sup> a 1508 cm<sup>-1</sup> náleží skeletálním vibracím C=C vazeb. Pás 1419 cm<sup>-1</sup> přísluší karboxylátům. Pás 1267 cm<sup>-1</sup> lze připsat vazebným vibracím aryletherů, resp. fenolů. Zřetelný pás 1213 cm<sup>-1</sup> je připsán vazebným vibracím C-O a deformačním vibracím O-H vazeb v karboxylových skupinách a etherů. Velmi intenzivní pás 1036 cm<sup>-1</sup> přísluší

pravděpodobně vibracím Si-O a alkoholům (primárním). Pás  $913\text{ cm}^{-1}$  je připisán deformační vibraci OH skupiny  $\text{Al}_2\text{OH}$  vyskytující se ve struktuře kaolinitu, nebo montmorilonitu [178].

Porovnáním FTIR spektra oxidovaného lignitu při nejprudších podmínkách ( $70\text{ }^\circ\text{C}$ , 16 h) s oxidovaným lignitem při nejmírnějších podmínkách ( $30\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h) a výchozím lignitem, lze pozorovat výrazný pokles organického materiálu. Ve spektrech oxidovaných lignitů jsou patrné změny týkající se posunu vlnočtů k vyšším hodnotám z  $1700\text{ cm}^{-1}$  na  $1716\text{ cm}^{-1}$  a z  $1616\text{ cm}^{-1}$  na  $1636\text{ cm}^{-1}$ . Tyto změny jsou způsobené úbytkem karboxylových kyselin a převahou esterů, především arylesterů, přičemž tyto změny se projevují valenční vibrací karbonylů v esterech při  $1716\text{ cm}^{-1}$  a skeletární vibrací C=C vazeb s vázanými estery při  $1636\text{ cm}^{-1}$ . Přítomnost esterů v oxidovaném lignitu je v souladu s teorií, neboť peroxid vodíku neštěpí estery a zůstávají tedy součástí oxidovaného lignitu. Pro nízkou přítomnost karboxylových skupin svědčí i rameno  $1213\text{ cm}^{-1}$ , neboť v oxidovaném lignitu za nejmírnějších podmínek ( $30\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h) tvořila pozice  $1213\text{ cm}^{-1}$  zřetelný pás. Ve spektru se nově objevil i pás  $1324\text{ cm}^{-1}$ , jehož původ není jasný.



Obr. 21: FTIR spektrum lignitu po oxidaci za nejmírnějších podmínek ( $30\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h) a za nejprudších podmínek ( $70\text{ }^\circ\text{C}$ , 6 h). FTIR spektrum lignitu před oxidací je uvedeno na Obr. 25 na str. 71.

### 6.3.3 Analýza hydrofilní frakce

Byla provedena oxidace jihomoravského lignitu pomocí roztoku peroxidu vodíku (3 hm. %) za podmínek 30, 40, 50 a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  s reakčními časy 1, 4, 6 a 16 h. Hlavní produkty stanovené pomocí GC-MS v hydrofilní frakci byly (poly)karboxylové kyseliny s krátkým řetězcem o počtu menším než sedm atomů uhlíku a tři sloučeniny obsahující dusík. Přehled identifikovaných sloučenin je uveden v Tab. 12.

Malonová a jantarová kyselina byly v největším množství identifikovány za všech reakčních podmínek. Provedením oxidace při  $70\text{ }^\circ\text{C}$  po 6 h zaujímala malonová kyselina 90 %



hydrofilní frakce a jantarová kyselina tvořila zbývajících 10 %. Ke stejnému pozorování se dospělo také v průběhu oxidace při 50 °C a 6 h. Na huminové kyselině izolované z jihomoravského lignitu byla zkoumána oxidace peroxidem vodíku při 70 °C po dobu 6 h [179]. Válková [179] identifikovala v získané hydrofilní frakci malonovou a jantarovou kyselinu jako hlavní produkty a v menší míře šťavelovou, glutarovou a adipovou kyselinu. Rovněž byly identifikovány ethan-1,1,2-trikarboxylová kyselina, vinná kyselina a jablečná kyselina. Ve stopovém množství byly nalezeny 4-hydroxypentanová kyselina, citronová kyselina a 1-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová kyselina. Chudší rozmanitost v zastoupení oxidačních produktů lignitu v porovnání s lignitickou huminovou kyselinou lze vysvětlit vzájemnými strukturálními odlišnostmi výchozích materiálů (např. lignit obsahuje mnohem vyšší obsah popele).

Významné zastoupení malonové kyseliny a jantarové kyseliny mezi produkty bylo už publikováno jinými autory a jejich přítomnost se jeví jako charakteristický rys oxidace uhlí peroxidem vodíku. Mae a spol. [43] uvedli, že oxidace hnědého uhlí za mírných oxidačních podmínek (60 °C, 24 h) vede ke vzniku malých alifatických kyselin (malonová kyselina, šťavelová kyselina, glykolová kyselina, mravenčí kyselina a octová kyselina) ve vysokém výtěžku a značně selektivně. V dřívější studii Deno a spol. [111] oxidací dvou různých uhlí pomocí reakční směsi  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-CF}_3\text{COOH-H}_2\text{SO}_4$  získali octovou kyselinu, malonovou kyselinu a jantarovou kyselinou jako hlavní produkty, přičemž v produktech oxidovaného hnědého uhlí převažovala malonová kyselina, zatímco v oxidovaném bituminózním uhlí převládala jantarová kyselina [111]. Pan a spol. [180] získali oxidací čínského lignitu malonovou a jantarovou kyselinu jako nevýznamnější produkty [180]. Příčina jejich hojného zastoupení mezi produkty souvisí se strukturou uhlí.

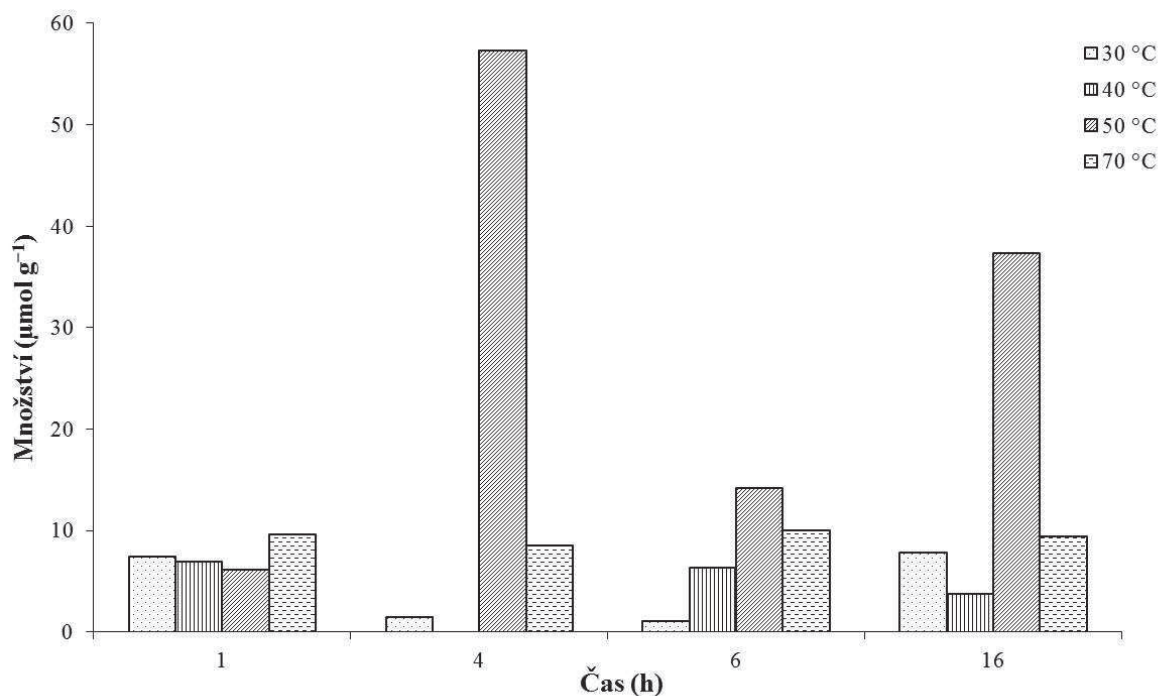
V hydrofilních frakcích byly rovněž detekovány jablečná kyselina, adipová kyselina, ethan-1,1,2-trikarboxylová kyselina a pimelová kyselina (stejně jako u lignitické huminové kyseliny), ale jejich koncentrace se v hydrofilní frakci lišily podle nastavených reakčních podmínek oxidace lignitu.

Molekuly jako 3-pyridyloctová kyselina, monoamid malonové kyseliny, 2,3-dihydroxypropanová kyselina, 3-hydroxypentanová kyselina a 4-oxopimelová kyselina nebyly zjištěny v lignitické huminové kyselině.

Aplikováním nejmírnějších oxidačních podmínek (30 °C, 1 h) vznikla malonová kyselina, která tvořila 92 % hydrofilní frakce. Zbýající podíl připadnul na jantarovou kyselinu (3 %), monoamid malonové kyseliny (2 %), 3-pyridyloctovou kyselinu (1 %) a 2,3-dihydroxypropanovou kyselinu (1 %). Na druhou stranu, nejprudší oxidační podmínky (70 °C, 16 h) vedly ke vzniku alifatických dikarboxylových kyselin v následujícím pořadí: malonová kyselina (70 % hydrofilní frakce), jantarová kyselina (21 %), a 4-oxopimelová kyselina (9 %). Posledně zmiňovaná kyselina nebyla pozorována za oxidačních podmínek při teplotě 30 °C po dobu 1 h. Přítomnost, resp. koncentrační distribuce sloučenin závisí tedy na použitých reakčních podmínkách (teplota a čas) v případě oxidace lignitu peroxidem vodíku.

Malonová kyselina byla hlavní produkt za všech oxidačních podmínek, vyjma pouze reakce při teplotě 40 °C po dobu 4 h. V průměru malonová kyselina tvořila asi 60 % z identifikovaných produktů hydrofilních frakcí. Převážně byla identifikována jako monoethylester malonové kyseliny a v mnohem menší míře ve formě diethylesteru. Závislost výtěžku malonové kyseliny na teplotě a reakčním čase je uvedena na Obr. 22. Závislost nemá jednoznačný trend, přesto lze konstatovat, že teplota 50 °C se jeví jako nejefektivnější teplota

pro vznik malonové kyseliny oxidací lignitu. Bohužel, optimální reakční čas nelze určit bez závislosti na teplotě. Minimální vliv teploty byl pozorován na produkci malonové kyseliny při oxidaci trvající 1 h, na druhou stranu výtěžky této kyseliny nebyly ovlivněny delším průběhem oxidace při teplotě 70 °C.



Obr. 22: Distribuce malonové kyseliny v závislosti na teplotě a čase.

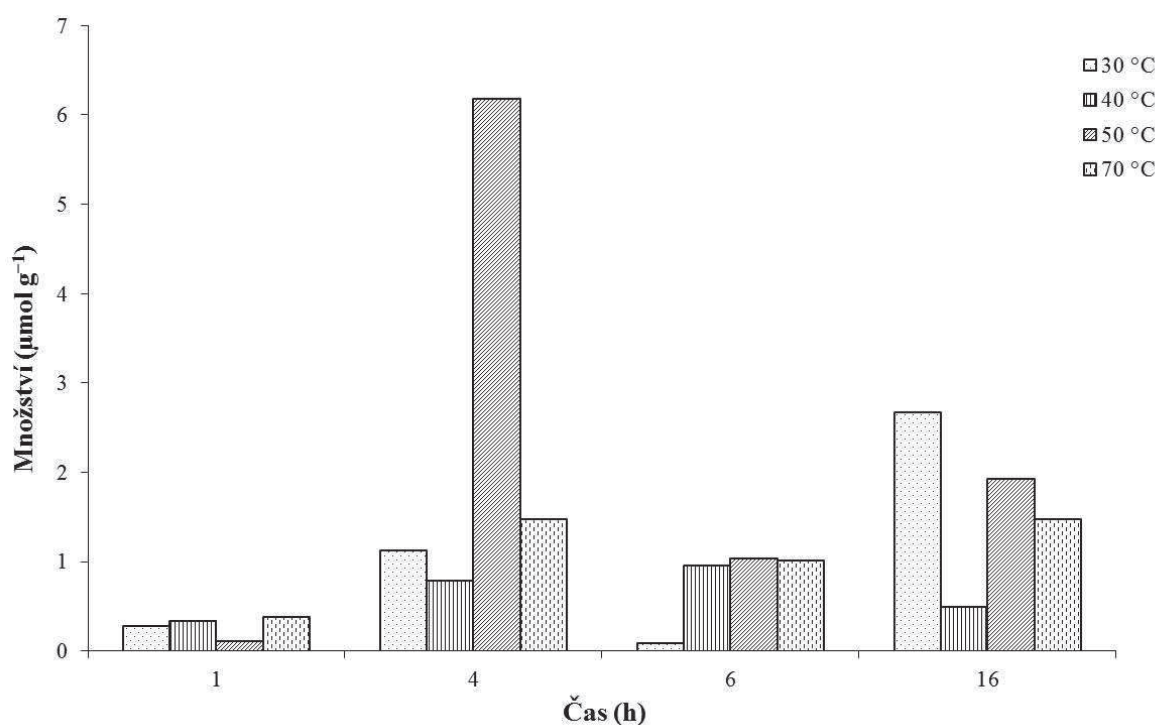
Výsledky ukazují, že nejvhodnější reakční podmínky vedoucí ke vzniku malonové kyseliny jsou dosaženy při teplotě 50 °C s reakčním časem 4 h, neboť malonová kyselina zaujímá asi 82 % hydrofilní frakce. Naopak, nejméně vhodné podmínky pro vznik malonové kyseliny byly zaznamenány při teplotě 40 °C po 4 h, neboť jako hlavní produkt vznikla jantarová kyselina (60 %) a malonová kyselina tvořila menší podíl (11 %). S ohledem na ztrátu organického materiálu oxidací, jak bylo zmíněno výše, by reoxidace lignitu při 30 °C po dobu 1 h mohla být také přijatelným řešením pro přípravu malých karboxylových kyselin (zejména malonové kyseliny) s vysokým výtěžkem z jihomoravského lignitu za mírných oxidačních podmínek.

Druhou nejvíce zastoupenou kyselinou byla ve většině případů jantarová kyselina. Závislost výtěžků jantarové kyseliny na teplotě a čase je znázorněna na Obr. 23. Výsledky byly shodné se závěry pro závislost malonové kyseliny. Výtěžky jantarové kyseliny při oxidaci trvající 1 h nebyly ovlivněny teplotou. Na druhou stranu, výtěžky jantarové kyseliny z oxidací probíhajících déle jak 4 h nebyly výrazněji ovlivněny teplotami 40 °C a 70 °C. Jantarová kyselina pouze převažovala nad malonovou kyselinou při 40 °C a 4 h a zodpovídala za 62 % z celkové hydrofilní frakce. Výtěžky jantarové kyseliny byly asi desetkrát nižší ve srovnání s malonovou kyselinou.

Význam alifatických karboxylových kyselin je dán jejich využitím např. v potravinářském a farmaceutickém průmyslu, ve výrobě tenzidů a detergentů [181]. Například v případě jantarové kyseliny existují čtyři hlavní oblasti průmyslového uplatnění. První a největší odbytiště kyseliny připadá na výrobu tenzidů/detergentů, plniv/pěnidel. Druhá oblast spotřeby

spadá na galvanické pokovování k prevenci před korozi. Třetí hlavní odbytiště jantarové kyseliny se nachází v potravinářství jako okyselovací přípravek/látka k úpravě pH, ochucovadlo a jako antimikrobiální činidlo. Poslední oblast z výčtu využití jantarové kyseliny spadá do výroby léčiv, antibiotik, aminokyselin a vitamínů [182].

Původ a vznik malonové a jantarové kyseliny lze vysvětlit oxidací můstků mezi aromatickými jednotkami (methylen a ethylen) v souhlasu s výsledky Deno a spol. [110,114]. Deno a spol. [114] provedli oxidaci bituminózního uhlí směsí  $H_2O_2$ - $CF_3COOH$ - $H_2SO_4$  za vzniku jantarové kyseliny, jejíž původ vysvětlili hlavně oxidací 9,10-dihydrofenanthrenových jednotek v uhlí a dále z indanu [114]. Původ malonové kyseliny z bituminózního uhlí vysvětlili Deno a spol. [114], krom oxidace methylenových můstků, také na základě modelových molekul jako důsledek oxidace 9,10-dihydroanthracenových jednotek. Vzhledem k tomu, že lignit obsahuje malé množství hydroaromátů [183, 184], lze předpokládat, že vznik vysokých výtěžků malonové a jantarové kyseliny z lignitu je spíše spojen s četným výskytem methylenových a ethylenových řetězců spojujících aromáty. Tyto závěry jsou ve shodě s výsledky Pan a spol. [180] a se studií Kidena a spol. [185].



Obr. 23: Distribuce jantarové kyseliny v závislosti na teplotě a čase.

Sloučeniny obsahující dusík jako 3-pyridyloctová kyselina, monoamid malonové kyseliny a aminomalonová kyselina nebyly dosud identifikovány mezi produkty oxidace lignitu peroxidem vodíku. Maximální výtěžky těchto kyselin byly získány při oxidaci při teplotě 30 °C po dobu 16 h. Ovšem největší podíl v hydrofilní frakci tvořila 3-pyridyloctová kyselina (29 %) při 40 °C po 16 h oxidace, monoamid malonové kyseliny (10 %) při teplotě 30 °C po 1 h a aminomalonová kyselina (20 %) při 40 °C po 4 h. Původ těchto molekul není zcela jasný a nelze vyloučit jejich vznik vedlejšími reakcemi. Sloučenina 3-pyridyloctová kyselina by mohla být snad odvozena z 3-benzylpyridinové jednotky vyskytující se v lignitu.

Maximálního výtěžku ethan-1,1,2-trikarboxylové kyseliny bylo dosaženo při teplotě 30 °C po 4 h a zodpovídala za 29 % z celkové hydrofilní frakce. Tato kyselina byla rovněž

detekována u čínského lignitu (Xianfeng) [180] a u huminové kyseliny z jihomoravského lignitu [179]. Předpokládáme, že výskyt této kyseliny je dán oxidací (1,2-difenylethyl)benzenových jednotek v lignitu, resp. lignitické huminové kyselině.

Ostatní identifikované alifatické kyseliny představovaly relativně minoritní část hydrofilních frakcí a ne vždy byly přítomny mezi produkty. Jablečná kyselina dosáhla svého maximálního zastoupení v hydrofilní frakci asi 10 % (70 °C, 1 h), dále 3-hydroxypentanová kyselina asi 9 % (30 °C, 16 h), pimelová kyselina asi 2 % (50 °C, 16 h), 4-oxopimelová kyselina asi 2 % (70 °C, 4 h), 2,3-dihydroxypropanová kyselina asi 1 % (50 °C, 4 h) a adipová kyselina asi 0,5 % (50 °C, 16 h). Původ alifatických hydroxykarboxylových kyselin lze vysvětlit hydroxylací dvojně vazby monomerů ligninu [59] nebo radikálovou hydroxylací aromatického jádra s následným rozštěpením na meziprodukty, které mohou vést ke stabilnějším produktům. Na podobném principu byl navržen mechanismus pro Fentonovu reakci fenolů [186].

Na rozdíl od lignitické huminové kyseliny nebyla mezi oxidačními produkty lignitu detekována kyselina fosforečná. Výskyt kyseliny fosforečné je dáván do souvislosti s mírou humifikace oxidovaného materiálu z fosfolipidů [107]. Ovšem nejpravděpodobněji kyselina fosforečná pochází z hydrolýzy pyrofosfátu, který je používán jako extrakční činidlo huminových kyselin. Pyrofosfát může totiž být inkorporován do struktury huminové kyseliny nebo s ní může interagovat [187]. Z tohoto důvodu nemůže kyselina fosforečná sloužit jako indikátor míry humifikace huminových kyselin, pokud byly izolovány pyrofosfátem. Příklad takto zavádějící interpretace kyseliny fosforečné lze nalézt v práci [107].

Tab. 12: Kvalitativní a kvantitativní (%) zastoupení identifikovaných produktů oxidací lignitu za různých oxidačních podmínek.

Identifikované molekuly	30 °C			40 °C			50 °C			70 °C						
	1 h	4 h	6 h	1 h	4 h	6 h	1 h	4 h	6 h	1 h	4 h	6 h	16 h			
Malonová kyselina	92,4	19,2	80,3	36,7	78,8	11,2	84,9	58,7	91,4	85,6	93,2	80,1	86,0	80,3	90,9	70,0
Jantarová kyselina	3,3	13,5	6,4	12,0	3,7	62,2	12,8	7,4	1,5	8,9	6,8	4,0	3,4	14,0	9,1	21,4
2,3-dihydroxypropanová kyselina	0,9	1,8	-	0,9	0,5	1,1	-	1,7	1,6	0,5	-	0,5	-	-	-	-
Jablečná kyselina	-	-	6,3	-	-	-	2,3	-	-	-	-	0,7	10,6	3,3	-	-
Adipová kyselina	-	-	-	0,1	0,8	0,4	-	-	-	0,1	-	0,4	-	-	-	-
3-pyridyloctová kyselina	1,2	1,4	-	14,7	10,4	-	-	29,2	3,7	1,0	-	3,9	-	-	-	-
ethane-1,1,2-trikarboxylová kyselina	-	28,7	-	10,6	1,2	1,0	-	-	-	0,9	-	1,3	-	-	-	-
Pimelová kyselina	-	2,6	-	2,8	-	-	-	-	-	0,4	-	2,3	-	-	-	-
3-hydroxypentanová kyselina	-	10,8	-	8,6	1,3	1,5	-	-	-	1,3	-	1,6	-	-	-	-
Monoamid malonové kyseliny	2,2	9,4	-	8,1	-	2,4	-	-	-	1,1	-	3,5	-	-	-	-
4-oxopimelová kyselina	-	-	7,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,4	-	8,6
Aminomalonová kyselina	-	12,6	-	5,5	3,3	20,2	-	3,0	1,8	0,2	-	1,7	-	-	-	-

### 6.3.4 Lipofilní frakce

Lipofilní frakce představují minoritní frakci ze všech produktů získaných oxidací jihomoravského lignitu.

Reakcí při teplotě 70 °C po dobu 6 h byly v lipofilní frakci identifikované mastné kyseliny (54 %), aromatické deriváty (28 %) a *n*-alkan-1-oly (11 %). Molekuly mastné kyseliny zahrnovaly *n*-C<sub>16</sub> (jako hlavní složka tvořící asi 24 % lipofilní frakce), *n*-C<sub>18</sub> (asi 17 %), *n*-C<sub>12</sub> (asi 3 %), *n*-C<sub>14</sub>, a *n*-C<sub>17</sub> (obě po asi 2 %) a jsou mikrobiologického původu [188]. Delší řetězce (větší jak C<sub>20</sub>) nebyly detekovány v kontrastu s lipofilní frakcí lignitických huminových kyselin. Mezi produkty byla identifikována i nenasycená mastná kyselina, a sice olejová kyselina C<sub>18:1</sub> (podílející 4 % na lipofilní frakci), která vznikla činností bakterií [188]. Z aromatických derivátů byly identifikovány následující molekuly: 3-methoxybenzaldehyd (asi 10 % z lipofilní frakce aromatických derivátů), 3-hydroxy-4-methoxybenzoová kyselina (asi 8 %), 2-hydroxy-3-methoxybenzoová kyselina (asi 4 %), 4-hydroxy-3-methoxybenzoová kyselina (asi 2 %), 1,4-dihydroxybenzen (asi 2 %), and isovanilová kyselina (asi 2 %). Některé z těchto molekul jednoznačně pocházejí z ligninu (3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid, isovanillic acid). Třída *n*-alkanolů zahrnuje pouze dvě sloučeniny, jednak převažující *n*-C<sub>28</sub> (asi 8 % z lipofilní frakce) a *n*-C<sub>30</sub> (asi 4 %). Na rozdíl od lignitu *n*-alkanoly nebyly identifikovány v lignitické huminové kyselině. Původ alkanolů může být z epikulárních vosků [189].

### 6.3.5 Shrnutí

Peroxidem vodíku byla provedena oxidace jihomoravského lignitu za různých podmínek teploty a času a získané produkty po rozdělení na hydrofilní a lipofilní frakce byly analyzovány pomocí GC-MS. Charakteristickými produkty byly karboxylové kyseliny s krátkými řetězci a tři sloučeniny obsahující dusík. Selektivně a v největším výtěžku ze všech identifikovaných molekul vznikaly malonová kyselina a jantarová kyselina. Nejvhodnější podmínky pro vznik malonové kyseliny byly při teplotě 50 °C po dobu 4 h. Největší množství jantarové kyseliny bylo obdrženo po 4 hodinách oxidace při teplotě 40 °C. Výtěžky jantarové kyseliny byly asi desetkrát nižší ve srovnání s malonovou kyselinou. Malonová a jantarová kyselina vznikly oxidací aromatických jednotek spojených methylovými a ethylovými můstky, přičemž jejich dominantní převaha v porovnání s jinými identifikovanými kyselinami poukazuje na významnou roli methylových a ethylových můstků mezi aromáty v jihomoravském lignitu. Molekula ethan-1,1,2-trikarboxylová kyselina může souviset se strukturálními jednotkami (1,2-difenylethyl)benzen v lignitu. Ostatní identifikované alifatické kyseliny představovaly relativně minoritní část hydrofilních frakcí a ne vždy byly přítomny mezi produkty (např. jablečná kyselina, pimelová kyselina, adipová kyselina).

Lipofilní frakce tvořily minoritní frakci složenou z mastných kyselin, aromatických derivátů a *n*-alkan-1-olů. Molekuly mastné kyseliny zahrnovaly molekuly s počtem uhlíku v rozmezí C<sub>12</sub> až C<sub>18</sub>, přičemž převažovaly *n*-C<sub>16</sub>, *n*-C<sub>18</sub>. Mezi produkty byla identifikována i nenasycená mastná kyselina (olejová kyselina C<sub>18:1</sub>), která vznikla činností bakterií [188]. Z aromatických derivátů byly identifikovány molekuly, z nichž některé jednoznačně pocházejí z ligninu. Skupina *n*-alkanolů zahrnuje pouze dvě sloučeniny, jednak převažující *n*-C<sub>28</sub> a *n*-C<sub>30</sub>, které mohou pocházet z epikulárních vosků [189].

Vysoké kvantitativní zastoupení a selektivita vzniku malonové kyseliny a jantarové kyseliny, získané oxidací jihomoravského lignitu, nastiňuje určitý potenciál tohoto lignitu pro nové neenergetické využití.

## 6.4 Termická degradace

### 6.4.1 Termochemolýza s TMAH

Termochemolýzou lignitu a vzorků různě upraveného lignitu bylo identifikováno na 50 sloučenin, z nichž převažovaly aromatické molekuly a v menší míře alifatické molekuly tvořené mastnými kyselinami. Přehled všech identifikovaných molekul je uveden v Tab. 14 (viz str. 66–67), z níž je patrné, že kvalitativní rozdíly mezi jednotlivými vzorky nebyly výraznější.

Tab. 13: Přehled celkových výtěžků aromatických a alifatických sloučenin připravených termochemolýzou s TMAH.

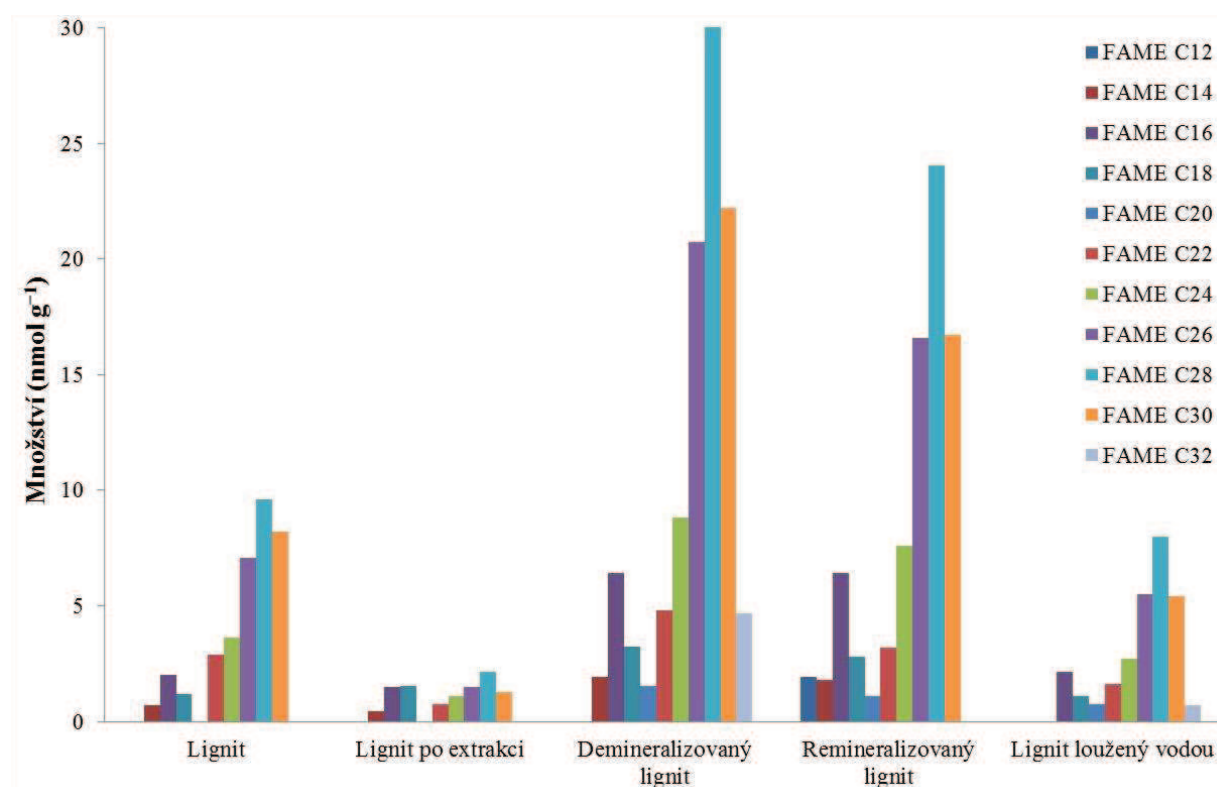
	Množství sloučenin (nmol g <sup>-1</sup> )			Podíl sloučenin (%)	
	Aromatické	Alifatické	Celkem	Aromatické	Alifatické
Lignit	337,6	40,9	378,5	89,2	10,8
Lignit po extrakci	278,9	16,5	295,4	94,4	5,6
Demineral. lignit	313,0	118,2	431,2	72,6	27,4
Remineral. lignit	304,5	96,6	401,1	75,9	24,1
Lignit loužený	327,2	32,4	359,6	91,0	9,0

Nicméně, vliv úpravy byl jasně pozorovatelný v případě kvantitativního zastoupení. Tab. 13 ukazuje, že ze zkoumaných vzorků po termochemolýze připadá nejmenší podíl alifatických molekul na lignit po extrakci (5,6 %), zatímco v případě původního lignitu bylo uvolněno dvojnásobné množství (10,8 %). Tento rozdíl souvisí s extrakcí chloroformem, který přednostně rozpouští alifatické molekuly, jak potvrzují i výsledky analýzy bitumenu. Zastoupení alifatických molekul je u lignitu promývaném vodou nepatrně menší (9 %) v porovnání s lignitem před úpravou. Tento mírný pokles souvisí s částečným rozpuštěním alifatických molekul ve vodě, jak nasvědčují výsledky analýzy vodných výluhů. V případě demineralizovaného lignitu byl pozorován nejvyšší výtěžek alifatického podílu (27 %) pravděpodobně v důsledku působení kyselin, které mohly způsobit štěpení slabších vazeb (např. esterových vazeb) a tím narušit soudržnost struktury, čímž se mohl usnadnit vznik alifatických molekul termochemolýzou. O něco nižší výtěžek byl zjištěn u remineralizovaného lignitu (24 %) a souvisí nejspíše s tvorbou karboxylátů s vápenatými ionty. Srovnáme-li absolutní množství všech identifikovaných molekul v jednotlivých vzorcích, dostaneme pořadí: demineralizovaný lignit (431 mg g<sup>-1</sup>) > remineralizovaný lignit (401 mg g<sup>-1</sup>) > lignit (379 mg g<sup>-1</sup>) > lignit loužený vodou (360 mg g<sup>-1</sup>) > lignit extrahovaný CHCl<sub>3</sub> (295 mg g<sup>-1</sup>). Je tedy jasně patrné, že úprava lignitu kyselinami vede ke zvýšení výtěžku organického materiálu (termochemolýzou) a naopak extrakce lignitu chloroformem způsobuje jeho pokles.

Identifikované alifatické sloučeniny produkované termochemolýzou jsou výhradně tvořeny mastnými kyselinami, z nichž drtivě převažují nerozvětvené nasycené mastné kyseliny s uhlíkatým řetězcem v širokém rozmezí C<sub>12</sub>–C<sub>32</sub>. Pouze jediná rozvětvená mastná kyselina (*br*-C<sub>16</sub>) byla zjištěna a jediný methoxyderivát nasycené mastné kyseliny (16-methoxy

hexadekanová kyselina). Distribuce mastných kyselin, viz Obr. 24, mají bimodální průběh u všech vzorků. Hlavní maximum se nachází u  $n$ -C<sub>28</sub> a druhé maximum u  $n$ -C<sub>16</sub>. Pouze v případě lignitu po extrakci je druhé menší maximum zanedbatelně vyšší u  $n$ -C<sub>18</sub>, viz Tab. 14. Přítomnost nasycených mastných kyselin s uhlíkatým řetězcem větším jak 20 atomů uhlíku ( $\geq C_{20}$ ) vypovídá o původu těchto kyselin z vyšších rostlin (tedy v Obr. 24 druhá a větší oblast hlavního maxima), zatímco kyseliny s kratším uhlíkatým řetězcem ( $< C_{20}$ ) jsou mikrobiologického původu (první a menší oblast druhého maxima) [188]. Průběh distribuce u lignitu po extrakci chloroformem je nápadně odlišný na rozdíl od ostatních vzorků, bimodální poměr (podíl množství kyselin v rozmezí C<sub>20</sub>–C<sub>32</sub> a C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>) je roven téměř 2:1 (na rozdíl od jiných, který je v průměru 8:1). Tento vliv na distribuci souvisí s úpravou lignitu extrakcí. Rozvětvená kyselina *br*-C<sub>16</sub> ukazuje na mikrobiologický původ [188].

Aromatické sloučeniny tvořily významnou část termochemolýzních produktů. Některým molekulám lze připsat původ z ligninu, z nichž převažují guajacylové jednotky, viz Tab. 14, str. 66–67. Ovšem, některé molekuly mohou být odvozeny nejenom z ligninu, ale také z proteinů. Jiné molekuly není možné jednoznačně připsat ke konkrétním prekurzorům.



Obr. 24: Distribuce nasycených mastných kyselin (FAME) zjištěných termochemolýzou s TMAH.

#### 6.4.1.1 Shrnutí

Termochemolýzou lignitu a vzorků různě upraveného lignitu bylo identifikováno na 50 sloučenin, z nichž převažovaly aromatické molekuly a v menší míře alifatické molekuly tvořené mastnými kyselinami. Distribuce nasycených mastných kyselin ukazuje bimodální charakter. Hlavní maximum se nachází u  $n$ -C<sub>28</sub> a druhé maximum u  $n$ -C<sub>16</sub>. Pouze v případě lignitu po extrakci je druhé menší maximum zanedbatelně vyšší u  $n$ -C<sub>18</sub>. Přítomnost nasycených mastných kyselin s uhlíkatým řetězcem větším jak 20 atomů uhlíku ( $\geq C_{20}$ ) vypovídá o původu těchto kyselin z vyšších rostlin, zatímco kyseliny s kratším uhlíkatým



řetězcem (< C<sub>20</sub>) jsou mikrobiologického původu. Jediná zjištěná rozvětvená kyselina (*br*-C<sub>16</sub>) ukazuje na mikrobiologický původ.

Aromatickým molekulám lze připsat původ z ligninu, z nichž převažují guajacylové jednotky. Některé molekuly mohou být odvozeny také z jiných původních látek (např. proteinů). Jiné molekuly není možné jednoznačně připsat ke konkrétním prekurzorům. Bližší analýza aromatických produktů byla provedena jinde.

Vliv úpravy lignitu byl nejvíce zřetelný v případě demineralizovaného lignitu (a remineralizovaného lignitu v důsledku předchozí demineralizace kyselinami), neboť termochemolýzou vzniklo nejvíce alifatických produktů. V případě lignitu po extrakci vzniklo naopak nejméně alifatických molekul kvůli extrakci alifatických molekul během úpravy lignitu.

Tab. 14: Kvalitativní a kvantitativní přehled molekul připravených termochemolýzou lignitu (*L*), lignitu po extrakci (*LE*), demineralizovaného lignitu (*DL*), remineralizovaného lignitu (*RL*) a lignitu louženého vodou (*LLV*). Indexy: <sup>a</sup>[190]; <sup>b</sup>[69]; <sup>c</sup>[191]; <sup>d</sup>[192]; <sup>e</sup>[193].

Molekuly	Kvantitativní zastoupení (nmol g <sup>-1</sup> )					Původ
	L	LE	LD	LR	LLV	
Fenol	4,6	8,2	0	0	4,6	L+P <sup>a</sup>
<i>m</i> -kresol	14,4	8,4	0	3,7	5,2	L+P <sup>a</sup>
2-methoxyfenol	7,1	6,8	2,6	2,3	6,2	L+P <sup>a</sup> , L(G) <sup>b</sup>
1,2-dimethoxybenzen	3,9	4,4	3,3	2,3	4,6	L(G) <sup>c,d</sup> ; L(S) <sup>e</sup>
3,4-dimethylfenol	3,6	3,0	0	1,0	1,5	L(G) <sup>c</sup>
2,3-dimethylfenol	2,8	0,4	0	0,7	1,1	L+P (?)
<i>p</i> -vinylanisol	1,8	1,7	0	1,2	1,5	L(G) (?)
2-methoxy-3-methylfenol	2,7	2,6	0	0,0	1,6	L+P (?)
2-methoxy-5-methylfenol	2,5	1,6	0	1,0	1,7	L+P (?)
2-methoxy-4-methylfenol	10,5	5,8	5,9	4,1	6,4	L+P <sup>a</sup> , L(G) <sup>b</sup>
3,4-dimethoxytoluen	19,7	14,4	18,3	17,9	19,7	L <sup>a</sup> , L(G) <sup>c</sup>
4-methoxybenzaldehyd	0	0	3,4	3,9	3,1	L(G) <sup>c</sup>
4-ethyl-2-methoxyfenol	0	0	2,2	1,8	2,2	L(G) <sup>c</sup>
4-ethyl-1,2-dimethoxybenzen	5,0	2,6	3,8	3,2	3,6	
3,4-dimethoxyfenol	2,2	1,4	0	1,3	2,1	L+P <sup>a</sup>
Ethanone	2,8	1,9	3,1	2,8	1,6	L(S) <sup>c</sup>
4-ethenyl-1,2-dimethoxybenzen	8,6	5,0	8,5	7,6	7,8	L(G) <sup>c</sup>
1,2,4-trimethoxybenzen	3,8	3,3	3,7	4,3	4,4	
3-methoxybenzoová kyselina, methylester	4,9	4,4	6,4	4,8	3,7	
2,4,6-trimethoxytoluen	3,4	2,1	4,6	1,9	2,6	L <sup>a</sup>
1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)benzen	2,6	1,6	2,2	2,0	2,1	
2,4,6-trimethoxybenzoová kyselina	3,3	4,3	4,9	4,0	2,9	
1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)benzen	12,8	7,6	8,4	7,6	10,9	
3,4-dimethoxybenzaldehyd	37,9	27,7	24,7	23,6	35,1	L <sup>a</sup> , L(G) <sup>c</sup>
2,4,6-trimethoxytoluen	0,0	0,3	6,0	4,9	0,7	L <sup>a</sup>
1,2-dimethoxy-4-(methoxymethyl)benzen	0	3,3	6,3	1,2	2,3	
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	0	0	0	1,9		Lipidy

Molekuly	Kvantitativní zastoupení					Původ
	L	LE	LD	LR	LLV	
2,4-dimethoxyacetofenon	22,1	19,4	27,3	24,3	21,2	
3,4-dimethoxyphenylaceton	6,8	5,8	6,3	4,6	7,8	L(G) <sup>c</sup>
3,4-dimethoxybenzoová kyselina, methyl ester	41,5	48,0	59,2	46,2	45,6	L(G) <sup>c</sup>
3,4,5-trimethoxybenzaldehyd	3,6	3,3	3,6	2,9	3,1	L(S) <sup>d</sup>
1,2-dimethoxy-4-(3-methoxypropyl)benzen	37,8	30,5	34,4	46	44,4	
1,2-dimethoxy-4-(2-methoxyethenyl)benzen	10,8	7,9	9,5	12,2	12,5	
3,4-dimethoxypropiofenon	7,1	6,3	7,8	7,9	7,3	
trimethoxy-5-(2-propenyl)benzen	4,1	2,8	3,1	3,5	3,5	
Methyl 4-methoxycinnamát	4,1	3,4	7,9	5,1	3,4	
3,4,5-trimethoxybenzoová kyselina, methyl ester	8,5	8,8	16,5	9,9	9,3	L(S) <sup>c,d</sup>
<i>n</i> -C <sub>14</sub>	0,7	0,5	1,9	1,8	0,0	Lipidy
1,2-dimethoxy-4-(1,2,3-trimethoxypropyl)benzen	15,6	9,8	8,8	17,8	15,9	
1,2,3-trimethoxyacetofenon	5,9	4,6	5,7	7,9	7,8	
1,2,3-trimethoxy-4-(3,3-dimethoxy-1-propenyl)benzen	8,8	4,1	4,6	7,1	6,2	
<i>br</i> -C <sub>16</sub>	0	3,7	3,0	2,9	0,0	Lipidy
<i>n</i> -C <sub>16</sub>	2,0	1,5	6,4	6,4	2,1	Lipidy
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	1,2	1,5	3,2	2,8	1,1	Lipidy
Metyl 16-methoxy hexadekanoát	5,6	2,5	11,0	11,5	4,6	Lipidy
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	0	0	1,5	1,1	0,7	Lipidy
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	2,9	0,7	4,8	3,2	1,6	Lipidy
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	3,6	1,1	8,8	7,6	2,7	Lipidy
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	7,1	1,5	20,7	16,6	5,5	Lipidy
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	9,6	2,2	30,0	24,1	8,0	Lipidy
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	8,2	1,3	22,2	16,7	5,4	Lipidy
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	0	0	4,7	0	0,7	Lipidy

#### 6.4.2 Dvoukroková termochemolýza

Byla navržena dvoukroková preparativní termochemolýza v režimu off-line, která je založena na rozdílné reaktivitě vybraných chemických činidel a aplikaci při rozdílných teplotách. Při teplotě 300 °C bylo použito silylační činidlo hexamethyldisilazan (HMDS) a následně při teplotě 400 °C bylo aplikováno činidlo tetramethylamonium hydroxid (TMAH).

Jihomoravský lignit byl podroben zkoumání pomocí této metody a bylo překvapivě zjištěno, že v prvním kroku termochemolýzy s HMDS nebyly nalezeny žádné produkty. Zatímco v případě druhého kroku termochemolýzy s TMAH obsahoval termochemolyzát sloučeniny, které byly už blíže specifikovány v této práci jinde.

Autor aplikoval tuto metodu také na půdní huminovou kyselinu, v jejímž případě byly získány výsledky, které byly publikovány v časopise Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, viz Příloha 1 na str. 131.

### 6.4.3 FTIR analýza vzorků lignitu

#### *FTIR charakterizace před pyrolýzou*

Na Obr. 25 je uvedeno typické FTIR spektrum lignitu. Široký pás se středem  $3406\text{ cm}^{-1}$  odpovídá valenční vibraci O-H skupiny, která je spojena s intermolekulární vodíkovou vazbou. Pásky při  $2922\text{ cm}^{-1}$  a  $2851\text{ cm}^{-1}$  odpovídají asymetrickým a symetrickým valenčním vibracím C-H vazeb v methylenových skupinách. Z alifatických skupin jsou pozorovány rovněž pásky při  $1454\text{ cm}^{-1}$ , odpovídající deformační vibraci methylenových a methylových skupin, a při  $1382\text{ cm}^{-1}$ , které ukazují na přítomnost methylových skupin. Přítomnost výrazného deformačního pásu  $1382\text{ cm}^{-1}$  a nepřítomnost signálu pro methylové skupiny v oblasti valenčních vibrací alifatických skupin svědčí o polarizačním efektu  $\text{CH}_3$  skupiny elektronegativním atomem jako je kyslík.

Na výskyt aromatických struktur ukazuje pás skeletálních aromatických C=C vibrací při  $1510\text{ cm}^{-1}$ , který Peuravuori a spol. [137] považují s největší pravděpodobností za indikátor ligninu, a pás  $1619\text{ cm}^{-1}$  je připisován kromě aromatických molekul také karbonylovým skupinám, včetně karboxylátů [194, 195]. Pás  $1419\text{ cm}^{-1}$  přísluší karboxylátům, jak je zvláště zřejmé v případě remineralizace lignitu vápenatými ionty, neboť pás  $1419\text{ cm}^{-1}$  překryl i pozici odpovídající deštníkové vibraci methylových skupin. Interpretace pásů v oblasti  $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  je ztížena kvůli velkému počtu funkčních skupin organických molekul a přítomnosti anorganické hmoty (zvláště jílových minerálů a křemene) [123, 196]. Ve spektru lignitu je v uvedeném rozmezí nejvýraznější pás  $1033\text{ cm}^{-1}$ , který ovšem po demineralizaci lignitu výrazně klesá na intenzitě. Tato skutečnost svědčí ve prospěch vibrací Si-O pocházející ze silikátů, které byly odstraněny působením HF během demineralizace lignitu. Zbývající malý pás  $1033\text{ cm}^{-1}$  u demineralizovaného lignitu může být vysvětlen nedokonalým odstraněním silikátů nebo valenčními vibracemi C-O primárních alkoholů. Ibarra a spol. [123] připisují také tento pás alifatickým etherům, třebaže v úvahu spíše přicházejí dle literatury aromatické, nebo nenasycené ethery mající symetrickou valenční vibraci C-O-C v rozsahu  $1020\text{--}1075\text{ cm}^{-1}$  a asymetrickou valenční vibraci C-O-C v rozsahu  $1200\text{--}1275\text{ cm}^{-1}$  [150]. V lignitu intenzivní pás  $1112\text{ cm}^{-1}$  je zcela nepřítomný po úpravě lignitu směsí kyselin HCl a HF. Tento pás lze teoreticky připisat etherům, esterům a sekundárním alkoholům z organických funkčních skupin. Ethery ovšem nepodléhají hydrolyze účinkem slabých kyselin, jako jsou HCl a HF [197] a pokud by pás  $1112\text{ cm}^{-1}$  měl odpovídat (třeba jen zčásti) etherům, lze předpokládat, že by se ve spektru demineralizovaného lignitu mohlo vyskytovat přinejmenším raménko. Nic takového ovšem není pozorováno, tudíž pravděpodobnější by bylo připisat pás esterům, které mohou podléhat hydrolyze účinkem kyselin [197]. Nicméně je potřeba vzít v potaz ještě minerální původ pásu, třebaže výsledky z pyrolýzy (viz níže) ukazují, že se zvyšující se teplotou snižuje se intenzita pásu a při teplotě  $550\text{ }^\circ\text{C}$  není již identifikovaný. Tato skutečnost je nejpravděpodobněji způsobena překrytím daného pásu  $1112\text{ cm}^{-1}$  sousedním narůstajícím pásem  $1152\text{ cm}^{-1}$ , který je potlačen teprve při teplotě  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a pás  $1112\text{ cm}^{-1}$  se znovu objevuje. Samozřejmě není možné zcela vyloučit nežádoucí oxidaci během pyrolýzy při tak vysokých teplotách. Lze předpokládat, že pás  $1112\text{ cm}^{-1}$  zodpovídá nejpravděpodobněji Si-O-Si vazbám v minerálech, případně esterům [198]. Pás  $1268\text{ cm}^{-1}$  lze připisat aromatickým etherům [123]. Na druhou stranu Gezici a spol. [195] dávají pás do souvislosti s vibrací C-O karboxylových kyselin nebo fenolů. Ovšem v této práci bylo spíše ukázáno, že pás nesouvisí s karboxylovými skupinami. Ve spektru remineralizovaného lignitu se totiž nachází stejně intenzivní pás

1268  $\text{cm}^{-1}$  jako v případě lignitu, navzdory tomu, že v remineralizovaném lignitu by měly být přítomny jen karboxyláty a vibrace odpovídající kyselinám by neměly být vidět. Ve prospěch aromatických etherů z uvedených možných přepisovaných skupin hovoří i skutečnost, že pás 1268  $\text{cm}^{-1}$  mizí ze spektra až při teplotě 600 °C, tedy při teplotě, která dle literatury rozkládá ethery, zatímco karboxylové skupiny se rozkládají již kolem 300 °C. Navíc při teplotě 600 °C je pozorováno maximum vzniku  $\text{CH}_4$  a za jeho prekurzory jsou označovány ethery. Přesto je nutné upozornit, že až při teplotě 600 °C se mohou rozkládat vysoce stabilní konjugované karboxylové kyseliny, jak bylo ukázáno u demineralizovaného lignitu u pásu 1691  $\text{cm}^{-1}$ . Pás 1219  $\text{cm}^{-1}$  je přepisován valenční vibrací C-O a deformační vibrací O-H v karboxylových skupinách a také etherům (včetně fenoxi skupin) [123]. V jiné práci Ibarra a spol. připisují tento pás methylaryletherům [199]. Bylo pozorováno, že pás 1219  $\text{cm}^{-1}$  není přítomný při teplotě 380 °C ve spektrech lignitu a ostatních vzorcích, vyjma demineralizovaného lignitu, ve kterém se objevil pás 1206  $\text{cm}^{-1}$ , který by mohl být připsán nejen etherům, ale i fenolům [123], přičemž ve spektru při 450 °C se vyskytuje už jen jako raménko. Nicméně, v remineralizovaném lignitu se nachází raménko 1219  $\text{cm}^{-1}$  a při vyšší teplotě 380 °C se ztrácí zcela ze spektra. Toto lze vysvětlit tak, že sorpcí  $\text{Ca}^{2+}$  iontů vznikají karboxyláty (a přítomnost karboxylových kyselin lze tak vyloučit, resp. zanedbat) a raménko tím pádem nejpravděpodobněji tvoří jen vibrace alkylaryletherů, které se rozkládají kolem teploty 380 °C.

Spektrum lignitu při vlnočtech v rozmezí 1000–400  $\text{cm}^{-1}$  obsahuje pásy 914, 668, 534, 471, 431  $\text{cm}^{-1}$  a raménka 796, 746, 696 a 602  $\text{cm}^{-1}$ . Po demineralizaci lignitu použitím směsi kyselin neobsahuje lignit žádné z uvedených pásů, vyjma pásu 431  $\text{cm}^{-1}$  (který se ve spektru objevuje po pyrolýze při 300 °C). Z tohoto důvodu a přihlédnutím k literatuře je možné usuzovat, že nalezené pásy odpovídají anorganickému podílu (vyjma snad pásu 431  $\text{cm}^{-1}$ ). Pás 914  $\text{cm}^{-1}$  lze připsat deformační vibraci OH skupiny  $\text{Al}_2\text{OH}$  vyskytující se ve struktuře kaolinitu nebo montmorillonitu [178], podrobněji viz níže. Pás 534  $\text{cm}^{-1}$  souvisí nejspíše s deformační vibrací vazeb Si-O-Al v kaolinitu, ev. montmorillonitu [178, 200]. Pás 471  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá deformační vibraci Si-O-Si vazeb v montmorillonitu, nebo amorfnímu  $\text{SiO}_2$  [178]. Pás 669  $\text{cm}^{-1}$  uvádí Georgakopoulos a spol. [194], že souvisí s mimorovinou deformací aromatických C-H skupin. Ovšem proti tomuto tvrzení stojí pozorování, že v demineralizovaném lignitu se pás nenachází a po extrakci lignitu chloroformem nedochází ani ke změně intenzity pásu. Domníváme se, že pás 668  $\text{cm}^{-1}$  (nebereme-li v potaz, že se jedná o  $\text{CO}_2$  ze vzduchu), společně s pásem 602  $\text{cm}^{-1}$ , souvisí konkrétně s přítomností sádry v lignitu [201]. Vibrace raménka 796  $\text{cm}^{-1}$  by mohla být připsána křemenu [201], která jsou běžně doprovázena sousedním slaběji intenzivním pásem 779  $\text{cm}^{-1}$ , ale zde dochází k jeho maskování.

Vzájemné srovnání FTIR spekter odlišně upravených vzorků lignitu, viz Obr. 25, nevykazuje vizuálně výraznější rozdíly, vyjma demineralizovaného lignitu a částečně remineralizovaného lignitu. Demineralizace lignitu měla za následek odstranění anorganického podílu a v důsledku toho se ve spektru objevil pás charakteristický pro karboxylové kyseliny 1710  $\text{cm}^{-1}$  a zmizely pásy v oblasti pod 1000  $\text{cm}^{-1}$ , které byly patrné u lignitu a lignitu extrahovaného chloroformem, jak bylo zmíněno výše. Pro spektrum je charakteristický výrazný pokles intenzity pásu při 1033  $\text{cm}^{-1}$ , který je běžně přepisován vazbě Si-O a primárním alkoholům, a zbytek pásu lze tak přiřadit primárním alkoholům, případně zbytku minerálů, které nebyly kompletně odstraněny. Pás 1111  $\text{cm}^{-1}$  zcela zmizel na rozdíl od spektra lignitu, jak bylo již výše zmíněno. Po remineralizaci lignitu (tj. sorpci

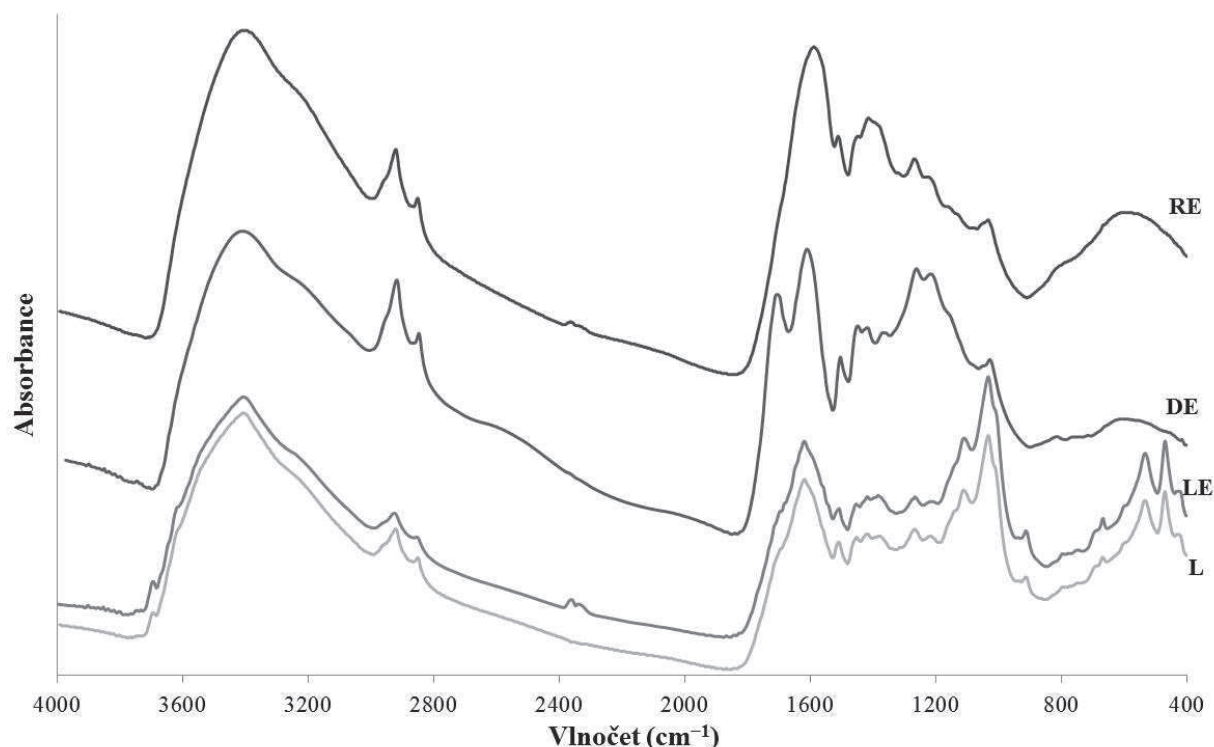
vápenatými ionty demineralizovaného lignitu) zmizely ze spektra karboxylové kyseliny a objevil se silně intenzivní pás karboxylátů o vlnočtu  $1589\text{ cm}^{-1}$ , který překryl původně samostatně se vyskytující vibrace aromatických skupin.

U remineralizovaného lignitu nejsou pozorován pásy  $1380\text{ cm}^{-1}$  v důsledku překrytí intenzivním pásem karboxylátů  $1415\text{ cm}^{-1}$  (který je navíc asi o  $7\text{ cm}^{-1}$  posunut k nižšímu vlnočtu). Na místo pásu  $1220\text{ cm}^{-1}$  je v této oblasti pozorováno pouze raménko, což by mohlo potvrzovat, že na pásu  $1220\text{ cm}^{-1}$  se podílí kromě etherů také C-O a O-H vibrace karboxylových kyselin, případně fenolů. Tvorbou solí s  $\text{Ca}^{2+}$  ionty mohly karboxylové skupiny zmizet podobně jako pás  $1710\text{ cm}^{-1}$  pozorovaný u vzorku před remineralizací.

Tab. 15: *Vypočtené intenzitní poměry vlnočtů zkoumaných vzorků lignitu.*

	Intenzitní poměry vlnočtů		
	2920/1510	1450/2920	1450/1380
Lignit	1,13	0,93	0,99
Lignit extrahovaný	0,96	1,09	0,93
Lignit demineralizovaný	0,94	1,07	0,93
Lignit remineralizovaný	0,94	1,07	-

Poměr intenzit při vlnočtech  $2920\text{ cm}^{-1}$  a  $1510\text{ cm}^{-1}$ , viz Tab. 15, ukazuje, že extrakcí a demineralizací lignitu dochází k odstranění alifatických skupin vzhledem k výchozímu lignitu, přičemž nižší hodnota poměru se vyskytuje u demineralizovaného lignitu než u extrahovaného. V případě remineralizovaného lignitu ke změně poměru logicky nedochází. Poměr intenzit  $1450\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ ) a  $2920\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ) poukazuje, že po úpravě extrakcí a demineralizací byl lignit ochuzen o methylenové skupiny v alifatických strukturách, neboť jejich poměry vzrostly. Remineralizovaný lignit má opět shodné hodnoty s demineralizovaným lignitem. Závěry vyplývající z obou poměrů intenzit jsou v případě extrahovaného lignitu ve shodě se silně alifatickým charakterem bitumenu, jak bylo poukázáno výše. Hodnoty poměrů při  $1450\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ ) a  $1380\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_3$ ) potvrzují závěry obdržené z poměru  $1450/2920$  – totiž, že vzorky jsou převážně ochuzeny o methylenové skupiny. V případě remineralizovaného lignitu nebylo možné stanovit tento poměr kvůli překrytí pásu  $1380\text{ cm}^{-1}$  pásem karboxylátů  $1415\text{ cm}^{-1}$ .

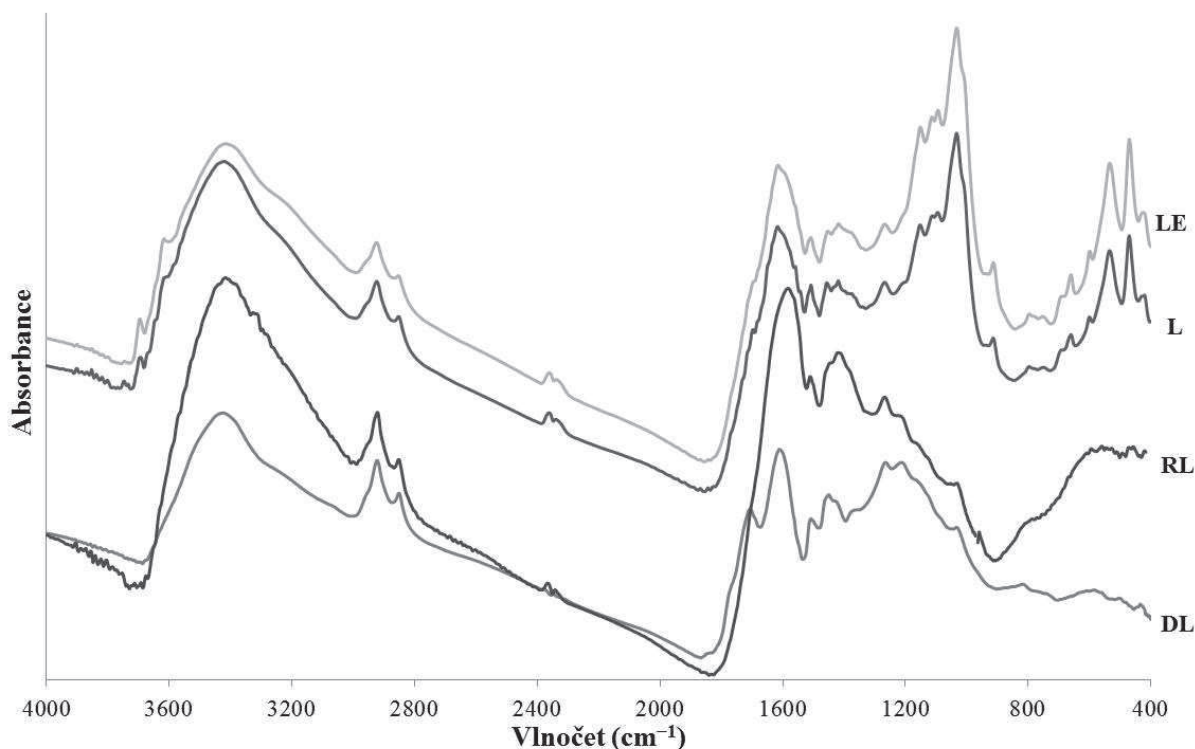


Obr. 25: FTIR spektra před pyrolýzou pro lignit (L), lignit po extrakci (LE), demineralizovaný lignit (DL) a remineralizovaný lignit (RL).

#### FTIR charakterizace vzorků lignitu po pyrolýze 300 °C

Všechny vzorky lignitu obsahují alifatické skupiny odpovídající methylenům (2926 a 2855 cm<sup>-1</sup>). Deformační vibrace methylových a methylenových skupin jsou pozorovány při vlnočtu okolo 1450 cm<sup>-1</sup>, třebaže u remineralizovaného lignitu se vyskytují jen jako raménko kvůli překrytí karboxyláty. Pás 1380 cm<sup>-1</sup> není pozorován v žádném spektru, pouze raménko u demineralizovaného lignitu. Aromáty se vyskytují v pozici 1617 cm<sup>-1</sup>, ale u demineralizovaného a remineralizovaného lignitu jsou posunuty k nižším hodnotám v pořadí 1611 cm<sup>-1</sup> a 1582 cm<sup>-1</sup>; další pás aromátů 1512 cm<sup>-1</sup> je stále přítomný u všech vzorků. Intenzita pásu 1708 cm<sup>-1</sup> (karboxylové kyseliny) u demineralizovaného lignitu vlivem tepelné degradace poklesla a pás odpovídající karboxylátům po pyrolýze zmizel a v oblasti se nachází pouze raménko (v ostatních případech jsou pásy okolo 1423 cm<sup>-1</sup> patrné). Pás 1271 cm<sup>-1</sup> se nachází ve všech případech. Sousedící pás 1216 cm<sup>-1</sup> se objevuje jen u demineralizovaného lignitu, v případě extrahovaného lignitu byl degradován zcela a u zbývajících vzorků se nachází jen jako raménko.

Pyrolýza měla na následek, že ve spektru lignitů bez úpravy a po extrakci se objevily dva pásy místo původního 1112 cm<sup>-1</sup>, a to 1094 cm<sup>-1</sup> a 1114 cm<sup>-1</sup>, z nichž pás 1094 cm<sup>-1</sup> byl zřejmě původně překrytý pásem 1112 cm<sup>-1</sup>, na kterém se podílely minoritně nestabilní estery (viz výše). Ve spektru lignitu a lignitu po extrakci chloroformem je pás 602 cm<sup>-1</sup> intenzivnější po pyrolýze a pouze u lignitu extrahovaného se nově objevuje slabý pás 883 cm<sup>-1</sup>.

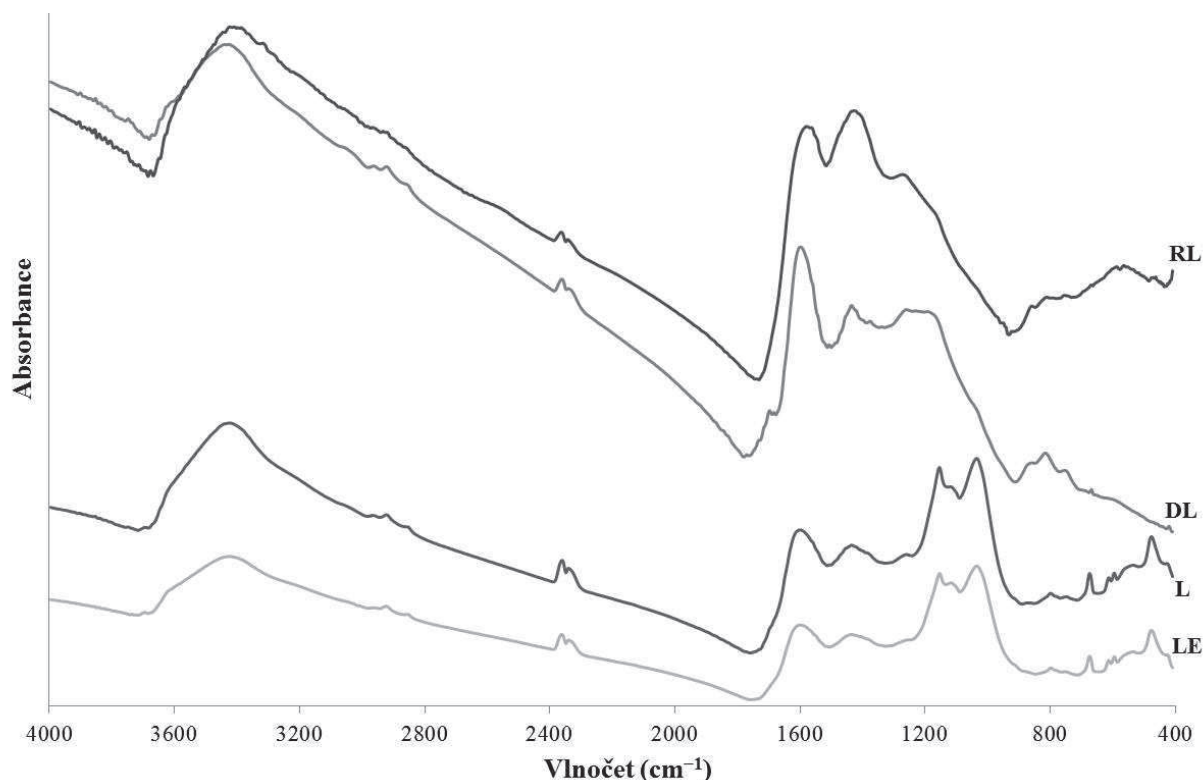


Obr. 26: FTIR spektra při teplotě 300 °C pro lignit (L), lignit po extrakci (LE), demineralizovaný lignit (DL) a remineralizovaný lignit (RL).

#### FTIR charakterizace vzorků lignitu po pyrolýze 500 °C

Na první pohled spektrum demineralizovaného a remineralizovaného lignitu je mnohem chudší než zbývající dvě spektra. Vzorky neupravované v kyselinách obsahují stále ještě patrné alifatické skupiny, byť velmi slabě. Oblast vibrací příslušná karboxylovým skupinám se objevuje v demineralizovaném lignitu spíše jako raménko se středem 1690  $\text{cm}^{-1}$ . Tato hodnota odpovídá konjugovaným karboxylům [116] a poukazuje to na to, že jednoduché volné karboxylové skupiny byly degradovány a vyšší teplotě zůstaly zachovány stabilnější skupiny (pokud nebereme v potaz jejich sekundární původ). Ve všech spektrech jsou pozorovány aromáty pásem 1597  $\text{cm}^{-1}$ , vyjma remineralizovaného lignitu, u kterého se pozice nachází při nižším vlnočtu 1579  $\text{cm}^{-1}$  v důsledku překrývání karboxylátů. Aromátům odpovídá zřejmě i pás 1437  $\text{cm}^{-1}$  [123], kdežto u remineralizovaného lignitu se pás nachází při hodnotě 1427  $\text{cm}^{-1}$ , což lze opět vysvětlit případným vlivem stále přítomných karboxylátů. Demineralizovaný lignit obsahuje široký pás v rozmezí 1300–1150  $\text{cm}^{-1}$  bez jasného maxima, zatímco ostatní vzorky v této oblasti mají pás o vlnočtu 1261  $\text{cm}^{-1}$  (i když v případě extrahovaného lignitu se jedná přesněji o raménko). Ve spektru demineralizovaného lignitu nelze nepovšimnout si tří pásů blízko sebe ležících. Tyto pásy s vlnočty 864, 814 a 752  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají mimorovinným C-H deformacím aromátů [123]. Konkrétně aromatickým strukturám s izolovanými aromatickými vodíky (864  $\text{cm}^{-1}$ ), dvěma sousedními vodíky v kruhu (814  $\text{cm}^{-1}$ ) a čtyřem sousedními vodíky (752  $\text{cm}^{-1}$ ). Z těchto tří pásů je nejintenzivnější vibrace při 814  $\text{cm}^{-1}$  a nejméně 752  $\text{cm}^{-1}$ , což svědčí pro skutečnost, že lignit je tvořený aromatickými strukturami v počtu 1 až 2 kruhy nebo substituovanými skupinami na aromátech [123]. Trojice pásů s nižší intenzitou je rozpoznatelná i u remineralizovaného lignitu. Ve spektru lignitu před a po extrakci jsou stále patrné silně intenzivní pásy 1154 a 1035  $\text{cm}^{-1}$ , zatímco pás 1117  $\text{cm}^{-1}$  je pozorovatelný

u lignitu již jen jako raménko. Ve spektru získaném po pyrolýze obou vzorků při 300 °C se nacházel jako intenzivnější pás 1117  $\text{cm}^{-1}$  a pás 1154  $\text{cm}^{-1}$  jako méně intenzivní. Za poznámku rovněž stojí, že pás 1090  $\text{cm}^{-1}$  není ve spektrech vůbec zastoupen. Rovněž se ve spektrech již neobjevují pásy 917, 680, 617 a 542  $\text{cm}^{-1}$ .



Obr. 27: FTIR spektra při teplotě 500 °C pro lignit (L), lignit po extrakci (LE), demineralizovaný lignit (DL) a remineralizovaný lignit (RL).

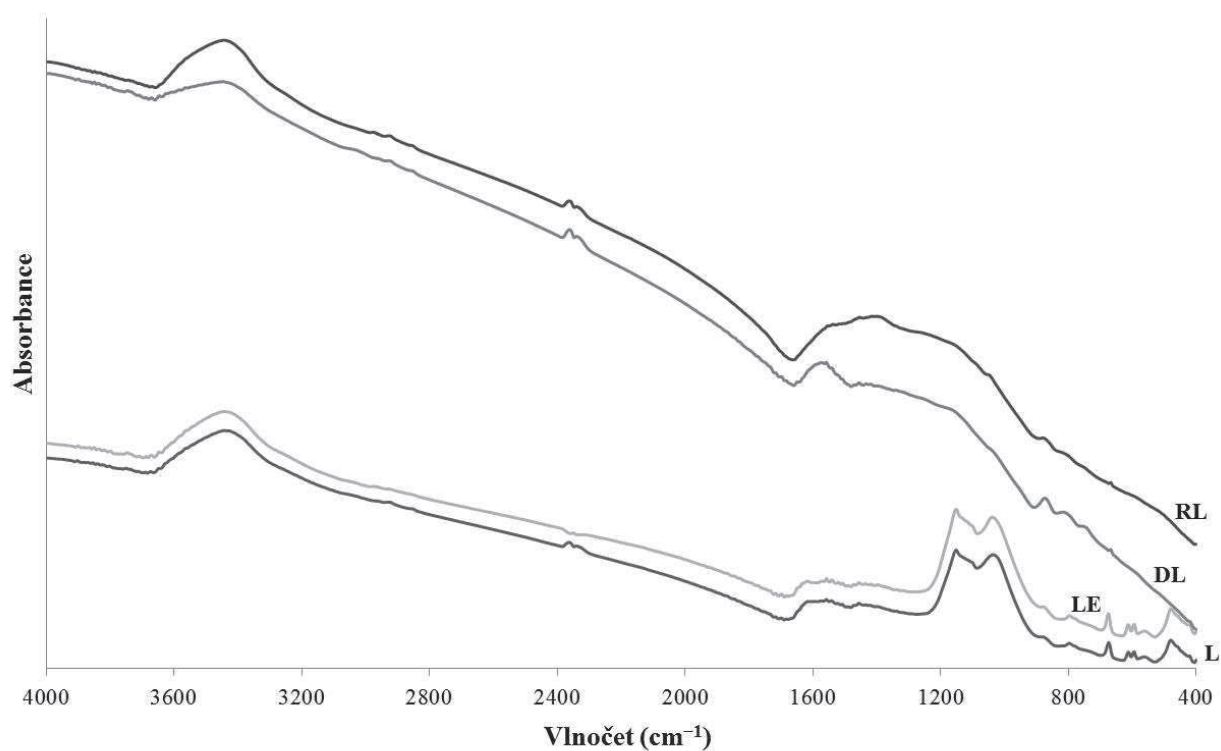
#### FTIR charakterizace vzorků lignitu po pyrolýze 700 °C

Ve spektrech vzorků se nevyskytují alifatické skupiny. Demineralizovaný lignit vykazuje pás 1558  $\text{cm}^{-1}$  odpovídající aromátům a tři pásy 874, 818 a 761  $\text{cm}^{-1}$  odpovídající mimorovinným C-H vibracím, jak už bylo výše uvedeno. V tomto případě jako nejintenzivnější se jeví pás 874  $\text{cm}^{-1}$  a naopak nejméně intenzivním se jeví vibrace 761  $\text{cm}^{-1}$ . Remineralizovaný lignit obsahuje široký pás v rozmezí 1650–1000  $\text{cm}^{-1}$ . Ve spektru je pozorovatelný i slabý pás 874  $\text{cm}^{-1}$ . Lignit před extrakcí a po ní obsahuje dva široké pásy se středem okolo 1558 a 1457  $\text{cm}^{-1}$ . Rovněž obě spektra obsahují pásy 1152, 1036, 881, 798, 675, 613, 595, 563 a 480  $\text{cm}^{-1}$ .

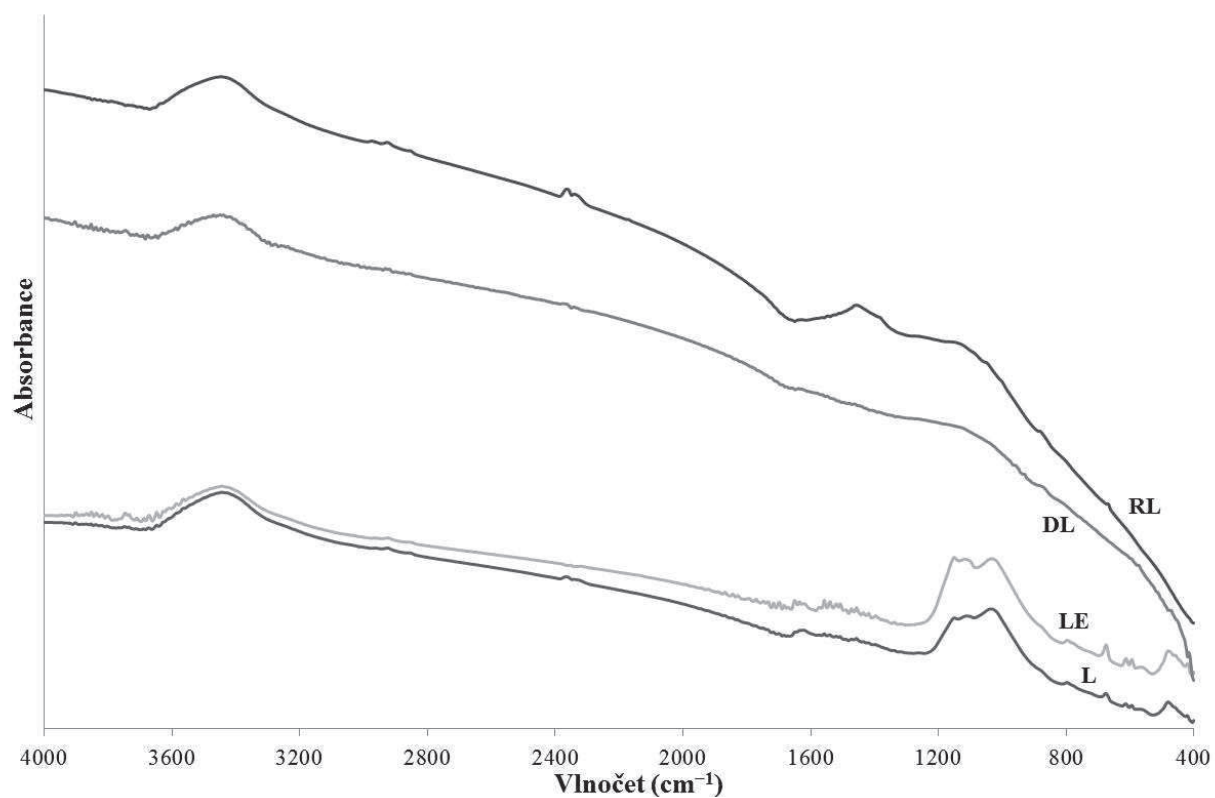
#### FTIR charakterizace vzorků lignitu po pyrolýze 800 °C

Demineralizovaný lignit neobsahuje žádný informace o funkčních skupinách (vyjma pásu 3440  $\text{cm}^{-1}$ , který nejspíše odpovídá adsorbované vodě). Remineralizovaný lignit obsahuje navíc pás se středem okolo 1458  $\text{cm}^{-1}$ . Ve spektrech lignitu a lignitu po extrakci se nachází pásy 1624  $\text{cm}^{-1}$ , které lze připsat aromátům, a dále 1035, 798, 676, 614, 595 a 481  $\text{cm}^{-1}$  (které představují nejspíše tepelně stabilní minerály). Ve spektru lignitu se vyskytují téměř stejně intenzivní pásy 1150 a 1113  $\text{cm}^{-1}$ , ale ve spektru lignitu po extrakci je pás 1150  $\text{cm}^{-1}$  intenzivnější než pás 1113  $\text{cm}^{-1}$ .





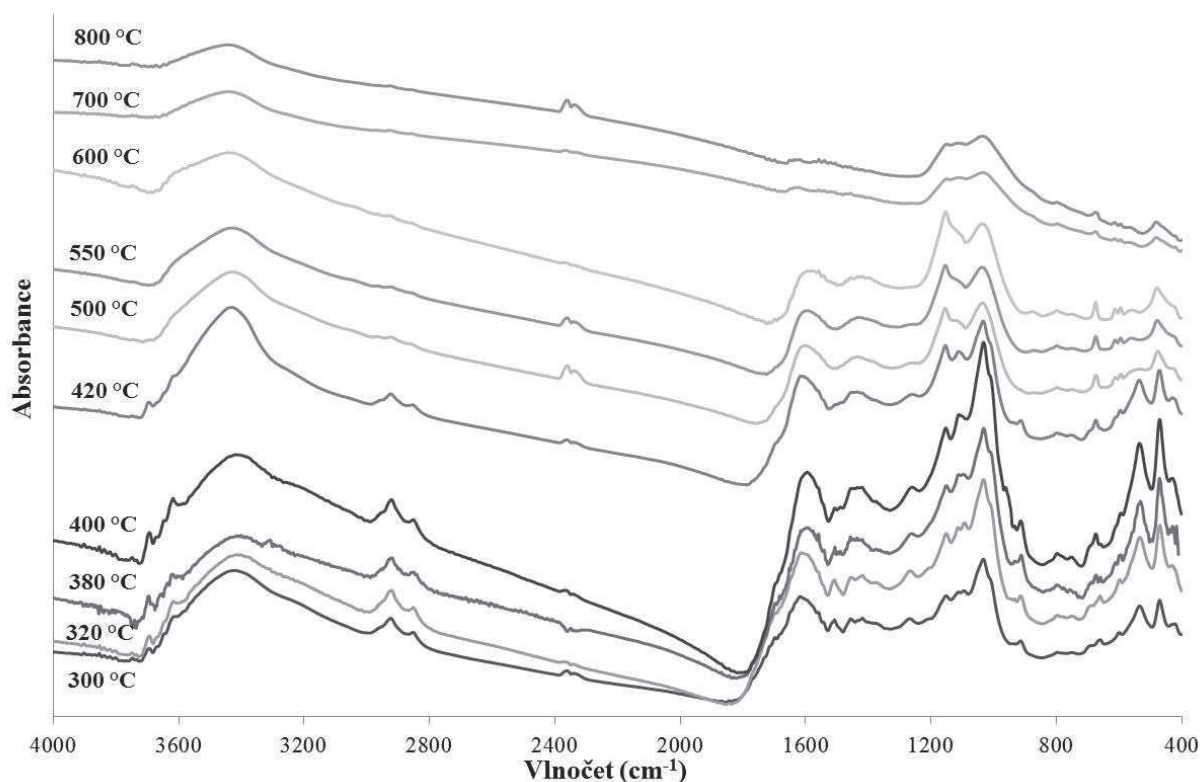
Obr. 28: FTIR spektra při teplotě 700 °C pro lignit (L), lignit po extrakci (LE), demineralizovaný lignit (DL) a remineralizovaný lignit (RL).



Obr. 29: FTIR spektra při teplotě 800 °C pro lignit (L), lignit po extrakci (LE), demineralizovaný lignit (DL) a remineralizovaný lignit (RL).

### *FTIR charakterizace pyrolyzovaného lignitu*

Ve spektru lignitu získaného po pyrolýze při 300 °C se objevuje vibrace methylových skupin 1380 cm<sup>-1</sup> pouze jako raménko, které je ještě patrné ve spektru při teplotě 320 °C (při teplotě 400 °C již vibrace není patrná). Pás 1219 cm<sup>-1</sup> během pyrolýzy 300 °C mizí a vyskytuje se jako raménko se středem okolo 1207 cm<sup>-1</sup> a od teploty 380 °C už není ve spektrech pozorováno. Oproti lignitu před pyrolýzou se objevuje ve spektru při 300 °C nový pás 1154 cm<sup>-1</sup>, který je patrný i ve spektru při teplotě 800 °C. Vedle původního pásu 1112 cm<sup>-1</sup> se během pyrolýzy objevil v těsném sousedství další pás 1095 cm<sup>-1</sup>, který je ještě patrný při teplotě 380 °C, ale ve spektru při 400 °C se nachází už jen pás 1112 cm<sup>-1</sup>. Pás 1095 cm<sup>-1</sup> lze připsat vibraci C-O v sekundárních alkoholech [123]. Pás 1112 cm<sup>-1</sup> lze pozorovat ještě jako raménko při 500 °C, ale ve spektru získaném pyrolýzou při 550 °C není přítomen. Není bez zajímavosti, že pás 1112 cm<sup>-1</sup> se znovu objevuje ve spektru získaném po pyrolýze při 800 °C. Pyrolýza při teplotě 300 °C a výše měla za následek, že pásy minerálů byly ostřejší. To se týká pásů 3694 cm<sup>-1</sup> (odpovídající valenční vibraci OH skupin v kaolinitu, nebo montmorillonitu), 3614 cm<sup>-1</sup> (odpovídající valenční vibraci OH skupin v kaolinitu), 797, 751, 661 a 600 cm<sup>-1</sup>. Při teplotě 380 °C výrazně poklesla intenzita pásu 1510 cm<sup>-1</sup> (patrný ještě při 400 °C), ale zcela nepřítomný ve spektru při 440 °C. Degradovaný lignit při 380 °C neobsahuje pásy 1450 a 1422 cm<sup>-1</sup>, namísto nich je pozorován v oblasti 1470–1400 cm<sup>-1</sup> široký pás bez jasně definovaného maxima. Stejná situace je vidět i po pyrolýze při 400 °C, ale spektrum získané pyrolýzou vzorku při 440 °C ukazuje pás s maximem 1435 cm<sup>-1</sup>, který připisuje [123] aromátům. Dalším zvyšování teploty klesá jeho intenzita (zvláště viz 700 °C) a zcela mizí při 800 °C. Postupným zvyšování pyrolýzní teploty docházelo k mírnému snižování vlnočtu pásu 1619 cm<sup>-1</sup> (1616 cm<sup>-1</sup> při 300 °C, 1614 cm<sup>-1</sup> při 320 °C) až na hodnotu 1596 cm<sup>-1</sup> při teplotě 380 °C. Při teplotě 600 °C došlo také k výraznému poklesu intenzity a dalšímu posunu ve vlnočtu na 1573 cm<sup>-1</sup>. Tento posun ve vlnočtu může být způsoben sekundárně vyvolanou aromatizací lignitu. Je známo, že valenční vibrace aromátů se posunuje k nižším hodnotám s prouhelněním, např. rašelina má pásy o vlnočtu 1618 cm<sup>-1</sup>, kdežto semi-antracit 1585 cm<sup>-1</sup> [123]. K další výrazné změně pásu těchto aromátů došlo při pyrolýze 700 °C a konečně ve spektru při 800 °C je pozorován pás o vlnočtu 1625 cm<sup>-1</sup>. Ve spektru při 440 °C nabývá na intenzitě pás 675 cm<sup>-1</sup>. Při pyrolýze 500 °C prudce klesla intenzita doposud velmi ostrého pásu 536 cm<sup>-1</sup>, který zcela mizí ve spektru při 550 °C, kde se nově objevuje pás 560 cm<sup>-1</sup>. Po pyrolýze lignitu při 500 °C se ve spektru rovněž objevuje slabý pás 615 cm<sup>-1</sup>, jehož raménko bylo patrné již ve spektru při 480 °C. Ve spektru při 500 °C se také nově objevuje pás s vlnočtem 874 cm<sup>-1</sup>, jehož intenzita je nejvyšší ve spektru při 600 °C a ve spektru při 800 °C není již přítomný. Pás 428 cm<sup>-1</sup> je vidět ještě ve spektru při 500 °C jako velmi slabě intenzivní pás, při vyšší teplotě se jeví jako raménko. Při vyšší teplotě jak 480 °C probíhá dehydratace jílových minerálů (kaolinit, montmorillonit), neboť pásy 3692 a 3617 cm<sup>-1</sup>, odpovídající valenční vibraci OH skupin, scházely již ve spektru poskytnutém při 500 °C. S touto dehydratací souvisí i pozorování v případě pásu 914 cm<sup>-1</sup>, který odpovídá deformační vibraci OH skupin v kaolinitu, nebo montmorillonitu [178], a který ve spektru při 500 °C není rovněž pozorován. Ve spektru získaném po pyrolýze při 600 °C se pás 752 cm<sup>-1</sup> objevuje jako raménko, které není přítomno ve spektru při 700 °C. Pás 1268 cm<sup>-1</sup> není pozorovatelný ve spektru při 600 °C.



Obr. 30: FTIR spektra lignitu obdržená pyrolýzou při rozdílných teplotách.

#### FTIR charakterizace pyrolyzovaného lignitu po extrakci chloroformem

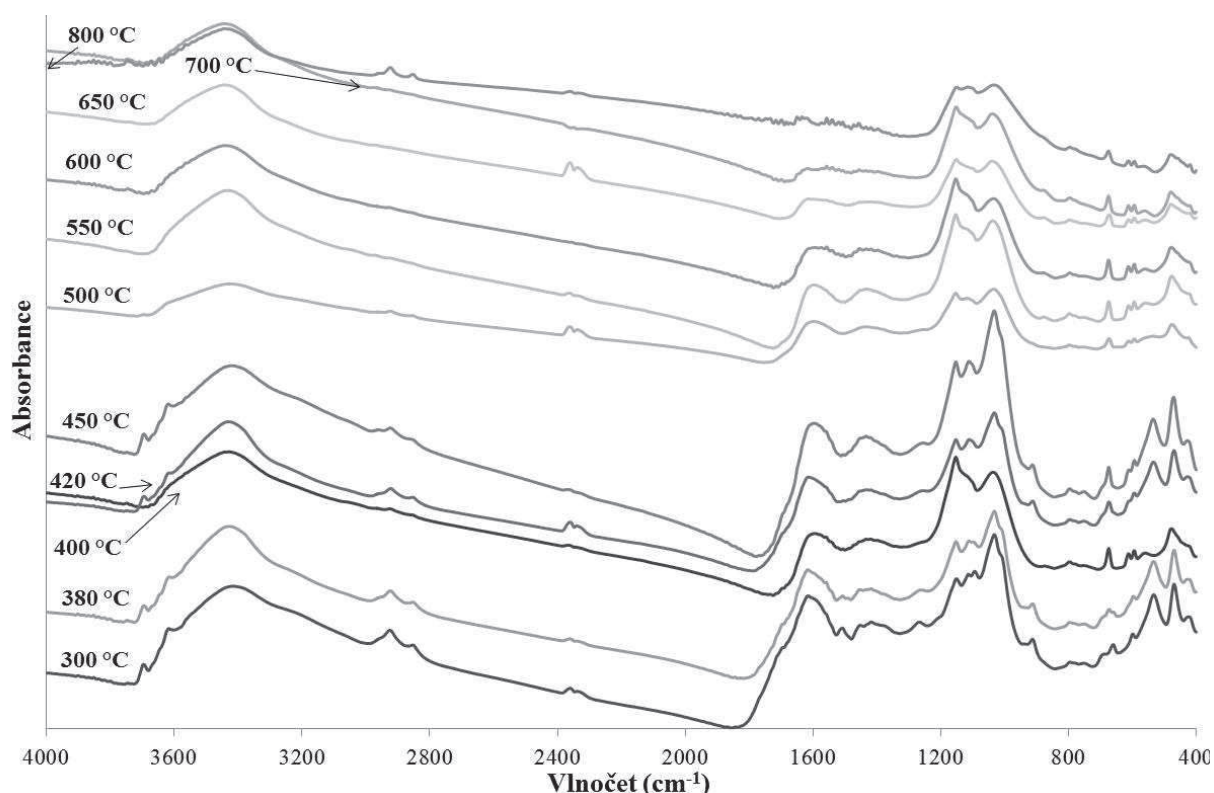
Mezi spektry lignitu před a po extrakci chloroformem nebyly pozorovány závažnější rozdíly a tudíž je zde upozorněno pouze na výjimky, které nebyly pozorovány v předešlém případě.

Degradace vzorku do teploty 300 °C měla za následek, že ve spektru se již neobjevoval pás 1220  $\text{cm}^{-1}$ , třebaže v případě lignitu bylo ve spektru při stejné teplotě ještě pozorováno raménko okolo 1207  $\text{cm}^{-1}$ . Ve spektru při 420 °C se nenachází pás 1510  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrace při vlnočtu 1119  $\text{cm}^{-1}$  je pozorována ještě jako pás při 500 °C a jako raménko při 550 °C. Při vyšší teplotě mizí, kdežto u lignitu nebyl přítomný už při 550 °C. Oproti lignitu alifatické skupiny v oblasti valenční vibrace mizí zcela při 550 °C. Při této teplotě rovněž není přítomen ve spektru pás 1261  $\text{cm}^{-1}$  připisovaný aromatickým etherům. V lignitu extrahovaném chloroformem se nachází výrazný pás 1619  $\text{cm}^{-1}$ , který je ve spektru degradovaného vzorku při 300 °C nepatrně posunutý na hodnotu 1615  $\text{cm}^{-1}$  a teprve ve spektru získaném při pyrolýze 450 °C je v pozici 1597  $\text{cm}^{-1}$ . Deformace tohoto pásu je pozorovatelná ve spektru při teplotě 600 °C a se zvyšující se teplotou pyrolýzy zdá se, že dochází k jeho posunu k vyšším vlnočtům, jejichž hodnota se pohybuje kolem 1620  $\text{cm}^{-1}$ . V případě lignitu došlo k stejnému pozorování a posun tohoto pásu na 1597  $\text{cm}^{-1}$  již proběhl při nižší teplotě, totiž ve spektru při 380 °C.

Ve spektru při 550 °C se nově objevuje pás s vlnočtem 878  $\text{cm}^{-1}$ , třebaže ve spektru lignitu byl pozorován již při 500 °C, a mizí při 800 °C. Ve spektru získaném po pyrolýze při 600 °C se pás 752  $\text{cm}^{-1}$  objevuje jako raménko, které není přítomno ve spektru při 650 °C.

Pás 615  $\text{cm}^{-1}$  je vidět jako velmi slabý již ve spektru při teplotě 450 °C, kdežto v případě lignitu se tak děje až ve spektru 480 °C, ve kterém se vyskytuje jako raménko. Pás 1261  $\text{cm}^{-1}$  mizí při 550 °C, zatímco v případě lignitu se tak děje při vyšší teplotě.

V porovnání s lignitem se ukazuje, že ve většině případů dochází po extrakci bitumenu k degradaci při nižších teplotách u některých skupin spojených s vibracemi  $2922\text{ cm}^{-1}$ , ev.  $2851\text{ cm}^{-1}$ ,  $1220\text{ cm}^{-1}$ ,  $1261\text{ cm}^{-1}$  a  $615\text{ cm}^{-1}$ .

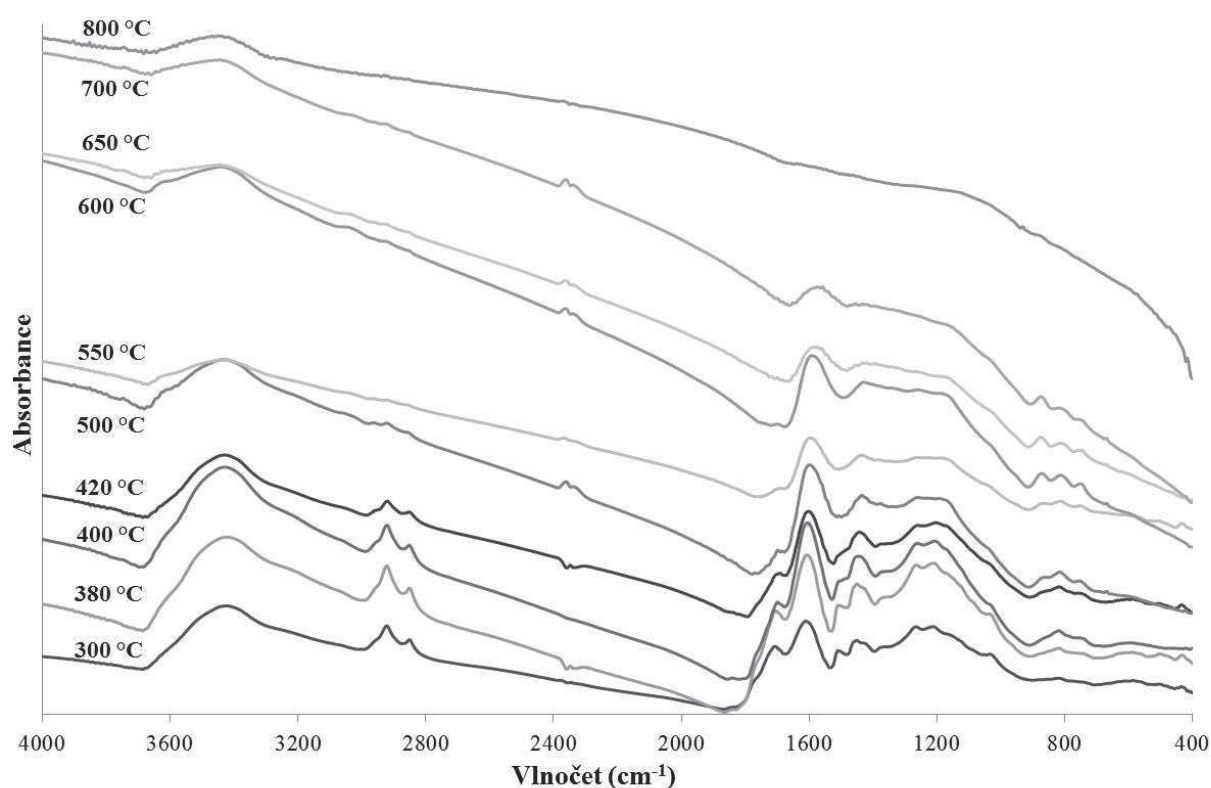


Obr. 31: FTIR spektra lignitu po extrakci, která byla obdržena pyrolýzou při rozdílných teplotách.

#### FTIR charakterizace pyrolýzovaného demineralizovaného lignitu

Ve spektru demineralizovaného lignitu nejtypičtější pás  $1708\text{ cm}^{-1}$  s rostoucí teplotou degradace klesá na intenzitě a při teplotě  $420\text{ °C}$  je pozorován posun ve vlnočtu na hodnotu  $1691\text{ cm}^{-1}$ , což zřejmě souvisí s degradací termicky méně stabilních karboxylových kyselin (předně alifatických) a zachováním stabilnějších konjugovaných karbonylových skupin (tedy aromatické karboxylové kyseliny), které jsou v podstatě degradovány až při teplotě  $600\text{ °C}$ , neboť v odpovídajícím spektru jsou sotva viditelné jako raménko původního pásu  $1691\text{ cm}^{-1}$ . Pás  $1512\text{ cm}^{-1}$  se ve spektru  $420\text{ °C}$  již nenachází, stejně jako v případě lignitu po extrakci. Slabě intenzivní pás  $1034\text{ cm}^{-1}$  postupně klesá na intenzitě a ve spektru při teplotě  $420\text{ °C}$  se objevuje už jen náznak raménka. Vedle sebe sousedící pásy  $1266\text{ cm}^{-1}$  a  $1220\text{ cm}^{-1}$  postupně snižují intenzitu, z nichž druhý pás se mírně posunul na  $1213\text{ cm}^{-1}$  při pyrolýze  $300\text{ °C}$ . Při vyšší teplotě u obou pásu značně klesla intenzita a pásy se nacházely při vlnočtech  $1258\text{ cm}^{-1}$  a  $1203\text{ cm}^{-1}$  a při teplotě  $520\text{ °C}$  splynuly v jeden široký pas bez jasně definovaného středu. Ve spektru při teplotě  $600\text{ °C}$  došlo k úplné ztrátě pásu v dané oblasti. Deformační vibrace methylových skupin byla pozorována ještě jako raménko ve spektru získaném pyrolýzou při  $420\text{ °C}$ , ale valenční vibrace methylenových skupin nebyla pozorována při pyrolýze  $520\text{ °C}$ . Deformační vibrace methylenových a methylových skupin byla pozorována při teplotě  $380\text{ °C}$  v poloze okolo  $1450\text{ cm}^{-1}$ , ale při teplotě  $420\text{ °C}$  byl pozorován pás v poloze  $1442\text{ cm}^{-1}$  a dále se posunoval k nižším hodnotám (při  $520\text{ °C}$

na  $1437\text{ cm}^{-1}$ ) až na  $1427\text{ cm}^{-1}$  při  $600\text{ °C}$ . Ve spektru  $680\text{ °C}$  nebyl žádný pás v této oblasti pozorován. Při teplotě  $520\text{ °C}$  lze pozorovat tři pásy v těsné blízkosti o vlnočtech  $864$ ,  $814$  a  $752\text{ cm}^{-1}$ , z nichž posledně uvedený pás bylo možné pozorovat jako raménko ve spektru při  $420\text{ °C}$ . Pás  $814\text{ cm}^{-1}$  se vyskytoval ve spektru demineralizovaného lignitu již před pyrolýzou v pozici  $818\text{ cm}^{-1}$ . Tato trojice pásů zmizela ze spektra při  $800\text{ °C}$ , přičemž během postupné degradace vzorky vykazoval pás  $874\text{ cm}^{-1}$  největší intenzitu. Pás  $434\text{ cm}^{-1}$  se naposledy vyskytoval ve spektru při teplotě  $520\text{ °C}$ . Ve spektru při teplotě  $300\text{ °C}$  se objevuje pás  $504\text{ cm}^{-1}$ , který se ztrácí ve spektru poskytnutém při pyrolýze  $600\text{ °C}$ . Pyrolýzou dochází k postupnému posunu aromátů z pozice  $1614\text{ cm}^{-1}$  k nižším hodnotám až na  $1597\text{ cm}^{-1}$  vyskytující se poprvé ve spektru při teplotě  $520\text{ °C}$ . Tedy aromatizace vlivem pyrolýzy probíhala při vyšší teplotě než v případě lignitu ( $380\text{ °C}$ ) a extrahovaného lignitu ( $450\text{ °C}$ ). Při teplotě  $880\text{ °C}$  se objevil pás při hodnotě  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

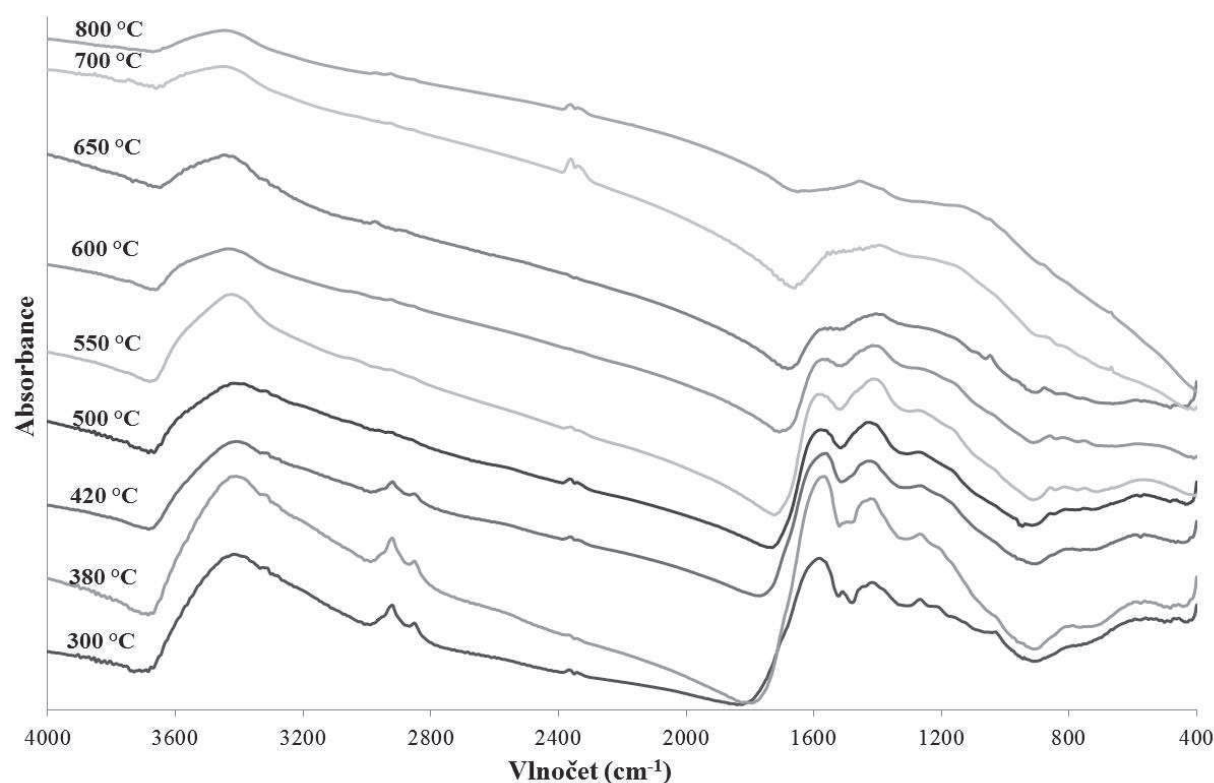


Obr. 32: FTIR spektra demineralizovaného lignitu, která byla obdržena pyrolýzou při rozdílných teplotách.

#### FTIR charakterizace pyrolýzovaného remineralizovaného lignitu

Valenční vibrace alifatických skupin nejsou přítomny ve spektru při teplotě  $500\text{ °C}$ . Funkční skupiny pásu  $1271\text{ cm}^{-1}$  jsou degradovány při teplotě  $600\text{ °C}$ . Pás  $1034\text{ cm}^{-1}$  není pozorovatelný ve spektru při teplotě  $380\text{ °C}$ . Mimorovinná vibrace C-H vazeb v aromátech o vlnočtech  $859$ ,  $810$  a  $751\text{ cm}^{-1}$  se objevuje ve spektru při teplotě  $500\text{ °C}$ , přičemž raménko odpovídající pásu  $810\text{ cm}^{-1}$  se vyskytovalo v demineralizovaném lignitu již před pyrolýzou v souladu s pozorováním u demineralizovaného lignitu. Trojice pásů mizí při teplotě  $800\text{ °C}$ . Hodnota vlnočtu  $1415\text{ cm}^{-1}$  se vlivem pyrolýzy závažně neměnila až do teploty  $650\text{ °C}$ , neboť pás nabyl pozice  $1404\text{ cm}^{-1}$  a při vyšší teplotě bylo ve spektru při  $800\text{ °C}$  zjištěna poloha

1458  $\text{cm}^{-1}$ . V případě pásu 1582  $\text{cm}^{-1}$  docházelo vlivem pyrolýzy k nepravidelným posunům od vlnočtu 1582  $\text{cm}^{-1}$  po 1563  $\text{cm}^{-1}$ . Ve spektru při 700 °C nebyl již tento pás pozorován.



Obr. 33: FTIR spektra remineralizovaného lignitu, která byla obdržena pyrolýzou při rozdílných teplotách.

#### 6.4.3.1 Shrnutí

Pomocí FTIR spektrometrie byl zkoumán lignit (včetně vzorků lignitu po úpravě) a jednotlivým pásům, ať už před pyrolýzou nebo během ní, byly připsány odpovídající funkční skupiny vzájemným srovnáním spekter a s ohledem na literaturu.

Tvar FTIR spektra se především lišil u demineralizovaného lignitu, neboť úprava lignitu kyselinami měla za následek odstranění anorganického podílu (které měly své pásy především pod vlnočtem 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) a výskyt pásu charakteristického pro karboxylové kyseliny 1710  $\text{cm}^{-1}$ . Tento pás karboxylových kyselin klesal na intenzitě s rostoucí teplotou degradace a při teplotě 420 °C byl pozorován posun ve vlnočtu na hodnotu 1691  $\text{cm}^{-1}$ , což zřejmě souvisí s degradací termicky méně stabilních karboxylových kyselin (nejspíše alifatických) a zachováním stabilnějších konjugovaných karbonylových skupin, které jsou v podstatě degradovány až při teplotě 600 °C. Ve spektru lignitu se běžně vyskytuje pás 1033  $\text{cm}^{-1}$ , který nejpravděpodobněji přísluší vazbě Si-O a případně minoritně také primárním alkoholům. Pás 1111  $\text{cm}^{-1}$  demineralizací zcela zmizel. Ve spektru remineralizovaného lignitu se nacházel charakteristický široký pás 1582  $\text{cm}^{-1}$  odpovídající karboxylátům.

Bylo pozorováno, že alifatické skupiny nejsou patrné ve spektru demineralizovaného a remineralizovaného lignitu při teplotě 500 °C a tatáž situace nastává při teplotě 550 °C i v případě lignitu před a po extrakci chloroformem. Nižší teplota degradace lignitu upraveného kyselinami může souviset s narušením struktury lignitu, jak bylo naznačeno v případě termochemolýzy s TMAH na str. 64. Pás 1510  $\text{cm}^{-1}$  připisovaný aromátům,

resp. ligninu nelze pozorovat ve spektru při teplotě 420 °C. Dle pásu 1261 cm<sup>-1</sup> se aryloethery rozkládají do teploty 600 °C (pouze v případě lignitu po extrakci bylo zjištěno, že tento pás nebyl přítomen ve spektru již při teplotě 550 °C). Při mnohem nižší teplotě (okolo 380 °C) se rozkládají alkylaryloethery. Při teplotě kolem 500 °C byly ve spektru demineralizovaného a remineralizovaného lignitu pozorovány mimorovinné vibrace C-H vazeb v aromátech o vlnočtech 859, 810 a 751 cm<sup>-1</sup>, které zmizely při teplotě 800 °C. Změny ve struktuře aromátů (1619 cm<sup>-1</sup>) byly pozorovány změnou hodnoty vlnočtu s rostoucí teplotou pyrolýzy.

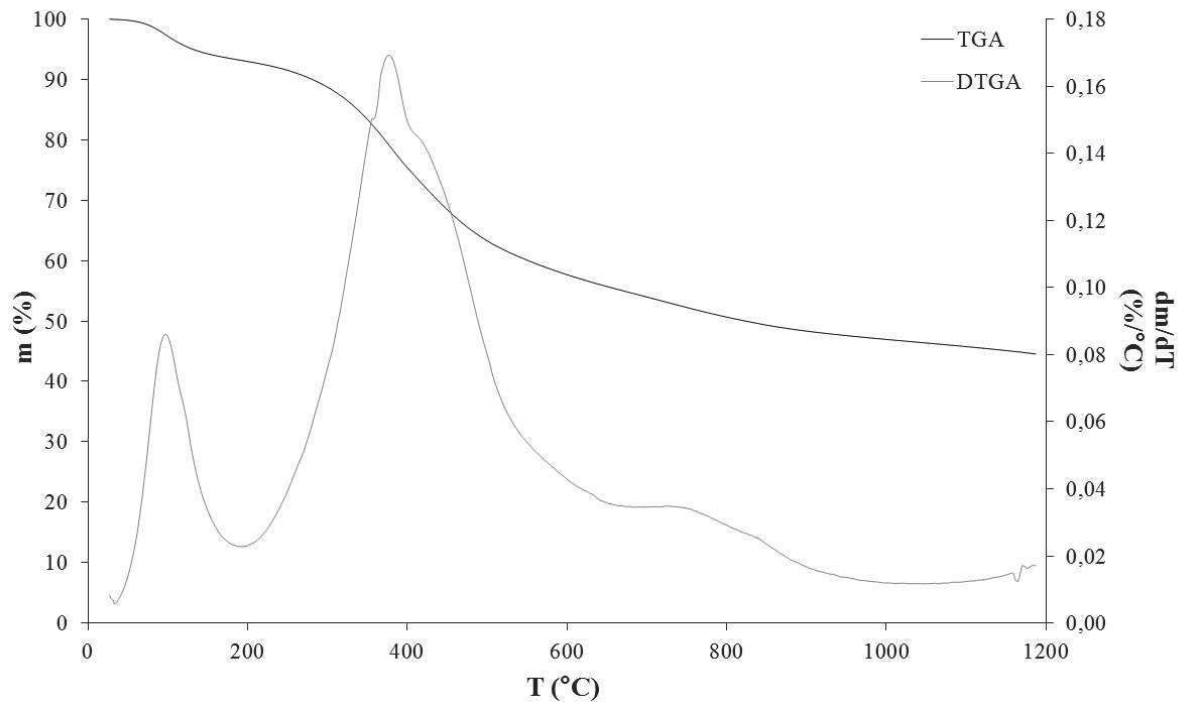
Se zvyšující se teplotou byly ostřeji vidět pásy 3694 cm<sup>-1</sup> (odpovídající valenční vibraci OH skupin v kaolinitu, nebo montmorillonitu) a 3614 cm<sup>-1</sup> (odpovídající valenční vibraci OH skupin v kaolinitu). V rozmezí teploty 480–500 °C probíhá dehydratace těchto minerálních jíílů (kaolinit, montmorillonit).

Spektra pořízené při 800 °C v podstatě ukazují jen pásy tepelně stabilního anorganického podílu (lignit před a po extrakci) a případně pásy aromátů (vyjma demineralizovaného lignitu, který nenesl pásy žádné funkční skupiny).

#### **6.4.4 Termická analýza vzorků lignitu na TGA a TGA-FTIR**

##### *Termická analýza lignitu*

Pyrogram ukazuje tři hlavní oblasti úbytku hmotnosti lignitu. První oblast vymezená teplotami 40 °C a asi 190 °C s maximem 97 °C souvisí se ztrátou vody, jak jasně vyplývá i z analýzy plynů pomocí FTIR. Druhá oblast leží v rozmezí asi 190 °C až asi 650 °C s maximem při 380 °C, která zodpovídá za hlavní úbytek hmotnosti (49,4 %, vztaženo na bezvodý a bezpopelný lignit). Zde pozorované maximum se číselně téměř shoduje s maximem vzniku CO<sub>2</sub> (395 °C) a lze tvrdit, že počáteční úbytek hmotnosti je především spojen s degradací skupin, které produkují CO<sub>2</sub>. Při teplotě 402 °C s maximem při 430 °C lze pozorovat raménko, které je zahrnuto v oblasti druhého píku, a které naznačuje, že degradace probíhá komplexně. Toto raménko zřejmě odráží převažující degradaci skupin, které vedou ke vzniku CH<sub>4</sub>. Intenzivní vývoj methanu totiž začíná při teplotě kolem 400 °C. Třetí oblast úbytku hmotnosti je vymezena teplotami asi 665 °C až 850 °C s maximem při 755 °C. Tato oblast zodpovídá za menší úbytek hmotnosti (10,2 %, vztaženo na bezvodý lignit bez popelu), jak je patrné z průběhu TGA křivky. Tato oblast degradace je především spojena se vznikem CO jako pyrolýzního produktu. Celková suma degradovaného materiálu činí 59,6 % po přepočtu na bezvodý a bezpopelný lignit.



Obr. 34: TGA a DTGA křivka lignitu.

## CO<sub>2</sub>

Počátek vzniku CO<sub>2</sub> byl pozorován při teplotě asi 215 °C a od této teploty probíhal prudký nárůst vzniku plynu až po teplotu asi 380 °C. Po překročení tohoto maxima množství vzniklého plynu pomalu klesalo až k teplotě 800 °C. V této oblasti je možné ještě rozlišit tři maxima; maximum při 470 °C ohraničené teplotami 455–520 °C, maximum při 550 °C ohraničené teplotami 520–640 °C a maximum při teplotě asi 670 °C, které se nachází v oblasti 640–800 °C.

Burnham a spol. [202] navrhnuli, že CO<sub>2</sub> vyvíjený při teplotě nižší jak 500 °C by mohl vzniknout rozkladem karboxylových kyselin, solí nebo esterů.

Při nízkých teplotách se CO<sub>2</sub> tvoří z aromatických a alifatických karboxylových skupin a karboxylátů. Při vyšších teplotách se CO<sub>2</sub> tvoří ze stabilnějších struktur etherů, chinonů a heterocyklů obsahující kyslík. Pro bituminózní uhlí bylo ukázáno, že zdrojem CO<sub>2</sub> mohou být taktéž anhydridy [203]. Uhlí obsahuje rovněž různé minerály (vápenec, kalcit, siderit), které se mohou při vysoké teplotě rozkládat za tvorby CO<sub>2</sub>. [100, 204]. Giroux a spol. [102] pozorovali maximum při teplotě 704 °C, které připisuje anorganickému CO<sub>2</sub> z kalcitu, zatímco pik při teplotě 504 °C vysvětluje rozkladem karboxylových kyselin a esterů.

V této práci pozorovaný vznik CO<sub>2</sub> při teplotě nižší než 380 °C lze tedy nejspíše připsat především tepelnému rozkladu karboxylových kyselin a esterů. Vedlejší maxima pozorované v této práci nelze spojit s konkrétními prekurzory. Snad je možné spekulovat, že maximum při 660 °C souvisí s tepelným rozkladem karboxylátů. MacPhee a spol. [98] uvádí, že karboxyly a karboxyláty by se mohly rozkládat při rozdílných teplotách a být zdrojem CO<sub>2</sub>. Jeho lignit měl maximum vzniku CO<sub>2</sub> při teplotě asi 410 °C. Fei a spol. [101] tvrdí, že rozklad karboxylátů při vyšších teplotách byl pozorován. Bohužel, nspecifikuje, při jakých teplotách probíhal tepelný rozklad.



## CO

Vývoj CO začíná být detekován při teplotě asi 300 °C a od teploty 315 °C po teplotu 385 °C se zvyšuje obsah CO. Od teploty 385 °C dochází k velmi mírnému růstu množství plynu až po první maximum okolo 440 °C. V oblasti se překrývající se vznikem CO<sub>2</sub> je potřeba rovněž upozornit na to, že CO může vznikat v důsledku nestability CO<sub>2</sub> při vysoké teplotě a reakcí s nadbytečným uhlíkem z lignitu podle Boudouardovy reakce [99]. Oblast 465–565 °C souvisí s poklesem vzniku CO.

Druhý vrchol, který je výraznější oproti předchozímu, je vymezen teplotami 565 °C a 1090 °C a nabývá maxima 800 °C. Za poznámku stojí, že v této oblasti je naopak pozorován pokles CO<sub>2</sub>. Charland a spol. [100] pozorovali vývoj CO u hnědého uhlí i po překročení teploty 600 °C, což poukazuje dle jeho tvrzení na funkční skupiny mimořádně stabilní. Jako možné prekurzory označil etherové vazby. MacPhee a spol. [98] pozorovali maximum CO u lignitu okolo 450 °C a okolo 710 °C. Bohužel neuvádí pro tyto teplotní maxima CO odpovídající prekurzory. Pyrolýzou ligninu vzniká CO při nižší teplotě rozkladem etherových můstků spojujících podjednotky ligninu a při vyšší teplotě disociací diaryletherů [205]. V souhlase s těmito závěry uvádí Hodek a spol. [206], že CO vzniká při teplotním maximu 400 °C štěpením alkylaryletherů, při vyšší teplotě nad 550 °C dochází k rozkladu diaryletherů a okolo teploty 700 °C se štěpí kondenzované heterocyklické struktury. Diarylethery se v lignitu mohou objevovat sekundárně, např. v důsledku kondenzačních reakcí fenolů. Arenillas a spol. [204] uvádí, že v případě bituminózního uhlí je zvláště důležité štěpení alkylaryletherů, které je doprovázeno vznikem CO.

Také anhydridy, vyskytující se v uhlí, zmiňují Charland a spol. [100] jako možné prekurzory plynů. Arenillas a spol. [207] na modelové sloučenině ukázali, že anhydrid se štěpil za vzniku CO a CO<sub>2</sub> při teplotním rozmezí 500–600 °C. Na základě srovnání modelové sloučeniny a bituminózního uhlí došel van Heek a Hodek [204] k závěru, že zčásti může být vznik CO<sub>2</sub> a CO (který se současně uvolňuje) vysvětlen pyrolýzou intramolekulárních anhydridů.

Naše výsledky jsou ve shodě s literaturou a vznik CO okolo 440 °C připisujeme především rozkladu alkylaryletherů. Tento závěr dokládáme i z analýzy FTIR spekter lignitu, neboť pás 1219 cm<sup>-1</sup>, připsaný vibračním alkylaryletherů, není pozorován při teplotě 380 °C. Na přítomnost alkylaryletherů lze usuzovat také na základě tvrzení Peuravuoriho a spol. [137], kteří považují pás 1512 cm<sup>-1</sup> s největší pravděpodobností za indikátor ligninu a lignin, jak známo, je vystavěn převážně z alkylaryletherů. Tento pás ze spektra mizí při pyrolýze 420 °C. Tedy blízko teploty prvního maxima vzniku CO. Druhý dominantní pík okolo teploty 800 °C lze připsat štěpení diaryletherů a štěpení kondenzovaných heterocyklických sloučenin. Zvláště rozklad diaryletherů lze doložit pomocí FTIR spekter lignitu, neboť jejich vlnočty 1268 cm<sup>-1</sup> zmizel při pyrolýze 550–600 °C.

## CH<sub>4</sub>

Začátek vývoje methanu je detekován při teplotě asi 370 °C. Se zvyšující se teplotou následuje strmý nárůst vzniku CH<sub>4</sub> až po teplotu 455 °C. Od tohoto maxima vývoj methanu klesá až po teplotu 505 °C. V teplotním rozmezí 505–660 °C lze pozorovat druhé maximum (menší) při asi 550 °C. Od teploty 660 °C přestává být vývoj methanu významný. Výskyt dvou teplotních maxim je běžný pro lignit a hnědá uhlí [103]. V případě černých uhlí a antracitu se vyskytuje pouze maximum při vyšší teplotě [103, 204]. Dvě teplotní maxima při vývoji methanu se obecně vyskytují u ligninu, který je významnou složkou lignitu a hnědých

uhlí [208]. Wang a spol. [208] pozoroval u ligninu první maximum při 420 °C a druhé maximum při vyšší teplotě okolo 560 °C. Lze se domnívat, že pozorované maximum 455 °C v této práci souvisí do jisté míry s degradací ligninu přítomného v lignitu. K stejnému závěru dospěl rovněž i Mavridou a spol. [99]. Tuto myšlenku potvrzuje i pozorování z FTIR spekter, ve kterých pás 1512 cm<sup>-1</sup>, připisovaný ligninu dle Peuravuoriho a spol. [137], mizí při teplotě 420 °C. Dále se na vývoji methanu nepochybně podílejí i jiné alkylarylethery. Méně termicky stabilní alkylarylethery, nacházející se v FTIR spektrech pod vlnočtem 1219 cm<sup>-1</sup>, se rozkládaly již pod teplotou 380 °C. Wang a spol. [208] vznik methanu pod teplotu 500 °C vysvětluje hlavně fragmentací postranních řetězců. Demethylace methoxyskupin může také přispívat k zvýšení CH<sub>4</sub> v tomto teplotním rozmezí, zvláště nad 400 °C. Arenillas a spol. [207] na příkladu syntetického uhlí ukázali, že štěpení C-C vazeb za vzniku methanu probíhá v teplotním rozmezí 500–600 °C. Tyto závěry podporují i pozorování s modelovými sloučeninami; jednak poly-4-vinylpyridinu, u které CH<sub>4</sub> vznikal štěpením postranního řetězce, a fenolformaldehydové pryskyře, u které CH<sub>4</sub> vznikal štěpením methylenových můstků mezi fenoly [207]. Methylovaná fenolformaldehydová pryskyře poskytovala navíc pik methanu při teplotě okolo 400 °C, který nebyl pozorován u nemodifikované fenolformaldehydové pryskyřice, a který vznikal štěpením methoxyskupin [203]. Lze tedy dospět k závěru, že kromě příspěvku alkylaryletherů (zvláště při teplotách do 420 °C) se podílejí na genezi methanu v pozorovaném maximu při 460 °C methoxyskupiny lignitu. Analýza plynů pomocí GC-MS z pyrolýzy lignitu ukazuje, že v teplotním rozmezí 460–560 °C se ještě vyskytují methoxyfenoly a methoxytolueny. Při vyšší teplotě methoxysloučeniny nebyly už zjištěny.

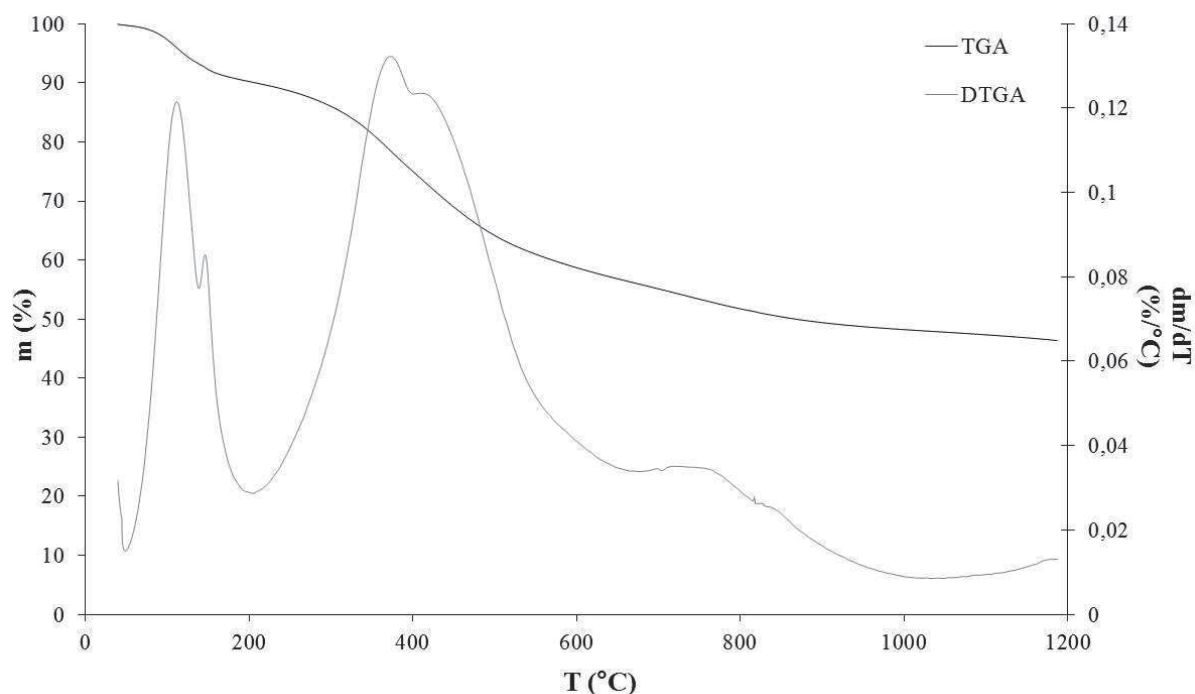
Za hlavní zdroje CH<sub>4</sub> při vyšší teplotě byly navrženy hydroaromáty a arylmethyly přes řadu reakcí zahrnující přenos radikálu a vodíku, přičemž hydroaromáty jsou většinou zodpovědné za vznik CH<sub>4</sub> při nižší teplotě a methylaromáty za vyšší teploty [103]. Arenillas a spol. [204] provedli pyrolýzu bituminózního uhlí a antracitu a pozoroval začátek vzniku methanu při 400 °C a maximum při 510 °C. Původ CH<sub>4</sub> vysvětlil shodně jako Charpenay a spol. [103]. Ovšem v lignitu je těchto strukturních skupin málo [103]. Obeng a spol. [184] tvrdí, že hydroaromáty a methylaromáty, nacházející se v uhlí, jsou zodpovědné za vznik CH<sub>4</sub> jen v malém množství. Podle Obeng a spol. [184] je rozhodující sled tří reakcí, které vedou k tvorbě methanu. Jednak oxidační kondenzace aromatických sloučenin, adice vodíku za vzniku hydroaromátů a odštěpení methanu a štěpení aromatických jader [184]. Tyto tvrzení nejsou v rozporu s pozorováním aromátů v FTIR spektrech, jak již bylo uvedeno výše.

## H<sub>2</sub>O

Voda je prvním detekovaným plynem ze všech. Vývoj H<sub>2</sub>O začíná již při teplotě 40 °C a dosahuje maxima při 115 °C. Od tohoto maxima vývoj páry klesá po teplotu asi 200 °C. Původ této vody lze připsat vlhkosti lignitu, která se nachází na povrchu částic a uvnitř pórů lignitu. V rozmezí 200–530 °C probíhá růst ve vývoji vodní páry, přičemž od teploty 385 °C se míra vzniku vody v podstatě nemění až po teplotu 530 °C. Dále již vývoj H<sub>2</sub>O klesá. Oblast druhého píku souvisí se vznikem pyrolýzní vody, jejíž původ lze připsat zejména kondenzaci fenolů [98, 100, 102]. V rozmezí teplot 480 °C až 500 °C probíhá dehydratace jílových minerálů (kaolinit, montmorilonit), jak to potvrzuje FTIR spektrometrie pomocí pásů 3692, 3617 cm<sup>-1</sup>, odpovídající valenční vibraci OH skupin, a pásu 914 cm<sup>-1</sup>, který odpovídá deformační vibraci OH.

### Termická analýza lignitu po extrakci chloroformem

Průběh této TGA křivky je srovnatelný s TGA křivkou lignitu před extrakcí. V počáteční fázi dochází k úbytku hmotnosti v důsledku odpařování vody. Druhý pík DTGA křivky odpovídá degradaci matrice lignitu (49,4 %, vztaženo na bezvodý lignit po extrakci a bez popela), která probíhá od 195 °C do 650 °C s maximem píku při 372 °C. Stejně jako v případě lignitu i zde je možné pozorovat raménko od teploty asi 395 °C s maximem při 428 °C. Stejně tak platí, že za úbytek hmotnosti jsou zpočátku zodpovědné především prekurzory CO<sub>2</sub> (karboxylové a esterové skupiny) a za raménko prekurzory methanu. Při teplotě 380 °C je pozorováno i menší maximum vzniku vody. V rozmezí teplot 650 °C až asi 970 °C je vidět třetí oblast degradace s maximem 765 °C, která zodpovídá za úbytek 12,0 % materiálu (vztaženo na bezvodý lignit po extrakci a bez popela). Tato oblast souvisí především s degradací prekurzorů CO. Celkový degradující podíl lignitu po extrakci tvoří 61,4 %, tedy nepatrně více než lignit před úpravou (o 1,8 %).



Obr. 35: TGA a DTGA křivka lignitu po extrakci chloroformem.

### CO<sub>2</sub>

Ve vývoji CO<sub>2</sub> jsou pozorovány dvě maxima. První dominantní pík má maximum 380 °C a následně vývoj plynu klesá k teplotě 550 °C. Od této teploty vývoj se opět zvyšuje na maximum 580 °C a dále následuje pokles až k teplotě okolo 800 °C. První maximum odpovídá druhému maximu DTGA křivky a shoduje se v podstatě s maximální teplotou vzniku CO<sub>2</sub> u lignitu díky stejným prekurzorům. Druhé maximum 580 °C není možné připsat konkrétní degradaci. Vrchol píku s teplotou o 100 °C vyšší byl pozorován také u lignitu, kde byly navíc pozorované další dvě maxima. Ovšem ani v jejich případě není možné k nim připsat prekurzory.

## CO

Průběh vzniku CO je charakterizován třemi maximy, z nichž dvě menší a stejně intenzivní jsou ohraničeny teplotami asi 350 °C až 440 °C s maximem 380 °C a 440 °C až 580 °C s maximem kolem 480 °C. Třetí a dominantní pík je vymezen teplotami 580 °C až asi 1080 °C s maximem 765 °C, které se shoduje s teplotním maximem pozorovaným u třetího píku DTGA křivky.

Tyto dvě oblasti vývoje CO nejpravděpodobněji souvisí s rozkladem rozdílně stabilních etherů, resp. shodných prekurzorů s methanem. Vývoj CO začíná současně s methanem, který dosahuje maxima při teplotě 465 °C, tedy hodnoty téměř shodné s druhým maximem vzniku CO. Přinejmenším druhou oblast CO lze nejspíše připsat štěpení alkylaryletherům a methoxyskupin, zatímco první oblast odpovídá méně termicky stabilním alkylaryletherům, které v FTIR spektru má vlnočty 1219 cm<sup>-1</sup> a které nelze již pozorovat při pyrolýze 380 °C (tedy teplotě shodné s prvním maximem vzniku CO).

Extrakcí bitumenu z lignitu bylo tedy umožněno sledovat rozklad minimálně dvou rozdílně termicky stabilních prekurzorů oxidu uhelnatého (na rozdíl od ostatních vzorků s rozdílnou úpravou lignitu). Vysvětlení původu dominantního pásu CO se shoduje se závěry uvedenými výše v případě lignitu.

## CH<sub>4</sub>

Vznik methanu je pozorován při teplotě asi 400 °C a maximum při 465 °C, za touto teplotou následuje mírný pokles plynu na minimum při teplotě 505 °C a na to následuje druhé maximum 540 °C. S rostoucí teplotou dále dochází k poklesu až na minimum při teplotě asi 715 °C.

Samotný začátek vzniku methanu souvisí s degradací méně stabilních alkylaryletherů, jak bylo uvedeno výše, a následně jsou degradovány stabilnější ethery a tvoří odpovídající první maximum. Při vyšší teplotě je vznik methanu vysvětlován podle Obeng a spol. [184], viz výše. Nicméně, s ohledem na práci Wang a spol. [208], kteří vznik methanu pod teplotu 500 °C vysvětlují hlavně fragmentací postranních řetězců, stojí za zmínku, že podle FTIR spekter mezi teplotou 500 až 550 °C dochází k rozštěpení nejstabilnějších alifatických řetězců, jejichž intenzita a vlnočty se v rozmezí teplot 450–500 °C neměnily, a lze se tak domnívat, že tyto alifatické struktury se mohou podílet na vzniku methanu.

## H<sub>2</sub>O

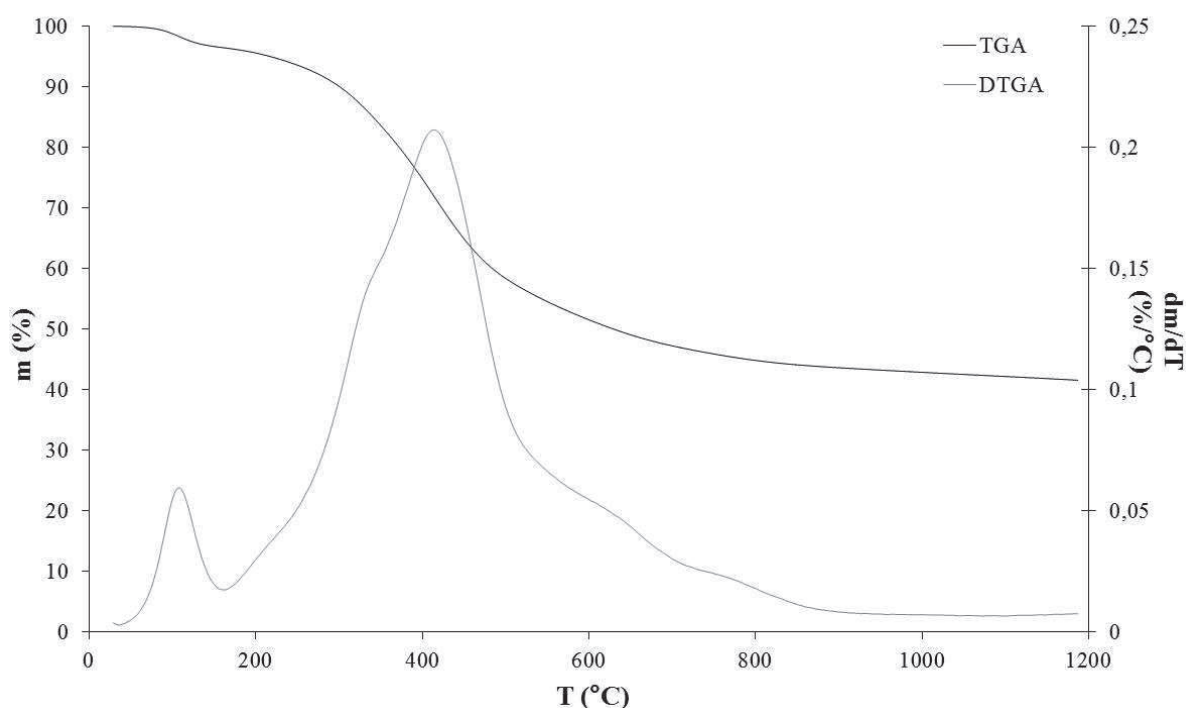
V případě vody lze pozorovat hlavní pík v důsledku odpařování vlhkosti z povrchu a vody z pórů. Následně se objevují ještě další dvě neostrá maxima při teplotě 380 °C a kolem 530 °C. Vznik vody ustává při teplotě asi 640 °C. Druhé maximum kolem 380 °C souvisí nejspíše s kondenzací fenolů a při vyšší teplotě (480–500 °C) mimo jiné také dochází k dehydrataci jílových minerálů (kaolinit, montmorillonit), jak bylo uvedeno i v případě lignitu.

### *Termická analýza demineralizovaného lignitu*

V případě demineralizovaného lignitu TGA křivka a ještě zřetelněji DTGA křivka ukazuje, že na rozdíl od předchozích případů je průběh odlišný. DTGA křivku lze rozdělit na dvě oblasti. První pík s maximem 108 °C odpovídá opět odpařování vody. Druhý pík od teploty asi 155 °C až k 850 °C s maximem 415 °C představuje degradaci matrice demineralizovaného lignitu se třemi postřehnutelnými raménky. První je vymezeno teplotami 320 °C a 350 °C

s maximem 330 °C. Snad souvisí s maximem (při teplotě 350 °C) pozorovaným ve vývoji vody. Druhé raménko je ohraničeno přibližně mezi 560 °C a 680 °C s maximem při 635 °C, které se velmi dobře shoduje s oblastí maxima vzniku CO (a po teplotu asi 560 °C se nachází druhé maximum vzniku CH<sub>4</sub>). A poslední raménko se nachází v rozmezí asi 705 °C až asi 850 °C s maximem při 780 °C, které lze stěží dát do souvislosti s některým z analyzovaných plynů (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O), neboť v tomto ohraničení dochází jen k jejich poklesu. Při teplotě okolo 270 °C a 510 °C jsou pozorovány zlomy, které souvisí se změnou rychlosti úbytku hmotnosti. V případě teploty 510 °C tato změna může souviset s počátkem druhého píku vzniku methanu.

V druhé oblasti degraduje 56,2 % matrice přepočtené na bezvodý a bezpopelný demineralizovaný lignit. Hodnota je nejnižší z uvedených vzorků.



Obr. 36: TGA a DTGA křivka demineralizovaného lignitu.

### CO<sub>2</sub>

Vývoj plynu nastává při teplotě asi 160 °C (tedy odpovídá počátku hmotnostního úbytku TGA křivky po odpaření vody) a dosahuje maxima při teplotě 370 °C a následně prudce klesá k teplotě 500 °C a odtud dále plynule klesá až k teplotě 845 °C. Na rozdíl od ostatních vzorků je ve vývoji CO<sub>2</sub> přítomno pouze jedno maximum, odpovídající druhému maximu DTGA křivky a související s rozkladem především karboxylových skupin. V FTIR spektru pás karboxylových skupin 1708 cm<sup>-1</sup> není patrný již při teplotě 420 °C, namísto něj se objevuje pás 1691 cm<sup>-1</sup> připisovaný stabilnějším konjugovaným karbonylovým skupinám. Tento pás mizí během pyrolýzy pod teplotou 600 °C. Degradace těchto stabilnějších kyselin je spíše spojena se vznikem hlavně CO, neboť při vyšších teplotách obsah CO<sub>2</sub> pouze klesá.

### CO

Intenzivní nárůst CO začíná při teplotě 300 °C až k teplotě 555 °C, odkud probíhá pozvolný růst až k maximu 643 °C a následně probíhá pokles až k teplotě kolem 900 °C.

Na rozdíl od jiných vzorků, profil vývoje CO obsahuje pouze jeden a široký pík. Raménko na DTGA křivce demineralizovaného lignitu v rozmezí teplot 560–680 °C s maximem 635 °C odpovídá degradaci prekurzorů s vývojem CO. Z FTIR spekter je patrné, že v tomto rozmezí došlo k výrazné změně intenzity vibrací aromátů a rovněž k jejich posunu k nižším vlnovým délkám. V případě vlnové délky 1438 cm<sup>-1</sup> a oblasti 1300–1150 cm<sup>-1</sup> došlo k úplné ztrátě pásů. Aromáty, karboxyláty a ethery nejpravděpodobněji zodpovídají za genezi CO.

#### *CH<sub>4</sub>*

Vznik methanu je detekován od teploty asi 310 °C a výraznější nárůst nastává při 365 °C a dosahuje prvního maxima při teplotě 450 °C. Následující minimum leží při 515 °C a od této hodnoty je opět pozorován růst po druhé maximum 595 °C, dále již vývoj methanu klesá až k teplotě 915 °C. Minimum vzniku methanu mezi dvěma maximy se shoduje s teplotou, při které dochází na DTGA křivce ke změně rychlosti úbytku hmotnosti. Druhé maximum zasahuje do oblasti DTGA vymezené teplotami 560–680 °C. Tedy krom CO z plynných produktů se na něm podílí i methan, což může souviset s degradací stejných prekurzorů. Oběma maximum lze připsat výchozí skupiny, jak bylo uvedeno výše pro jiné vzorky.

#### *H<sub>2</sub>O*

Maximum vzniku plynu nastává při teplotě 115 °C a klesá na hodnotu 170 °C. Tento vývoj je ve shodě s průběhem TGA, resp. DTGA křivky. Pozvolný růst vody je pozorován od teploty 200 °C až k teplotě 318 °C, od které probíhá výraznější růst až k druhému maximum 350 °C, odkud probíhá pokles na hodnotu 373 °C a dále opět roste až k třetímu a poslednímu maximum okolo 438 °C. Následně vznik vody plynule klesá až k teplotě 940 °C.

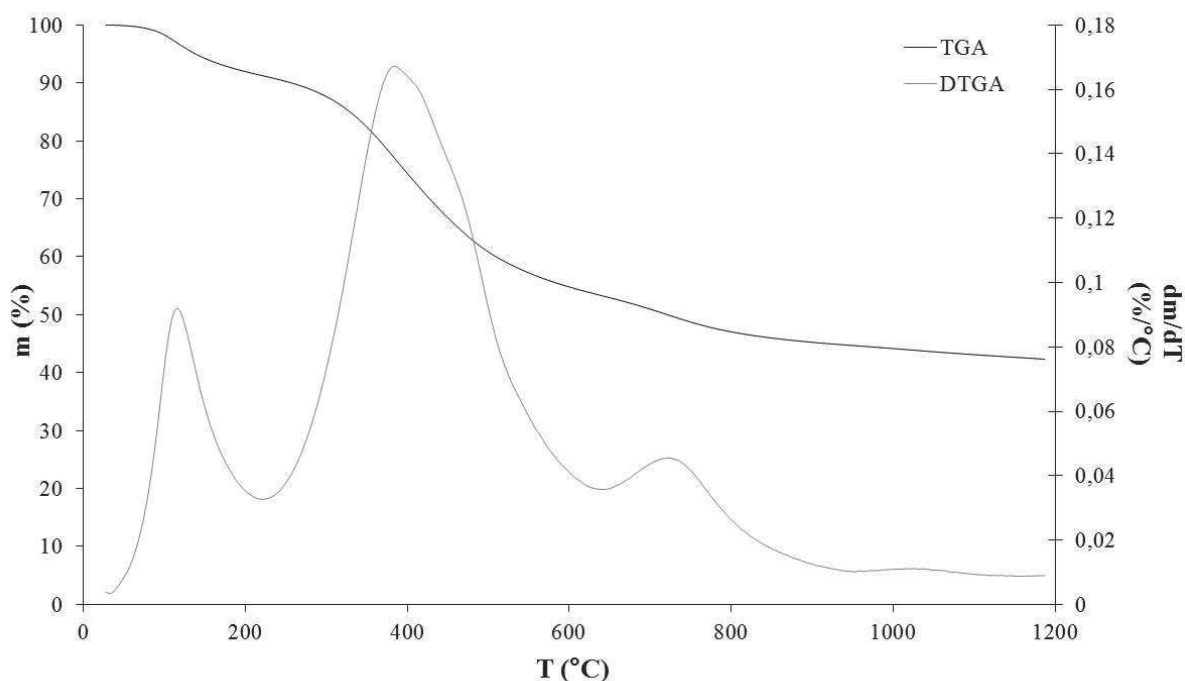
Rozmezí 320–370 °C druhého píku s maximem 350 °C je zajímavé z toho pohledu, že ho lze dát do souvislosti s raménkem pozorovaným na DTGA křivce od 320 °C až po 350 °C.

Nápadné je, že vznik vody ustává již při teplotě kolem 438 °C, tedy při nejnižší teplotě ze všech vzorků. To naznačuje, že píky vody při teplotě nad asi 450 °C byly způsobeny především dehydratací minerálů, které byly mineralizací lignitu odstraněny.

#### *Termická analýza remineralizovaného lignitu*

Na křivce DTGA remineralizovaného lignitu lze vidět na rozdíl od demineralizovaného lignitu opět tři píky jako v případě lignitu před a po extrakci chloroformem. První pík s maximem 114 °C odpovídá odpařování vody. Druhý pík s teplotním ohraničením 220 °C až 632 °C a maximem 384 °C odpovídá degradaci vlastního materiálu remineralizovaného lignitu (46,0 %, vztaženo na bezvodý remineralizovaný lignit a bez popelu). Na rozdíl od ostatních vzorků není zde pozorován žádný náznak, že degradace by probíhala komplexně. Poslední pík na křivce DTGA je vymezen teplotami 630 °C až 880 °C s maximem 725 °C a představuje degradaci 10,8 % remineralizovaného lignitu. Tato oblast se překrývá s ohraničením píku pro vznik CO, jehož maximum se nachází při teplotě okolo 750 °C. Celková suma degradovaného podílu (56,8 %) se shoduje s hodnotou zjištěnou u demineralizovaného lignitu. Toto lze vysvětlit tím, že sorpce vápenatých iontů nemá zřejmě vliv na rozsah degradace materiálu. K podobnému závěru dospěli rovněž Murakami a spol. [209], kteří nepozorovali pozitivní vliv Ca<sup>2+</sup> solí ve formě karboxylátů na rozklad uhlí. Na druhou stranu, profily vývoje plynů se svými průběhy blíží těm pozorovaným u lignitu před, nebo po extrakci ve srovnání s demineralizovaným lignitem. To poukazuje

přinejmenším na význam interakce kationtů s karboxyly pro průběh degradace, ale nikoliv na její rozsah (alespoň v případě  $\text{Ca}^{2+}$ ).



Obr. 37: TGA a DTGA křivka remineralizovaného lignitu.

### $\text{CO}_2$

Remineralizace lignitu má za důsledek, že jsou pozorované opět dvě maxima, jak tomu bylo v případě extrahovaného lignitu. První maximum dosáhlo hodnoty  $390\text{ }^\circ\text{C}$ , po kterém následuje prudký pokles intenzity a při teplotě  $620\text{ }^\circ\text{C}$  je možné pozorovat druhé maximum raménka, které klesalo až k teplotě  $735\text{ }^\circ\text{C}$ .

Prekurzory zodpovědné za rozklad v rozmezí  $620\text{--}735\text{ }^\circ\text{C}$  nejsou zcela zřejmé, v úvahu přichází dle FTIR spekter karboxyláty nebo aromáty, navzdory tomu se lze domnívat, že přítomnost vápenatých iontů ovlivňuje rozklad funkčních skupin porovnáním vývoje  $\text{CO}_2$  u jiných vzorků. Tento rozklad se zčásti podílí na třetím píku DTGA křivky.

### $\text{CO}$

Vznik plynu začíná kolem  $340\text{ }^\circ\text{C}$  a roste po teplotu  $395\text{ }^\circ\text{C}$  a následně se v podstatě intenzita  $\text{CO}$  nemění až po teplotu  $620\text{ }^\circ\text{C}$ . Od této teploty nastává prudký nárůst k maximum  $740\text{ }^\circ\text{C}$  a dále následuje pokles. Na rozdíl od demineralizovaného lignitu je v remineralizovaném lignitu vlivem sorpce vápenatých iontů pozorována teplota okolo  $395\text{ }^\circ\text{C}$ , po níž následuje téměř neměnná intenzita vzniku plynu, jak to bylo pozorováno u lignitu, kde za kurzory  $\text{CO}$  byly označeny alkylarylethery při nižších teplotách a při vyšších teplotách štěpení diaryletherů a kondenzovaných heterocyklických sloučenin. Z průběhu profilu  $\text{CO}$  u remineralizovaného lignitu a ostatních vzorků se zdá, že ionty kovů mají vliv na prudký nárůst vzniku  $\text{CO}$  okolo  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . S ohledem na profil  $\text{CO}$  demineralizovaného lignitu lze soudit, že při této teplotě začíná rozklad karboxylátů za vzniku především  $\text{CO}$ . Pro tuto skutečnost by hovořilo i pozorování profilu  $\text{CO}_2$ , neboť v rozmezí

teploty 620–735 °C se vyskytovalo raménko. Pokud tento fakt přijmeme, pak rozklad karboxylátů probíhá nejintenzivněji po maximum 740 °C (viz raménko CO<sub>2</sub>).

#### CH<sub>4</sub>

Vznik methanu je detekován při teplotě 365 °C a probíhá prudký růst po teplotu 425 °C, poté následuje mírnější růst k teplotě 465 °C (jeví se jako minimum) a dále nastává opět prudký nárůst methanu až k maximum 560 °C. Od této teploty probíhá prudký pokles k teplotě 645 °C a následně methan klesá mírněji až k teplotě 725 °C. Za možné prekurzory lze označit ty samé jako v případě lignitu. Na rozdíl od ostatních vzorků má remineralizovaný lignit zřetelně nejširší pík druhého maxima.

#### H<sub>2</sub>O

Na povrchu a v pórech vázaná voda se odpařuje nejintenzivněji při teplotě 130 °C a následně odpar vody klesá až k teplotě 260 °C. S dalším zvyšováním teploty dochází k nárůstu vzniku vody při teplotě asi 280 °C až k maximum 395 °C a intenzita se dále po teplotu 520 °C nemění. Po překročení této teploty teprve intenzita vody klesá. I zde je možné uplatnit závěry učiněné pro vznik vody v lignitu před nebo po extrakci.

#### 6.4.4.1 Shrnutí

TGA (a zvláště DTGA) ukazuje, že úbytek hmotnosti probíhá ve třech hlavních krocích (vyjma demineralizovaného lignitu). První pás odpovídá odpaření vody z povrchu a pórů lignitu. Poté následuje hlavní degradace materiálu, která je po teplotu okolo 380 °C spojena hlavně se vznikem CO<sub>2</sub>, který vzniká rozkladem karboxylových kyselin a esterů.

Průběh DTGA křivky (v případě lignitu před a po extrakci, včetně demineralizovaného lignitu) naznačuje, že degradace probíhá komplexně. DTGA křivka lignitu a lignitu po extrakci chloroformem má raménko s teplotním maximum okolo 430 °C, jehož výskyt souvisí zřejmě s rozkladem funkčních skupin, které jsou zodpovědné za vznik CH<sub>4</sub>. Demineralizovaný lignit obsahuje na hlavním degradačním pásu tři raménka. První raménko s maximum okolo 330 °C souvisí zřejmě se vznikem H<sub>2</sub>O a druhé raménko s maximum okolo 635 °C lze připsat prekurzorům CO. Třetí raménko s maximum 780 °C není možné připsat konkrétnímu plynu.

Třetí oblast degradace na DTGA křivkách je spojena s degradací funkčních skupin za vzniku CO. Rozsah degradace byl nejnižší u demineralizovaného lignitu (56,2 %) a remineralizovaného lignitu (56,8 %), zatímco nejvyšší byl u lignitu po extrakci (61,4 %) a lignitu (59,6 %).

Profil vzniku CO<sub>2</sub> obsahoval jeden široký pás s maximum okolo 380 °C a při vyšších teplotách se objevilo na tomto pásu jedno až tři raménka v závislosti na vzorku. Vznik CO<sub>2</sub> pod teplotou 380 °C je dán rozkladem funkčních skupin, jako jsou karboxylové kyseliny a estery. Při vyšších teplotách se na vzniku CO<sub>2</sub> podílí zřejmě také karboxyláty. Průběh vzniku CO je závislý na zvolené úpravě lignitu. Zjednodušeně lze konstatovat, že vznik CO probíhá při nižší teplotě okolo 450 °C a hlavně při teplotě okolo 750 °C. Pouze v případě demineralizovaného lignitu se vyskytuje jediný široký pík s maximum asi 640 °C. Původ nízkoteplotního CO je spojován s degradací alkylaryletherů a dominantní pás je připsán štěpení diaryletherů a kondenzovaných heterocyklických sloučenin.

Profil vzniku CH<sub>4</sub> lze charakterizovat jedním širokým pásem, který je tvořený dvěma maximy o téměř stejné intenzitě (pouze v případě remineralizovaného lignitu byla intenzita



prvního maxima značně nižší). První maximum okolo teploty 450 °C lze připsat degradaci alkylaryletherů (methoxyskupiny) a druhé maximum se pohybuje v rozmezí 550 °C až 590 °C a souvisí s reakčními procesy v uhlí a štěpením hydroaromátů a methyloaromátů, resp. vazeb mezi uhlíky C-C.

Profil H<sub>2</sub>O obsahuje dvě oblasti. První oblast s maximem okolo 115 °C je způsobeno odpařováním vody z povrchu a pórů lignitu. Druhá oblast leží v širokém teplotním rozmezí se středem okolo 400 °C a její původ je spojován s kondenzací fenolů. V rozmezí teplot 480–500 °C vzniká H<sub>2</sub>O, která pochází z dehydratace jílových minerálů (kaolinit, montmorillonit). Pouze u demineralizovaného lignitu lze sledovat dvě rozlišené maxima o teplotě 350 °C a 440 °C.

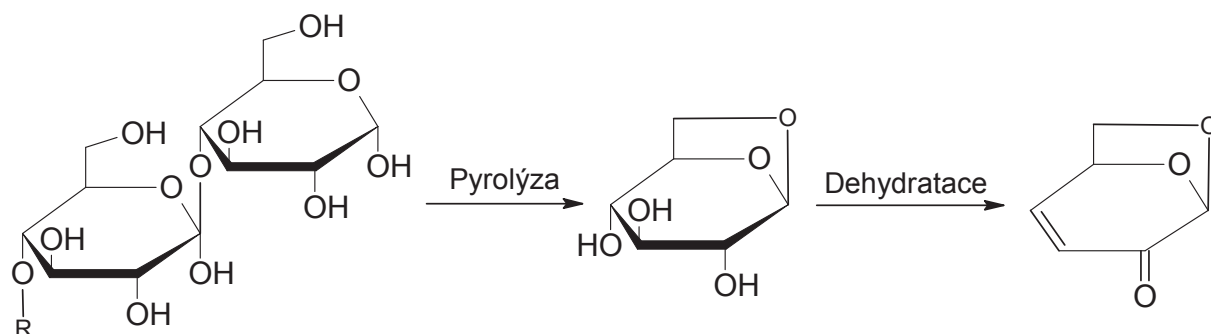
Demineralizace lignitu měla za důsledek nejzřetelnější změny v obdržení výsledcích v porovnání s ostatními vzorky (např. průběh DTGA křivky, vzniku CO<sub>2</sub> a vody). U lignitu po extrakci bitumenu byla pozorována navíc dvě maxima vzniku CO a částečně i v případě vody.

#### 6.4.5 Analýza pyr-GC-MS

##### *Pyrolýza 195–380 °C*

Ve zkoumaném teplotním rozmezí jsou identifikovány především fenol a jeho deriváty, dále levoglukosenon a guaiene (zástupce seskviterpenů), blíže viz Tab. 16.

Z derivátů fenolu jsou identifikovány molekuly obsahující methoxy skupinu, z nichž většina představuje typické pyrolýzní produkty běžně detekované v lignitu nebo lignitických huminových kyselinách a jejichž původ se odvozuje z ligninu. Mezi deriváty fenolu při pyrolýze 195–380 °C převažuje především 4-methoxyfenol a 2-methoxy-4-methylfenol, které pocházejí z ligninu a indikují monomerní jednotku p-hydroxy (v prvním případě) a guajacyl (v druhém případě). Jako prekurzor ligninu se rovněž označuje 4-ethyl-2-methoxyfenol (guajacylová jednotka) a 2-methoxy-4-vinylfenol. V chromatogramu identifikovaná molekula jako 2-methoxy-6-(2-propenyl)fenol by mohla pocházet z ligninu. Při teplotě nad 380 °C nebyla tato molekula v chromatogramu už pozorována. Původ fenolu není možné jednoznačně určit, neboť jeho zdrojem mohou být různé molekuly. Dle Fabbri a spol. [210] jsou 2-methoxy-4-methylfenol, 4-ethyl-2-methoxyfenol a 2-methoxy-4-vinylfenol charakteristické pro pyrolýzní produkty ligninu pocházející z jehličnanů.



Obr. 38: Schematické znázornění vzniku levoglukosenonu z celulosy. Částečně překresleno dle van Bergen a spol [212].

Přítomnost levoglukosenonu ukazuje na polysacharidy ve zkoumaném lignitu. Levoglukosenon pravděpodobně vznikl dehydratací levoglukosanu, který vzniká štěpením glykosidické vazby  $\beta$ -(1,4) celulosy s následným intramolekulárním přesmykem [211, 212], jak je schematicky znázorněno na Obr. 38.

Levoglukosan (včetně levoglukosenonu) je spolehlivý indikátor přítomnosti celulosy v pyrolyzovaném materiálu. Obě molekuly byly detekovány v polském lignitu [210]. Vznik levoglukosenonu z pyrolyzovaného lignitu ukazuje, že celuloza může přetrvat v lignitu po několik milionů let, navzdory běžně přijímanému názoru, že celuloza společně s hemicelulosou jsou snadno rozložitelné biopolymery [5]. Levoglukosan a další molekuly jsou běžně využívány jako emisní indikátory kouře spáleného dřeva, přičemž Fabbri a spol. [210] prokázali, že spalováním polského lignitu vzniká významná emise levoglukosanu. Z tohoto důvodu upozorňuje, že levoglukosan by měl být v oblastech, kde je jako palivo spalován podobný lignit (tj. v západním Polsku, v České republice nebo v Bulharsku), používán jako indikátor pro směs spáleného dřeva a lignitu. V jihomoravském lignitu byl pozorován levoglukosenon, zda by byl detekován i levoglukosan, ať už v pyrolyzátu, nebo v emisi ze spáleného uhlí, by vyžadovalo další experimenty.

Tab. 16: Přehled identifikovaných molekul získaných pyrolýzou v rozmezí 195–380 °C, včetně semikvantitativního zastoupení vyjádřeného jako poměr ploch. Označení jednotek ligninu: P *p*-hydroxyfenol a G guajacyl.

Identifikovaná molekula	Semikvantitativní analýza (%)	Původ
Fenol	0,92	-
4-methoxyfenol	9,57	Lignin (P)
Levoglukosenon	0,96	Polysacharid
2-methoxy-4-methylfenol	6,77	Lignin (G)
4-ethyl-2-methoxyfenol	1,45	Lignin (G)
2-methoxy-4-vinylfenol	1,39	Lignin
2-methoxy-6-(2-propenyl)fenol	0,29	-
Guaiene	0,46	-

#### Pyrolýza 380–400 °C

V rozmezí teploty 380–400 °C jsou v pyrolyzátu identifikovány převážně deriváty fenolu, fenol, sloučeniny dusíku, furanu a jednotlivě zastoupený trimethylbenzen, methylester kyseliny hexadekanové a levoglukosenon.

Z derivátů fenolu jsou identifikovány tytéž molekuly jako při analýze produktů v teplotním rozmezí 195–380 °C vyjma až na molekulu 2-methoxy-6-(2-propenyl)fenol, která byla pozorována pouze při pyrolýze realizované do teploty 380 °C. Mezi deriváty fenolu byl navíc identifikován 4-methylfenol.

Ve zkoumaném teplotním rozmezí byly identifikovány sloučeniny dusíky, jednak benzonitril a dimethylpyrrol. Dimethylpyrrol byl detekován pouze v teplotním rozmezí 380–400 °C. Molekula identifikovaná jako methylfuraldehyd (pravděpodobně se jedná o 5-methyl-2-furaldehyd) může být považována za pyrolýzní produkt polysacharidů. Sloučeniny furanu (včetně furaldehydu) jsou totiž analyzovány mezi pyrolyzáty celulosy [69, 211]. Levoglukosenon je detekován ještě při pyrolýze do teploty 400 °C, ale při vyšších teplotách není již pozorován. Podobně Wu Yi-min a spol. [211] pozorovali levoglukosenon při pyrolýze celulosy při teplotě 400 °C, ale nikoliv již při 550 °C, neboť při vyšší teplotě

se pravděpodobně štěpí C=C vazby. Detekovaný methylester hexanové kyseliny je běžně pozorován při termochemolýze v lignitu a jeho původ souvisí s lipidy. Polární molekuly jako mastné kyseliny jsou špatně měřitelné plynovou chromatografií [69, 70]. To vysvětluje, proč nejsou v pyrolyzátu zastoupeny.

Tab. 17: Přehled identifikovaných molekul získaných pyrolýzou v rozmezí 380–400 °C, včetně semikvantitativního zastoupení vyjádřeného jako poměr ploch. (\*) pravděpodobně se jedná o 5-methyl-2-furaldehyd. Označení jednotek ligninu: P *p*-hydroxyfenol a G *guajacyl*.

Identifikovaná molekula	Semikvantitativní analýza (%)	Původ
Dimethylpyrrol	1,68	-
Methylfuraldehyd*	2,04	Polysacharid (?)
Fenol	2,09	-
Benzonitril	2,47	-
Trimethylbenzen	1,06	-
4-methylfenol	0,54	-
4-methoxyfenol	10,27	Lignin (P)
Levoglukosenon	0,38	Polysacharid
2-methoxy-4-methylfenol	5,88	Lignin (G)
4-ethyl-2-methoxyfenol	0,45	Lignin (G)
Hexadekanová kyselina, methylester	0,4	Lipidy

#### Pyrolýza 400–420 °C

Během pyrolýzy převažovaly v pyrolyzátu sloučeniny fenolu, a jiné molekuly, které byly pozorovány již v předchozích případech (benzonitril, trimethylbenzen). Pouze v tomto teplotním rozmezí byly nově detekovány 2,3-dimethoxytoluen a *all-trans*-skvalen.

Tab. 18: Přehled identifikovaných molekul získaných pyrolýzou v rozmezí 400–420 °C, včetně semikvantitativního zastoupení vyjádřeného jako poměr ploch chromatogramu.

Identifikovaná molekula	Semikvantitativní analýza (%)	Původ
Fenol	2,6	-
Benzonitril	2,46	-
Trimethylbenzen	1,53	-
4-methoxyfenol	11,63	Lignin (P)
2-methoxy-4-methylfenol	9,35	Lignin (G)
2,3-dimethoxytoluen	0,58	-
4-ethyl-2-methoxyfenol	0,91	Lignin (G)
<i>all-trans</i> -skvalen	2,8	-

#### Pyrolýza 420–440 °C

V rozmezí teploty 420–440 °C jsou v pyrolyzátu identifikovány deriváty fenolu, fenol, benzonitril a alkylbenzeny (toluen, 1,4-dimethylbenzen a 1,2,4-trimethylbenzen), objevující se v chromatogramu poprvé. Pro alkylbenzeny je možné navrhnout rozdílný původ, protože mohou být považovány jako stabilní pyrolýzní produkty různých materiálů nebo jako vedlejší produkty pyrolýzy [69]. Např. toluen je dáván do souvislosti s proteiny, polyfenoly, vosky a byl také pozorován jako sekundární produkt pyrolýzy celulosy [69, 87, 193]. Výskyt

alkylbenzenů může souviset se štěpením vazeb mezi alifatickými uhlíky, které může probíhat při teplotě nad 400 °C [203, 213].

Tab. 19 *Přehled identifikovaných molekul získaných pyrolýzou v rozmezí 420–440 °C, včetně semikvantitativního zastoupení vyjádřeného jako poměr ploch. Označení jednotek ligninu: P p-hydroxyfenol a G guajacyl.*

Identifikovaná molekula	Semikvantitativní analýza (%)	Původ
Toluen	2,12	
1,4-dimethylbenzen	1,54	-
Fenol	0,82	-
Benzonitril	2,03	-
1,2,4-trimethylbenzen	0,97	-
4-methoxyfenol	3,22	Lignin (P)
2-methoxy-4-methylfenol	0,58	Lignin (G)

#### *Pyrolýza 440–460 °C*

Během pyrolýzy v rozmezí teploty 440–460 °C vznikají převážně sloučeniny fenolu, dále alkylbenzeny, 3,4-dimethoxytoluen, opět benzonitril a nově dodekan, dodeken a styren. Z derivátů fenolu převažují methoxyfenoly, zvláště 4-methoxyfenol. V daném teplotní oblasti vzniká největší počet zástupců alkylbenzenů, z nichž toluen, 1,2-dimethylbenzen a C4 benzen nejsou již pozorovány mezi produkty při teplotě nad 460 °C. Pouze 1,4-dimethylbenzen a 1,2,4-trimethylbenzen jsou ještě detekovány při teplotě vyšší.

Tab. 20: *Přehled identifikovaných molekul získaných pyrolýzou v rozmezí 440–460 °C, včetně semikvantitativního zastoupení vyjádřeného jako poměr ploch. P značí ligninovou jednotku p-hydroxyfenol. Pokračování tabulky na další straně.*

Identifikovaná molekula	Semikvantitativní analýza (%)	Původ
Toluen	2,1	
1,4-dimethylbenzen	1,9	Lignin
1,2-dimethylbenzen+styren	1,4	Lignin
Fenol	2,94	-
Benzonitril	3,67	-
1,2,4-trimethylbenzen	1,85	-
4-methylfenol	0,57	-
4-methoxyfenol	11,7	Lignin (P)
1,2-dimethoxybenzen	0,44	
C4 benzen	0,28	-
Dodeken	0,22	
4-methoxy -3-methylfenol	0,34	
Dodekan	0,2	
2-methoxy-4-methylfenol	5,23	Lignin (G)
3,4-dimethoxytoluen	0,44	
4-ethyl-2-methoxyfenol	0,48	Lignin (G)

### Pyrolýza 460–560 °C

Během pyrolýzy vznikají vedle fenolu a methoxyfenolů rovněž methylfenoly. Methoxyfenoly, které byly detekovány už v prvním teplotním rozmezí 195–380 °C, nejsou pozorovány při vyšších teplotách nad 560 °C. Methoxy skupiny při vyšší teplotě jak 560 °C nejsou stabilní. Rovněž 3,4-dimethoxytoluen a 3,5-dimethoxytoluen se nevyskytuje při vyšší teplotě. Vznik methylfenolů by mohl být vysvětlen štěpením methylenových můstků, jak to bylo pozorováno u fenolformaldehydové pryskyřice při teplotě 450 °C. Štěpení methylenových můstků u uhlí probíhá dle van Heeka a Hodka [203] v rozmezí 450–550 °C s maximem při 500 °C a dle Schi a spol. [213] tato reakce spadá do oblasti 500 až 600 °C. Methylfenoly (2-methylfenol, 4-methylfenol a 2,4-dimethylfenol) jsou pozorovány rovněž v pyrolyzátu při teplotě nad 560 °C. Ve zkoumané teplotní oblasti je detekován poprvé 3-methylbenzofuran (zástupce heterocyklických molekul) a 1-methylnaftalen (nejjednodušší polycyklická molekula), tyto molekuly jsou následně pozorovány i při teplotě nad 560 °C.

Na rozdíl od předchozího případu, jsou v daném rozmezí pozorovány vyšší homology alkanů a alkenů, totiž tridekan, tetradekan a tetradeken. Z nichž pouze tetradeken je detekován i při teplotě nad 560 °C.

Tab. 21: Přehled identifikovaných molekul získaných pyrolýzou v rozmezí 460–560 °C, včetně semikvantitativního zastoupení vyjádřeného jako poměr ploch.

Identifikovaná molekula	Semikvantitativní analýza (%)	Původ
1,4-dimethylbenzen	1,4	
Fenol	13,72	
1,2,4-trimethylbenzen	1,5	
2-methylfenol	3,72	
4-methylfenol	6,3	
4-methoxyfenol	4,79	Lignin (P)
3-methylbenzofuran	1,13	
2,4-dimethylfenol	2,2	
4-methoxy-3-methylfenol	1,35	
2-methoxy-4-methylfenol	5,12	Lignin (G)
3,4-dimethoxytoluen	1,28	
3,5-dimethoxytoluen	1,85	
Tridekan	0,61	
1-methylnaftalen	0,76	
Tetradeken	0,35	
Tetradekan	0,3	

### Pyrolýza 560–980 °C

Během pyrolýzy v daném teplotním rozpětí byly analyzovány methylfenoly (2-methylfenol, 4-methylfenol, 2,3-dimethylfenol a 2,4-dimethylfenol), včetně fenolu, benzonitril, methylderiváty benzofuranu, bifenyl a methylbifenyly, naftalen a jeho methylderiváty. V pyrolyzátu byly rovněž identifikovány molekuly alkanů (pentadekan, hexadekan, heptadekan a oktadekan) a alkenů (tetradeken, pentadeken, hexadeken), které nebyly pozorovány v předchozích případech, vyjma tetradekenu. Rovněž pouze v tomto teplotním rozsahu byl detekován fluoren. Výskyt bifenyly, naftalenu (včetně jejich methylderivátů), 3-methylindenu a fluorenu je charakteristický pro vyšší teploty nad 550 °C

[203]. Podle van Heeka a Hodka [203] štěpení hydroaromatů a bifenyků probíhá od 550 do 650 °C s maximem 600 °C, v případě aromatů od 650 do 750 °C s maximem 700 °C. Při vyšších teplotách probíhá kondenzace aromatických sloučenin, vznik hydroaromatů adicí vodíku a štěpení aromatických jader za vzniku methanu [184]. Tyto závěry podporují pozorování pyrolýzy fenolformaldehydových pryskyřicích, kdy v pyrolyzátu byl identifikován naftalen, 3-methylbifenyk a antracen [214]. Rovněž v našem případě pozorované molekuly (naftalen, bifenyk a jejich methylderiváty, methylbenzofurany, 3-methylinden a fluoren) mohou potvrdovat tyto závěry.

Tab. 22: Přehled identifikovaných molekul získaných pyrolýzou v rozmezí 560–980 °C, včetně semikvantitativního zastoupení vyjádřeného jako poměr ploch.

Identifikovaná molekula	Semikvantitativní analýza (%)
Fenol	6,82
Benzonitril	0,86
2-methylfenol	1,96
4-methylfenol	2,24
3-methylbenzofuran	1,08
3-methylinden+2,3-dimethylfenol	0,68
2,4-dimethylphenol	0,25
Naftalen	2,22
4,7-dimethylbenzofuran	0,26
2-methylnaftalen	0,6
1-methylnaftalen	0,24
Tetradeken	0,12
Bifenyk	0,43
Dimethylnaftalen	0,03
Dimethylnaftalen	0,07
Diemethylnaftalen	0,1
Pentadeken	0,07
Pentadekan	0,05
Methylbifenyk	0,09
Methylbifenyk	0,05
Dimethylbenzofuran	0,24
Trimethylnaftalen	0,05
Trimethylnaftalen	0,02
Hexadeken	0,05
Hexadekan	0,09
Fluoren	0,02
Heptadekan	0,06
Ftalát	0,04
Oktadekan	0,05

#### 6.4.5.1 Shrnutí

Analyzované plynné produkty po teplotu 380 °C se skládaly z fenolu a jeho derivátů, jejichž původ lze odvodit z ligninu. Nad teplotu 380 °C se objevil první zástupce

benzenderivátů (trimethylbenzen) a zvýšení teploty nad 420 °C mělo za důsledek vznik dalších derivátů (např. toluen, 1,4-dimethylbenzen, 1,2,4-trimethylbenzen).

Pouze v teplotním rozmezí 380–400 °C byl detekován dimethylpyrrol. Z dalších dusíkatých molekul byl identifikován benzonitril, který se vyskytoval v produktech pyrolýzy v teplotním rozmezí 380–460 °C.

V pyrolyzátu byl analyzován levoglukosenon, který pochází nejspíše z celulosy a vyskytoval se v pyrolyzátu do teploty 400 °C. Dle očekávání nebyly zjištěny sloučeniny s karboxylovými skupinami (např. mastné kyseliny), třebaže polární molekuly jsou běžně analyzovány termochemolýzou.

V rozmezí teplot 460–560 °C byly zjištěny první deriváty naftalenu. Při vyšší teplotě nad 560 °C byly zjištěny další zástupci polycyklických sloučenin, např. deriváty bifenyly, fluoren, derivát indenu. Při pyrolýze nad 460 °C byly zjištěny také heterocyklické molekuly derivátů benzofuranu.

## 6.5 Analýza vodných výluhů z lignitu

### 6.5.1 Základní charakterizace připravených frakcí

Vodné roztoky frakcí extrahované z jihomoravského lignitu byly nápadné svým žlutým zbarvením. Po vymrazení byly pevné vzorky frakcí světle hnědé, vyjma první frakce A<sub>7</sub>, která byla bílá. Rozdíl v barvě je pravděpodobně způsoben vysokým obsahem anorganických solí, jejichž přítomnost byla později prokázána FTIR spektrometrií (identifikována především sádra). Pro vyšší obsah solí v první frakci A<sub>7</sub> (především) a v druhé frakci B<sub>14</sub> svědčí také výsledky stanovení TOC (celkový obsah organického uhlíku) a vodivost, viz Tab. 23. Výtěžky jednotlivých frakcí se postupně snižovaly. Desátá frakce J<sub>70</sub> obsahovala zanedbatelné množství a z tohoto důvodu nebylo pokračováno v další extrakci. Z jihomoravského lignitu lze získat 270,6 mg materiálu rozpustného ve vodě, což odpovídá asi 2,7 % podílu lignitu. Toto množství představuje 0,3 % TOC na lignit. Peuravuori a spol. [137] získali extrakci lignitu asi 0,38 % organických sloučenin rozpustných ve vodě (vztaženo na lignit). Nižší hodnoty TOC a vyšší vodivost u frakcí A<sub>7</sub> a B<sub>14</sub> souvisí s vyšším obsahem solí, jejichž množství se již výrazně nemění od frakce C<sub>21</sub>.

Roztoky frakcí jsou slabě kyselé, jejichž pH se výrazně neměnilo, pouze frakce A<sub>7</sub> měla nejnižší hodnotu. Výsledky ukazují, že zpočátku převládaly z rozpuštěných látek anorganické soli a následně organické molekuly.

Tab. 23: Základní charakteristika jednotlivých frakcí

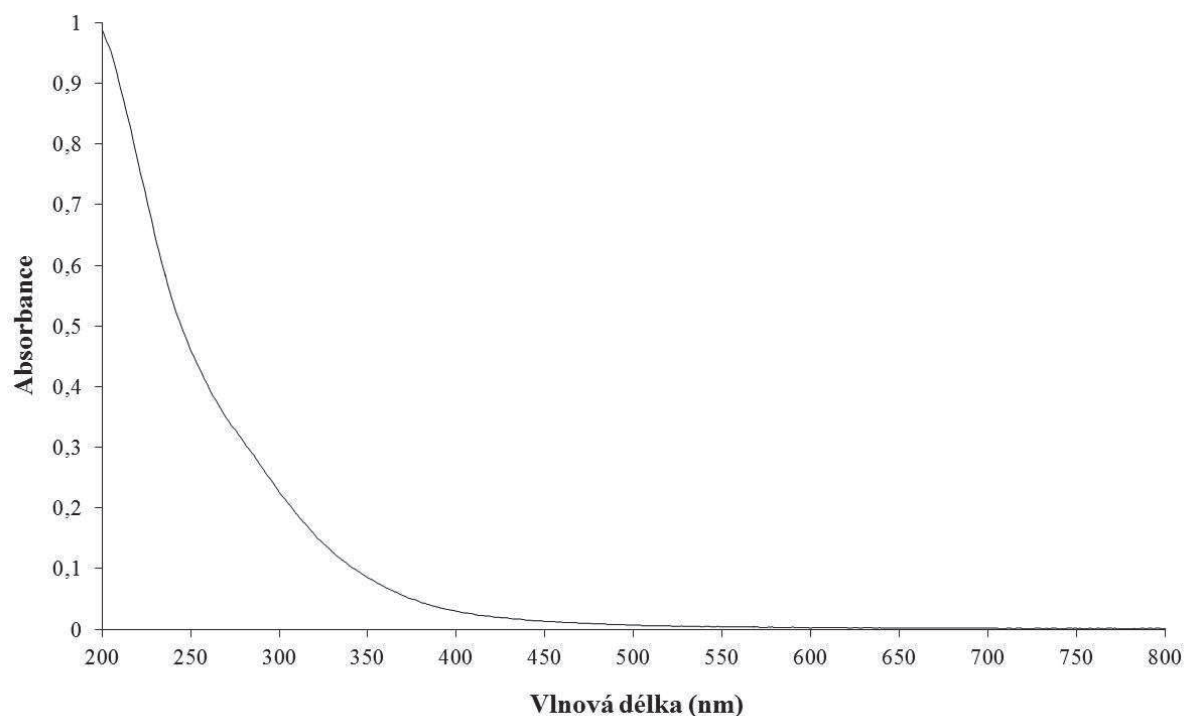
	Frakce									
	A <sub>7</sub>	B <sub>14</sub>	C <sub>21</sub>	D <sub>28</sub>	E <sub>35</sub>	F <sub>42</sub>	G <sub>49</sub>	H <sub>56</sub>	I <sub>63</sub>	J <sub>70</sub>
Výtěžek (mg)	193,7	21,1	20,4	7,2	10,1	8,1	3,3	2,7	2,9	1,1
pH	5,16	5,67	5,79	5,63	5,63	5,96	5,54	5,79	5,44	5,39
Vodivost (μS cm <sup>-1</sup> )	1143,0	137,4	59,1	27,8	31,3	26,8	14,5	14,6	15,0	14,9
TOC (g kg <sup>-1</sup> )	41	170	346	363	347	380	316	345	323	-

### 6.5.2 UV-VIS spektrometrie

UV-VIS spektra výluhů z lignitu měla exponenciální průběh, který je typický pro spektra huminových kyselin a fulvinových kyseliny [215, 216]. Ze spekter je jasně patrné, že absorpce probíhá v oblasti 200 nm až 400 nm, viz Obrázek níže. To znamená, že drtivá

většina chromoforů je tvořena aromatickými skupinami s různou mírou a typem substituce, např. monosubstituované a polysubstituované fenoly a různé aromatické kyseliny [217].

Podle Korshin a spol. [217] lze UV spektrum v rozmezí 200–400 nm rozdělit na dva absorpční pásy. První pás při vlnové délce 200–230 nm se označuje jako benzenoidní pás, Bz, (benzenoid band) a druhý pás při vlnové délce 240–400 nm je označován jako pás elektronového přenosu, ET, (electron transfer). Intenzita ET pásu je z velké části ovlivněna přítomností polárních funkčních skupin, zatímco Bz pás zůstává téměř neovlivněný [218]. Na základě toho se zavedl absorpční poměr  $E_{ET/Bz}$ , který je vyjádřen jako podíl absorbancí pásu ET při 253 nm a pásu Bz při 203 nm. Poměr  $E_{ET/Bz}$  je nízký pro sloučeniny, ve kterých jsou aromatické kruhy substituované především alifatickými skupinami, nebo s málo substituovanými aromatickými kruhy [217, 219]. Naopak, poměr  $E_{ET/Bz}$  je vyšší, jestliže aromatické jádra jsou substituované funkčními skupinami karbonylů, karboxylů a (zvláště) esterů [217, 219].



Obr. 39: Příklad UV-VIS spektra frakce A. Spektra ostatních frakcí byla stejná.

Tab. 24 ukazuje růst poměru  $E_{ET/Bz}$  v rozmezí 0,55 (ve frakci A<sub>7</sub>) až 0,61 (ve frakci E<sub>35</sub> a dále). Výsledky ukazují, že aromatické struktury ve frakcích (po frakci E<sub>35</sub>) zvyšují postupně míru, nebo typ substituce funkčních skupin obsahující kyslík, třebaže rozdíly mezi jednotlivými frakcemi jsou minimální. Míra a typ substituce se nemění od frakce E<sub>35</sub>, neboť následující frakce mají stejný poměr  $E_{ET/Bz}$ .

Poměr  $E_{250/365}$  (podíl absorbancí při vlnové délce 250 nm a 365 nm) je využíván jako indikátor aromaticity a velikosti molekul [220]. Pokud poměr  $E_{250/365}$  se zvyšuje, aromaticita a velikost molekul klesá. Výsledky uvedené v Tab. 24 naznačují, že aromaticita a velikost molekul slabě roste (v abecedním pořadí jednotlivých frakcí), ačkoliv tento růst může být považován za zanedbatelný, zvláště od frakce C<sub>21</sub>.

Specifická UV absorbance  $SUVA_{254}$  je parametr často využívaný k odhadu obsahu rozpuštěného aromatického uhlíku ve vodných systémech.  $SUVA_{254}$  je definován jako



absorbance vzorku při 254 nm a normalizovaný na koncentraci TOC [221]. Nejnižší hodnota  $SUVA_{254}$  byla pozorována ve frakci A<sub>7</sub>. Ostatní frakce představovaly vyšší hodnoty, které se vzájemně lišily minimálně.

Zdá se, že v prvních frakcích převažovaly malé molekuly a následně (od frakce C<sub>21</sub>) nepatrně větší molekuly, které se plynule rozpouštěly také díky postupnému botnání a otvírání struktury lignitu, třebaže velikost molekul a aromaticita, včetně substituentů na aromátech, se vzájemně mezi jednotlivými frakcemi významně neměnila (to se týká předně frakcí C<sub>21</sub> až J<sub>70</sub>).

Absorbance frakcí nad 450 nm byla zanedbatelná, nebo nulová. V důsledku toho lze předpokládat, že frakce neobsahují alifatické struktury s konjugovanými řetězci, nebo polyaromáty a stejně tak komplexy s kovy a intermolekulární, nebo intramolekulární donor-akceptorové komplexy [219].

Tab. 24: Přehled vypočtených parametrů z UV-VIS a fluorescenční spektrometrie pro jednotlivé frakce izolované z lignitu

Frakce	UV-Vis parametr			Fluorescence parametr	
	$E_{ET}/E_{Bz}$	$E_{250}/220$	$SUVA_{254}$	Milori ( $10^8$ )	Zsolnay
A <sub>7</sub>	0,55	4,62	0,32	0,61	0,19
B <sub>14</sub>	0,56	5,78	0,43	1,31	0,19
C <sub>21</sub>	0,59	4,49	0,45	2,41	0,22
D <sub>28</sub>	0,59	4,14	0,43	3,16	0,25
E <sub>35</sub>	0,61	3,99	0,54	4,13	0,35
F <sub>42</sub>	0,61	4,07	0,35	3,26	0,28
G <sub>49</sub>	0,61	3,47	0,45	3,49	0,38
H <sub>56</sub>	0,61	3,57	0,37	4,13	0,34
I <sub>63</sub>	0,61	3,49	0,39	3,51	0,35
J <sub>70</sub>	0,61	3,68	0,40	-	-

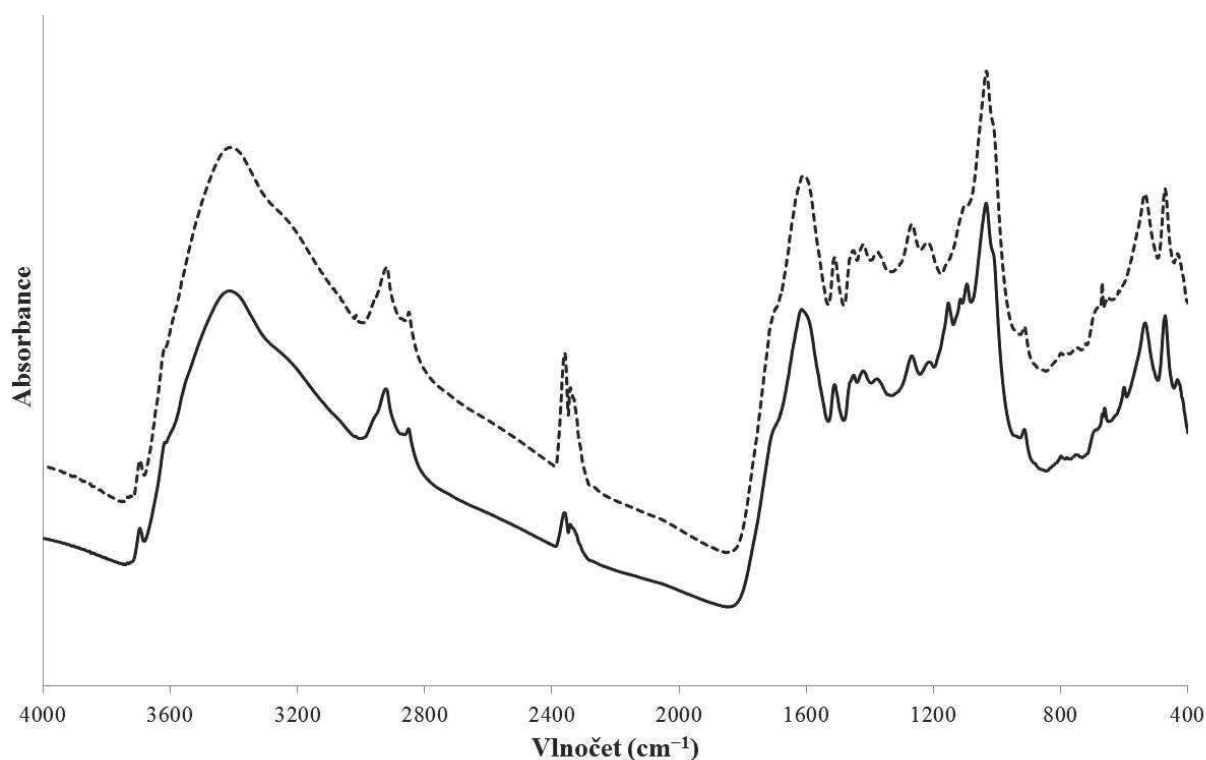
### 6.5.3 FTIR analýza

FTIR spektra frakcí ukazují hlavně na přítomnost funkčních skupin obsahující kyslík, přičemž vlastní vyhodnocení komplikuje výskyt sádry a kaolinitu. Jednotlivá spektra se vzájemně neliší.

Přítomnost sádry byla odhalena na základě pásů  $3543\text{ cm}^{-1}$ ,  $671\text{ cm}^{-1}$  a  $603\text{ cm}^{-1}$  [201, 222], která byla nejvýraznější ve frakci A. Kaolinitu byly vztaženy pásy  $3696\text{ cm}^{-1}$ ,  $3620\text{ cm}^{-1}$ ,  $534\text{ cm}^{-1}$  and  $470\text{ cm}^{-1}$  [223]. Rušící vliv sádry postupně klesal v soulase s výsledky TOC a vodivosti.

Interpretace pásů byla provedena na základě literatury [150], pokud není uvedeno jinak. Alifatické řetězce byly potvrzeny na základě pásů  $2925\text{ cm}^{-1}$  a  $2852\text{ cm}^{-1}$ , které souvisí s asymetrickou a symetrickou valenční vibrací methylenových skupin. Deformační vibrace methylenových a methylových skupin se vyskytuje při vlnočetě  $1451\text{ cm}^{-1}$  a  $1369\text{ cm}^{-1}$ . Pás okolo  $3400\text{ cm}^{-1}$  byl připsán OH skupinám. Na aromatické skupiny ve frakcích poukazují pásy  $1510\text{ cm}^{-1}$  a  $1611\text{ cm}^{-1}$ . Pásy  $1265\text{ cm}^{-1}$  a  $1220\text{ cm}^{-1}$  byly připsány karboxylovým skupinám, etherů a s ohledem na He a spol. [224] také fenolům. Karboxylové skupiny byly zodpovědné za pás  $1710\text{ cm}^{-1}$ . Pás  $1120\text{ cm}^{-1}$  byl připsán C-O vibraci sekundárních alkoholů, etherů a minerálům. Pás  $1033\text{ cm}^{-1}$  byl připsán vibraci C-O primárních alkoholů a Si-O vazeb. Tyto výsledky nejsou v rozporu se závěry vyplývajícími z UV-VIS spekter.

Drobné rozdíly byly pozorovány mezi spektry lignitu před loužením a po posledním desátém loužení vodou, viz Obr. 40. Raménko okolo  $1710\text{ cm}^{-1}$  nebylo vidět v lignitu po promytí pravděpodobně v důsledku ochuzení o volné molekuly nesoucí karboxylové skupiny. Největší rozdíly se vyskytovaly v oblasti  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , která bývá připisována etherům, alkoholům, fenolům a minerálům (Si-O, Si-O-Si) [198]. Pásky  $1157\text{ cm}^{-1}$  a  $1118\text{ cm}^{-1}$  scházely zcela a pás  $1096\text{ cm}^{-1}$  se vyskytoval pouze jen jako raménko. Obecně platí, že je velmi obtížné jednoznačně připsat pásům z dané oblasti příslušné skupiny kvůli vzájemným překryvům a vlivu minerálů [225].

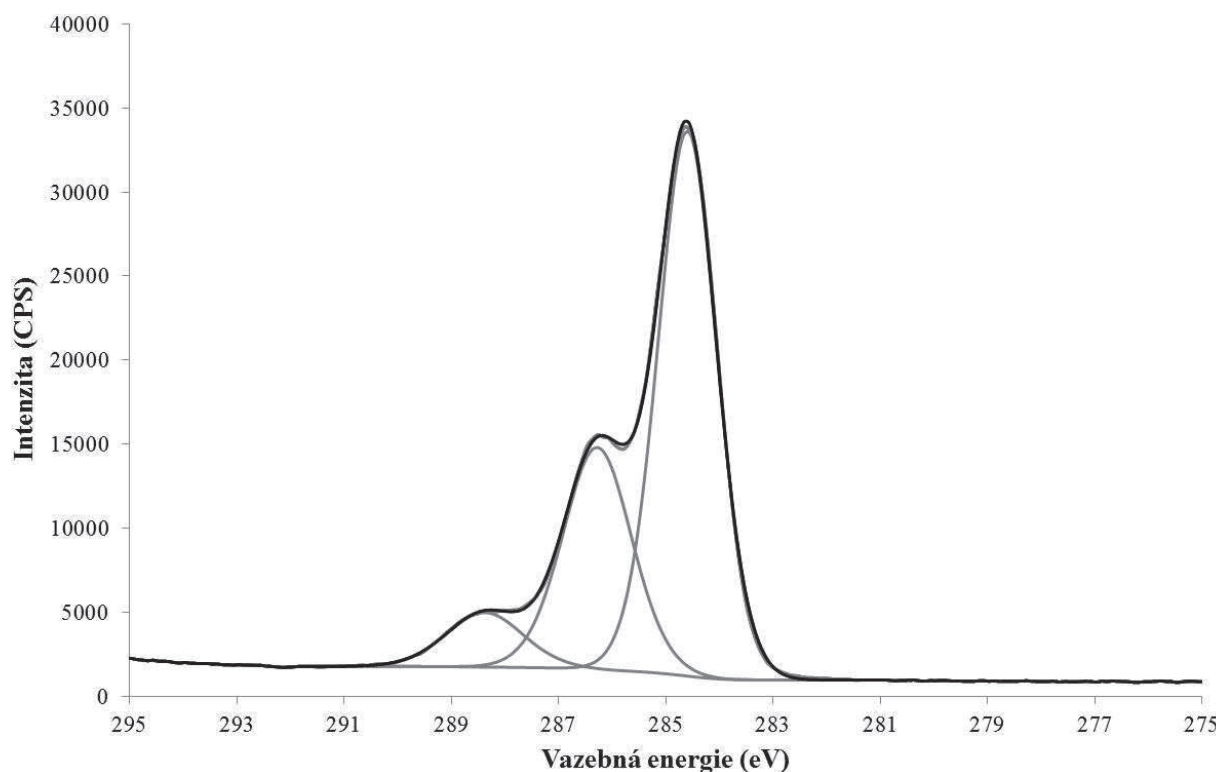


Obr. 40: FTIR spektrum lignitu (plná čára) a lignitu po desátém loužení vodou (čárkovaná čára).

#### 6.5.4 XPS analýza

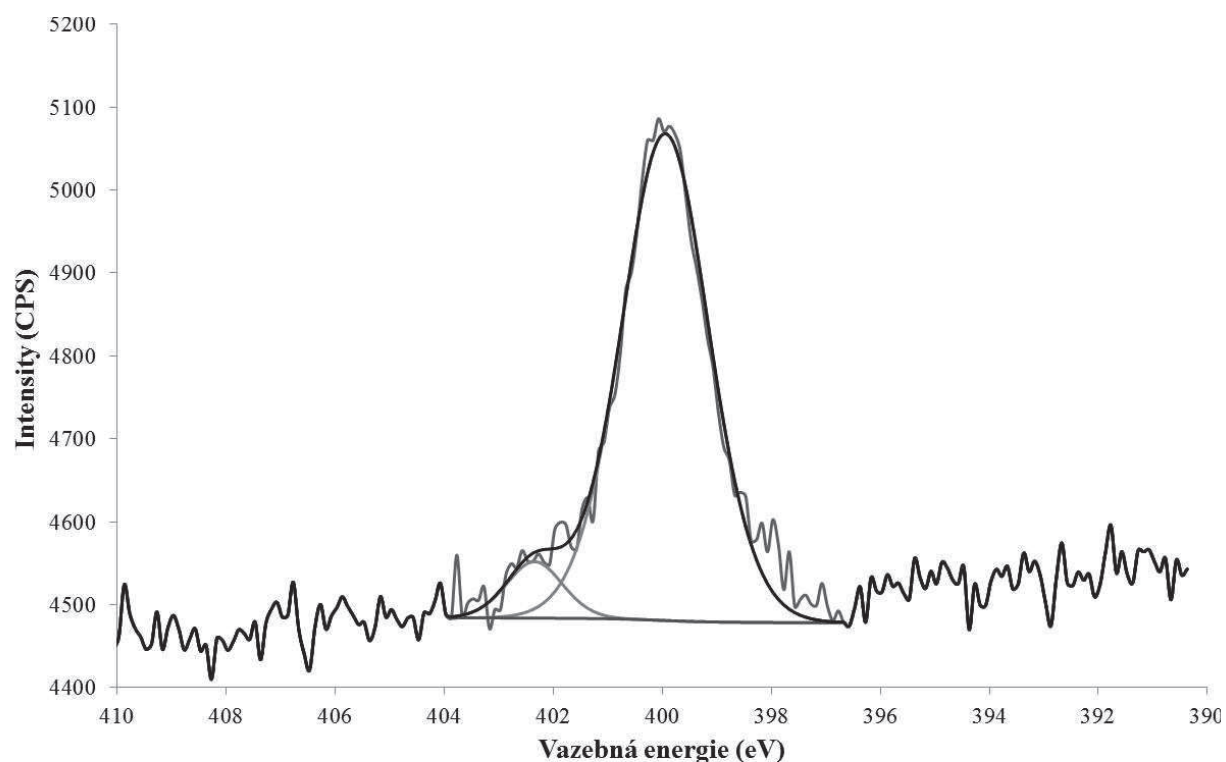
XPS analýza byla provedena za účelem získání kvalitativních informací o výskytu uhlíku, dusíku a síry v jednotlivých frakcích.

Obr. 41 zobrazuje typický příklad XPS spektra C 1s. Analýza spekter odhalila tři rozdílné chemické stavy uhlíku, mající vazebnou energii  $284,6\text{ eV}$ ,  $286,3\text{ eV}$  a  $288,4\text{ eV}$ . První pík s vazebnou energií  $284,6\text{ eV}$  představuje příspěvek alifatických a aromatických uhlíků (C-C, C=C, C-H). Pík  $286,3\text{ eV}$  představuje uhlík vázaný ke kyslíku jednoduchou vazbou (např. C-O, C-OH atd.), ale také může zahrnovat uhlík vázaný k dusíku, nebo síře (C-N, C-S). Pík  $288,4\text{ eV}$  odpovídá hlavně uhlíku vázaného ke kyslíkům více vazbami jako například ve funkčních skupinách karboxylových kyselin, nebo esterů (O=C-O).



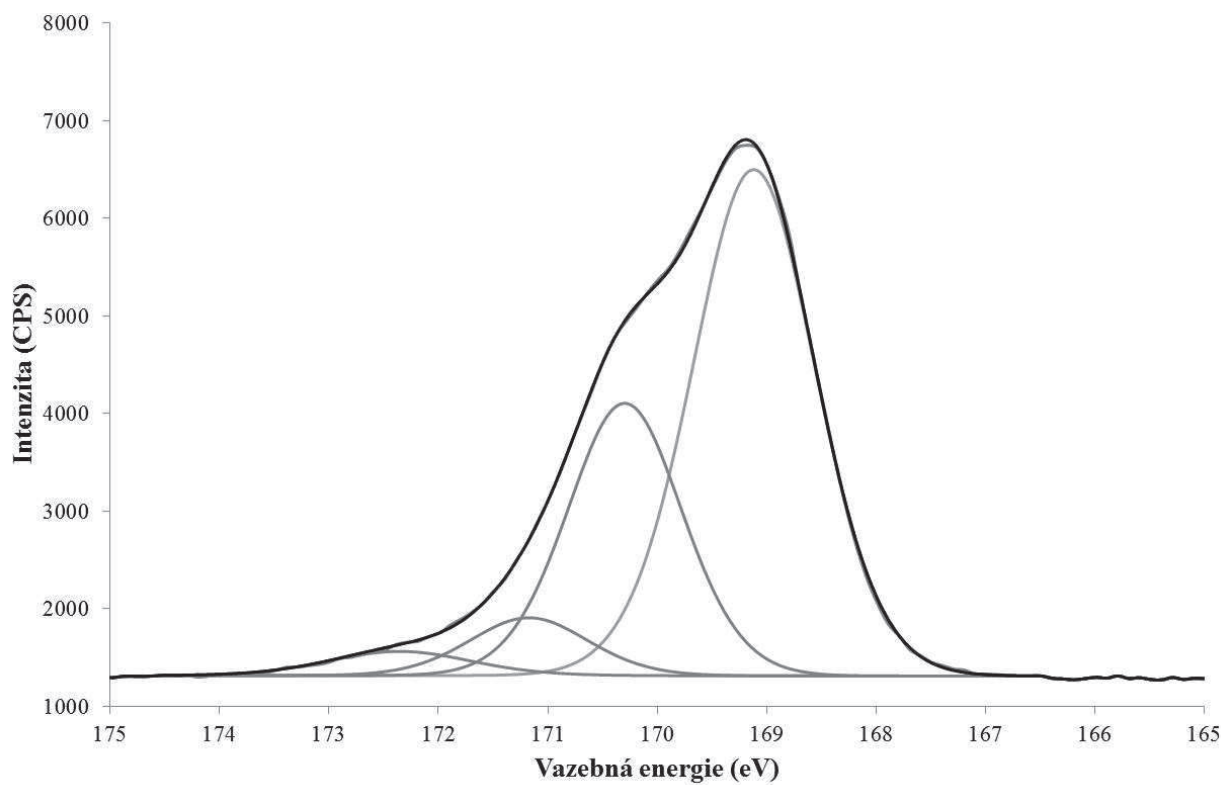
Obr. 41: XPS spektrum uhlíku ( $C\ 1s$ ) na příkladu frakce F42.

V případě signálu  $N\ 1s$  byly dva píky získány proložením křivky, viz Obr. 42. Pík 400,0 eV může být připsán pyrrolům, pyridonům, amidům, sekundárním a terciárním aminům a imidům. Bohužel, tyto jednotky nemohou být od sebe jasně odděleny kvůli podobné vazebné energii [226, 227]. S ohledem na tvrzení v literatuře [228, 229, 230] lze předpokládat, že pík 400,0 eV souvisí především s pyrroly. Pík 402,3 eV může být připsán protonovaným aminům, kvartérnímu dusíku, nebo oxidovanému dusíku (N-O) [231, 232]. Vznik kvartérního dusíku je v literatuře vysvětlován interakcí (protonací) dusíku pyridinu se sousedící skupinou fenolu [230]. Přikláníme se zde spíše k názoru, že výskyt píku 402,1 eV je důsledkem protonovaných aminů, nebo kvartérního dusíku.

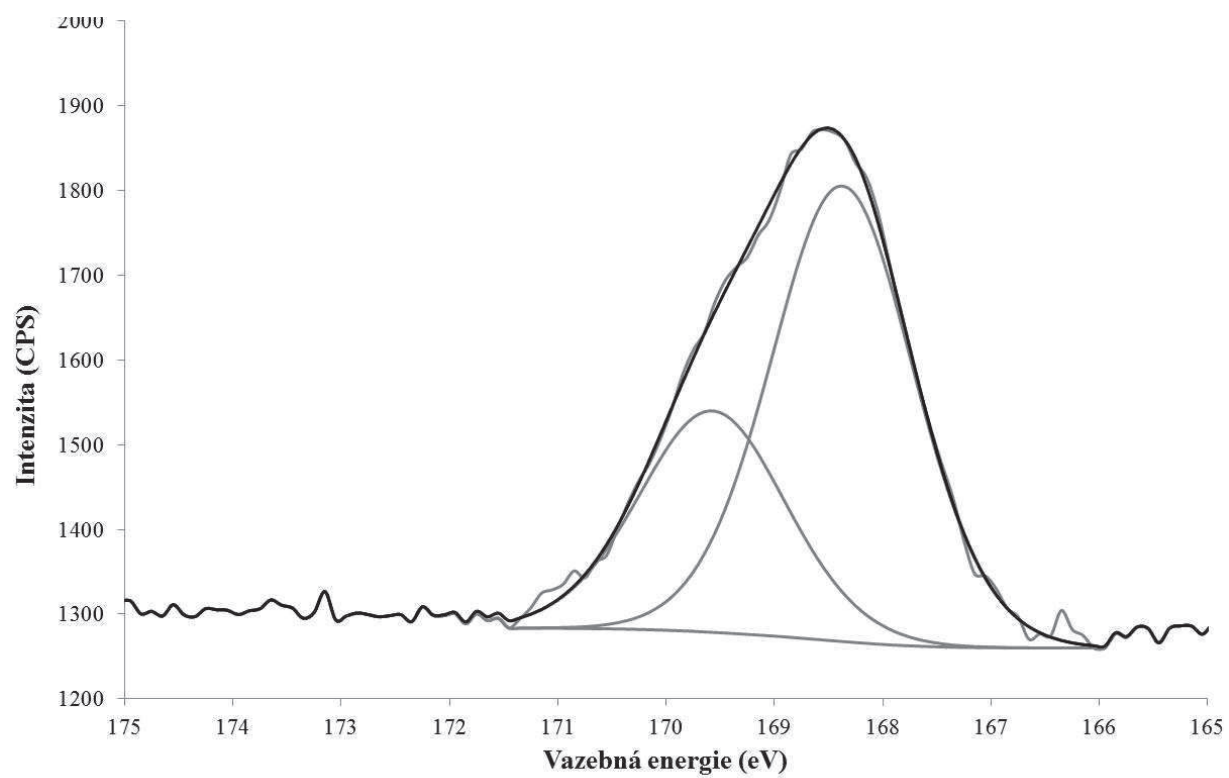


Obr. 42: XPS spektrum dusíku ( $N\ 1s$ ) na příkladu frakce  $F_{42}$ .

V případě frakce  $A_7$  byla síra zjištěna ve dvou rozdílných chemických stavech, viz Obr. 43. První pík s vazebnou energií 169,1 eV přísluší síranům a může být připsán sádře, která byla detekována pomocí FTIR. Druhý pík byl obdržěn při 171,2 eV, ale jeho přiřazení konkrétní funkční skupině je nejasné. Na základě dostupné literatury nelze k této vazebné energii připsat danou chemickou formu síry. Omezujeme se pouze na tvrzení, že ve frakci  $A_7$  se síra vyskytuje ve dvou chemických stavech, z nichž jeden přísluší síranům (sádře). Ostatní frakce ve svých spektrech 2p obsahují pouze první pík 169,1 eV odpovídající sádře, viz Obr. 44.



Obr. 43: XPS spektrum síry (S 2p) na příkladu frakce A<sub>7</sub>.

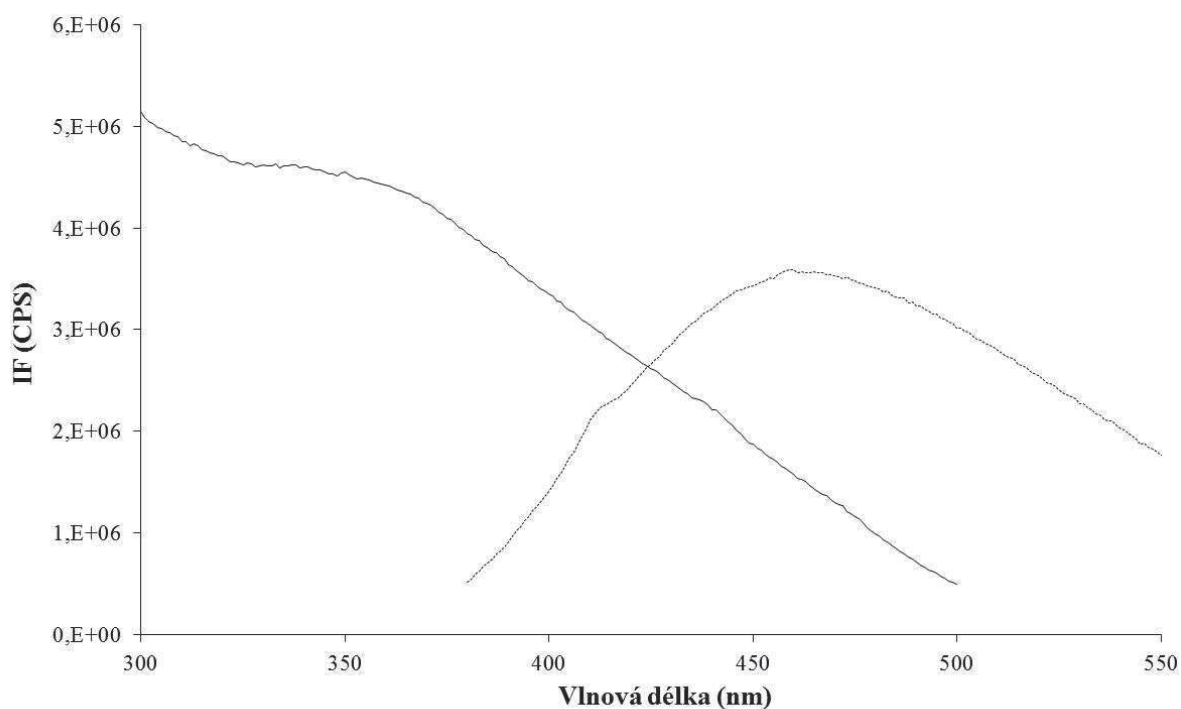


Obr. 44: XPS spektrum síry (S 2p) na příkladu frakce C<sub>21</sub>.

## Fluorescenční spektrometrie

Emisní spektra všech frakcí jsou charakterizována širokým pásem s maximem při 459 nm. Příklad emisního spektra je na Obr. 45. Ramínko na křivce v oblasti 410–415 nm odpovídá Ramanovu pásu vody. Tvar spekter a jejich hodnota maxima leží v typickém rozmezí pro fulvinové kyseliny [233, 234].

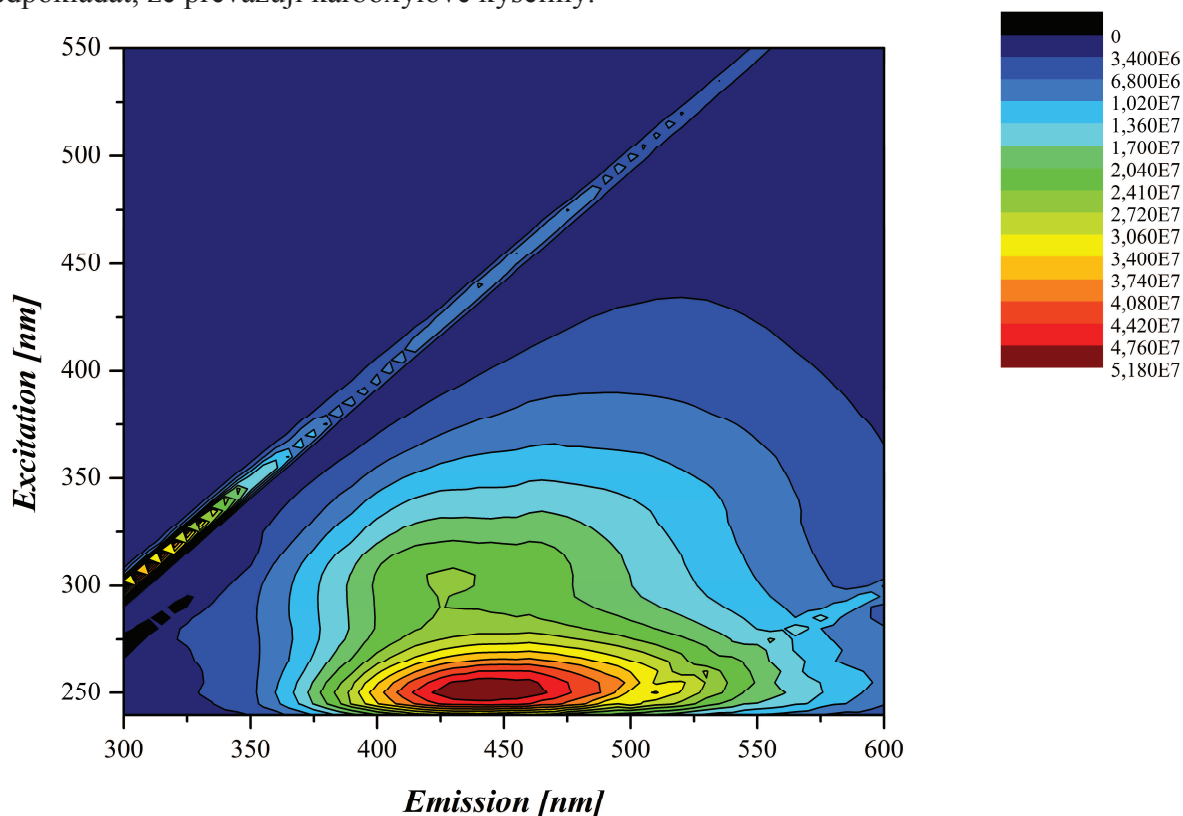
Excitační spektra všech frakcí postrádají zřetelné maximum a kopírují více či méně průběh UV-VIS spekter, viz výše a Obr. 39.



Obr. 45: Fluorescenční emisní spektrum (čárkovaná čára) a excitační spektrum (plná čára) na příkladu frakce E<sub>35</sub>.

Excitačně-emisní spektrum (EEM) vybrané frakce C<sub>21</sub> je ukázáno na Obr. 46. Spektra všech frakcí byla shodná a byla charakterizována přítomností dvou fluorescenčních oblastí s vzájemně rozlišenou pozicí píků označovaných běžně jako A a C. Fluorescenční pík A se nachází při maximu 250/440 nm (excitační/emisní vlnová délka) a pík C při 300/425 nm. Přesná struktura fluoroforů zodpovědná za vznik maxim není známa. Podle předchozích studií [235, 236] lze pík A připsat fulvinovým kyselinám a jim podobným strukturám a pík C lze připsat strukturám podobným huminovým kyselinám. Intenzita fluorescence (IF) je vyšší pro oblast fulvinových kyselin než v případě oblasti huminových kyselin. Vyšší intenzita spojená s fulvinovými kyselinami může být ukazatelem přítomnosti jednodušších struktur s méně kondenzovanými aromatickými kruhy nebo vyšší mírou konjugovaného systému nenasycených alifatických struktur [219, 233]. Taktéž přítomnost elektron donorních funkčních skupin může zvýšit intenzitu fluorescence zvýšením energetického rozdílu mezi základním a singletovým stavem [219, 233]. Naopak, nižší hodnota IF u huminových kyselin může být vysvětlena přítomností kondenzovanějších aromatických jader nebo více konjugovaných systémů nenasycených alifatických struktur. Nižší hodnota IF může být rovněž způsobena přítomností elektron akceptorních funkčních skupin nebo zapojení fluoroforů do intramolekulárních a intermolekulárních interakcí [219, 233]. Podle excitační

vlnové délky píku C lze usuzovat na obsah některých funkčních skupin v huminových látkách. Pokud se pík C nachází v oblasti excitační vlnové délky 300–350 nm, pak převažují fluorofory s karboxylovými skupinami, zatímco v případě vlnové délky 350–400 nm převažují hydroxylové funkční skupiny [154]. V případě frakcí s maximem 300/425 nm lze předpokládat, že převažují karboxylové kyseliny.



Obr. 46: Excitačně-emisní spektrum vyluhu C<sub>21</sub>. Ostatní frakce měly stejné spektrum.

Aby byla stanovena míra aromaticity frakcí pomocí fluorescenční spektrometrie, byly použity Milori index a Zsolnay index. Milori a spol. [237] navrhli použít vlnovou délku modrého světla jako excitační zdroj a celkovou plochu pod získaným spektrem (440 nm) vypočítat jako Milori index. V případě Zsolnay indexu byla spektra rozdělena do čtyř oblastí, z nichž byl vypočten poměr mezi plochami poslední části (ohraničené 570–641 nm) a první části (ohraničené 356–432 nm) podle Zsolnay a spol. [144]. Nejmenší míra aromaticity byla pozorována u frakcí A<sub>7</sub> a B<sub>14</sub> (případně u frakce C<sub>21</sub>), viz Tab 24. Ve zbývajících frakcích byly rozdíly mezi hodnotami indexů relativně malé.

Vzájemné srovnání indexů mezi jednotlivými frakcemi nenaznačuje výrazné rozdíly. S ohledem na výsledky SUVA<sub>254</sub> a E<sub>250/365</sub> lze tvrdit, že aromaticita rostla slabě pro jednotlivé frakce vzestupném pořadí, ačkoliv nárůst může být považován za zanedbatelný od frakce C<sub>21</sub>. To může být vysvětleno tím, že první frakce (A<sub>7</sub> a B<sub>14</sub>) tvoří menší molekuly s alifatickými strukturami nebo strukturami s nízkou aromaticitou, které se rozpouštěly přednostně.

Fulvinové kyseliny jsou známy schopností tvořit rozpustné cheláty/komplexy s kationty jako například s živinami, které mohou být následně transportovány difúzí nebo konvenčním tokem ke kořenům rostlin [238]. Na druhou stranu, fulvinové kyseliny (obecněji ve vodě rozpustné organické frakce), včetně fulvátů se živinami, mohou být vyplavovány do nižších vrstev půdy z ornice nebo mohou tvořit součást podzemní vody. Tedy ztráta živin ze svrchní

půdy a kontaminace podzemních vod by nemusela být zcela vyloučena, jestliže lignit je aplikován jako hnojivo, nebo půdní kondicionér.

### 6.5.5 Termochemolýza

Termochemolýzát byl charakterizován převahou aromatických sloučenin (77 % z identifikovaných molekul), zahrnující benzenkarboxylové kyseliny, zvláště methoxybenzenové kyseliny (kyseliny byly identifikovány jako methylestery) a v menší míře methoxybenzeny. Menší příspěvek (23 % z identifikovaných molekul) připadnul na alifatické sloučeniny, tvořící malé dikarboxylové kyseliny, mastné kyseliny a polyoly. Přehled identifikovaných molekul je uveden v Tab. 25.

V produktech byly nejvíce zastoupeny methylestery 3,4-dimethoxy, 3,4,5-trimethoxy- a 4-methoxybenzoové kyseliny, které mohou představovat konečné kroky v oxidaci vedlejších řetězců během mikrobiální degradace ligninu a zachovalé části huminových struktur [79]. Nicméně, je potřeba také upozornit, že původ některých methylesterů benzenové kyseliny může být částečně vysvětlen na základě sekundárních reakcí způsobených TMAH [81, 239].

Methoxybenzeny, které byly detekovány v menším množství, mají nejasný původ. Molekuly 1,2-dimethoxybenzen a 1,2,3-trimethoxybenzen nejsou pouze specifické pro lignin, ale mohou být také odvozeny z jiných biopolymerů jako například cukrů (včetně 1,2,4-trimethoxybenzenu) a taninu [191].

Alifatické dikarboxylové kyseliny uvolněné termochemolýzou zahrnovaly jantarovou kyselinu, glutarovou kyselinu, methyljantarovou kyselinu a adipovou kyselinu. Z trikarboxylových kyselin byla identifikována propan-1,2,3-trikarboxylová kyselina.

Mnohé z těchto kyselin byly již detekovány mezi produkty huminových látek po aplikaci např. alkalické hydrolyzy, oxidačních reakcí, termochemolýzy [107, 190, 240]. Původ malých kyselin je dáván do souvislosti s degradační sítí struktury huminových látek, neboť na tyto kyseliny je nahlíženo jako na pozůstatky můstků mezi aromáty [241]. Bylo také publikováno, že např. methyljantarová kyselina může vznikat štěpením aromatických kruhů [80].

Jednoduché alifatické dikarboxylové kyseliny, zvláště jantarová, glutarová a adipová kyselina, by mohly být spíše považovány za produkty biologické degradace. Tyto kyseliny se totiž běžně vyskytují v přírodě jako přímé produkty (jantarová kyselina), nebo vedlejší produkty metabolismu (Krebsův cyklus, glyoxylátový cyklus) živočišných, rostlinných a mikrobiálních buněk [69]. Glutarová a adipová kyselina jsou produkovány během methanogenní fermentace aromatických látek, které tvoří fenol nebo benzoát jako meziprodukt [242].

Mastné kyseliny, identifikované se jako methylestery, zaujímaly minoritní podíl mezi termochemolýzními produkty a zahrnovaly  $n$ -C<sub>14</sub> a  $n$ -C<sub>16</sub>. Mastné kyseliny s krátkými uhlíkatými řetězci (<C<sub>20</sub>) jsou v živém systému všudypřítomné [243] a byly pravděpodobně uvolněny rozštěpením esterových skupin v huminových látkách.

Dva polyoly, dulcitol a 1,2,6-trihydroxyhexan (vyskytující se jako methylether) byly zjištěny mezi produkty a jejich původ lze připsat cukrům redukovaným během diagenese [244].



Tab. 25: Seznam identifikovaných sloučenin a jejich kvantitativní zastoupení.

Identifikované sloučeniny	Kvantifikace (nmol g <sup>-1</sup> )
Butandiová kyselina, dimethyl ester	7,8
Methylbutandiová kyselina, dimethyl ester	3,7
Glutarová kyselina, dimethyl ester	4,8
1,2-dimethoxybenzen	2,2
Adipová kyselina, dimethyl ester	2,0
1,2,6-trimethoxyhexan	8,7
1,2,3-trimethoxybenzen	2,3
3-methoxy-benzoová kyselina, methyl ester	7,7
1,2,4-trimethoxybenzen	3,0
4-methoxy-benzoová kyselina, methyl ester	16,0
Trimethyl propan-1,2,3-trikarboxylát	8,3
3-methoxy-4-methylbenzoová kyselina, methyl ester	2,6
4-methoxybenzenoctová kyselina, methyl ester	2,1
Dulcitol, hexamethyl ether	8,5
3-hydroxymandlová kyselina, dimethyl ether, methyl ester	5,4
3,5-dimethoxybenzoová kyselina, methyl ester	2,5
Veratrová kyselina, methyl ester	82,9
3,4-dimethoxybenzenoctová kyselina, methyl ester	5,0
3,4,5-trimethoxybenzoová acid, methyl ester	16,1
Tetradekanová kyselina, methyl ester	1,4
3,4-dihydroxymandlová kyselina, dimethyl ether, methyl ester	13,9
Hexadekanová kyselina, methyl ester	2,6

### 6.5.6 Analýza extraktu

Výsledky analýzy GC-MS ukázaly (Tab. 24), že z vodného roztoku frakcí byly chloroformem extrahovány aromatické sloučeniny (72 % z identifikovaných molekul), zahrnující benzoovou kyselinu a její deriváty a 3-vanilpropanol, a alifatické sloučeniny (28 % z identifikovaných molekul), zahrnující mastné kyseliny a glycerol.

Benzoová kyselina a především její deriváty mohou představovat volné produkty vzniklé mikrobiální degradací ligninu, a které byly adsorbovány na lignit nebo zachyceny ve struktuře lignitu. Stejně kyseliny (vyjma benzoové kyseliny) byly detekovány také při termochemolýze ve formě methylesterů, jak už bylo výše zmíněno.

S ohledem na výsledky z analýzy chloroformového extraktu a termochemolýzy je možné předpokládat, že benzoové kyseliny se nacházejí ve volné formě a stejně tak i vázané přes esterovou, nebo etherou vazbu k větším molekulám.

Identifikované aromatické sloučeniny mohou být roztříděny podle typu monomerních jednotek ligninu na guajacylové jednotky (isovanilová kyselina, 3-vanilpropanol), p-hydroxyfenylové jednotky (4-hydroxybenzoová kyselina) a syringilové jednotky (syringová kyselina). Kvantitativní a kvalitativní převaha guajacylových jednotek poukazuje na původ ligninu z nahosemenných rostlin. Samotná benzoová kyselina může pocházet z více zdrojů, neboť je běžným meziproduktem v anaerobní degradaci aromatických sloučenin [242].

Sloučenina 3-vanilpropanol představuje mikrobiálně degradovaný lignin se zachovalým vedlejším řetězcem se dvěma uhlíky.

Z alifatických molekul dominují mastné kyseliny v rozmezí uhlíkatého řetězce  $n\text{-C}_9$  až  $n\text{-C}_{18}$ , z nichž převažovaly  $n\text{-C}_9$ ,  $n\text{-C}_{16}$  a  $n\text{-C}_{18}$ . Z mastných kyselin  $n\text{-C}_{14}$  a  $n\text{-C}_{16}$  byly zjištěny také v produktech termochemolýzy.

Kromě mastných kyselin vázaných přes estery k nízkomolekulárním huminovým látkám, byly rovněž detekovány ve frakcích volné mastné kyseliny (bez kovalentních vazeb), které byly uvolněny z lignitu extrakcí vodou, třebaže mastné kyseliny jsou hydrofobní molekuly a jsou označovány jako nerozpustné ve vodě. Tyto výsledky jsou v souladu s pozorováním [138], kteří zjistili, že promytí lignitu má za následek odstranění některých skupin sloučenin (alifatické uhlovodíky, naftalen, alkylnaftalen, středně polární sloučeniny apod.) nebo změnu v jejich distribuci. Pouze jediná nenasycená kyselina byla zjištěna a to palmitoolejová kyselina.

Také glycerol byl detekován v extraktu a jeho výskyt může souviset s biologickou degradací.

Z hlediska toxicity, zdá se, že identifikované molekuly nepředstavují riziko pro životní prostředí, např. během aplikace lignitu do půdy ve formě hnojiva nebo půdního kondicionéru.

Na druhou stranu je potřeba zdůraznit, že sloučeniny obsahující dusík byly zjištěny pomocí XPS analýzy a z jejich strany je možné očekávat jisté komplikace a v budoucnu je potřeba zaměřit se na jejich studium.

Identifikované sloučeniny v termochemolýzátu a v extraktu pocházejí z huminových látek, zvláště z fulvinových kyselin [136, 165, 190] v souladu se závěry EEM spekter. Některé z těchto identifikovaných molekul mohou vystupovat jako ligandy pro kovy. Například strukturní typy jantarové kyseliny tvořící součást větších molekul mohou se podílet na vázání kovů (živin) prostřednictvím koordinačních vazeb [245]. Z tohoto pohledu, ve vodě rozpustné organické molekuly mohou sloužit jako komplexní činidla živin pro rostliny a na druhou stranu vzhledem k jejich rozpustnosti (a tedy jejich mobilnosti), mohou mít za následek úbytek živin odplavením do nižších vrstev půdního horizontu.

Tab. 26: Seznam identifikovaných molekul a jejich kvantitativní výskyt v chloroformovém extraktu.

Sloučeniny	Kvantifikace (nmol)
Benzoová kyselina	10,1
Glycerol	2,4
Nonanová kyselina	8,4
Dekanová kyselina	4,9
4-hydroxybenzoová kyselina	16,4
Dodekanová kyselina	4,5
3-hydroxy-4-methoxybenzoová kyselina	37,1
3-vanilpropanol	4,4
Tetradekanová kyselina	5,2
4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoová kyselina	3,8
Palmitoelaidová kyselina	3,4
Palmitová kyselina	7,8
Stearová kyselina	7,6

### 6.5.7 Shrnutí

Jihomoravský lignit obsahuje asi 2,7 % ve vodě rozpustných frakcí a z nich tvoří asi 0,3 % TOC. Nejprve jsou převážně rozpouštěny anorganické soli, sádra, kaolinit, (hlavně v případě první frakce A<sub>7</sub>) a menší molekuly pravděpodobně obsahující více alifatických substituentů a struktury s nižší mírou aromaticity (zvláště frakce A<sub>7</sub> a B<sub>14</sub>). Následně nepatrně větší molekuly převažují (od frakce C<sub>21</sub> až J<sub>70</sub>), jejichž aromaticita, velikost molekul a míra substituce (fenoly, karboxylové skupiny, estery) aromatických kruhů je v podstatě stejná. Je potřeba ještě poznamenat, že rozdíly mezi všemi jednotlivými frakcemi jsou minimální.

Všechny frakce jsou charakterizovány přítomností fulvinových kyselin a nízkomolekulárních huminových kyselin. Rovněž ve všech frakcích se nachází sloučeniny dusíku – minimálně ve dvou rozdílných formách. Analýza na molekulární úrovni ukázala, že frakce obsahují benzoovou kyselinu a její deriváty, malé alifatické dikarboxylové kyseliny a polyoly. Většina identifikovaných molekul jasně odráží původ mikrobiální degradací.

Ve frakcích byly zjištěny mastné kyseliny, které se nacházejí jak ve volném stavu, tak ve formě esterů v nízkomolekulárních huminových látkách.

Identifikované sloučeniny ve frakcích mohou vystupovat jako činidla tvořící komplexy a jako zdroj živin pro rostliny. Na druhou stranu by frakce vzhledem ke své rozpustnosti ve vodě mohly zapříčinit vymývání živin ze svrchních vrstev půdy do spodních, nebo tvořit součást spodních vod.

Zdá se, že identifikované sloučeniny nepředstavují z toxického hlediska nebezpečí pro environmentální prostředí. Nicméně, sloučeniny obsahující dusík mohou vzbuzovat jisté rozpaky, a proto je potřeba v budoucnu zaměřit se na jejich studium.

## 7 ZÁVĚR

Studium organické hmoty lignitu bylo provedeno fyzikálně-chemickými metodami, které jsou dostupné na pracovišti fakulty chemické a metodami zavedenými v zahraniční laboratoři University v Poitiers, kde byla také významná část práce realizována.

Jihomoravský lignit obsahuje průměrně 2,1 % bitumenu a představuje tak minoritní složku uhlí. Bitumen má převážně alifatický charakter a navzdory svému nízkému zastoupení ovlivňuje sorpční vlastnosti lignitu. Bylo zjištěno, že bitumen v lignitu má pozitivní efekt na sorpci methylenové modři, který se projevuje vyšší sorpční kapacitou lignitu v porovnání se sorpční kapacitou lignitu po extrakci. V případě sorpce  $\text{Cu}^{2+}$  iontů bylo pozorováno naopak, že sorpční kapacita byla vyšší u extrahovaného lignitu než v případě původního lignitu.

Fluorescenční spektrometrie odhalila, že excitačně-emisní spektrum bitumenu obsahuje čtyři maxima, z nichž jedno se nachází v ultrafialové oblasti ( $A'$ ) a zbývající tři mají hodnoty maxim (excitační/emisní vlnová délka) při 410/475 nm (V1), 410/450 nm (V2) a 430/475 nm (V3), z nichž maximum V1 se překrývá s maximem lignitické huminové kyseliny (410/480 nm). Rovněž oblast  $A'$  bitumenu se částečně překrývá s oblastí A, vyskytující se všeobecně u huminových kyselin. Na základě těchto výsledků, předpokládáme, že při izolaci huminových kyselin z lignitu dochází i k extrahování složek bitumenu, které se projevují jako fluorofory huminových kyselin v oblasti A a maximum 410/480 nm. Na bitumenový původ v poloze okolo V1 může být usuzováno také v případě půdních huminových kyselin.

Pomocí degradačních metod (CuO, termochemolýza a DFRC) byl studován lignin v lignitu. Převažovaly sloučeniny s guajacylovými jednotkami, zatímco syringylové a *p*-hydroxylové strukturní jednotky byly mnohem méně zastoupeny (v případě oxidace CuO *p*-hydroxylové jednotky nebyly vůbec identifikovány). Relativně nová metoda DFRC byla prvně aplikována na uhlí a pomocí ní byly identifikovány monolignoly (*trans p*-kumaryl diacetát, *cis/trans* koniferyl diacetát, *cis/trans* sinapyl diacetát), které vznikly rozštěpením  $\beta$ -O-4 vazeb. Z použitých metod byla DFRC metoda nejvíce specifická vzhledem ke vzniku monolignolů a tím také umožňující zjistit míru degradace ligninu. Bylo tak zjištěno, že lignit obsahuje stále zachovalé jednotky ligninu.

Peroxidem vodíku byla provedena oxidace jihomoravského lignitu za různé teploty a času, aby byly zjištěny nejvhodnější reakční podmínky pro vznik malonové a jantarové kyseliny. Malonová kyselina a jantarová kyselina vznikaly velmi selektivně a dominantně. Nejvhodnější podmínky pro vznik malonové kyseliny byly při teplotě 50 °C po dobu 4 h. Největší množství jantarové kyseliny bylo obdrženo po čtyřech hodinách oxidace při teplotě 40 °C. Výtěžky jantarové kyseliny byly asi desetkrát nižší ve srovnání s malonovou kyselinou. Malonová a jantarová kyselina vznikly oxidací aromatických jednotek spojených methylovými a ethylovými můstky, přičemž jejich dominantní převaha v porovnání s jinými identifikovanými kyselinami poukazuje na významnou roli methylových a ethylových můstků mezi aromáty v jihomoravském lignitu. Další z významnějších molekul byla ethan-1,1,2-trikarboxylová kyselina, která může souviset se strukturními jednotkami (1,2-difenylethyl)benzen v lignitu. Ostatní identifikované alifatické kyseliny představovaly relativně minoritní část hydrofilních frakcí a ne vždy byly přítomny mezi produkty (např. jablečná kyselina, pimelová kyselina, adipová kyselina). Vysoké kvantitativní zastoupení

a selektivita malonové kyseliny a jantarové kyseliny oxidací jihomoravského lignitu nastiňuje potenciál tohoto lignitu pro nové neenergetické využití.

Lignit a vzorky lignitu různě upravené (extrakcí, demineralizací, remineralizací a loužením vodou) byly zkoumány termochemolýzou s TMAH. Bylo identifikováno na 50 sloučenin, z nichž převažovaly aromatické molekuly a v menší míře alifatické molekuly tvořené mastnými kyselinami. Distribuce nasycených mastných kyselin ukázala bimodální průběh, přičemž hlavní maximum bylo u  $n$ -C<sub>28</sub> a druhé menší maximum se nacházelo u  $n$ -C<sub>16</sub>. Pouze v případě lignitu po extrakci bylo druhé menší maximum zanedbatelně vyšší u  $n$ -C<sub>18</sub>. Dle bimodální distribuce mastných kyselin bylo zjištěno, že tyto kyseliny pocházejí převážně z vyšších rostlin a v menší míře jsou mikrobiologického původu.

Vliv úpravy lignitu byl nejvíce zřetelný v případě demineralizovaného lignitu (a remineralizovaného lignitu v důsledku předchozí demineralizace kyselinami), neboť termochemolýzou vzniklo nejvíce alifatických produktů. V případě lignitu po extrakci vzniklo naopak nejméně alifatických molekul kvůli extrakci alifatických molekul během úpravy lignitu.

Lignit a upravené vzorky (vyjma louženého lignitu vodou) byly zkoumány pomocí FTIR metody a následně sledovány změny funkčních skupin během pyrolýzy. Přiřazení funkčních skupin bylo provedeno na základě srovnání výsledků a dostupné literatury. Ke zkoumání degradace funkčních skupin během pyrolýzy byla využita rovněž term gravimetrie ve spojení s FTIR a pyr-GC-MS (pouze v případě lignitu). V literatuře se často vyskytují rozpory v přiřazení funkčních skupin k jednotlivým pásům lignitu a věříme, že naše výsledky umožnily přinejmenším základ pro lepší orientaci. Pomocí TGA-FTIR byl sledován vznik hlavních plynů (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O) v průběhu degradace v atmosféře dusíku. Těmto plynům byly připsány prekurzory a degradační děje byly dány do souvislosti s TGA (resp. DTGA) křivkami. Analýza pomocí pyr-GC-MS umožnila hlubší pohled na typ molekul vznikajících v závislosti na degradaci. Při degradaci do 380 °C byly identifikovány především deriváty fenolů a nad teplotu 380 °C se objevil první zástupce benzenderivátů. V rozmezí teplot 460–560 °C byly zjištěny první deriváty naftalenu. Při vyšší teplotě nad 560 °C byly zjištěny další zástupci polycyklických sloučenin, např. deriváty bifenyly, fluoren, derivát indenu. Při pyrolýze nad 460 °C byly zjištěny také heterocyklické molekuly derivátů benzofuranu. V pyrolýzátu do teploty 400 °C byl zjištěn také levoglukosenon, který pochází nejspíše z celulosy. Z úpravy lignitu byla nejmarkantnější demineralizace, jak ukázaly výsledky FTIR a TG-FTIR.

Pro neenergetické aplikace lignitu v zemědělství (ale i v jiných oblastech, kde lignit přichází do kontaktu s vodou – např. sorpční procesy) má význam studium frakcí izolovaných z jihomoravského lignitu, který obsahuje asi 2,7 % ve vodě rozpustných látek. Všechny frakce lze charakterizovat přítomností fulvinových kyselin a nízkomolekulárních huminových kyselin. Rovněž ve všech frakcích se nachází sloučeniny dusíku – minimálně ve dvou rozdílných formách. Analýza na molekulární úrovni ukázala, že frakce obsahují benzoovou kyselinu a její deriváty, malé alifatické dikarboxylové kyseliny a polyoly. Většina identifikovaných molekul jasně odráží původ mikrobiální degradací.

Ve frakcích byly zjištěny mastné kyseliny, které se nacházejí jak ve volném stavu, tak ve formě esterů v nízkomolekulárních huminových látkách.

Identifikované sloučeniny ve frakcích mohou vystupovat jako činidla tvořící komplexy a jako zdroj živin pro rostliny. Na druhou stranu by frakce vzhledem ke své rozpustnosti

ve vodě mohly zapříčinit vymývání živin ze svrchních vrstev půdy do spodních, nebo tvořit součást spodních vod.

Zdá se, že identifikované sloučeniny nepředstavují z toxického hlediska nebezpečí pro environmentální prostředí. Nicméně, sloučeniny obsahující dusík mohou vzbuzovat jisté rozpaky, a proto je potřeba v budoucnu zaměřit se na jejich studium.

Práce kromě uvedených poznatků také přináší náměty pro další výzkum. Zvláště zajímavé může být pokračovat ve studiu excitačně-emisních spekter bitumenu a jeho fluoroforů se vztahem k huminovým kyselinám. Dále bylo by vhodné hlouběji prostudovat význam jednotlivých degradačních metod pro studium ligninu. A konečně zaměřit se na analýzu dusíkatých molekul ve vodných výluzích z lignitu.

## 8 LITERATURA

---

- [1] ROUBÍČEK, Václav a Jaroslav BUCHTELE. Uhlí. Ostrava: MONTANEX, 2002. Odborné publikace. ISBN 80-7225-063-9.
- [2] HAENEL, Matthias W. Recent progress in coal structure research. *Fuel*. 1992, roč. 71, č. 11, s. 1211–1223.
- [3] GLICK, David C. a Alan DAVIS. Operation and composition of the Penn State coal sample bank and data base. *Organic Geochemistry*. 1991, roč. 17, č. 4, s. 421–430.
- [4] HUSTAD, Johan a Maria BARRIO. What is biomass. *The Online Combustion Handbook* [online]. 17-10-2000 [cit. 2012-01-14]. Dostupné z: <http://www.handbook.ifrf.net/handbook/cf.html?id=23>.
- [5] KILLOPS, Stephen a Vanessa KILLOPS. *An introduction to organic geochemistry*. 2. vyd. Oxford: Wiley-Blackwell, 2005. ISBN 978-0-6320-6504-2.
- [6] KELEMEN, S.R., M. L. GORBATY a P. J. KWIATEK. Quantification of Nitrogen Forms in Argonne Premium Coals. *Energy Fuels*. 1994, roč. 8, č. 4, 896–906.
- [7] BOUDOU, J. P. a J. ESPITALIÉ. Molecular nitrogen from coal pyrolysis: Kinetic modelling. *Chemical Geology*. 1995, roč. 126, 3-4, 319–333.
- [8] BURCHILLA, Paul a Lynne S. WELCH. Variation of nitrogen content and functionality with rank for some UK bituminous coals. *Fuel*. 1989, roč. 68, č. 1, 100–104.
- [9] BOUDOU, J. P., A. MARIOTTI a OUDIN. Unexpected enrichment of nitrogen during the diagenetic evolution of sedimentary organic matter. *Fuel*. 1984, roč. 63, č. 11, s. 1508–1510.
- [10] LEPPÄLAHTI, Jukka a Tiina KOLJONEN. Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature review. *Fuel Processing Technology*. 1995, roč. 43, č. 1, s. 1–45.
- [11] MULLINS, Oliver C., Sudipa MITRA-KIRTLEY, Jan VAN ELP a Stephen P. CRAMER. Molecular Structure of Nitrogen in Coal from XANES Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 1993, roč. 47, č. 8, s. 1268–1275.
- [12] CALKINS, William H. The chemical forms of sulfur in coal: a review. *Fuel*. 1994, roč. 73, č. 4, s. 475–484.
- [13] LI, Wendi a Eung Ha CHO. Coal Desulfurization with sodium hypochlorite. *Energy Fuels*. 2005, roč. 19, č. 2, s. 499–507
- [14] GORBATY, Martin L. Prominent frontiers of coal science: past, present and future. *Fuel*. 1994, roč. 73, č. 12, s. 1819–1828.
- [15] MAES, Inge I., Grazyna GRYGLEWICZ, Helena MACHNIKOWSKA, Jan YPERMAN, Dirk V. FRANCO, Jules MULLENS a Lucien C. VAN POUCKE. Rankdependence of organicsulfurfunctionalities in coal. *Fuel*. 1997, roč. 76, č. 5, 391–396.
- [16] GEORGE, Graham N., Martin L. GORBATY, Simon R. KELEMEN a Michael SANSONE. Direct determination and quantification of sulfur forms in coals from the Argonne Premium Sample Program. *Energy Fuels*. 1991.
- [17] HATCHER, Patrick G. a David J. CLIFFORD. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. *Organic Geochemistry*. 1997, roč. 27, 5–6, 251–257, 259–274.

- 
- [18] MCKINNEY, D.E. a P.G. HATCHER. Characterization of peatified and coalified wood by tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis. *International Journal of Coal Geology*. 1996, roč. 32, 1–4, s. 217–228.
- [19] KNICKER, H., P.G. HATCHER a A.W. SCARONI. A solid-state  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopic investigation of the origin of nitrogen structures in coal. *International Journal of Coal Geology*. 1996, roč. 32, č. 1, s. 255–278.
- [20] TEGELAAR, E.W., J.W. DE LEEUW a C. SAIZ-JIMENEZ. Possible origin of aliphatic moieties in humic substances. *Science of The Total Environment*. 1989, 81–82, s. 1–17.
- [21] MATHEWS, Jonathan P. a Alan L. CHAFFEE. The molecular representations of coal – A review. *Fuel*. 2012, roč. 96, s. 1–14.
- [22] MARZEC, Anna. Towards an understanding of the coal structure: a review. *Fuel Processing Technology*. 2002, roč. 77-78, č. 20, s. 25–32.
- [23] MATHEWS, Jonathan P., Adri C.T. VAN DUIN, a Alan L. CHAFFEE. The utility of coal molecular models. *Fuel Processing Technology*. 2011, roč. 92, č. 4, s. 718–728.
- [24] VAN HECK, K.H. Progress of coal science in the 20th century. *Fuel*. 2000, roč. 79, č. 1, s. 1–26.
- [25] STRAKA, Pavel. Chemická struktura černých uhlí. *Chemické listy*. 2000, roč. 94, č. 5, s. 299–307.
- [26] VANDENBROUCKE, M. a C. LARGEAU. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*. 2007, roč. 38, č. 5, s. 719–833.
- [27] IINO, Masashi. Network structure of coals and association behavior of coal-derived materials. *Fuel Processing Technology*. 2000, roč. 62, 2-3, s. 89–101.
- [28] LUCHT, Lucy M., John M. LARSON, a Nikolaos A. PEPPAS. Macromolecular structure of coals. 9. Molecular structure and glass transition temperature. *Energy Fuels*. 1987, roč. 1, č. 1, 56–58.
- [29] KRZESIŃSKA, Marta. Averaged Structural Units in Bituminous Coals Studied by Means of Ultrasonic Wave Velocity Measurements. *Energy Fuels*. 2001, roč. 15, č. 4, s. 930–935.
- [30] MARZEC, Anna. Macromolecular and molecular model of coal structure. *Fuel Processing Technology*. 1986, roč. 14, s. 39–46.
- [31] ČERNÝ, Jaroslav a Helena PAVLÍKOVÁ. Structural Analysis of Low-Rank-Coal Extracts and Their Relation to Parent Coals. *Energy Fuels*. 1994, roč. 8, č. 2, s. 375–379.
- [32] DAVIS a Patrick G. HATCHER. The dynamic nature of coal's macromolecular structure: viscoelastic analysis of solvent-swollen coals. *Energy Fuels*. 1993, roč. 7, č. 4, 463–468.
- [33] CODY, G. D., S. ESER, A. DAVIS, M. SOBKOWIAK, S. SHENOY a P. C. PAINTER. Temperature dependence of the swelling of coals in pyridine. *Energy Fuels*. 1992, roč. 6, č. 6, 716–719.
- [34] CODY, George D., Alan DAVIS a Patrick G. HATCHER. Physical structural characterization of bituminous coals: stress-strain analysis in the pyridine-dilated state. *Energy Fuels*. 1993, roč. 7, č. 4, 455–462.
- [35] NISHIOKA. Evidence for the associated structure of bituminous coal. *Fuel*. 1993, roč. 72, č. 12, s. 1719–1724.
- [36] NISHIOKA, Masaharu. The associated molecular nature of bituminous coal. *Fuel*. 1992, roč. 71, č. 8, s. 941–948.



- 
- [37] NISHIOKA. Evidence for the associated structure of bituminous coal. *Fuel*. 1993, roč. 72, č. 12, s. 1719–1724.
- [38] NISHIOKA, Masaharu. The associated molecular nature of bituminous coal. *Fuel*. 1992, roč. 71, č. 8, s. 941–948.
- [39] TAKANOHASHI, Toshimasa, Takayuki YANAGIDA a Masashi IINO. Extraction and Swelling of Low-Rank Coals with Various Solvents at Room Temperature. *Energy Fuels*. 1996, roč. 10, č. 5, 1128–1132.
- [40] NISHIOKA, Masaharu. Multistep extraction of coal. *Fuel*. 1991, roč. 70, č. 12, s. 1413–1419.
- [41] NISHIOKA, Masaharu. Role of Solvation for Coal Swelling in Slurry. *Energy Fuels*. 2002, roč. 16, č. 5, 1109–1115.
- [42] PEKAŘ, Miloslav. Affinity of the South Moravian lignite for fluoride anion. *Petroleum Coal*. 2006, roč. 48, č. 3, s. 1–5.
- [43] MAE, Kazuhiro, Hiroyuki SHINDO a Kouichi MIU. A New Two-Step Oxidative Degradation Method for Producing Valuable Chemicals from Low Rank Coals under Mild Conditions. *Energy Fuels*. 2001, roč. 15, č. 3, 611–617.
- [44] PEKAŘ, Miloslav. Fluoride Anion Binding by Natural Lignite (South Moravian Deposit of Vienna Basin). *Water, Air, & Soil Pollution*. 2009, roč. 197, 1–4, s. 303–312.
- [45] KUČERÍK, J., M. PEKAŘ a M. KLUČÁKOVÁ. South-Moravian lignite - potential source of humic acids. *Petroleum and coal*. 2003, roč. 45, 1–2, s. 58–62.
- [46] CAVANI, C., C. CIAVATTA a C. GESSA. Identification of organic matter from peat, leonardite and lignite fertilisers using humification parameters and electrofocusing. *Bioresour Technology*. 2003, roč. 86, 45–52.
- [47] NOVÁK, Jaromír, Josef KOZLER, Pavel JANOŠ, Jiřina ČEŽÍKOVÁ, Věnceslava TOKAROVÁ a Libuše MADRONOVÁ. Humicacids from coals of the North-Bohemian coal field: I. Preparation and characterisation. *Reactive and Functional Polymers*. 2001, roč. 47, č. 2, 101–109.
- [48] SONG, Chunshan a Harold H. SCHOBERT. Non-fuel uses of coals and synthesis of chemicals and materials. *Fuel*. 1996, roč. 75, č. 6, s. 724–736.
- [49] PEHLIVAN, E. a Gode G. ARSLAN. Removal of metal ions using lignite in aqueous solution – Low cost biosorbents. *Fuel Processing Technology*. 2007, roč. 88, č. 1, s. 99–106.
- [50] MOHAN, Dinesh a Subhash CHANDER. Single, binary, and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, roč. 299, č. 1, s. 76–87.
- [51] POLAT, H., M. MOLVA a M. POLAT. Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. *International Journal of Mineral Processing*. 2006, roč. 79, č. 4, s. 264–273.
- [52] GUPTA, V. K. a SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*. 2009, roč. 90, č. 8, s. 2313–2342.
- [53] ALLEN, Stephen J., Lisa J. WHITTEN, Margaret MURRAY, Orna DUGGAN a Pauline BROWN. The Adsorption of Pollutants by Peat, Lignite and Activated Chars. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1997, roč. 68, č. 4, 442–452.

---

[54] GIANNOULI, Andriana, Stavros KALAITZIDIS, George SIAVALAS, Adamantia CHATZIAPOSTOLOU, Kimon CHRISTANIS, Stefanos PAPAZISIMOU, Cassiani PAPANICOLAOU a Antonis FOSCOLOS. Evaluation of Greek low-rank coals as potential raw material for the production of soil amendments and organic fertilizers. *International Journal of Coal Geology*. 2009, roč. 77, 3–4, s. 383–393.

[55] PEKAŘ, Miloslav. Progressive and efficient non-energy applications of lignite. *Acta Research Reports*. 2009, č. 18, s. 11–15.

[56] SCHOBERT, H. H. a C. SONG. Chemicals and materials from coal in the 21st century. *Fuel*. 2002, roč. 81, č. 1, s. 15–32.

[57] VÁLKOVÁ, Dana, Laurent GRASSET a André AMBLÈS. Molecular compounds generated by ruthenium tetroxide oxidation and preparative off line thermochemolysis of lignite humic acids from South Moravia: Implications for molecular structure. *Fuel*. 2009, roč. 88, č. 11, s. 2113–2121.

[58] MIURA, Kouichi. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals. *Fuel Processing Technology*. 2000, roč. 62, 2–3, s. 119–135.

[59] MIURA, Kouichi, Kazuhiro MAE, Hajime OKUTSU a Nori-aki MIZUTANI. New Oxidative Degradation Method for Producing Fatty Acids in High Yields and High Selectivity from Low-Rank Coals. *Energy Fuels*. 1996, roč. 10, č. 6, 1196–1201.

[60] SEN, Raja, Sunil K. SRIVASTAVA a Madan M. SINGH. Role of instrumental techniques in studies on wet oxidation of coal: A review. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2005, roč. 12, s. 719–726.

[61] OTTO, Angelika a Myrna J. SIMPSON. Evaluation of CuO Oxidation Parameters for Determining the Source and Stage of Lignin Degradation in Soil. *Biogeochemistry*. 2006, roč. 80, č. 2, s. 121–142.

[62] CHABBI, Abad a Cornelia RUMPEL. Decomposition of plant tissue submerged in an extremely acidic mining lake sediment: phenolic CuO-oxidation products and solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *Soil Biology and Biochemistry*. 2004, roč. 36, č. 7, 1161–1169.

[63] DICKENS, Angela F., Jack A. GUDEMAN, Yves GÉLINAS, Jeffrey A. BALDOCK, Willy TINNER, Feng Sheng HU a John I. HEDGES. Sources and distribution of CuO-derived benzene carboxylic acids in soils and sediments. *Organic Geochemistry*. 2007, roč. 38, č. 8, s. 1256–1276.

[64] WYSOCKI, Laura A., Timothy R. FILLEYB a Thomas S. BIANCHI. Comparison of twomethods for the analysis of lignin in marine sediments: CuO oxidation versus tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis. *Organic Geochemistry*. 2008, roč. 39, č. 10, s. 1454–1461.

[65] LEHTONEN, Keijo, Kari HÄNNINEN a Martti KETOLAC. Structurally bound lipids in peat humic acids. *Organic Geochemistry*. 2001, roč. 32, č. 1, 33–43.

[66] RUMPEL, C., I. KÖGEL-KNABNER, H. KNICKER a R. F. HÜTTL. Composition and distribution of organic matter in physical fractions of a rehabilitated mine soil rich in lignite-derived carbon. *Geoderma*. 2000, roč. 98, 3–4, s. 177–192.

[67] WU, Guoxiong a Michèle HEITZ. Catalytic Mechanism of Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in Alkaline O<sub>2</sub> Oxidation of Lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 1995, roč. 15, č.2, s. 189–202.

[68] DEL RIO, J.C. a F. MARTIN. Thermally assisted hydrolysis and alkylation as a novel pyrolytic approach for the structural characterization of natural biopolymers and geomacromolecules. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1996, roč. 15, č. 2, s. 70–79.

- 
- [69] TEMPLIER, Joëlle, Sylvie DERENNE, Jean-Philippe CROUÉ a Claude LARGEAU. Comparative study of two fractions of riverine dissolved organic matter using various analytical pyrolytic methods and a <sup>13</sup>C CP/MAS NMR approach. *Organic Geochemistry*. 2005, roč. 36, č. 10, 1418–1442.
- [70] GRASSET, Laurent a André AMBLÈS. Structural study of soil humic acids and humin using a new preparative thermochemolysis technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1998, roč. 47, č. 1, s. 1–12.
- [71] CHALLINOR, J. M. A pyrolysis-derivatisation-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1989, roč. 16, č. 4, 323–333.
- [72] JOLL, Cynthia A., Daniel COUTON, Anna HEITZ a Robert I. KAGI. Comparison of reagents for off-line thermochemolysis of natural organic matter. *Organic Geochemistry*. 2004, roč. 35, č. 1, s. 47–59.
- [73] SHADKAMI, Farzad a Robert HELLEUR. Recent applications in analytical thermochemolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010, roč. 89, č. 1, s. 2–16.
- [74] MCKINNEY, Daniel E., Daniel M. CARSON, David J. CLIFFORD, Robert D MINARD a Patrick G. HATCHER. Off-line thermochemolysis versus flash pyrolysis for the in situ methylation of lignin: Is pyrolysis necessary?. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1995, roč. 34, č. 1, s. 41–46.
- [75] GRASSET, Laurent, Cédric GUIGNARD a André AMBLÈS. Free and esterified aliphatic carboxylic acids in humin and humic acids from a peat sample as revealed by pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide or tetraethylammonium acetate. *Organic Geochemistry*. 2002, roč. 33, č. 3, 181–188.
- [76] GEFFROY-RODIER, C., L. GRASSET, R. STERNBERG, A. BUCH a A. AMBLÈS. Thermochemolysis in search for organics in extraterrestrial environments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009, roč. 85, 1-2, s. 454–459.
- [77] GUIGNARD, C., L. LEMÉE a A. AMBLÈS. Lipid constituents of peat humic acids and humin. Distinction from directly extractable bitumen components using TMAH and TEAAc thermochemolysis. *Organic Geochemistry*. 2005, roč. 36, č. 2, s. 287–297.
- [78] STEFANOVA, Maya, Dimiter IVANOV, Natalia YANEVA, Stefan MARINOV, Laurent GRASSET a André AMBLÈS. Palaeoenvironment assessment of Pliocene Lom lignite (Bulgaria) from bitumen analysis and preparative off line thermochemolysis. *Organic Geochemistry*. 2008, roč. 39, č. 11, s. 1589–1605.
- [79] LEHTONEN, T., J. PEURAVUORI a K. PIHLAJA. Degradation of TMAH treated aquatic humic matter at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2000, roč. 55, č. 2, s. 151–160.
- [80] JOLL, Cynthia A., Tran HUYNH a Anna HEITZ. Off-line tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis of model compound aliphatic and aromatic carboxylic acids:: Decarboxylation of some ortho- and/or para-substituted aromatic carboxylic acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2003, roč. 70, č. 2, s. 151–167.
- [81] TANCZOS, I., M. SCHÖFLINGER, H. SCHMIDT a J. BALLA. Cannizzaro reaction of aldehydes in TMAH thermochemolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1997, roč. 42, č. 1, s. 21–31.
- [82] SAIZ-JIMENEZ, C., B. HERMOSIN a J.J. ORTEGA-CALVO. Pyrolysis/methylation: A method for structural elucidation of the chemical nature of aquatic humic substances. *Water Research*. 1993, roč. 27, č. 11, s. 1693–1696.

- 
- [83] HATCHER, Patrick G. a Robert D. MINARD. Comment on the origin of benzenecarboxylic acids in pyrolysis methylation studies. *Organic Geochemistry*. 1995, roč. 23, č. 10, s. 991–994.
- [84] CHALLINOR, John M. Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001, roč. 61, 1–2, s. 3–34.
- [85] CLIFFORD, David J., Daniel M. CARSON, Daniel E. MCKINNEY, Jacqueline M. BORTIATYNSKI a Patrick G. HATCHER. A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry*. 1995, roč. 23, č. 2, s. 169–175.
- [86] MCKINNEY, D.E., J.M. BORTIATYNSKI, D.M. CARSON, D.J. CLIFFORD, J.W. DE LEEUW a P.G. HATCHER. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis of the aliphatic biopolymer cutan: insights into the chemical structure. *Organic Geochemistry*. 1996, roč. 24, 6–7, s. 641–650.
- [87] NASIR, Saqib, Tahira B. SARFARAZ, T. Vincent VERHEYEN a A.L. CHAFFEE. Structural elucidation of humic acids extracted from Pakistani lignite using spectroscopic and thermal degradative techniques. *Fuel Processing Technology*. 2011, roč. 92, č. 5, s. 983–991.
- [88] GRASSET, Laurent, Zoja VLČKOVÁ, Jiří KUČERÍK a André AMBLÈS. Characterization of lignin monomers in low rank coal humic acids using the derivatization/reductive cleavage method. *Organic Geochemistry*. 2010, roč. 41, č. 9, s. 905–909.
- [89] PEURAVUORI, J., A.J. SIMPSON, B. LAM, P. ŽBÁNKOVÁ a K. PIHLAJA. Structural features of lignite humic acid in light of NMR and thermal degradation experiments. *Journal of Molecular Structure*. 2007, roč. 826, 2.3, s. 131–142.
- [90] LU, F. a J. RALPH. The DFRC method for lignin analysis 2. Monomers from isolated lignins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1998, roč. 46, č. 2, s. 547–552.
- [91] RALPH, John a Fachuang LU. The DFRC Method for Lignin Analysis. 6. A Simple Modification for Identifying Natural Acetates on Lignins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1998, roč. 46, s. 4616–4619.
- [92] LU, F. a J. RALPH. Derivatization followed by reductive cleavage (DFRC method), a new method for lignin analysis: Protocol for analysis of DFRC monomers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1997, roč. 45, č. 7, s. 2590–2592.
- [93] DEL RIO, J.C., J. RENCORET, G. MARQUES, A. GUTIÉRREZ, D. IBARRA, J.I. SANTOS, J. JIMÉNEZ-BARBERO, L. ZHANG a A.T. MARTÉNEZ. Highly acylated (acetylated and/or p-coumaroylated) native lignins from diverse herbaceous plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008, roč. 56, č. 20, s. 9525–9534.
- [94] LU, F. a J. RALPH. DFRC method for lignin analysis. 1. New method for  $\beta$ -aryl ether cleavage: Lignin model studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1997, roč. 45, č. 12, s. 4655–4660.
- [95] IKEDA, T., K. HOLTMAN, J.F. KADLA, H-M. CHANG a H. JAMEEL. Studies on the effect of ball milling on lignin structure using a modified DFRC method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002, roč. 50, č. 1, s. 129–135.
- [96] LU, F. a J. RALPH. The DFRC Method: a New Method for Structural Characterization of Lignins. In: *U.S. Dairy Forage Research Center* [online]. [cit. 2012-03-28]. Dostupné z: [http://www.ars.usda.gov/sp2UserFiles/Place/36553000/research\\_summaries/RS96\\_pdfs/RS96-29.pdf](http://www.ars.usda.gov/sp2UserFiles/Place/36553000/research_summaries/RS96_pdfs/RS96-29.pdf).

- 
- [97] SOLOMON, P.R., M.A. SERIO, R.M. CARANGELO a R. BASSILAKIS. Analysis of the Argonne Premium Coal Samples by Thermogravimetric Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy Fuels*. 1990, roč. 4, č. 3, s. 319–332.
- [98] MACPHEE, J.A., J.-P. CHARLAND a L. GIROUX. Application of TG–FTIR to the determination of organic oxygen and its speciation in the Argonne premium coal samples. *Fuel Processing Technology*. 2006, roč. 87, č. 4, s. 335–341.
- [99] MAVRIDOU, Evangelia, Prodromos ANTONIADIS, Ralf LITTKE, Andreas LÜCKE a Bernhard M. KROOSS. Liberation of volatiles from Greek lignites during open system non-isothermal pyrolysis. *Organic Geochemistry*. 2008, roč. 39, č. 8, s. 977–984.
- [100] CHARLAND, J.-P., J.A. MACPHEE, L. GIROUX, J.T. PRICE a M.A. KHAN. Application of TG–FTIR to the determination of oxygen content of coals. *Fuel Processing Technology*. 2003, roč. 81, č. 3, s. 211–221.
- [101] FEI, Yi, Louis GIROUX, Marc MARSHALL, W. Roy JACKSON, J.A. MACPHEE, Jean-Pierre CHARLAND a Alan L. CHAFFEE. A comparison of primary lignite structure as determined by pyrolysis techniques with chemical characteristics determined by other methods. *Fuel*. 2006, roč. 85, 7-8, s. 998–1003.
- [102] GIROUX, L., J.-P. CHARLAND a J.A. MACPHEE. Application of Thermogravimetric Fourier Transform Infrared Spectroscopy (TG–FTIR) to the Analysis of Oxygen Functional Groups in Coal. *Energy Fuels*. 2006, roč. 20, č. 5, s. 1988–1996.
- [103] CHARPENAY, Sylvie, Michael A. SERIO a Peter R. SOLOMON. Influence of Maturation on the Pyrolysis Products from Coals and Kerogens. 1. Experiment. *Energy Fuels*. 1996, roč. 10, č. 1, s. 19–25.
- [104] YANG, Jing-biao a Ning-sheng CAI. A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2006, roč. 34, č. 6, s. 650–654.
- [105] YANG, Haiping, Rong YAN, Hanping CHEN, Dong Ho LEE a Chuguang ZHENG. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. 2007, roč. 86, 12-13, s. 1781–1788.
- [106] LIU, Qian, Zhaoping ZHONG, WANG a Zhongyang LUO. Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011, roč. 90, č. 2, s. 213–218.
- [107] ALLARD, Béatrice a Sylvie DERENNE. Oxidation of humic acids from an agricultural soil and a lignite deposit: Analysis of lipophilic and hydrophilic products. *Organic Geochemistry*. 2007, roč. 38, č. 12, s. 2036–2057.
- [108] VASILAKOS, Nicholas P. a Cathy S. CLINTON. Chemical beneficiation of coal with aqueous hydrogen peroxide/sulphuric acid solutions. *Fuel*. 1984, roč. 63, č. 11, s. 1561–1563.
- [109] AHNONKITPANIT, E. , a P. PRASASSARAKICH. Coal desulphurization in aqueous hydrogen peroxide. *Fuel*. 1989, roč. 68, č. 7, s. 819–824.
- [110] DENO, N.C., Kenneth W. CURRY, Barbara A. GREIGGER, A.Daniel JONES, Walter G. RAKITSKY, Karen Ann SMITH, Karen WAGNER a Robert D. MINAED. Dihydroaromatic structure of Illinois No. 6 Monterey coal. *Fuel*. 1980, roč. 59, č. 10, s. 694–698.
- [111] DENO, N.C., Barbara A. GREIGGER, A.Daniel JONES, Walter G. RAKITSKY, Karen Ann SMITH a Robert D. MARD. Chemical structure of Wyodak coal. *Fuel*. 1980, roč. 59, č. 10, s. 699–700.

---

[112] LIU, Zhen-Xue, Ze-Chang LIU, Zhi-Min ZONG, Xian-Yong WEI, Jun WANG a Chul Wee LEE. GC/MS Analysis of Water-Soluble Products from the Mild Oxidation of Longkou Brown Coal with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Energy Fuels*. 2003, roč. 17, č. 3, 424–426.

[113] DENO, N.C., Barbara A. GREIGGER, Lauren A. MESSER, Michael D. MEYER a Stephen G. STROUD. Aromatic ring oxidation of alkylbenzenes. *Tetrahedron Letters*. 1977, č. 20, s. 1703–1704.

[114] DENO, Norman C., Barbara A. GREIGGER a STROUD. New method for elucidating the structures of coal. *Fuel*. 1978, roč. 57, č. 8, s. 455–459.

[115] MAE, K., T. MAKI, H. OKUTSU a K. MIURA. Examination of relationship between coal structure and pyrolysis yields using oxidized brown coals having different macromolecular networks. *Fuel*. 2000, roč. 79, 3-4, s. 417–425.

[116] GENG, Wenhua, Tsunenori NAKAJIMA, Hirokazu TAKANASHI a Akira OHKI. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry. *Fuel*. 2009, roč. 88, č. 1, s. 139–144.

[117] MCDONALD, Suzanne, Andrea G. BISHOP, Paul D. PRENZLER a Kevin ROBARDS. Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Analytica Chimica Acta*. 2004, roč. 527, č. 2, s. 105–124.

[118] BARTH, Andreas. Fine-structure enhancement — assessment of a simple method to resolve overlapping bands in spectra. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2000, roč. 56, č. 6, s. 1223–1232.

[119] MADDAMS, W.F. The scope and limitations of curve fitting. *Applied Spectroscopy*. 1980, roč. 34, č. 3, s. 245–267.

[120] PAINTER, Paul C., Randy W SNYDER, Michael STARSINIC, Michael M COLEMAN, Deborah W. KUEHN a Alan DAVIS. Concerning the Application of FT-IR to the Study of Coal: A Critical Assessment of Band Assignments and the Application of Spectral Analysis Programs. *Applied Spectroscopy*. 1981, roč. 35, č. 5, s. 475–485.

[121] DAVIS, W.M., C.L. ERICKSON, C.T. JOHNSTON, J.J. DELFINO a J.E. PORTER. Quantitative Fourier Transform Infrared spectroscopic investigation humic substance functional group composition. *Chemosphere*. 1999, roč. 36, č. 12, s. 2913–2928.

[122] STRAKA, P. a J. ENDRÝSOVÁ. Using DRIFT spectrometry with PLS method for determination of oxygen functionalities in heterogeneous materials. *Chemical papers*. 1999, roč. 53, č. 5, s. 283–287.

[123] IBARRA, José V., Edgar MUÑOZ a Rafael MOLINER. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry*. 1996, roč. 24, 6-7, 725–735.

[124] PAINTER, P.C., M. SOBKOWIAK a J. YOUTCHEFF. FT-i.r. study of hydrogen bonding in coal. *Fuel*. 1987, roč. 66, č. 7, s. 973–978.

[125] MIURA, Kouichi, Kazuhiro MAE, Wen LI, Takumi KUSAKAWA, Fumiaki MOROZUMI a Akiko KUMANO. Estimation of Hydrogen Bond Distribution in Coal through the Analysis of OH Stretching Bands in Diffuse Reflectance Infrared Spectrum Measured by in-Situ Technique. *Energy Fuels*. 2001, roč. 15, č. 3, 599–610.

[126] LI, Dongtao, Wen LI a Baoqing LI. A new hydrogen bond in coal. *Energy Fuels*. 2003, roč. 17, č. 3, 791–793.

- 
- [127] CHASSAPIS, Konstantinos, Maria ROULIA a Dimitra TSIRIGOTI. Chemistry of metal–humic complexes contained in Megalopolis lignite and potential application in modern organomineral fertilization. *International Journal of Coal Geology*. 2009, roč. 78, č. 4, s. 288–295.
- [128] DOSKOČIL, Leoš a Miloslav PEKAŘ. Removal of metal ions from multi-component mixture using natural lignite. *Fuel Processing Technology*. 2012, roč. 101, s. 29–34.
- [129] NAKAJIMA, T, H HASEGAWA, S NAKAMATA, H TAKANASHI a A OHKI. Mutagenicity of eluent by hot water extraction of various coals: Effect of chlorination. *Fuel*. 2008, roč. 87, 13–14, s. 3132–3136.
- [130] NAKAJIMA, T, T KANDA, T FUKUDA, H TAKANASHI a A OHKI. Characterization of eluent by hot water extraction of coals in terms of total organic carbon and environmental impacts. *Fuel*. 2005, roč. 84, 7–8, s. 783–789.
- [131] VIETH, Andrea, Kai MANGELSDORF, Richard SYKES a Brian HORSFIELD. Water extraction of coals – potential for estimating low molecular weight organic acids as carbon feedstock for the deep terrestrial biosphere. *Organic Geochemistry*. 2008, roč. 39, č. 8, s. 985–991.
- [132] KASHIMURA, Nao, Jun-ichiro HAYASHI a Tadatashi CHIBA. Degradation of a Victorian brown coal in sub-critical water. *Fuel*. 2004, roč. 83, č. 3, s. 353–358.
- [133] CHENG, Leming, Rong ZHANG a Jicheng BI. Pyrolysis of a low-rank coal in sub- and supercritical water. *Fuel Processing Technology*. 2004, roč. 85, 8–10, s. 921–932.
- [134] BERRUETA, L.A., L.A. FERNÁNDEZ a F. VICENTE. Fluorescence study of the solubilization of benzo[a]pyrene: application to its detection in coal washing waters. *Analytica Chimica Acta*. 1991, roč. 243, s. 115–119.
- [135] GODWIN, Judy a Stanley E. MANAHAN. Interchange of metals and organic matter between water and subbituminous coal or lignite under simulated coal slurry pipeline conditions. *Environmental Science*. 1979, roč. 13, č. 9, s. 1100–1104.
- [136] REID, M.C., J.W. DAVIS, R.A. MINEAR a G.S. SAYLER. Fulvic acid constituents of coal slurry transport wastewater. *Water Research*. 1988, roč. 22, č. 1, s. 127–131.
- [137] PEURAVUORI, J., P. ŽBÁNKOVÁ a K. PIHLAJA. Aspects of structural features in lignite and lignite humic acids. *Fuel Processing Technology*. 2006, roč. 87, č. 9, s. 829–839.
- [138] FABIAŃSKA, Monika J. a Sławomir KURKIEWICZ. Biomarkers, aromatic hydrocarbons and polar compounds in the Neogene lignites and gangue sediments of the Konin and Turoszów Brown Coal Basins (Poland). *International Journal of Coal Geology*. 2013, roč. 107, s. 24–44.
- [139] HEDGES, John I. a John R. ERTEL. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry*. 1982, roč. 54, č. 2, s. 174–178.
- [140] HASHIMOTO N, T. Aoyama, T. Shioiri. New methods and reagents in organic synthesis. 14. A simple efficient preparation of methyl esters with trimethylsilyldiazomethane (TMSCHN<sub>2</sub>) and its application to gas chromatographic analysis of fatty acids. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*. 1981, roč. 29, s. 1475–1478.
- [141] BERTRAND, Marylène, Annie CHABIN, André BRACK a Frances WESTALL. Separation of amino acid enantiomers VIA chiral derivatization and non-chiral gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2008, roč. 1180, 1–2, s. 131–137.

- 
- [142] BISHOP, M. a D.L. WARD. The direct determination of mineral matter in coal. *Fuel*. 1958, roč. 37, s. 191–196.
- [143] MURAKAMI, Kenji, Hiroyuki SHIRATO a Yoshiyuki NISHIYAMA. In situ infrared spectroscopic study of the effects of exchanged cations on thermal decomposition of a brown coal. *Fuel*. 1997, roč. 76, č. 7, s. 655–661.
- [144] ZSOLNAY, Adam, Erik BAIGAR, Miguel JIMENEZ, Bernd STEINWEG, Flavia SACCOMANDI. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*. 1999, roč. 38, č. 1, s. 45–50.
- [145] MILORI, Débora M. B. P., Ladislau MARTIN-NETO, Cimélio BAYER, João MIELNICZUK a Vanderlei S. BAGNATO. HUMIFICATION DEGREE OF SOIL HUMIC ACIDS DETERMINED BY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY. *Soil Science*. 2002, roč. 167, č. 11, s. 739–749.
- [146] LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd ed. New York: Springer, 2006. ISBN 978-038-7463-124.
- [147] STEFANOVA, Maya, Dimiter IVANOV, Natalia YANEVA, Stefan MARINOV, Laurent GRASSET a André AMBLÈS. Palaeoenvironment assessment of Pliocene Lom lignite (Bulgaria) from bitumen analysis and preparative off line thermochemolysis. *Organic Geochemistry*. 2008, roč. 39, č. 11, s. 1589–1605.
- [148] GUIGNARD, C., L. LEMÉE a A. AMBLÈS. Lipid constituents of peat humic acids and humin. Distinction from directly extractable bitumen components using TMAH and TEAAc thermochemolysis. *Organic Geochemistry*. 2005, roč. 36, č. 2, s. 287–297.
- [149] BACHRATÁ, Radka. *Molecular study of lipids in humic acids by sequential chemical degradation*. Brno, 2009. 42 s. Diplomová práce. VUT Brno. Vedoucí práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [150] MILATA, Viktor a Peter SEGLA. *Vybrané metódy molekulovej spektroskopie*. 1. vyd. Editor Viktor Milata. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2007, 413 s. ISBN 978-80-227-2618-4.
- [151] GOBÉ, V., L. LEMÉE a A. AMBLÈS. Structure elucidation of soil macromolecular lipids by preparative pyrolysis and thermochemolysis. *Organic Geochemistry*. 2000, roč. 31, č. 5, s. 409–419.
- [152] COBLE, Paula G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*. 1996, roč. 51, č. 4, s. 325–346.
- [153] PARLANTI, E., K. WÖRZ, L. GEOFFROY a M. LAMOTTE. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry*. 2000, roč. 31, č. 12, s. 1765–1781.
- [154] RODRÍGUEZ, Francisco J., Patrick SCHLENGER a María GARCÍA-VALVERDE. A comprehensive structural evaluation of humic substances using several fluorescence techniques before and after ozonation. Part I: Structural characterization of humic substances. *Science of The Total Environment*. 2013, roč. 476–477, s. 718–730.
- [155] ENEV, V., L. POSPÍŠILOVÁ, M. KLUČÁKOVÁ, T. LIPTAJ a L. DOSKOČIL. Spectral characterization of selected humic substances. *Soil and Water Research*. 2014, roč. 9, č. 1, s. 9–17.
- [156] RAFATULLAH, Mohd., Othman SULAIMAN, Rokiah HASHIM a Anees AHMAD. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, roč. 177, 1–3, s. 70–80.



- 
- [157] QI, Ying, Andrew F.A. HOADLEY, Alan L. CHAFFEE a Gil GARNIER. Characterisation of lignite as an industrial adsorbent. *Fuel*. 2011, roč. 90, č. 4, s. 1567–1574.
- [158] KARACA, S., A. GÜRSES a R. BAYRAK. Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite/water interface. *Energy Conversion and Management*. 2005, roč. 46, č. 1, s. 33–46.
- [159] TAFULO, P.A.R., R.B. QUEIRÓS a G. GONZÁLEZ-AGUILAR. On the “concentration-driven” methylene blue dimerization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009, roč. 73, č. 2, s. 295–300.
- [160] LI, Zhaohui, Po-Hisang CHANG, Wei-Teh JIANG, Jiin-Shuh JEAN a Hanlie HONG. Mechanism of methylene blue removal from water by swelling clays. *Chemical Engineering Journal*. 2011, roč. 168, č. 3, s. 1193–1200.
- [161] FEBRIANTO, Jonathan, Aline Natasia KOSASIH, Jaka SUNARSO, Yi-Hsu JU, Nani INDRASWATI a Suryadi ISMADJI. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, roč. 162, 2–3, s. 616–645.
- [162] GODE, Fethiye a Erol PEHLIVAN. Adsorption of Cr(III) ions by Turkish brown coals. *Fuel Processing Technology*. 2005, roč. 86, č. 8, s. 875–884.
- [163] ARPA, Çigdem, Emel BAŞYILMAZ, Sema BEKTAŞ, Ömer GENÇ a Yuda YÜRÜM. Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water. *Fuel Processing Technology*. 2000, roč. 68, č. 2, s. 111–120.
- [164] JOCHOVÁ, Miluše, Miroslav PUNČOCHÁŘ, Jan HORÁČEK, Karel ŠTAMBERG a Dušan VOPÁLKA. Removal of heavy metals from water by lignite-based sorbents. *Fuel*. 2004, roč. 83, č. 9, s. 1197–1203.
- [165] LEHTONEN, Tero, Juhani PEURAVUORI a Kalevi PIHLAJA. Degradative analysis of aquatic fulvic acid: CuO oxidation versus pyrolysis after tetramethylammonium hydroxide treatments in air and helium atmospheres. *Analytica Chimica Acta*. 2004, roč. 511, č. 2, s. 349–356.
- [166] KURODA, Ken-Ichi a Akiko NAKAGAWA-IZUMI. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis of lignin: Improvement of the distribution profile of products derived from  $\beta$ -aryl ether subunits. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2006, roč. 75, č. 2, s. 104–111.
- [167] KURODA, Ken-ichi, Akiko NAKAGAWA-IZUMI a Donald R. DIMMEL. Pyrolysis of Lignin in the Presence of Tetramethylammonium Hydroxide (TMAH): Products Stemming from  $\beta$ -5 Substructures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002, roč. 50, č. 12, s. 3396–3400.
- [168] LU, Fachuang a John RALPH. DFRC Method for Lignin Analysis. 1. New Method for  $\beta$ -Aryl Ether Cleavage: Lignin Model Studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1997, roč. 45, č. 12, s. 4655–4660.
- [169] ESTOURNEL-PÉLARDY, Céline. *Étude de la structure moléculaire de la matière organique des sols*. Poitiers, 2011. Disertační práce. Université de Poitiers. Vedoucí práce André Amblès, Laurent Grasset.
- [170] FILLEY, Timothy R., Klaas G.J. NIEROP a Ying WANG. The contribution of polyhydroxyl aromatic compounds to tetramethylammonium hydroxide lignin-based proxies. *Organic Geochemistry*. 2006, roč. 37, č. 6, s. 711–727.

- 
- [171] NIEROP, Klaas G.J. a Timothy R. FILLEY. Assessment of lignin and (poly-)phenol transformations in oak (*Quercus robur*) dominated soils by <sup>13</sup>C-TMAH thermochemolysis. *Organic Geochemistry*. 2007, roč. 38, č. 4, s. 551–565.
- [172] ERTEL, John R. a John I. HEDGES. Sources of sedimentary humic substances: vascular plant debris. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985, roč. 49, č. 10, s. 2097–2107.
- [173] HEDGES, John I. a Dale C. MANN. The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1979, roč. 43, č. 11, s. 1803–1807.
- [174] HEDGES, John I., Robert A. BLANCHETTE, Karen WELIKY a Allan H. DEVOL. Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: A controlled laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988, roč. 52, č. 11, s. 2717–2726.
- [175] GOÑI, Miguel A. a John I. HEDGES. Lignin dimers: Structures, distribution, and potential geochemical applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1992, roč. 56, č. 11, s. 4025–4043.
- [176] HARRIS, Philip J. a Roy D. HARTLEY. Phenolic constituents of the cell walls of monocotyledons. *Biochemical Systematics and Ecology*. 1980, roč. 8, č. 2, s. 153–160.
- [177] CLIFFORD, David J., Daniel M. CARSON, Daniel E. MCKINNEY, Jacqueline M. BORTIATYNSKI a Patrick G. HATCHER. A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry*. 1995, roč. 23, č. 2, s. 169–175.
- [178] MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*. 2003, roč. 31, č. 1, s. 1–10.
- [179] VÁLKOVÁ, Dana. *THERMO-OXIDATIVE STABILITY AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF LIGNITE HUMIC ACIDS*. Brno, 2007. 118 s. Disertační práce. VUT Brno. Vedoucí práce doc. Ing. MILOSLAV PEKAŘ, CSc.
- [180] PAN, Chun-Xiu, Xian-Yong WEI, Heng-Fu SHUI, Zhi-Cai WANG, Juan GAO, Cheng WEI, Xian-Zhong CAO a Zhi-Ming ZONG. Investigation on the macromolecular network structure of Xianfeng lignite by a new two-step depolymerization. *Fuel*. Překlad John Bester. 2013, roč. 109, s. 49–53.
- [181] HONG, Yeon Ki, Won Hi HONG a Dong Hoon HAN. Application of reactive extraction to recovery of carboxylic acids. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 2001, roč. 6, č. 6, s. 386–394.
- [182] ZEIKUS, J. G., M. K. JAIN a P. ELANKOVAN. Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 1999, roč. 51, č. 5, s. 545–552.
- [183] CHARPENAY, Sylvie, Michael A. SERIO, Rosemary BASSILAKIS a Peter R. SOLOMON. Influence of Maturation on the Pyrolysis Products from Coals and Kerogens. 1. Experiment. *Energy*. 1996, roč. 10, č. 1, s. 19–25.
- [184] OBENG, Marcus a Leon M. STOCK. Distribution of Pendant Alkyl Groups in the Argonne Premium Coals. *Energy*. 1996, roč. 10, č. 4, s. 988–995.
- [185] KIDENA, Koh, Yasufumi TANI, Satoru MURATA a Masakatsu NOMURA. Quantitative elucidation of bridge bonds and side chains in brown coals. *Fuel*. 2004, roč. 83, 11–12, s. 1697–1702.

- 
- [186] ZAZO, J. A., J. A. CASAS, A. F. MOHEDANO, M. A. GILARRANZ a J. J. RODRÍGUEZ. Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent. *Environmental Science*. 2005, roč. 39, č. 23, s. 9295–9302.
- [187] FRANCIOSO, O., C. CIAVATTA, C. GESSA, V. TUGNOLI a S. SANCHEZ-CORTES. Spectroscopic Characterization of Pyrophosphate Incorporation during Extraction of Peat Humic Acids. *Soil Science Society of America Journal*. 1998, roč. 62, č. 1, s. 181–187.
- [188] BOON, JJ., JW. DE LEEUW, GJ. HOEK a JH. VOSJAN. Significance and taxonomic value of iso and anteiso monoenoic fatty acids and branched beta-hydroxy acids in *Desulfovibrio desulfuricans*. *Journal of Bacteriology*. 1977, roč. 129, č. 3, s. 1183–1191.
- [189] BIANCHI, G. Plant waxes. HAMILTON, Edited by Richard J. *Waxes: chemistry, molecular biology and functions*. Dundee: Oily Press, 1995, 177–222. ISBN 9780951417157.
- [190] ESTOURNEL-PELARDY, Céline, Amelène EL-MUFLEH AL HUSSEINI, Leoš DOSKOČIL a Laurent GRASSET. A two-step thermochemolysis for soil organic matter analysis. Application to lipid-free organic fraction and humic substances from an ombrotrophic peatland. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013, roč. 104, s. 103–110.
- [191] FRAZIER, Scott W, Kirk O NOWACK, Kenya M GOINS, Fred S CANNON, Louis A KAPLAN a Patrick G HATCHER. Characterization of organic matter from natural waters using tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2003, roč. 70, č. 1, s. 99–128.
- [192] AMIR, S., M. HAFIDI, L. LEMEE, J.-R. BAILLY, G. MERLINA, M. KAEMMERER, J.-C. REVEL a A. AMBLES. Structural characterization of fulvic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis–gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2006, roč. 77, č. 2, s. 149–158.
- [193] POLVILLO, O., J.A. GONZÁLEZ-PÉREZ, T. BOSKI a F.J. GONZÁLEZ-VILA. Structural features of humic acids from a sedimentary sequence in the Guadiana estuary (Portugal–Spain border). *Organic Geochemistry*. 2009, roč. 40, č. 1, s. 20–28.
- [194] GEORGAKOPOULOS, Andreas, Andreas IORDANIDIS a Victoria KAPINA. Study of Low Rank Greek Coals Using FTIR Spectroscopy. *Energy Sources*. 2005, roč. 25, 995–1005.
- [195] GEZICI, Orhan, Ibrahim DEMIR, Aydin DEMIRCAN, Nuri ÜNLÜ a Muhsin KARAARSLAN. Subtractive-FTIR spectroscopy to characterize organic matter in lignite samples from different depths. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012, roč. 96, s. 63–69.
- [196] AMIJAYA, Hendra a Ralf LITTKÉ. Properties of thermally metamorphosed coal from Tanjung Enim Area, South Sumatra Basin, Indonesia with special reference to the coalification path of macerals. *International Journal of Coal Geology*. 2006, roč. 66, č. 4, s. 271–295.
- [197] SOLOMONS, T a Craig B FRYHLE. *Organic chemistry*. 8th ed. / . Hoboken, NJ: J. Wiley, c2004, 1 v. (various pagings). ISBN 04-714-1799-8.
- [198] BAI, Jin, Wen LI a Baoqing LI. Characterization of low-temperature coal ash behaviors at high temperatures under reducing atmosphere. *Fuel*. 2008, roč. 87, 4–5, s. 583–591.
- [199] IBARRA, José V. a Rafael MOLINER. Coal characterization using pyrolysis-FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1991, roč. 20, s. 171–184.

---

[200] VAN JAARSVELD, J.G.S, J.S.J VAN DEVENTER a G.C LUKEY. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal*. 2002, vol. 89, 1–3, s. 63–73.

[201] PAINTER, P, M COLEMAN, R JENKINS, P WHANG a P WALKERJR. Fourier Transform Infrared study of mineral matter in coal. A novel method for quantitative mineralogical analysis. *Fuel*. 1978, roč. 57, č. 6, s. 337–344.

[202] BURNHAM, Alan K. a Jerry J. SWEENEY. A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989, roč. 53, č. 10, s. 2649–2657. DOI: 10.1016/0016-7037(89)90136-1.

[203] VAN HEEK, K.H. a W. HODEK. Structure and pyrolysis behaviour of different coals and relevant model substances. *Fuel*. 1994, roč. 73, č. 6, s. 886–896.

[204] ARENILLAS, A, F RUBIERA a J.J PIS. Simultaneous thermogravimetric–mass spectrometric study on the pyrolysis behaviour of different rank coals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999, roč. 50, č. 1, s. 31–46.

[205] LIU, Qian, Shurong WANG, Yun ZHENG, Zhongyang LUO a Kefa CEN. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2008, roč. 82, č. 1, s. 170–177.

[206] HODEK, Werner, Jörg KIRSCHSTEIN a Karl-Heinrich VAN HEEK. Reactions of oxygen containing structures in coal pyrolysis. *Fuel*. 1991, roč. 70, č. 3, s. 424–428.

[207] ARENILLAS, A., C. PEVIDA, F. RUBIERA, R. GARCÍA a J.J. PIS. Characterisation of model compounds and a synthetic coal by TG/MS/FTIR to represent the pyrolysis behaviour of coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004, roč. 71, č. 2, s. 747–763.

208 WANG, Shurong, Kaige WANG, Qian LIU, Yueling GU, Zhongyang LUO, Kefa CEN a Torsten FRANSSON. Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species. *Biotechnology Advances*. 2009, roč. 27, č. 5, s. 562–567.

[209] MURAKAMI, Kenji, Hiroyuki SHIRATO, Jun-ichi OZAKI a Yoshiyuki NISHIYAMA. Effects of metal ions on the thermal decomposition of brown coal. *Fuel Processing Technology*. 1996, roč. 46, issue 3, s. 183–194.

[210] FABBRI, Daniele, Cristian TORRI, Bernd R.T. SIMONEIT, Leszek MARYNOWSKI, Ahmed I. RUSHDI a Monika J. FABIAŃSKA. Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites. *Atmospheric Environment*. 2009, roč. 43, č. 14, s. 2286–2295.

[211] WU, Yi-min, Zeng-li ZHAO, Hai-bin LI a Fang HE. Low temperature pyrolysis characteristics of major components of biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2009, roč. 37, č. 4, s. 427–432.

[212] VAN BERGEN, Pim F. a Imogen POOLE. Stable carbon isotopes of wood: a clue to palaeoclimate?. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2002, roč. 182, 1–2, s. 31–45.

[213] SHI, Lei, Qingya LIU, Xiaojin GUO, Weize WU a Zhenyu LIU. Pyrolysis behavior and bonding information of coal — A TGA study. *Fuel Processing Technology*. 2013, roč. 108, s. 125–132.

[214] JIANG, Haiyun, Jigang WANG, Shenqing WU, Zhiqing YUAN, Zhongliang HU, Ruomei WU a Qilong LIU. The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, roč. 97, č. 8, s. 1527–1533.

- 
- [215] BAES, A.U. a P. R. BLOOM. Fulvic Acid Ultraviolet-Visible Spectra: Influence of Solvent and pH. *Soil Science Society of America Journal*. 1990, roč. 54, č. 5, s. 1248–1254.
- [216] CHEN, Jie, Baohua GU, Eugene J. LEBOEUF, Hongjun PAN a Sheng DAI. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*. 2002, roč. 48, č. 1, s. 59–68.
- [217] KORSHIN, Gregory V., Chi-Wang LI a Mark M. BENJAMIN. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. *Water Research*. 1997, roč. 31, č. 7, s. 1787–1795.
- [218] HE, Xiaosong, Beidou XI, Zimin WEI, Xujing GUO, Mingxiao LI, Da AN a Hongliang LIU. Spectroscopic characterization of water extractable organic matter during composting of municipal solid waste. *Chemosphere*. 2011, roč. 82, č. 4, s. 541–548.
- [219] FUENTES, Marta, Gustavo GONZÁLEZ-GAITANO a José Ma GARCÍA-MINA. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. *Organic Geochemistry*. 2006, roč. 37, č. 12, s. 1949–1959.
- [220] PEURAVUORI, Juhani a Kalevi PIHLAJA. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*. 1997, roč. 337, č. 2, s. 133–149.
- [221] WEISHAAR, James L., George R. AIKEN, Brian A. BERGAMASCHI, Miranda S. FRAM, Roger FUJII a KENNETH MOPPER. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology*. 2003, roč. 37, č. 4, s. 4702–4708.
- [222] BÖKE, Hasan, Sedat AKKURT, Serhan ÖZDEMİR, E.Hale GÖKTÜRK a Emine N. CANER SALTİK. Quantification of CaCO<sub>3</sub>–CaSO<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O–CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O mixtures by FTIR analysis and its ANN model. *Materials Letters*. 2004, roč. 58, č. 5, s. 723–726.
- [223] IORDANIDIS, Andreas, Jan SCHWARZBAUER, Andreas GEORGAKOPOULOS a Barend LAGEN. Organic geochemistry of Amynteo lignite deposit, northern Greece: a Multi-analytical approach. *Geochemistry International*. 2012, roč. 50, č. 2, s. 159–178.
- [224] HE, Xiaosong, Beidou XI, Zimin WEI, Xujing GUO, Mingxiao LI, Da AN a Hongliang LIU. Spectroscopic characterization of water extractable organic matter during composting of municipal solid waste. *Chemosphere*. 2011, roč. 82, č. 4, s. 541–548.
- [225] GUO, Yingting a R.Marc BUSTIN. Micro-FTIR spectroscopy of liptinite macerals in coal. *International Journal of Coal Geology*. 1998, roč. 36, 3-4, s. 259–275.
- [226] KELEMEN, S. R., H. FREUND, M. L. GORBATY a P. J. KWIA TEK. Thermal Chemistry of Nitrogen in Kerogen and Low-Rank Coal. *Energy*. 1999, roč. 13, č. 2, s. 529–538.
- [227] ZHU, Q., S. L. MONEY, A. E. RUSSELL a K. M. THOMAS. Determination of the Fate of Nitrogen Functionality in Carbonaceous Materials during Pyrolysis and Combustion Using X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy. *Langmuir*. 1997, roč. 13, č. 7, s. 2149–2157.
- [228] CAGNIANT, D., R. GRUBER, J. P. BOUDOU, C. BILEM, J. BIMER a P. D. SALBUT. Structural Characterization of Nitrogen-Enriched Coals. *Energy*. 1998, roč. 12, č. 4, s. 672–681.
- [229] GORBATY, Martin L, Graham N. GEORGE a Simon R. KELEMEN. Chemistry of organically bound sulphur forms during the mild oxidation of coal. *Fuel*. 1990, roč. 69, č. 8, s. 1065–1067.

- 
- [230] KELEMEN, S. R., M. L. GORBATY a P. J. KWIATEK. Quantification of Nitrogen Forms in Argonne Premium Coals. *Energy*. 1994, roč. 8, č. 4, s. 896–906.
- [231] TEMPLIER, J., F. MISERQUE, N. BARRÉ, F. MERCIER, J.-P. CROUÉ a S. DERENNE. Is nitrogen functionality responsible for contrasted responses of riverine dissolved organic matter in pyrolysis?. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012, roč. 97, s. 62–72.
- [232] STRAK, P., S. MARINOV a G. TYULIEV. X-ray photoelectron spectroscopy of nitrogen and sulfur functionalities in organic substance of coal. *Acta Montana, B*. 2000, roč. 117, č. 10, s. 36–44.
- [233] SENESI, NICOLA, TEODORO M. MIANO, MARIA R. PROVENZANO a GENNARO BRUNETTI. CHARACTERIZATION, DIFFERENTIATION, AND CLASSIFICATION OF HUMIC SUBSTANCES BY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY. *Soil Science*. 1991, roč. 152, č. 4, s. 259–271.
- [234] PLAZA, C. Soil fulvic acid properties as a means to assess the use of pig slurry amendment. *Soil and Tillage Research*. 2003, vol. 74, issue 2, s. 179–190.
- [235] CHEN, Jie, Eugene J LEBOEUF, Sheng DAI a Baohua GU. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere*. 2003, roč. 50, č. 5, s. 639–647.
- [236] HASSOUNA, Mohammad, Catherine MASSIANI, Yves DUDAL, Nicolas PECH a Frédéric THERAULAZ. Changes in water extractable organic matter (WEOM) in a calcareous soil under field conditions with time and soil depth. *Geoderma*. 2010, roč. 155, 1–2, s. 75–85.
- [237] MILORI, Débora M. B. P., Ladislau MARTIN-NETO, Cimélio BAYER, João MIELNICZUK a Vanderlei S. BAGNATO. HUMIFICATION DEGREE OF SOIL HUMIC ACIDS DETERMINED BY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY. *Soil Science*. 2002, roč. 167, č. 11, s. 739–749.
- [238] TAN, Kim H. *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies*. New York: Marcel Dekker, 2003, 386 s. ISBN 08-247-4272-9.
- [239] TANCZOS, I., K. RENDL a H. SCHMIDT. The behavior of aldehydes—produced as primary pyrolysis products—in the thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999, roč. 49, 1-2, s. 319–327.
- [240] HÄNNINEN, Kari, Klaus NIEMELÄ, Kim DAASBJERG, Henning LUND, Agha Zul-Quarnain KHAN, Jan SANDSTRÖM a Povl KROGSGAARD-LARSEN. Alkaline Degradation of Peat Humic Acids. Part II. Identification of Hydrophilic Products. *Acta Chemica Scandinavica*. 1992, roč. 46, s. 459–463.
- [241] MARTÍN, F., J.C. DEL RÍO, F.J. GONZÁLEZ-VILA a T. VERDEJO. Pyrolysis derivatization of humic substances 2. Pyrolysis of soil humic acids in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1995, roč. 31, s. 75–83.
- [242] NANNY, Mark A. a Nopawan RATASUK. Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates. *Water Research*. 2002, roč. 36, č. 6, s. 1572–1584.
- [243] ZELLES, L. Fatty acid patterns of phospholipids and lipopolysaccharides in the characterisation of microbial communities in soil: a review. *Biology and Fertility of Soils*. 1999, roč. 29, č. 2, s. 111–129.
- [244] VLČKOVÁ, Zoja, Laurent GRASSET, Barbora ANTOŠOVÁ, Miloslav PEKAŘ a Jiří KUČERÍK. Lignite pre-treatment and its effect on bio-stimulative properties of respective lignite humic acids. *Soil Biology and Biochemistry*. 2009, roč. 41, č. 9, s. 1894–1901.

---

[245] WOOLARD, Christopher D. a Peter W. LINDER. Modelling of the cation binding properties of fulvic acids: an extension of the RANDOM algorithm to include nitrogen and sulphur donor sites. *Science of The Total Environment*. 1999, roč. 226, č. 1, s. 35–46.

## 9 SEZNAM ZKRATEK

DFRC – derivatizace následovaná redukčním štěpením  
DRIFTS – infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací s technikou difuzní reflexe  
EEM – excitačně-emisní spektrum (u fluorescenční spektrometrie)  
FTIR – infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací  
GC – plynová chromatografie  
GC-MS – plynová chromatografie spojená s hmotností spektrometrií  
HMDS – hexamethyldisilazan  
NMP – *N*-methyl-2-pyrrolidinon  
NMR – nukleární magnetická rezonance  
MS – hmotnostní spektrometrie  
pyr-GC-MS – pyrolýza spojená s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií  
TG-FTIR – termogravimetrie spojená s infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací  
TMAH – tetramethylamonium hydroxid  
TOC – celkový obsah organického uhlíku  
UV-VIS – molekulová absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti  
XPS – rentgenová fotoelektronová spektrometrie



## 10 PŘÍLOHY

### 10.1 Příloha 1: Článek

ESTOURNEL-PELARDY, C.; EL-MUFLEH AL HUSSEINI, A.; DOSKOČIL, L.; GRASSET, L. A two-step thermochemolysis for Soil Organic Matter analysis. Application to lipid-free organic fraction and humic substances from an ombrotrophic peatland. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2013, roč. 104, č. 11, s. 103–110.



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jaap](http://www.elsevier.com/locate/jaap)

# A two-step thermochemolysis for soil organic matter analysis. Application to lipid-free organic fraction and humic substances from an ombrotrophic peatland



Céline Estournel-Pelardy<sup>a</sup>, Amelène El-Mufleh Al Hussein<sup>a</sup>, Leoš Doskočil<sup>a,b</sup>, Laurent Grasset<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR 7285, Université de Poitiers, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France

<sup>b</sup> Institute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkynova 118, Brno 612 00, Czech Republic

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 2 April 2013

Accepted 5 September 2013

Available online 13 September 2013

## Keywords:

Thermochemolysis

Two-step method

HMDS

TMAH

Soil organic matter

## ABSTRACT

A two-step off-line thermochemolysis was developed to characterize successively free and bound compounds in humic fractions from a wooded *Sphagnum*-dominated mire peat (Frasne, Jura Mountains, France). Two reactants with different strengths were used: hexamethyldisilazane (HMDS) followed by tetramethylammonium hydroxide (TMAH). Analysis of the thermolysates showed obvious differences between the two steps regarding the nature and/or the distribution of the numerous identified products. The first step with HMDS revealed the occurrence of thermolabile compounds and/or molecular units occurring initially in (bio)polymers susceptible to be cracked by HMDS, mostly carbohydrates and aromatics. The second step with TMAH released products resulting from the cracking of units with a relatively high thermal and/or chemical stability (monomers from biopolymers such as lignin and cutins, suberins or waxes). Two-step thermochemolysis thus appears as an interesting tool to help deciphering the composition, origin and nature of soil and sediment organic matter. Moreover, the comparison of the three humic substances fractions (fulvic acids, humic acids and humin) shows that a part of the analyzed compounds (lipids, aromatic and carbohydrates) were lost during this chemical fractionation.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Soil organic matter (SOM) plays an important role in soils formation and dynamic. Its composition is also a feature of soil origin. The complexity of SOM requires using analytical tools such as pyrolysis and thermochemolysis (also named thermally assisted hydrolysis and methylation) (THM) techniques. The latter was developed since the 1990s [1,2] with tetramethylammonium hydroxide (TMAH) as the most common reagent. It allows the analysis of both free and bound carboxylic and alcoholic moieties because of its relatively strong alkaline character. One of the advantages of the thermally assisted hydrolysis and methylation (THM) is to reduce significantly decarboxylation and dehydration occurring with pyrolysis affording additional information to the later. Some of its gaps are its impossibility to discriminate free (sometimes still present even after preliminary lipids extraction) and bound carboxylic and alcoholic moieties originally present in samples and also to differentiate ester bonds with different reactivity. This limitation can be partly solved using TMAH alternatives with less reactive reagents [2]. As

an example, the use of tetraethylammonium acetate (TEAAc) to derivatize free fatty acids and TMAH to react with and derivatize both free and bound fatty acids showed that fatty acids in humic acid samples were mostly in their free forms, trapped within the organic network [3,4]. Another possibility is the use of a silylating agent. Hexamethyldisilazane (HMDS) has been proposed for the analysis of natural products formed by polar molecules as in the case of proteins [5], lipids [6], carbohydrates [7,8] and humic acids [9]. Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) was successfully used in the analysis of lignin [10].

On the other hand, to provide additional information, “multi-shot” pyrolysis were developed in the last few years for the analysis of complex natural organic matters by the sequential examination of the products released successively by thermal desorption and by thermal cracking from the same sample [11–13]. In the same way and because thermochemolysis, if used properly, can be more selective in specific bond cleavage of ether and ester bonds carried out at a lower temperature with less thermal fragmentation [2], the objective of the study was to propose a two step thermochemolysis method to study successively free and bound compounds. Thus a two-step off-line thermochemolysis based on reactivity differences with selected chemical agents presenting different strengths and applied at different temperatures is proposed.

\* Corresponding author. Tel.: +33 5 49 45 37 59; fax: +33 5 49 45 35 01.

E-mail address: [laurent.grasset@univ-poitiers.fr](mailto:laurent.grasset@univ-poitiers.fr) (L. Grasset).

The reactants used were: HMDS (silylation) at 300 °C followed by TMAH (transmethylation) at 400 °C. The temperatures were chosen in order to allow the sequential examination of the products released by thermal derivatization/desorption and by thermally assisted hydrolysis/methylation (THM) from the same sample. The first step (HMDS) should release compounds linked to the humic matrix by esters that can be cleaved by HMDS in our experimental conditions or remaining free compounds after a pre-extraction with chloroform. The second step (TMAH) should release tightly entrapped or bounded products formed through the cracking of units with a relatively higher thermal stability. It was performed on four samples from a peat sample from a wooded *Sphagnum*-dominated mire (Frasne, Jura Mountains, France). The four samples were: the lipid-free organic fraction and its humic acid, fulvic and humin fractions. In order to underline the additional information provided by the two-step method, the results obtained by two-step thermochemolysis were compared with those obtained for the same samples using classical thermochemolysis with TMAH.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Samples

The peat sample was obtained from the Frasne peatland. It is an undisturbed *Sphagnum*-dominated mire situated in the Jura Mountains (France). The EU Directive "Natura 2000" protects the site. Sample was collected from 30 to 50 cm in the wooded part of the peatland (covered since 50 years by *Picea abies* and *Pinus uncinata*). According to radiocarbon dating, sample is  $85 \pm 25$  B.P. year old. Peat sample was submitted to Soxhlet extraction (10 h  $\times$  10 h) with bidistilled chloroform to remove free lipids. Afterwards, humic acids, fulvic and humin fractions were extracted according to the International Humic Substances Society (IHSS) procedure [14].

### 2.2. Two-step thermochemolysis

The thermochemolysis procedure was based on the off-line procedure developed by Grasset and Amblès [15]. For the first step, samples (1 g) were milled and thoroughly mixed with 4 mL of hexamethyldisilazane (HMDS; Sigma-Aldrich, St Louis, USA). After 1 h of impregnation, the sample was transferred to a 60 cm  $\times$  3 cm i.d. Pyrex® tube and heated at 300 °C (30 min isothermal). Thermochemolysis products were swept using N<sub>2</sub> (flow rate at 100 mL min<sup>-1</sup>) to a trap containing dichloromethane. When pyrolysis was complete, the dichloromethane was removed using a rotary evaporator before analysis by gas chromatography coupled with mass-spectrometry (GC-MS).

For the second step, residues of HMDS thermochemolysis were thoroughly mixed with 4 mL of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate (Acros Organics, NJ, USA) dissolved in methanol (50%, w/w). After 1 h of impregnation, the sample was transferred to a 60 cm  $\times$  3 cm i.d. Pyrex® tube and heated at 400 °C (30 min isothermal). Thermochemolysis products were swept using N<sub>2</sub> (flow rate at 100 mL min<sup>-1</sup>) to a trap containing dichloromethane. When pyrolysis was complete, the dichloromethane was removed using a rotary evaporator before analysis by GC-MS.

Compounds were re-dissolved in 150  $\mu$ L of dichloromethane prior to GC-MS analyses. Quantification was done using *n*-nonadecane as internal standard. For both the two steps, after pyrolysis was complete, a known quantity of *n*-nonadecane was added for semi-quantification.

### 2.3. Analytical gas chromatography-mass spectrometry

The GC-mass spectroscopy (MS) analyses were performed on a Trace GC Thermo Finnigan coupled to a Thermo Finnigan Automass.

The Trace GC Thermo Finnigan (split injector, 250 °C; flame ionization detector (FID), 300 °C) was equipped with a fused silica capillary column (Supelco Equity 5%, 30 m length, 0.25 mm i.d., 0.25  $\mu$ m film thickness) and helium as carrier gas (1 mL min<sup>-1</sup>). The oven temperature was programmed from 60 to 300 °C at 5 °C min<sup>-1</sup> and held there for 15 min. The MS was operated in the electron ionization mode at 70 eV and the ion separation was operated in a quadripolar mass filter. For each analysis, 1  $\mu$ L was injected (split ratio: 1/50) and a full scan mode was used (mass range: 50–650 *m/z*, scan speed: 2 scans/s). The various products were identified on the basis of their GC retention times, their mass spectra (comparison with standards) and literature data.

## 3. Results and discussion

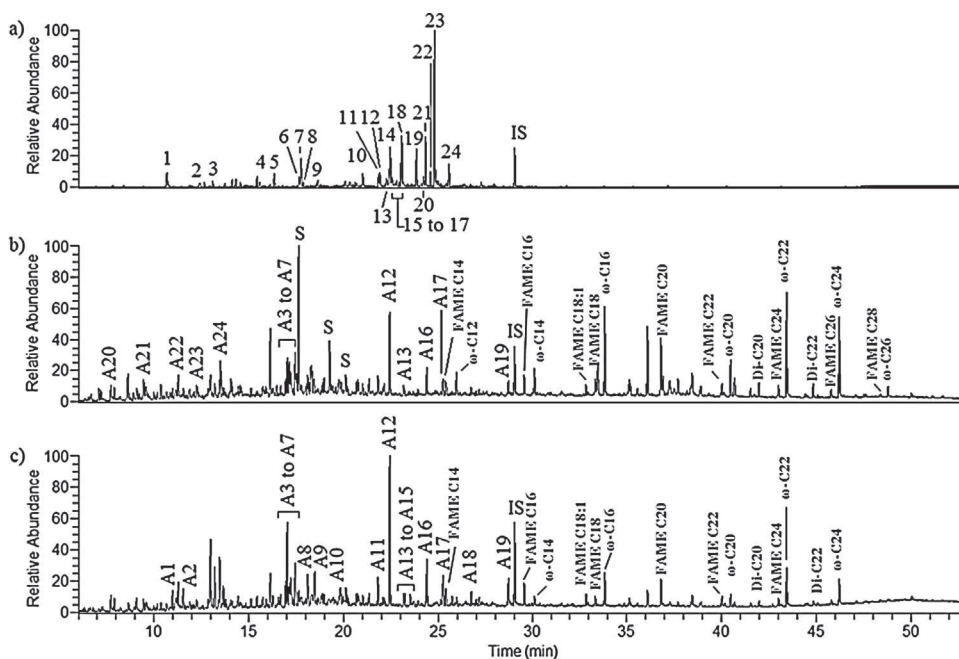
### 3.1. Two-step thermochemolysis

Figs. 1–4 present the total ion current (TIC) chromatograms obtained by GC-MS analysis of the thermochemolysis products generated by the two successive steps and those generated by classical TMAH thermochemolysis for, respectively, the lipid-free peat, its humic and fulvic acids and humin fractions. The identified compounds are reported in Tables 1 and 2.

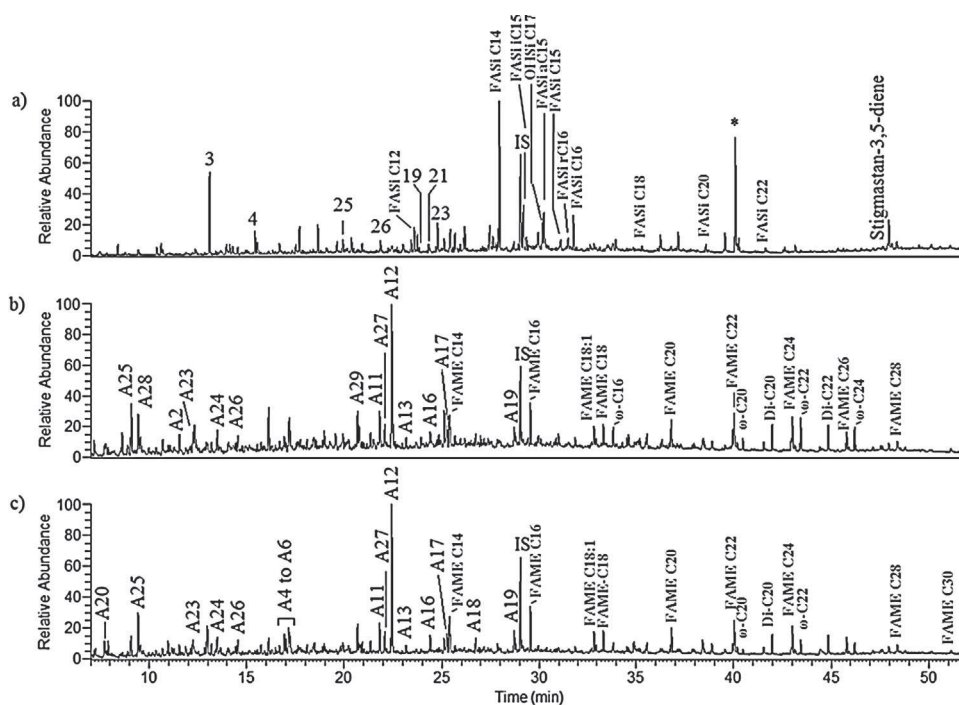
#### 3.1.1. First step with HMDS at 300 °C

The chromatogram of the thermochemolysis products generated from the lipid-free peat during the first step (Fig. 1a) shows intense peaks corresponding to trimethylsilylated sugar derivatives (mainly levoglucosan, dehydrated anhydrogalactose, dehydrated anhydroglucose, 1,6-anhydro-D-mannopyranose, 1,6-anhydro-D-galactopyranose and 1,6-anhydro- $\beta$ -D-glucofuranose). These trimethylsilylated sugar derivatives were previously described as products of polysaccharides thermochemolysis with HMDS [7,18]. Trimethylsilylated aromatic compounds (di- and trihydroxybenzenes) were also observed in relatively few amounts. The chromatogram from the humic acid fraction (Fig. 2a) shows intense peaks for trimethylsilylated sugar derivatives (mainly levoglucosan), trimethylsilylated aromatic compounds, fatty acids and fatty alcohols. For the humin fraction, the chromatogram (Fig. 3a) shows intense peaks for trimethylsilylated sugar derivatives (levoglucosan, dehydrated anhydrogalactose, dehydrated anhydroglucose, dehydrated glucose, 1,6-anhydro-D-mannopyranose, 1,6-anhydro-D-galactopyranose and 1,6-anhydro- $\beta$ -D-glucofuranose). Trimethylsilylated aromatic compounds and trimethylsilylated fatty acids were detected in lower amounts. The trimethylsilylated fatty acids from humic acids and humin fractions exhibited a short mode, from C<sub>12</sub> to C<sub>22</sub>, with a unimodal distribution (maximum at C<sub>14</sub> for humic acids (Fig. 2a) and at C<sub>16</sub> for humin (Fig. 3a)). The chromatogram obtained from fulvic acids fraction (Fig. 4a) presents, as the other humic substances, peaks of trimethylsilylated sugar derivatives ( $\beta$ -D-L arabinopyranose and  $\alpha$ -xylopyranose), and aromatic compounds (phenol, pyrocatechol, etc.). However the most intense peaks are related to trimethylsilylated simple compounds (very short chain of alkanolic acids and alcohols) and particularly to lipid residues, glycolic acid and glycerol (Table 1).

Levoglucosan (23) is known as a cellulose marker. Glucose (galactose, rhamnose, mannose, arabinose and xylose derivatives) could be generated by hemicellulose and other polysaccharides exhibiting a low thermal stability. Trimethylsilylated ethers of di- and trihydroxybenzenes have been found as pyrolysis/silylation products of carbohydrates as well as trimethylsilylated methoxyphenols [7,18]. However, catechol (1,2-dihydroxybenzene) and 1,2,3-trihydroxybenzene moieties could also originally occur in samples, for instance by natural



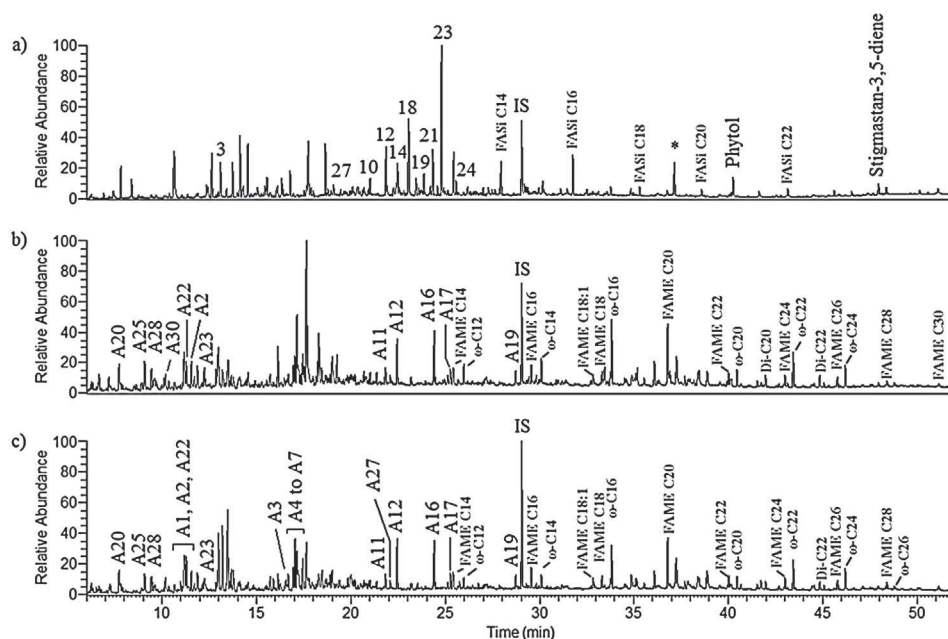
**Fig. 1.** TIC chromatograms of the thermochemolysis products generated from the lipid-free peat during the two-step experiment: (a) first step (HMDS, 300 °C) and (b) second step (TMAH, 400 °C) and during the classical TMAH thermochemolysis (c) (IS, internal standard; Ax, aromatic compounds; S, sugar derivatives; FAME Cx, fatty acids methyl ester; ω-Cx, ω-methoxy esters; Di-Cx, α,ω-diesters).



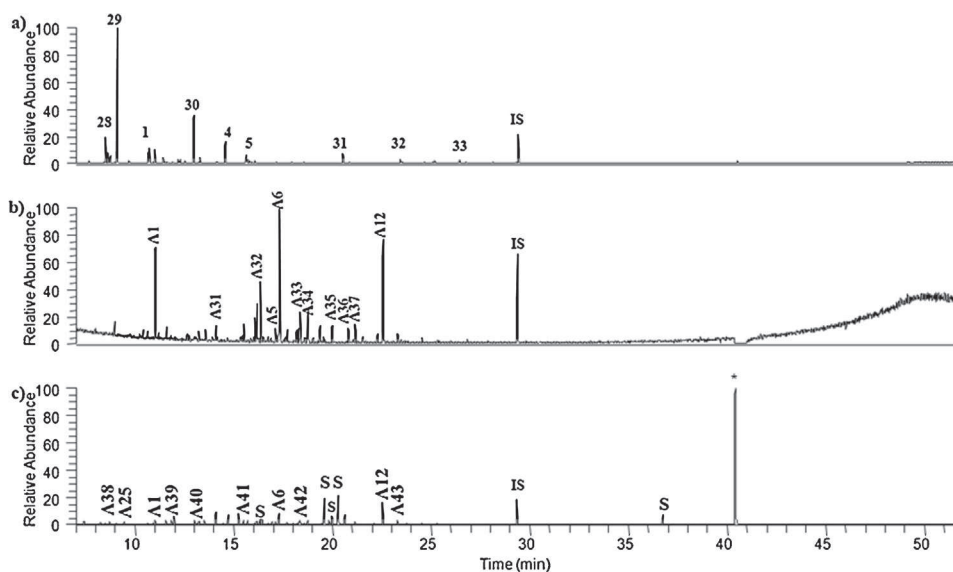
**Fig. 2.** TIC chromatograms of the thermochemolysis products generated from the humic acid fraction during the two-step experiment: (a) first step (HMDS, 300 °C) and (b) second step (TMAH, 400 °C) and during the classical TMAH thermochemolysis (c) (IS, internal standard; Ax, aromatic compounds; S, sugar derivatives; FAME Cx, fatty acids methyl ester; FASI-Cx, trimethylsilylated fatty acid; ω-Cx, ω-methoxy esters; Di-Cx, α,ω-diesters; OHSi Cx, trimethylsilylated alcohols; \*, pollution).

demethylation of methoxy groups of guaiacols and syringols during diagenesis or as residue of other biopolymers (i.e. tannins) [9]. Short chain fatty acids are widespread in living kingdom [19]. Thus it is hard to attribute a precise biological origin for the fatty acids detected for the humic acid and humin fractions. However the branched *iso*- and *anteiso*-C<sub>15</sub> acids identified for the humic acids is a signature of a Gram positive bacteria contribution [19]. The trimethylsilylated fatty alcohols (mainly C<sub>16</sub>, C<sub>22</sub> and branched C<sub>15</sub>

members) detected from humic acids could be the result of enzymatic reduction of corresponding fatty acids [20] but also aliphatic parts of cutins and suberins. The phytol, usually occurring in an esterified form as the side chain of chlorophyll-*a*, seems to be in a free form in the humin fraction (Fig. 3a). Fatty acids, fatty alcohols and phytol could be initially ester bound components released after hydrolysis in alkaline solution to prepare humic fractions. They are to be expected in the humin fraction because such lipids are not well



**Fig. 3.** TIC chromatograms of the thermochemolysis products generated from the humin fraction during the two-step experiment: (a) first step (HMDS, 300 °C) and (b) second step (TMAH, 400 °C) and during the classical TMAH thermochemolysis (c) (IS, internal standard; Ax, aromatic compounds; FAME Cx, fatty acids methyl ester; FASI-Cx, trimethylsilylated fatty acid;  $\omega$ -Cx,  $\omega$ -methoxy esters; Di-Cx,  $\alpha,\omega$ -diesters; \*, pollution).



**Fig. 4.** TIC chromatograms of the thermochemolysis products generated from the fulvic acids fraction during the two-step experiment: (a) first step (HMDS, 300 °C) and (b) second step (TMAH, 400 °C) and during the classical TMAH thermochemolysis (c) (IS, internal standard; Ax, aromatic compounds; \*, pollution).

soluble in aqueous solutions. That is also why the lipid free peat did not release any lipids upon HMDS, while humic acids and humin did (Fig. 3a). Moreover, the simple compounds detected in the fulvic acid fraction, particularly glycolic and butanoic acid, glycerol and phenol could be considered as by products of biological degradations. Due to their hydrophilic properties and their low molecular weight, these compounds are associated to fulvic acid fraction and alike to the first step. These compounds were mostly related to free and/or thermolabile compounds [21].

### 3.1.2. Second step with TMAH at 400 °C

GC-MS analyses of cracking products generated from lipid-free peat and its humic substances during the second step are presented in Figs. 1b, 2b, 3b and 4b. The TIC chromatograms of the four

fractions mainly revealed the presence of aromatic compounds (i.e. di-, tri- or *hydroxy*-styrene, -phenol, -benzoic acid, -benzaldehyde). The distribution of these aromatic compounds within the four fractions was quite different from one fraction to another, especially for the fulvic acid fraction. However some compounds, as methyl 3,4-dimethoxybenzoate, 4-methoxycinnamic acid methyl ester, methyl 3,4,5-trimethoxybenzoate or 2-methoxy-4-methylphenol were detected in most of the fractions (Table 2).  $\omega$ -Methoxy esters,  $\alpha,\omega$ -diesters and fatty acids (identified as methyl esters) were also identified. The series of  $\omega$ -methoxy esters released from the lipid-free peat and the humic acid fraction, from C<sub>12</sub> to C<sub>26</sub>, exhibited a bimodal distribution with a maximum at C<sub>22</sub> and a submaximum at C<sub>16</sub>. Maximum and submaximum were inverted for the humin fraction.  $\alpha,\omega$ -Diesters, C<sub>20</sub> and C<sub>22</sub> members were identified in the

**Table 1**

Identification of the trimethylsilylated compounds numbered on the TIC chromatograms of the first step and probable origin (LF, lipid free peat; HA, humic acid; Hu, humin; FA, fulvic acid).

Peak	Compound	Derived from	Distribution			
			LF	HA	Hu	FA
1	Pyridin-3-ol		x			x
2	6-Methylpyridin-3-ol		x			
3	2-Methoxyphenol	Lignin + protein <sup>a</sup>	x	x	x	
4	Glycerol		x	x		x
5	Pyrocatechol	Tannins <sup>b</sup>	x			x
6	Sugar derivative (D-xylofuranose?)	Carbohydrate	x			
7	Sugar derivative (D-ribofuranose?)	Carbohydrate	x			
8	1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose	Carbohydrate	x			
9	3-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-cyclopenten-1-one	Carbohydrate	x			
10	1,2,3-Trihydroxybenzene	Lignin	x		x	
11	Sugar derivative	Carbohydrate	x			
12	Dehydrated glucose	Carbohydrate	x		x	
13	Sugar derivative	Carbohydrate	x			
14	2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one + 1,2,4-trihydroxy-benzene (co-elution)	Carbohydrate Lignin	x		x	
15	Sugar derivative	Carbohydrate	x			
16	Sugar derivative	Carbohydrate	x			
17	Sugar derivative	Carbohydrate	x			
18	Dehydrated anhydrogalactose + dehydrated anhydroglucose (co-elution)	Carbohydrate Carbohydrate	x		x	
19	1,6-Anhydro-D-galactopyranose	Carbohydrate	x	x	x	
20	1,4-Anhydro-D-galactopyranose	Carbohydrate	x			
21	1,6-Anhydro-D-mannopyranose	Carbohydrate	x	x	x	
22	1,6-Anhydro-D-galactofuranose	Carbohydrate	x			
23	1,6-anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose (levoglucosan)	Carbohydrate	x	x	x	
24	1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glucofuranose	Carbohydrate	x		x	
25	Acetovanillone	Lignin		x		
26	Isoeugenol	Lignin		x		
27	Aromatic derivative				x	
28	Phenol	Lignin + protein <sup>a</sup>				x
29	Glycolic acid					x
30	Butanoic acid					x
31	$\beta$ -D-L arabinopyranose	Carbohydrate				x
32	$\alpha$ -Xylopyranose	Carbohydrate				x

<sup>a</sup> Hatcher et al. [16].

<sup>b</sup> Galletti and Reeves [17].

lipid free, humic acid and humin fractions and C<sub>19</sub> was detected in the fulvic acid fraction. The fatty acids exhibited a wide range of compounds, from C<sub>12</sub> to C<sub>32</sub>. Bimodal distributions were observed for the lipid-free peat and the humic acid fraction with a maximum at C<sub>20</sub> and C<sub>16</sub>, respectively and a submaximum at C<sub>16</sub> and C<sub>22</sub>, respectively while the long mode predominated for the humin fraction. Unsaturated C<sub>18:1</sub> fatty acid was also observed in the lipid-free peat, in the humic acids and in the humin. No fatty acid was detected in the fulvic acid fraction. Moreover, methylated sugar derivatives were only detected for lipid-free peat sample.

Guaiacyl structures are predominant which is in accordance with the recent input of gymnosperms to the peatland. These aromatic compounds could mostly originate from lignin biopolymers (Tables 1 and 2). Indeed, the TMAH thermochemolysis (THM) procedure has been shown to produce a series of lignin-derived methylated monomers whose quantitative analysis should reflect the lignin contents of the samples [24–26]. The  $\omega$ -hydroxy acids and  $\alpha,\omega$ -diacids (as their methylated forms after thermochemolysis) are unambiguous building blocks of the aliphatic bio-polyesters (cutin and suberin) [27–30]. The fatty acids indicate a large contribution of higher plant components since long chain (from C<sub>20</sub>) even-carbon-numbered fatty acids are typical plant markers [20]. The branched *iso*- and *anteiso*-C<sub>15</sub> and C<sub>17</sub> acids identified for the lipid-free peat and the humic acid fractions are also a Gram positive bacteria signature [19]. Overall, this second step released products resulting from the cracking of units with a relative stability (monomers from biopolymers such as lignin and cutin, suberin or waxes).

### 3.2. Qualitative and quantitative comparison within the two-step and between the two steps and the classical TMAH thermochemolysis

The two steps have generated quite different products: the first step mainly revealed methylated sugar derivatives whereas the second step mostly generated aromatic compounds. In fact, the trimethylsilylated sugar derivatives released during this first step, especially from lipid-free peat sample, shows that sugar contents up to 12 times higher than in the second step (Table 3). Contrary, aromatic compound are up to 30 times detected in the second step comparing to the first step. Carbohydrate molecules are known to be labile compounds whereas the aromatic compounds detected in the second step are molecular units from biopolymers such as lignin and cutin or suberin considered to be more recalcitrant compounds [30]. We can thus highlight that qualitatively the results of this two-step method is consistent with what was expected. In fact, the first step (HMDS) release compounds linked to the humic matrix by esters that can be cleaved by HMDS or remaining free compounds. The second step (TMAH) should release tightly entrapped or bounded products formed through the cracking of units with a relatively higher thermal stability. In order to ensure the validity of the method, the two-step results are compared to those from a classical TMAH thermochemolysis. The chromatograms of the classical thermochemolysis for the four fractions are presented in Figs. 1c, 2c, 3c and 4c. These results partly mimic the second step results. Aromatic compounds and fatty acids were mainly analyzed and similar compounds were identified for a same sample (Table 2).

**Table 2**  
Identification of the methylated aromatic compounds numbered on the TIC chromatograms of the second step and probable origin (LF, lipid free peat; HA, humic acid; Hu, humin; FA, fulvic acid).

Peak	Compound	Derived from	Distribution										
			Second shot TMAH				Classical THM						
			LF	HA	Hu	FA	LF	HA	Hu	FA			
A1	Pyrocatechol	Tannins <sup>a</sup>				x			x			x	
A2	Hydroquinone	Lignin or tannins		x	x				x			x	
A3	<i>p</i> -Hydroxyacetophenone		x						x			x	
A4	3,4-Dihydroxystyrene		x						x	x		x	
A5	Hydroxyquinol	Polysaccharides and/or tannins <sup>b,c</sup>	x				x		x	x		x	
A6	<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	Lignin	x				x		x	x		x	x
A7	Cinnamic acid		x						x			x	
A8	Phloroglucinol	Tannins <sup>a</sup>							x				
A9	1,2,3-Trihydroxy-5-methylbenzene	Lignin							x				
A10	Protocatechuic aldehyde	Lignin							x				
A11	3,4-Dihydroxyacetophenone			x	x				x	x		x	
A12	Protocatechuic acid		x	x	x		x		x	x		x	x
A13	3,4-Dihydroxyphenylacetic acid		x	x					x	x			
A14	N-acetyl-4,5-hydroxy-phenylpropylamine	Lignin + protein <sup>d</sup>							x				
A15	4-(2-Hydroxyvinyl)-catechol	Lignin + protein <sup>d</sup>							x				
A16	4-Hydroxy-cinnamic acid		x	x	x				x	x		x	
A17	3,4,5-Trihydroxybenzoic acid		x	x	x				x	x		x	
A18	4-(1,2-Ethanediol)-catechol	Lignin							x	x			
A19	(E)-3-(3,4-Dihydroxyphenyl)acrylic acid			x	x				x	x		x	
A20	<i>p</i> -Cresol	Lignin	x		x					x		x	
A21	Pyrocatechol ( <i>partly methylated</i> )	Lignin + protein <sup>d</sup>	x										
A22	4-Hydroxystyrene	Lignin	x		x							x	
A23	2-Hydroxy-4-methylphenol ( <i>partly methylated</i> )	Lignin + protein <sup>d</sup>	x	x	x					x		x	
A24	3,4-Dihydroxy-toluene	Lignin	x	x						x			
A25	<i>p</i> -Cresol ( <i>non methylated</i> )	Lignin + protein <sup>d</sup>		x	x					x		x	x
A26	4-Ethyl-2-Hydroxyphenol ( <i>partly methylated</i> )	Lignin		x						x			
A27	2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethanol( <i>partly methylated</i> )	Lignin		x	x					x		x	
A28	Hydroquinone( <i>partly methylated</i> )	Lignin or tannins		x	x							x	
A29	Vanillic acid	Lignin		x									
A30	4-Ethylphenol	Lignin			x								
A31	2-(2-Methyl-heptyl)-resorcinol								x				
A32	3-hydroxybenzoic acid								x				
A33	3,6-Dihydroxybenzyl alcohol ( <i>partly methylated</i> )								x				
A34	3-Hydroxybenzeneacetic acid								x				
A35	2,4,6-Trihydroxy toluene	Lignin							x				
A36	2,3,4-Trihydroxybenzaldehyde	Lignin							x				
A37	4-Hydroxybenzenepropanoic acid												
A38	<i>o</i> -Cresol ( <i>non methylated</i> )	Lignin + protein <sup>d</sup>											x
A39	4-Ethylphenol ( <i>non methylated</i> )	Lignin + protein <sup>d</sup>											x
A40	3,4-Dihydroxytoluene	Lignin											x
A41	Syringol	Lignin											x
A42	4-Hydroxyphenylacetic acid												x

<sup>a</sup> Galletti and Reeves [17].

<sup>b</sup> Fabbri and Helleur [22].

<sup>c</sup> Nierop et al. [23].

<sup>d</sup> Hatcher et al. [16].

Methylated sugar derivatives were only detected for fulvic acid fraction but in very low amount.

The comparison of the abundance of the compounds between the two-step (sum of the two steps) and the classical TMAH thermochemolysis shows slight differences (Table 4). For sugar, Table 4

clearly highlights the interest of the two-step thermochemolysis. It is particularly noticeable for sugars with an amount in two-step method (first step) up to 80 times higher than in classical TMAH thermochemolysis. At the opposite, aromatic amount is 2 times less. It could be explained by the loss of analysable sugars during the

**Table 3**  
Abundances of the thermochemolysis products generated from the lipid-free peat and its humic substances during the two-step experiment and during the classical TMAH thermochemolysis (THM).

	Abundance (μg/g peat)											
	Lipid-free peat			Humic acids			Humin			Fulvic fraction		
	First Shot	Second shot	Classical THM	First Shot	Second shot	Classical THM	First Shot	Second shot	Classical THM	First Shot	Second shot	Classical THM
ω-Methoxy esters	–	1867	1190	–	68	74	–	216	399	–	–	–
α,ω-Diesters	–	309	305	–	35	134	–	35	69	–	0	–
Fatty acids	–	993	1216	48	218	620	29	249	535	–	–	–
Fatty alcohols	–	–	–	47	–	–	40	–	–	–	–	–
Aromatic compounds	754	3049	7504	17	543	1413	41	958	1905	2	7	2
Sugars	13,269	1073	679	6	–	–	135	–	–	2	–	2

**Table 4**

Abundance comparison between the two-step experiment and the classical TMAH thermochemolysis (THM).

	Abundance ( $\mu\text{g/g}$ peat)		Sum of three humic substances	
	Lipid-free peat			
	Sum of the two steps	Classical THM	Sum of the two steps	Classical THM
$\omega$ -Methoxy esters	1867	1190	284	472
$\alpha,\omega$ -Diesters	309	305	70	203
Fatty acids	993	1216	544	1154
Aromatic compounds	3803	7504	1568	1415
Sugars	14,342	679	143	2

classical TMAH thermochemolysis (by depolymerization, aromatization and decomposition). Consequently, a part of the aromatic compounds detected after a simple TMAH thermochemolysis may be the results of sugars aromatization.

The classical TMAH thermochemolysis did not allow distinguishing components linked from the matrix by oxygenated functions of different strengths. The two-step thermochemolysis is more appropriate to identify more clearly compounds such as sugars, from more thermo-stable and/or initially entrapped compounds.

### 3.3. Comparison between humic fractions

Beyond the methodological comparison, the present study reports information on distribution of thermochemolysis products between lipid free fraction and its humic substances. In fact, for all compounds, the abundance balance is not complete between lipid free fraction and the sum of its humic substances (Table 4). This observation is particularly noted for aromatic compounds and sugars. The ratios between lipid free fraction and its humic substances are about 3 for aromatic compounds and higher than 100 for sugars. Soil carbohydrates constitute an important part of the labile pool of SOM and play important role in soil structure [30–32]. Some of these carbohydrates could be partly solubilized in the residual water phase during the IHSS fractionation procedure. For fatty acids and alcohols, the preparation of humic fractions affects the macromolecular network and release pools of fatty acids and fatty alcohols sufficiently thermolabile to react during the first step with HMDS. This highlights the fact that resort to humic substances fractionation, which are operationally defined fractions of SOM, is not always pertinent and could introduce bias by the loss of compounds and thus loss of information.

## 4. Conclusion

Obvious differences in thermolysate composition, between the two successive steps were found when studying peat and its humic substances by a two-step thermochemolysis procedure. Numerous compounds were identified in both thermolysates and compared to those of classical TMAH thermochemolysis. The first step with HMDS at 300 °C revealed the occurrence of thermolabile and/or free compounds, essentially sugars. The second step with TMAH at 400 °C released products resulting from the cracking of units with a relatively high thermal stability (monomers from biopolymers such as lignin and cutins or suberins). On the contrary, classical TMAH thermochemolysis do not permit this distinction. This two-step thermochemolysis thus appears as an interesting tool to help deciphering the composition, origin and nature of soil and sediment organic matter. Moreover, the comparison of the three humic substances fractions (fulvic and humic acids and humin) shows that a part of the analyzed compounds (lipids, aromatic and carbohydrates) were lost during this chemical fractionation.

## References

- [1] J.M. Challinor, Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 61 (2001) 3–34.
- [2] F. Shadkani, R. Helleur, Recent applications in analytical thermochemolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 89 (2010) 2–16.
- [3] D. Váľková, L. Grasset, A. Amblès, Molecular compounds generated by ruthenium tetroxide oxidation and preparative off line thermochemolysis of lignite humic acids from South Moravia: implications for molecular structure, *Fuel* 88 (2009) 2113–2121.
- [4] C. Guignard, L. Lemée, A. Amblès, Lipid constituents of peat humic acids and humin. Distinction from directly extractable bitumen components using TMAH and TEAAc thermochemolysis, *Org. Geochem.* 36 (2005) 287–297.
- [5] G. Chiavari, D. Fabbri, S. Prati, Gas chromatographic–mass spectrometric analysis of products arising from pyrolysis of amino acids in the presence of hexamethyldisilazane, *J. Chromatogr. A* 922 (2001) 235–241.
- [6] G. Chiavari, D. Fabbri, S. Prati, In-situ pyrolysis and silylation for analysis of lipid materials used in paint layers, *Chromatographia* 53 (2001) 311–314.
- [7] D. Fabbri, G. Chiavari, Analytical pyrolysis of carbohydrates in the presence of hexamethyldisilazane, *Anal. Chim. Acta* 449 (2001) 271–280.
- [8] D. Scalarone, O. Chiantore, C. Riedo, Gas chromatographic/mass spectrometric analysis of on-line pyrolysis–silylation products of monosaccharides, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 83 (2008) 157–164.
- [9] D. Fabbri, I. Vassura, C.E. Snape, Simple off-line flash pyrolysis procedure with in situ silylation for the analysis of hydroxybenzenes in humic acids and coals, *J. Chromatogr. A* 967 (2002) 235–242.
- [10] K.-I. Kuroda, Pyrolysis-trimethylsilylation analysis of lignin: preferential formation of cinnamyl alcohol derivatives, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 56 (2000) 79–87.
- [11] K. Quenea, S. Derenne, F.J. González-Vila, J.A. González-Pérez, A. Mariotti, C. Largeau, Double-shot pyrolysis of the non-hydrolyzable organic fraction isolated from a sandy forest soil (Landes de Gascogne, South-West France): comparison with classical Curie point pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 76 (2006) 271–279.
- [12] M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup, Fast identification of polymer additives by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70 (2003) 35–42.
- [13] J.-G. Lee, C.-G. Lee, J.-J. Kwag, A.J. Buglass, G.-H. Lee, Determination of optimum conditions for the analysis of volatile components in pine needles by double-shot pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1089 (2005) 227–234.
- [14] R.S. Swift, Organic matter characterization, in: D.L. Sparks (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, 1996, pp. 1011–1069.
- [15] L. Grasset, A. Amblès, Structural study of soil humic acids and humin using a new preparative thermochemolysis technique, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 47 (1998) 1–12.
- [16] P.G. Hatcher, K.J. Dria, S. Kim, S.W. Frazier, Modern analytical studies of humic substances, *Soil Sci.* 166 (11) (2001) 770–794.
- [17] G.C. Galletti, J.B. Reeves, *Org. Mass Spectr.* 27 (1992) 226–230.
- [18] D. Fabbri, G. Chiavari, S. Prati, I. Vassura, M. Vangelista, Gas chromatography/mass spectrometric characterisation of pyrolysis/silylation products of glucose and cellulose, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 16 (2002) 2349–2355.
- [19] L. Zelles, Fatty acid patterns of phospholipids and lipopolysaccharides in the characterisation of microbial communities in soil: a review, *Biol. Fertil. Soils* 29 (1999) 111–129.
- [20] P.E. Kolattukudy, R. Croteau, J.S. Buckner, *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [21] A. Conte, G.J. Blair, R. Lefroy, A. Whitbread, Labile organic carbon determined by permanganate oxidation and its relationships to other measurements of soil organic carbon, *Humic Subst. Environ.* 1 (1) (1999) 3–15.
- [22] D. Fabbri, R.J. Helleur, Characterisation of the tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis products of carbohydrates, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 49 (1999) 277–293.
- [23] K.G.J. Nierop, C.M. Preston, J. Kaal, Thermally assisted hydrolysis and methylation of purified tannins from plants, *Anal. Chem.* 77 (2005) 5604–5614.
- [24] K.-I. Kuroda, A. Nakagawa-izumi, D.R. Dimmel, Pyrolysis of lignin in the presence of tetramethylammonium hydroxide (TMAH): products stemming from  $\beta$ -5 substructures, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 3396–3400.



- [25] A. Nakagawa-izumi, K.-I. Kuroda, T. Ozawa, Thermochemolytic behavior of  $\beta$ - $\beta$  lignin structures in the presence of tetramethylammonium hydroxide (TMAH), *Org. Geochem.* 35 (2004) 763–774.
- [26] K.G.J. Nierop, J.M. Verstraten, Organic matter formation in sandy subsurface horizons of Dutch coastal dunes in relation to soil acidification, *Org. Geochem.* 34 (2003) 499–513.
- [27] P.E. Kolattukudy, Cutin, suberin and waxes, in: S. P.K (Ed.), *The Biochemistry of Plant Lipids Structure and Function*, Academic Press, New York, 1980, pp. 571–645.
- [28] P.E. Kolattukudy, Biopolyester membranes of plants: cutin and suberin, *Science* 208 (1980) 990–1000.
- [29] K.G.J. Nierop, D.F.W. Naafs, P.F. van Bergen, Origin, occurrence and fate of extractable lipids in Dutch coastal dune soils along a pH gradient, *Org. Geochem.* 36 (2005) 555–566.
- [30] P. Rovira, V.R. Vallejo, Labile and recalcitrant pools of carbon and nitrogen in organic matter decomposing at different depths in soil: an acid hydrolysis approach, *Geoderma* 107 (1–2) (2002) 109–141.
- [31] F.J. Stevenson, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd ed., Wiley, New York, 1994.
- [32] G. Guggenberger, W. Zech, R.J. Thomas, Lignin and carbohydrate alteration in particle-size separates of an oxisol under tropical pastures following native savanna, *Soil Biol. Biochem.* 27 (1995) 1629–1638.

## **10.2 Příloha 2: Rukopis článku**

Leoš Doskočil; Laurent Grasset; Dana Válková; Miloslav Pekař  
Hydrogen peroxide oxidation of humic acids and lignite

Rukopis odeslán 02. 07. 2013 do časopisu Fuel.

1 Hydrogen peroxide oxidation of humic acids and lignite

2  
3 Leoš Doskočil<sup>1,2,3\*</sup>, Laurent Grasset<sup>1</sup>, Dana Válková<sup>1,2</sup>, Miloslav Pekař<sup>2,3</sup>

4  
5 <sup>1</sup>Université de Poitiers, CNRS, UMR 6514, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers,  
6 France

7  
8 <sup>2</sup>Institute of Physical and Applied Chemistry, <sup>3</sup>Materials Research Centre, Faculty of Chemistry, Brno  
9 University of Technology, Purkynova 118, Brno, 612 00, Czech Republic

10  
11 \*Corresponding author. E-mail address: [xcdoskocil@fch.vutbr.cz](mailto:xcdoskocil@fch.vutbr.cz) (L. Doskočil), tel.  
12 +420 541 149 330, fax. 541 149 398

13  
14 Abstract

15 The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradation of humic acids and lignite from Mír mine (South Moravian region,  
16 Czech Republic) resulted in oxidation of aromatic structures and cleavage of aromatic units.  
17 The hydrophilic fraction largely dominated the oxidation digest in both parental materials.  
18 The presence of polycyclic biomarkers  $\alpha$ -Phyllocladane, De-A-lupane confirms the high plant  
19 contribution. Hopanoid structures and branched C<sub>15</sub> and C<sub>17</sub> (*iso* and *anteiso*) fatty acids show  
20 slight bacterial inputs. Short chain *n*-fatty acids (<C<sub>20</sub>) are ubiquitous in living kingdom,  
21 whereas long chain homologues are probably derived from higher plants. Phosphoric acid  
22 production through the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation probably results from hydrolyses of pyrophosphate.  
23 From hydrophilic fractions of lignite and humic acids, malonic acid and succinic acid are  
24 dominant compounds and could indicate that methylene and ethylene chains are main bridge  
25 bonds connecting between the aromatic rings in the structure. The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of lignite  
26 was very selective for producing malonic acid and succinic acid in high yields and the  
27 oxidation degradation method appears to be a suitable new way for utilizing South Moravian  
28 lignite. For production of malonic acid and succinic acid, the results indicated that the  
29 appropriate condition especially was at 50 °C for 4 h and 40 °C for 4 h, respectively. But  
30 oxidation followed by reoxidation of lignite at 30 °C for 1 h could be also a reasonable way to  
31 produce that kind of molecules (particularly malonic acid). Lipophilic compounds represented  
32 the minor GC-amenable fraction of the total products obtained by oxidation of lignite.

33  
34 Key words: hydrogen peroxid oxidation; humic acids; lignite; malonic acid; succinic acid.

35

## 36 1. Introduction

37

38 Humic substances are naturally occurring biomolecules ubiquitous in water, soil, and  
39 sediments. The quantity, reactivity and role of humic substances in the biosphere amply  
40 justify the intense research on their chemical and biochemical transformation. They are  
41 regarded as complex chemical structures which are more stable than their precursors and have  
42 lost their chemical characteristics. They are operationally divided into three classes on the  
43 basis of their alkaline and acid solubility (fulvic acids which are soluble under all pH  
44 conditions, humic acids soluble at  $\text{pH} > 2$  and humin insoluble at all pHs). Humin and humic  
45 acids (HAs) generally represent the major fraction of humic substances and appear to display  
46 similar analytical characteristics and chemical structure [1]. HAs occur naturally in lignite and  
47 can account for an important fraction (10% to 80% depending on the maturity level) of the  
48 lignite organic matter [2–4]. HAs obtained from lignite deposits are further along the  
49 diagenetic path of humification. They are considered as containing more condensed aromatic  
50 units than soil humic acids [5]. South Moravian lignite contains a relatively high proportion of  
51 extractable humic acids of aromatic nature [6-8] which could have practical applications due  
52 to their binding capacity and stability. As a consequence, the determination of chemical  
53 composition and structure of humic acids and lignite at a molecular level is of importance.  
54 Chemical degradation of humic acids and lignite (hydrolysis, oxidation, reduction) has been  
55 widely used to investigate their structural moieties and has provided evidence of both  
56 aromatic and aliphatic constituents [9,10]. Most of the studies involving degradation digest of  
57 humic acids has focused on solvent extractable products, while information on water soluble  
58 components is limited [11,12].

59 Lignite is low-rank coal which is formed from original phytomass by peatification, followed  
60 by coalification and is intermediate between peat and bituminous coal. Unfortunately,  
61 composition and structure of lignite is still unclear. Most authors believe that coal  
62 macromolecules formed mostly from altered biopolymers found in plants [13]. Lignite is  
63 mainly used as fuel for powerplant but its disadvantages are low caloric value and high water  
64 content. In this regard, the lignite burning represents wastage of a valuable raw material and a  
65 better solution may be to use lignite for non-energy or non-fuel applications. Probably the  
66 most attractive way is the use of lignite as sources for humic substances, especially humic  
67 acids [6]. Further, it can be used for sorption of heavy metals [14,15], agricultural application  
68 for production of coal-based fertilizers, soil conditioners, and humic acids [16,17]. Further,

69 the coal can be used for making composite materials such as coal/polymer composites and  
70 coal/conducting polymer composites [17,18].

71 On the basis of lignite structure, it may be considered as a valuable raw material for the  
72 production of a large variety of chemicals such as small molecule acids via liquid phase  
73 oxidation [19,20].

74 Certain carboxylic acids have a variety of applications in industries producing food and  
75 pharmaceutical products, surfactants, and detergents [21]. For example, there are four major  
76 existing markets for succinic acid [22]. The first and largest is as a surfactant/detergent,  
77 extender/foaming agent. The second market is as an ion chelator, where it is used in  
78 electroplating to prevent corrosion and pitting of metals. The third is the food market, where it  
79 is used as an acidulant/pH modifier, as a flavoring agent, and as an anti-microbial agent. The  
80 fourth market is the production of health-related agents, including pharmaceuticals,  
81 antibiotics, amino acids, and vitamins [22].

82 Hydrogen peroxide is a strong oxidative agent. Hydrogen peroxide is decomposed readily by  
83 light and/or heat, especially in the presence of trace amounts of transitional metals [23,24],  
84 producing reactive radical species [23-31].  $H_2O_2$  reacts as a nucleophile under alkaline  
85 conditions, [25,26,32,33] and as an electrophile in acidic conditions, where the peroxy acid is  
86 formed. The peroxy acid can react as an electrophile with lignine, leading to oxidation and  
87 subsequent degradation [31, 34-40].

88 For a brown coal, Miura et al. [41] proposed the mechanism of the  $H_2O_2$  oxidation as follows.  
89 First, weak -C-O- linkage in coal are broken, producing  $CO_2$  and a large amount of water-  
90 soluble organic compounds; simultaneously many carboxylic groups are formed around the  
91 condensed aromatic rings of the compound. Then, the aromatics rings with the carboxylic  
92 groups gradually decompose to produce small molecule acids. Some of the aromatic rings will  
93 also oxidize to produce small molecule acids. Thus, the oxidized coal (residue) becomes rich  
94 in aliphatic compounds and carboxylic groups with the progress of oxidation [41,42].  
95 Mechanism of the rupture of aromatic rings may be explained by proton donation through the  
96 Fenton reaction due to the catalytic effect of Fe occurring in coal [41].

97 After oxidation of lignite for 24 h at 60 °C, the average unit structure of water-soluble large-  
98 molecule components is presumed to be one aromatic ring attached with carboxylic and  
99 aliphatic substituents. The relative amount of carboxylic substituents to aliphatic substituent  
100 was dependent on the condition of the oxidation [19].

101  $H_2O_2$  oxidation does not cleave ester linkage and therefore has been considered as a method  
102 of overestimation of the content of aromatic units in humic substances [43-45].

103 The aim of this work is twofold. First, the characterization of the South Moravian lignite and  
104 humic acids isolated from it at a molecular level by the method of oxidative degradation.  
105 Secondly, assessment of the possibility to use the South Moravian lignite oxidation for  
106 production of valuable chemicals, primarily low molecular weight organic acids. In the study,  
107 we chose the oxidation with  $H_2O_2$  as the degradation method because besides structural  
108 information the  $H_2O_2$  oxidation can give interesting chemicals for a industrial sphere from  
109 raw lignite. Therefore, we used relatively soft oxidation conditions (temperature and time) to  
110 limit overoxidation of digests. In the case of lignite, we also examined the effect of reaction  
111 conditions (temperature and time) on the product distribution in view of malonic acid and  
112 succinic acid.

113

## 114 2. Material and Methods

115

### 116 2.1. Lignite and extraction of humic acids

117

118 The sample of lignite used in this study was obtained from Mír mine located near Hodonín in  
119 the south-eastern part of Moravia, Czech Republic. Its detailed characteristic, including  
120 geochemical and petrographic description, has been published elsewhere [6,46-49]. Briefly,  
121 brown xylite rich lignite was collected from the Dubňany seam in the mine Mír in the South  
122 Moravian Lignite Coalfield that and forms northern part of the Vienna basin. Lignite was  
123 ground to the size fraction less than 0.2 mm and dried. The extraction with chloroform (under  
124 100 atm at 80 °C, 3 x 12 h) was performed to remove bitumen. Bitumen free lignite was dried  
125 under ambient laboratory atmosphere at about 25 °C which resulted in the final equilibrium  
126 moisture contents about 7% by weight. Lignite was subsequently used for  $H_2O_2$  oxidation.

127 Humic acids were isolated from South Moravian lignite following the procedure reported  
128 elsewhere [50,51]. Briefly, dried and ground lignite (20g) was mixed with 1 L of a solution of  
129 NaOH 0.5 M and  $Na_4P_2O_7$  0.1 M and stirred for 3 h. The liquid above the sediment was  
130 filtered through a 60  $\mu$ m PAD filter and filtrate was acidified by addition of concentrated HCl  
131 to pH 1. The precipitated lignite humic acids (HAs) were centrifuged, washed several times  
132 by a mixture of HCl 0.25 M and HF 0.3 M, distilled water until chloride-free, dried to  
133 constant weight at 50 °C and weighted. Prepared humic acids were extracted with chloroform  
134 (under 100 atm at 80 °C, 3 x 20 min) to remove adsorbed bitumen. Bitumen free HA contains  
135 89.5 wt.% of organic matter, 4.5 wt.% of water and 6.0 wt.% of ashes (determined by drying  
136 at 105 °C to constant weight and followed by heating 4 h at 700 °C in air).

137

## 138 2.2. Hydrogen peroxide oxidation

139

### 140 2.2.1. Oxidation of lignite humic acids

141

142 The suspension of HAs (1g) in aqueous solution of hydrogen peroxide (3 wt.%, 50 ml) was  
143 stirred for 6 h at 70 °C. The supernatant was extracted for three times with chloroform to  
144 isolate the lipophilic fraction. The solid residue was again oxidized with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> until its total  
145 disappearing (four H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation cycles). Lipophilic fractions were combined, dried over  
146 MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure before methylation with BF<sub>3</sub>-methanol  
147 mixture (70 °C, 15 min, N<sub>2</sub> atmosphere) and acetylation (see above). After derivatisation, the  
148 lipophilic fraction was separated on a SiO<sub>2</sub>/KOH column [50]. Hydrocarbons, ketones and  
149 esters were separated by liquid chromatography using diethyl ether/petroleum ether mixtures  
150 of increasing polarity for elution. The aqueous phases were combined, concentrated by  
151 evaporation and dialyzed against distilled water (2 x 250 ml, MWCO 1000 D and 3500 D).  
152 The three fractions obtained were freeze-dried (Christ Freeze Dryer ALPHA 1-4 LD). Aliquot  
153 of the two smallest hydrophilic fractions (<1000 D and <3500 D) were silylated with a  
154 mixture of pyridine (solvent)/ N,O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide  
155 (BSTFA)/Trimethylchlorosilane (TMCS) (99:1) (60 °C, 15 min) for the detection of the more  
156 volatiles products. Another aliquot was methylated and acetylated as aforementioned to reveal  
157 the possible presence of benzene polycarboxylic acids. All the derivatives were analyzed by  
158 GC-MS.

159

### 160 2.2.2. Oxidation of lignite

161

162 50 ml of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aqueous solution (3 wt.%,) were added to 1 g of lignite and this reaction  
163 mixtures was heated at 30 °C for 1 h, 4 h, 6 h and 16 h. Oxidations were also carried out with  
164 at 40 °C, 50 °C and 70°C for the same periods of time and with the same amount and  
165 concentration of hydrogen peroxide. After the predetermined time interval, reaction mixtures  
166 were centrifuged at 4000 rpm for 10 min and the supernatants were then filtrated (glass fiber,  
167 1 µm). The filtrates were extracted three times with chloroform. The organic extracts  
168 (lipophilic fractions) were dried over magnesium sulphate and evaporated under reduced  
169 pressure before methylation of the carboxylic groups with trimethylsilyl-diazomethane (25  
170 °C, 7 h) and acetylation of the hydroxyl groups with acetic anhydride catalyzed by pyridine

171 (60 °C, 15 min). The aqueous phases were concentrated by evaporation under reduced  
172 pressure and derivated by ethyl chloroformate [52]. All the derivatives were analyzed by GC-  
173 MS.

174

### 175 2.2.3. Gas chromatography–mass spectrometry

176 The products were analyzed by capillary GC using a Hewlett–Packard 6890 GC (split  
177 injector, 250 °C; flame ionization Detector (FID), 300 °C) with a fused silica capillary column  
178 (SGE BPX 5, 30 m length, 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness) and helium as carrier gas.  
179 The GC was temperature programmed from 60 to 300 °C at 5 °C min<sup>-1</sup> isothermal for 20 min  
180 final time. The GC–MS analyses were performed on a Trace GC Thermo Finnigan coupled to  
181 a Thermo Finnigan Automass (with the same GC conditions). The MS was operated in the  
182 electron impact mode with a 70 eV ion source energy and the ion separation was operated in a  
183 quadripolar filter. The various products were identified on the basis of their GC retention  
184 times, their mass spectra (comparison with standards) and literature data.

185

## 186 3. Results and Discussion

187

### 188 3.1. Yields

189

#### 190 3.1.1. Humic acids

191

192 The yields obtained by the oxidation of humic acids extracted from lignite are listed in Table  
193 1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation caused very extensive degradation of organic matter. The overall yield of  
194 recovered products was ca. 33.9% (relative to the weight of the initial HAs). It consisted  
195 principally of hydrophilic molecules (ca. 32%) and most of them passed through the  
196 membrane with a 1 kD pore size (ca. 25.7%). The fractions between 1 kD and 3.5 kD and the  
197 one over 3.5 kD accounted for ca. 1.6% and 4.7%, respectively. Organo-soluble degradation  
198 products were ca. 1.9% (relative to the weight of the initial HAs). In an earlier work [12]  
199 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of soil humic acids and lignite humic acids was carried out in neutral pH  
200 conditions and yield of recovered oxidation digest was higher then in the case of humic acids  
201 from South Moravian lignite. The differences may be caused by distinct maturity of the  
202 samples and/or higher degradation degree caused by different reaction conditions.

203

#### 204 3.1.2. Lignite



205

206 The yields obtained by the oxidation of lignite are shown in Table 2. An increase in  
207 temperature and in reaction time resulted in an increase in yields of hydrophilic fractions  
208 almost from 4% to 30% (wt of initial lignite). The largest loss of lignite mass was found at  
209 70°C for 16 h. The greatest yield was given under reaction conditions at 70 °C for 6 h. On the  
210 other hand, the second greatest loss of lignite mass was observed under this condition.  
211 Lipophilic fractions corresponded to a minor amount ranging from 0.01% to 0.02%. During  
212 decomposition of lignite with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, carbon dioxide is evolved and can be responsible for a  
213 large mass loss of lignite organic matter [41,53]. Table 2 shows that the mass loss of lignite  
214 organic matter increased when decomposition rate was increased by employing higher  
215 temperature and longer time. Hence, oxidation of lignite applying a reaction time 1 h and a  
216 maximum temperature 70 °C, or time 4 h and maximum temperature 50 °C appear to be a  
217 more suitable method for the production of hydrophilic molecules such as malonic acid and  
218 succinic acid.

219

## 220 3.2 Analysis of oxidation products of humic acids

221

### 222 3.2.1 Hydrophilic fractions

223 The GC-MS analyzable fractions MWCO 1000D and MWCO 3500D accounted for ca. 27.7%  
224 and 1.6%, respectively.

225 The major GC-amenable hydrophilic products of the chemical oxidation of humic acids were  
226 short chain (poly)carboxylic acids with less than seven carbon atoms. Malonic acid and  
227 succinic acid were the most abundant compounds. Oxalic acid, glutaric and adipic acid were  
228 also detected in lower amounts. These dicarboxylic acids account for 71% of the hydrophilic  
229 analyzed compounds. C<sub>6</sub> tricarboxylic acids (mainly tricarballylic acid) and C<sub>4</sub> and C<sub>5</sub>  
230 hydroxylated dicarboxylic (mainly tartaric and malic acids) were also present in relatively  
231 high quantity (7.1% and 10%) respectively). Branched C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub>  $\alpha,\omega$ -dicarboxylic acids were  
232 identified, too. Traces of 4-hydroxypentanoic acids, citric acid and 1-  
233 hydroxypropanetricarboxylic were found. Apart from these hydroxyl-carboxylic acids,  
234 phosphoric acid was present as well. In contrast to Allard and Derenne [12] we do not  
235 suppose that phosphoric acid could be derived from compounds such as phospholipids. Its  
236 presence can be rather explained by hydrolyses of pyrophosphate used for the extraction of  
237 humic acids [54]. Pyrophosphate could be partially hydrolyzed to phosphoric acid before the  
238 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of humic acids [54]. Results of lignite oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> agree for this

239 conclusion due to absence of phosphoric acid among identified products. The most abundant  
240 dicarboxylic acids, malonic and succinic acids, have been frequently identified in alkaline  
241 hydrolysates or oxidation products from humic substances [11,55-57].

242 Malic, tartaric and oxalic acids could be the result of hexose enolization followed by cleavage  
243 of enols or carbonyl compounds and oxidation of the resulting products [12]. Hexose as a  
244 precursor rather than pentose could be hypothesized because of the higher plant origin of the  
245 studied lignite [11]. But, some others hydroxylated compounds (i.e. lactic, glycolic, tartronic  
246 or pentonic acids) known as oxidation products of polysaccharides [58,59] were not detected.  
247 On the other hand, carbohydrates and their diagenetic products are certainly not the most  
248 important compounds in lignite humic acids [20,60].

249 Further, the noticeable presence of tartaric and malic acids could be also explained as the  
250 result of oxidation of aromatic cycle and oxygenated moieties into carboxylic acid and of the  
251 mono- or dihydroxylation of the double bond of ligneous monomers. On the other hand, these  
252 short chained compounds could indicate the presence of short methylene bridges and the  
253 possibility of carbon-carbon double bonds at short intervals in these humic acids by reason  
254 that the H over C ratio is low ( $< 1$ ), which confirms their aromatic nature [6-8]. They could  
255 rather be the result of the oxidation products of bridges between aromatic units, such as the  
256 aliphatic chains of ligneous units. As a consequence, the absence of aromatic compounds and  
257 the presence of short chain dicarboxylic acids could be explained by the oxidation of the  
258 aromatic cycle into carboxylic function. Moreover, no lignin derived phenolic compounds were  
259 found neither in the work of [12], which is in contradiction to earlier studies of mild oxidative  
260 degradation of humic substances [45]. The discrepancy can be due to demethoxylation and  
261 extensive oxidation of lignin-derived humic acids constituents [12]. Cleavage of aromatic  
262 units during  $H_2O_2$  oxidation was reported earlier [61], where the salicylic acid and phenol  
263 were oxidized via maleic acid, fumaric acid and oxalic acid up to final products  $CO_2$  and  
264 malic acid. In contradiction to earlier works, no benzene (poly)carboxylic acids were  
265 observed [12,43,44]. Absence of aromatic residues can be caused by extensive degradation  
266 confirming ring cleavage reaction during hydrogen peroxide oxidation.

267

### 268 3.2.2 Lipophilic fractions

269

270 Lipophilic products consisted of 6% of hydrocarbons (aliphatic hydrocarbons, terpenes and  
271 hopanes) and 5% of fatty acids.

272 Polycyclic biomarkers  $\alpha$ -phylocladane, De-A-lupane (17 $\beta$ (H) - 22,29,30-trisnorhopane [63]  
273 and 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H) – homoretane [64] were also identified. The aliphatic hydrocarbons  
274 comprised long chain *n*-alkanes that range from *n*-C<sub>20</sub> to *n*-C<sub>29</sub>, the pattern shows an even/odd  
275 carbon number predominance centered on the C<sub>25</sub> (major component) originating probably  
276 from a bacterial activity and/or from the result of an evolved diagenesis process [9,65].  
277 Radical mechanisms of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation afford also the opportunity of recombination of alkyl  
278 radicals and therefore form long chain hydrocarbons.

279 The  $\alpha$ -Phyllocladane is a biomarker commonly identified in lignites, brown coals and higher  
280 plants [62,66-72]. Phyllocladane/kaurane-type diterpenoids are often cited in the literature as  
281 being derived from resins in Podocarpaceae, Araucariaceae and Cupessaceae e.g. [73-76].  
282 These tetracyclic diterpenoids are markers of gymnosperms [71, 77,78]. Hopanoids are  
283 thought to be the diagenetic products of functionalized precursor bacteriohopantetrol  
284 synthesized by microorganisms and to retain the original stereochemistry of these precursors  
285 [79,80]. The natural configuration of these compounds is 17 $\beta$ (H), 21  $\beta$  (H)22R. The isomers  
286 with configuration 17 $\alpha$ (H), 21  $\beta$  (H) and 17 $\beta$ (H), 21  $\alpha$  (H) thermodynamically more stable are  
287 formed during diagenesis in sediments [79,81,82]. They are currently present in procaryot  
288 organisms, where they play an important role of membranes reinforcing agent [83].  
289 Configuration of carbon 22 could be modified too. Two epimers 22 R and 22 S exist in case  
290 of compounds with more than 29 carbons [84]. Presence of both  $\alpha$ -Phyllocladane and De-A-  
291 lupan show the higher plants origin of the studied lignite humic acids and confirms its  
292 angiosperm origin. Hopanoids approve a slight bacterial input.

293 The aliphatic fatty acids ranged from *n*-C<sub>15</sub> to *n*-C<sub>26</sub> with a significant predominance of C<sub>16</sub>  
294 and C<sub>18</sub>. They represented the major GC-MS amenable lipophilic compounds. Presence of  
295 branched C<sub>15</sub> and C<sub>17</sub> (*iso* and *anteiso*) shows a bacterial input [85,86]. Short chain *n*-fatty  
296 acids (<C<sub>20</sub>) are ubiquitous in living kingdom, whereas long chain homologues are thought to be  
297 derived from higher plants [9,65,87-92].

298 In contradiction to an earlier work [12], no alkan-1-ols were found in case of South Moravian  
299 lignite humic acids. Traces of  $\omega$ -hydroxy acids were found namely (C<sub>16</sub> to C<sub>26</sub>). They could  
300 originate from the oxidative degradation of alkanolic acid [93] but rather of the  
301 polymethylenic material with cuticular and suberinic biopolymers as parent material that can  
302 survive millions of years in coal formation [13]. The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation does not cleave ester  
303 linkages and consequently, only terminal units of (poly)esters can be oxidized [12,94]. It has  
304 been considered that it is degradation producing non-structural low molecular weight products  
305 and large amounts of benzene (poly)carboxylic acids which were often considered as

306 artefacts, causing an overestimation of the aromaticity of humic substances [44,45,77]. In  
307 fact, amount of benzene (poly)carboxylic acids depends on a degree of oxidation because  
308 aromatic units can be cleaved [61].

309

### 310 3.3 GC-MS amenable analysis of lignite oxidation products

311

#### 312 3.3.1 Hydrophilic fractions

313 The major GC-amenable hydrophilic products of the oxidation of lignite were short chain  
314 (poly)carboxylic acids with less than seven carbon atoms. Three N-containing compounds  
315 were also detected. Detected molecules are summarized in Table 3.

316 Malonic acid and succinic acid were the most abundant compounds. Under the condition used  
317 for the oxidation of humic acids (70 °C, 6 h), malonic acid (contributing 90% of hydrophilic  
318 fraction) and succinic acid (contributing 10% of hydrophilic fraction) were only identified in  
319 lignite. The same distribution of products and of their concentrations were also obtained by  
320 the oxidation at 50 °C for 6 h. Similar results have been reported by other authors and  
321 formation of malonic acid and/or succinic acid is characteristic feature for oxidation of coal  
322 by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mae et al. [19] reported that the oxidation of low-rank coals with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under mild  
323 conditions (60°C, 24 h) afforded small aliphatic acids, such as malonic acid, oxalic acid,  
324 glycolic acid, formic acid, and acetic acid, in high yields and selectivities. In earlier study,  
325 Deno et al. [95] examined the oxidation of bituminous coal and lower rank coal with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-  
326 CF<sub>3</sub>COOH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> producing acetic acid, malonic acid, and succinic acid as the dominant  
327 aliphatic products, but with sub-bituminous coal malonic acid predominated, whereas with  
328 bituminous coal succinic acid predominated. Pan et al. [96] obtained through the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
329 oxidation of Xianfeng lignite malonic acid and succinic acid as products predominantly  
330 abundant.

331 As for humic acid, malic acid, adipic acid, pimelic acid, and ethane-1,1,2-tricarboxylic acid  
332 were observed. The concentration of these acids varied with the oxidation reaction conditions  
333 of lignite, see Table 3.

334 On the contrary, products such as 3-pyridylacetic acid, malionic acid monoamid, 2,3-  
335 dihydroxypropanoic acid, 3-hydroxypentanoic acid and 4-oxopimelic acid were detected in  
336 lignite oxidation products in contrast with humic acids.

337 By employing the mildest oxidation conditions (30 °C, 1 h), malonic acid was formed and  
338 accounts for 92% of total hydrophilic fraction. Remaining abundance fell on succinic acid  
339 (3%), malonic acid monoamid (2%), 3-pyridylacetic acid (1%), and 2,3-dihydroxypropanoic

340 acid (1%). On the other hand, the severest oxidation condition (70 °C, 16 h) resulted in the  
341 formation of aliphatic dicarboxylic acids which followed the order malonic acid (ca. 70%  
342 from total hydrophilic fraction), succinic acid (ca. 21%), and 4-oxopimelic acid (ca. 9%). The  
343 latter was not observed during the oxidation at 30 °C for 1 h.

344 Malonic acid was markedly major product under all reaction conditions with the exception of  
345 oxidation reaction at 40 °C for 4 h. They accounted on average for about 60% of the total  
346 amount of hydrophilic products. The dependence of yields of malonic acids on temperature  
347 and on reaction time is shown in Fig 1. The oxidation at different temperatures for 1 h gave  
348 products with very similar yields. The same trend was observed at 70 °C for various times.  
349 Oxidation reaction at 30 °C reached a minimum at 4 h and 6 h and yields of malonic acid  
350 were very low in this region. Degradation at 40 °C led to a minimum at 4 h, corresponding to  
351 the lowest amount of malonic acid, and subsequently the yield increased (6h) and then again  
352 smooth decreased (16 h). The oxidation of lignite at 50 °C and at higher residence time (>4 h)  
353 produced the greatest yields of malonic acid. First, yield increased and reached a maximum (4  
354 h), thereafter yield decreased (6h) and again rose (16 h). For the production of malonic acid,  
355 the results indicated that the appropriate condition especially was at 50 °C for 4 h which  
356 accounts for ca. 82% of the hydrophilic fraction. On the contrary, an unsuitable condition for  
357 the formation of malonic acid was at 40 °C for 4 h because succinic acid was formed as major  
358 products (ca. 60%) and the amount of malonic acid was minor (ca. 11%). With regard to the  
359 mass loss of lignite organic matter through the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation (see Table 2) oxidation of  
360 lignite at 30 °C for 1 h could be also a reasonable way to high produce of small carboxylic  
361 acids (particularly malonic acid). Definitely, the oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seems to be the suitable  
362 method in producing malonic acids in high yields from South Moravian lignite under mild  
363 conditions.

364 In most cases, the second most abundant product was succinic acid. The dependence of yields  
365 of succinic acid on temperature and on reaction time is shown in Fig. 2. The oxidation  
366 reaction at 30 °C, 50 °C and 70 °C for various times had the same course. Firstly, yields of  
367 succinic acid increased (4 h), subsequently they decreased (6h) and again rose (16 h). Only  
368 with degradation at 40 °C, the amount slightly increased up to maximum at 6 h and then it  
369 decreased. Yields of succinic acid were about ten times lower compared with malonic acid.  
370 Succinic acid only predominated at 40 °C for 4 h and it represented 62 % of the total  
371 hydrophilic fraction. The lowest yields occurred at 30 °C for 6 h and at 50 °C for 1 h.

372 The presence of malonic acid and succinic acid can be explained by the oxidation of bridges  
373 between aromatic units (methylene, ethylene) in accordance with Deno's results [53,97]. For

374 bituminous coal through the  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-CF}_3\text{COOH-H}_2\text{SO}_4$  oxidation, Deno et al. [97] suggested  
375 that succinic acid can also arise largely from 9,10-dihydrophenanthrene units in coal and from  
376 indane [53]. On the basis of model studies, Deno et al. [53] interpreted the formation of  
377 malonic acid from bituminous coal among others as a results of the oxidation of 9,10-  
378 dihydroanthracene units. Since few hydroaromatics is present at the lignite state [98,99], we  
379 can assume that the bridge bonds in the structure of South Moravian lignite involve abundant  
380 C1 and C2 chains, which are oxidized into high yield of malonic acid and succinic acid. The  
381 results conform with the conclusion of Pan et al. [96] and with the study of Kidena et al.  
382 [100].

383 N-containing compounds such as 3-pyridylacetic acid, malonic acid monoamid and amino  
384 malonic acid has not yet been reported in the literature concerning oxidation of lignite with  
385  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The maximum yields of these acids were observed during the oxidation at 30 °C for 16  
386 h. But 3-pyridylacetic acid, malonic acid monoamid and amino malonic acid accounted for  
387 the greatest proportion of hydrophilic phase ca. 29% at 40 °C for 16 h, ca. 10% at 30 °C for 1  
388 h and 20% at 40 °C for 4 h, respectively. Structural origin of these molecules is not wholly  
389 bright and secondary reactions cannot be excluded. Compound 3-pyridylacetic acid may  
390 perhaps be derived from 3-benzylpyridine units.

391 The maximum yield of ethane-1,1,2-tricarboxylic acid was reached at 30 °C for 4 h and  
392 accounted for ca. 29% of total hydrophilic fraction. This acid was also detected for Xianfeng  
393 lignite by Pan et al. [96] and for lignite humic acids. We consider that its appearance in the  
394 hydrophilic fraction may be related to (1,2-diphenylethyl)benzene units in low-rank coal.

395 Other aliphatic acids represented relative minor constituents of hydrophilic fractions and not  
396 always present among the oxidation products. Malic acid (ca. 10%), 3-hydroxypentanoic acid  
397 (ca. 9%), pimelic acid (ca. 2%), 4-oxopimelic acid (ca. 2%), 2,3-dihydroxypropanoic acid (ca  
398 1%), and adipic acid (ca. 0.5%) reached the maximum yields at 70 °C for 1h, at 30 °C for 16  
399 h, at 50 °C for 16 h, at 70 °C for 4 h, at 50 °C for 4 h, and at 50 °C for 16 h, respectively.

400

### 401 3.3.2 Lipophilic fractions

402

403 Lipophilic compounds represented the minor GC-amenable fraction of the total products  
404 obtained by oxidation of lignite with hydrogen peroxide.

405 The lipophilic fraction accounted for ca. 54% fatty acids, 28% aromatic derivatives and 11%  
406 *n*-alkan-1-ols to the GC-amenable products of total lipophilic fractions when used the same  
407 reaction condition for the oxidation of lignite as for humic acids.

408 Molecules of fatty acids comprised *n*-C<sub>16</sub> as the major components (ca. 24% of lipophilic  
409 fraction) followed by *n*-C<sub>18</sub> (ca. 17% of lipophilic fraction), *n*-C<sub>12</sub> (ca. 3% of lipophilic  
410 fraction), *n*-C<sub>14</sub>, and *n*-C<sub>17</sub> (each ca. 2% of lipophilic fraction). The long chains (>C<sub>20</sub>) was not  
411 detected in contrast to lipophilic fractions from lignite humic acids. Among products,  
412 unsaturated fatty acid was identified, namely oleic acid C<sub>18:1</sub>, and it accounted for 4% of  
413 lipophilic fraction. 3-methoxybenzaldehyde (ca. 10% of lipophilic fraction of the aromatic  
414 derivatives), 3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid (ca. 8%), 2-hydroxy-3-methoxybenzoic acid  
415 (ca. 4%), 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid (ca. 2%), 1,4-dihydroxybenzene (ca. 2%), and  
416 isovanillic acid (ca. 2%) were also identified. Some of these aromatic compounds are clearly  
417 associated with lignin-derived units (3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid, 4-hydroxy-3-  
418 methoxybenzoic acid, isovanillic acid). *n*-Alkanols included only two compounds: *n*-C<sub>28</sub> (ca.  
419 8% of lipophilic fraction) and *n*-C<sub>30</sub> (ca. 4% of lipophilic fraction). In contrast to lignite, *n*-  
420 alkanols were not identified in humic acids. The origin of alkanols can be related to  
421 epicuticular waxes [101].

422

## 423 Conclusions

424

425 The oxidation digests of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of South Moravian lignite and humic acids were  
426 separated and analyzed. The oxidation resulted in an extensive degradation and the  
427 hydrophilic fraction largely dominated the oxidation digest. High amount of short chain  
428 (poly)carboxylic acids were detected of which malonic acid and succinic acid predominated.

429 Relatively high abundance of polycyclic biomarkers  $\alpha$ -Phyllocladane, De-A-lupane was  
430 found in lignite humic acids, which confirm the high plant contribution. Hopanoid structures,  
431 long chain *n*-alkanes as well as branched C<sub>15</sub> and C<sub>17</sub> (*iso* and *anteiso*) fatty acids show slight  
432 bacterial inputs. Long chain *n*-fatty acids (>C<sub>20</sub>) are though to be derived from higher plants.

433 During H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of lignite, malonic acid and succinic acid are the most abundant  
434 compounds as for humic acid. For production of malonic acid and succinic acid, the results  
435 indicated that the appropriate condition especially was at 50 °C for 4 h and 40 °C for 4 h,  
436 respectively. But oxidation of lignite followed by reoxidation of the residue at 30 °C for 1 h  
437 could be also a reasonable way to produce high quantities of these molecules (particularly  
438 malonic acid).

439 The results clearly indicate that the oxidation of lignite by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is very selective for  
440 producing malonic acid and succinic acid in high yields and the oxidation degradation method  
441 appears to be an attractive route for utilizing South Moravian lignite in new way. The high

442 yields of malonic acid and succinic acid indicate that main bridge bonds connecting between  
443 aromatic rings in the structure of South Moravian lignite, as well as humic acids, are methylene  
444 and ethylene chains.

445 Lipophilic compounds represent the minor GC-amenable fraction of the total products  
446 obtained by oxidation of lignite with hydrogen peroxide. A few of the aromatic compounds  
447 are clearly associated with lignin-derived units and in contrast to humic acids, *n*-alkanols were  
448 identified in lignite.

449 Further work will be focused on the study of the effect of the ratio of lignite to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
450 concentration, and oxidation of lignite followed by reoxidation on the product distribution  
451 under the most suitable conditions reported here.

452

#### 453 Acknowledgements

454 The Centre for Materials Research at FC BUT is supported by the project No.  
455 CZ.1.05/2.1.00/01.0012 from ERDF.

456

457



458 References

459

460 [1] Schulten HR, Schnitzer M. Chemical model structures for soil organic matter and soils.  
461 Soil Science 1997;162:115–30.

462

463 [2] Ibarra JV, Juan R. Structural changes in humic acids during the coalification proces. Fuel  
464 1985;64:650–56.

465

466 [3] Gonzalez-Vila FJ, Martin F, del Rio JC, Fründ R. Structural characteristics and  
467 geochemical significance of humic acids isolated from three Spanish lignite deposits. Sci  
468 Total Environ 1992;117/118:335–43.

469

470 [4] Cavani L, Ciavatta C, Gessa C. Identification of organic matter from peat,  
471 leonardite fertilisers using humification parameters and electrofocusing. Bioresource  
472 Technol 2003;86:45–52.

473

474 [5] Lawson GJ, Stewart D. Coal humic acids. In: Hayes MHB., McCarthy P, Malcolm, RL,  
475 Swift RS, editors. Humic substances II. In search of structure, Wiley-  
476 Interscience; 1989, p. 642–86.

477

478 [6] Kučerík J, Pekař M, Klučáková M. South-Moravian Lignite–potential source of  
479 humic substances. Petroleum and Coal 2003;45:58–62.

480

481 [7] Hubáček J, Kessler MF, Ludmila J, Tejnický B. Chemistry of coal (in Czech). Praha: ;  
482 1962.

483

484 [8] Novák J, Kozler J, Janoš P, Čežíková J, Tokarová V, Madronová L. Humic  
485 acids from coals of the North-Bohemian coal field: I. Preparation and characterisation.  
486 React Funct Polym 2001;47:101–109.

487

488 [9] Amblès A, Jambu P, Ntsikoussalabongui B. Evolution des lipides naturels d'un  
489 podzol forestier induite par l'apport d'engrais minéraux. Hydrocarbures, cétones alcools.  
490 Science du Sol 1989;27:201–14.

491

- 492 [10] Sen R, Srivastava SK, Singh MM. Role of instrumental techniques in studies on wet  
493 oxidation of coal: A review. *Indian J Chem Techn* 2005;12:719–26.  
494
- 495 [11] Hänninen K, Niemelä K. Alkaline degradation of peat humic acids. Part II.  
496 Identification of hydrophilic products. *Acta Chem Scand* 1992;46:459–63.  
497
- 498 [12] Allard B, Derenne S. Oxidation of humic acids from an agricultural soil and a lignite  
499 deposit: Analysis of lipophilic and hydrophilic products. *Org Geochem* 2007;38: 2036–57.  
500
- 501 [13] Hatcher PG, Clifford DJ. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal.  
502 *Org Geochem* 1997; 27:251–257, 259–74.  
503
- 504 [14] Doskočil L, Pekař M. Removal of metal ions from multi-component mixture using  
505 natural lignite. *Fuel Process Technol* 2012;101:29–34.  
506
- 507 [15] Pehlivan E, Arslan G. Removal of metal ions using lignite in aqueous solution–Low cost  
508 biosorbents. *Fuel Process Technol* 2007;88:99–106.  
509
- 510 [16] Song Ch, Schobert HH. Non-fuel uses of coals and synthesis of chemicals and materials.  
511 *Fuel* 1996;75:724–36.  
512
- 513 [17] Pekař M, Sýkorová I, Koutník I, Klučáková, M, Havelcová M, Mizera J et al. Progressive  
514 and efficient non-energy applications of lignite. *Acta Res Rep* 2009;6:11–5.  
515
- 516 [18] Schobert HH, Song Ch. Chemicals and materials from coal in the 21st century. *Fuel*  
517 2002;81:15–32.  
518
- 519 [19] Mae K, Shindo H, Miura K. A new two-step oxidative degradation method for producing  
520 valuable chemicals from low rank coals under mild conditions. *Energ Fuel* 2001;15:611–17.  
521
- 522 [20] Válková D, Grasset L, Amblès A. Molecular compounds generated by ruthenium  
523 tetroxide oxidation and preparative off line thermochemolysis of lignite humic acids from  
524 South Moravia: Implications for molecular structure. *Fuel* 2009;88:2113–21.  
525

- 526 [21] Hong YK, Hong WH, Han DH. Application of reactive extraction to recovery of  
527 carboxylic acids. *Biotech Bioprocess Eng* 2001;6:386–94.  
528
- 529 [22] Zeikus JG, Jain MK, Elankovan P. Biotechnology of succinic acid production and  
530 markets for derived industrial products. *Appl Microbiol Biot* 1999;51: 545–52.  
531
- 532 [23] Haber F, Weiss J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts.  
533 *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*  
534 1934;147:332–51.  
535
- 536 [24] Patai S. *The chemistry of peroxides*. New York: Wiley; 1983.  
537
- 538 [25] Gierer J, Imsgard F. Reaction of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline  
539 media. *Sven Papperstidn* 1977;80:510–18.  
540
- 541 [26] Gratzl JS. Degradation reactions of carbohydrates and lignin by non-chlorine  
542 bleaching agents – Mechanisms as well as potential for stabilization. *Papier* 1987;41:120–30.  
543
- 544 [27] Gierer J. Basic principles of bleaching 1. Cationic and radical processes. *Holzforschung*  
545 1990;44:387–94.  
546
- 547 [28] Gierer J. Formation and involvement of superoxide ( $O_2^-/HO_2^\cdot$ ) and hydroxyl  
548 ( $OH^\cdot$ ) radicals in TCF bleaching processes: A review. *Holzforschung* 1997;51:34–46.  
549
- 550 [29] Gierer J, Jansbo K, Reitberger T. Formation of hydroxyl radicals from hydrogen  
551 peroxide and their effect on bleaching of mechanical pulps. *J Wood Chem Technol*  
552 1993;13:561–81.  
553
- 554 [30] Gierer J, Yang EQ, Reitberger T. On the significance of the superoxide radical ( $O_2^-/$   
555  $HO_2^\cdot$ ) in oxidative delignification, studied with 4-t-butylsyringol and 4-t-butylguaiacol. Part I.  
556 The mechanism of aromatic ring opening. *Holzforschung* 1994;48:405–14.  
557

- 558 [31] Kadla JF, Chang, HM. The reactions of peroxides with lignine and lignine model  
559 compounds. In: Argyropoulos DS, editor. Oxidative delignification chemistry: Fundamentals  
560 and catalysis, Washington: Oxford University press; 2001, p. 108–29.  
561
- 562 [32] Gratzl JS. Breakdown reactions of carbohydrates and lignine by chlorine-free  
563 bleach mechanisms and possibilities for stabilization. *Papier* 1986;40:614–15.  
564
- 565 [33] Chang HM, Allan G. Oxidation. In: Sarkanen KV, Ludwig CH, editors. *Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions*, New York: Wiley-Interscience; 1971, p. 433–  
566 78.  
567
- 568
- 569 [34] Friess SL, Miller A. Reaction of peracids 3. Nuclear oxidation of aromatic compounds  
570 with perbenzoic acid. *J Am Chem Soc* 1950;72:2611–12.  
571
- 572 [35] Friess SL, Soloway AH, Morse BK, Ingersoll WC. Reactions of Peracids. VII. Nuclear  
573 Oxidation of Aromatic Ethers with Perbenzoic Acid. *J Am Chem Soc* 1952;74:1305–09.  
574
- 575 [36] Lai YZ, Sarkanen KV. Delignification by peracetic acid. 2. Comparative study on  
576 softwood and hardwood lignins. *Tappi* 1968;51:449–454.  
577
- 578 [37] Sakai K, Kuroda KI, Kishimoto S. Delignification in peracetic bleaching 4. peracetic acid  
579 oxidation of alpha-carbonyl type lignin model compounds. *Kogyo Kagaku Zasshi* 1970;73:745–  
580 51.  
581
- 582 [38] Strumila G, Rapson H. Reaction products of neutral peracetic-acid oxidation of  
583 model lignin phenols. *Pulp Pap-Canada* 1975;76:74–8.  
584
- 585 [39] Johnson DC. Lignin reactions in delignification with peroxyacetic acid. In: Gratzl JS,  
586 Singh NJ, editors. *Chemistry of delignification with oxygen, ozone and peroxides*, Tokyo:  
587 Uni Publishers; 1977, p. 217–28.  
588
- 589 [40] Perez D, Terrones MGH, Grelier S, Nourmamode A, Castellan A. Peroxyformic acid  
590 pulping of *Eucalyptus grandis* wood chips and sugar cane bagasse in one stage and  
591 characterization of the isolated lignins. *J Wood Chem Technol* 1998; 18:333–65.

592

593 [41] Miura K, Mae K, Okutsu H, Mizutani N. New oxidative degradation method for  
594 producing fatty acids in high yields and high selectivity from low-rank coals. *Energ Fuel*  
595 1996;10:1196–201.

596

597 [42] Mae K, Maki T, Okutsu H, Miura K. Examination of relationship between coal structure  
598 and pyrolysis yields using oxidized brown coals having different macromolecular networks.  
599 *Fuels* 2000;79:417–25.

600

601 [43] Griffith SM, Schnitzer M. Organic compounds formed by the hydrogen peroxide  
602 oxidation of soils. *Can J Soil Sci* 1977;57:223–31.

603

604 [44] Martin F, Gonzalez-Vila FJ, Lüdeman HD. About similarity between polymaleic acid  
605 and water soluble humic fractions. *Z Naturforsch* 1984;39c:244–48.

606

607 [45] Almendros G, Martin F, Gonzalez-Vila FJ. Depolymerization and degradation of humic  
608 acids with sodium perborate. *Geoderma* 1987;39:235–47.

609

610 [46] Sýkorová I, Michna O. Composition and properties of Czech brown coals. *Zeszyty*  
611 *Naukowe Politechniki Śląskiej* 2001;249:177–86.

612

613 [47] Jelínek J, Staněk F, Vizi L, Honěk J. Evolution of lignite seams within the South  
614 Moravian Lignite Coalfield based on certain qualitative data. *Int J Coal Geol* 2011;87:237–52.

615

616 [48] Havelcová M, Sýkorová I, Trejtnarová H, Šulc A. Identification of organic matter in  
617 lignite samples from basins in the Czech Republic: Geochemical and petrographic properties  
618 in relation to lithotype. *Fuel* 2012;99:129–142.

619

620 [49] Sýkorová I, Novotná M, Pavlíková H, Machovič V. Petrological and spectroscopic  
621 structural characteristics of Bohemian and Moravian coals and their possible relation to gas  
622 proneness. In: Gayer R, Harris I, editors. *Coalbed Methane and Coal Geology*. Geological  
623 Society Special Publication 1996;109:249–60.

624

- 625 [50] Peuravuori J, Žbáňková P, Pihlaja K. Aspects of structural features in lignite and lignite  
626 humic acids. *Fuel Process Technol* 2006;87:829–39.  
627
- 628 [51] Klučáková M, Pekař M. Solubility and dissociation of lignitic humic acids in water  
629 suspension. *Colloid Surface A* 2005;252: 157–63.  
630
- 631 [52] Bertrand M, Chabin A, Brack A, Westall F. Separation of amino acid enantiomers VIA  
632 chiral derivatization and non-chiral gas chromatography. *J Chromatogr A* 2008;1180:131–37.  
633
- 634 [53] Deno NC, Greigger BA, Stroud SG. New method for elucidating the structure of coal,  
635 *Fuel* 1978;57:455–59.  
636
- 637 [54] Francioso O, Ciavatta C, Tugnoli V, Sanchez-Cortes S, Gessa C. Spectroscopic  
638 characterization of pyrophosphate incorporation during extraction of peat humic acids. *Soil  
639 Sci Soc Am J* 1998;62:181–87.  
640
- 641 [55] Schnitzer M, Skinner SIM. The low temperature oxidation of humic substances. *Can J  
642 Chem* 1974;52:1072–80.  
643
- 644 [56] Griffith SM, Schnitzer M. Oxidative degradation of soil humic substances. In:  
645 Hayes MHB, MacCarthy P, Swift RS, editors. *Humic Substances*, Wiley Ltd; 1989, p. 69–98.  
646
- 647 [57] Almendros G, Sanz J. A structural study of alkyl polymers in soil after perborate  
648 degradation of humin. *Geoderma* 1992;53:79–95.  
649
- 650 [58] Löwendahl L, Peterson G, Samuelson O. Dicarboxylic acids produced by oxygen-alkali  
651 treatment of birch xylan. *Acta Chem Scand B* 1975;29:526–27.  
652
- 653 [59] Löwendahl L, Peterson G, Samuelson O. Oxygen-alkali treatment of cellobiose. *Acta  
654 Chem Scand B* 1975;29:975-80.  
655
- 656 [60] Vlčková Z, Grasset L, Antošová B, Pekař M, Kučerík J. Lignite pre-treatment and its  
657 effect on bio-stimulative properties of respective lignite humic acids. *Soil Biol Biochem*  
658 2009;41:1894–901.

659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691

[61] Scheck CK, Frimmel FH. Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen. *Water Res* 1995;29:2346–52.

[62] Alexander G, Hazai I, Grimalt J, Albaiges J. Occurrence and transformation of phyllocladanes in brown coals from Nograd Basin, Hungary. *Geochim Cosmochim Acta* 1987;51:2065–73.

[63] Kimble BJ, Maxwell JR, Philp RP, Eglinton G, Albrecht P, Ensminger A et al. Tri- and tetraterpenoid hydrocarbons in the Messel oil shale. *Geochim Cosmochim Acta* 1974;38:1165–81.

[64] Huc AY. *Geochimie organique des schistes bitumineux du Toarcien du bassin de Paris*. PhD Thesis, University of Strasbourg; 1978.

[65] Walker JD, Colwell RR. Long chain *n*-alkanes occurring during microbial degradation of petroleum. *Can J Microbiol* 1976;22:886–91.

[66] Simoneit BRT, Grimalt JO, Wang TG, Cox RE, Hatcher PG, Nissenbaum A. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coal. *Org Geochem* 1986;10:877–89.

[67] Otto A, Walther H, Püttmann W. Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in Taxodium-rich Oligocene oxbow lake clays, Weissensteiner basin, Germany. *Org Geochem* 1997;26:105–15.

[68] Otto A, White JD, Simoneit BRT. Natural product terpenoids in Eocene and Miocene conifer fossils. *Science* 2002;297:1543–44.

[69] Tuo J, Wang X, Chen J, Simoneit BRT. Aliphatic and diterpenoid hydrocarbons and their individual carbon isotope compositions in coals from the Liaohe Basin, China. *Org Geochem* 2003;34:1615–25.

- 692 [70] Narita H, Yatagai M. Terpenes from bogwood of *Cryptomeria japonica* D. Don and  
693 characterization of its ash. *Org Geochem* 2006;37:818–26.  
694
- 695 [71] Dehmer J. Petrographical and organic geochemical investigation of the Oberfalz  
696 brown coal deposit, West Germany. *Int J Coal Geol* 1989;11:273–90.  
697
- 698 [72] Stefanova M, Magnier C, Velinova D. Biomarker assemblage of some Miocene-aged  
699 Bulgarian lignite lithotypes. *Org Geochem* 1995;23:1067–84.  
700
- 701 [73] Thomas BR. Modern and fossil plant resins. In: Harborne JB, editor. *Phytochemical*  
702 *phylogeny*. London: Academic Press; 1970, p. 59–79.  
703
- 704 [74] Noble RA, Alexander R, Kagi RI, Knox J. Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in  
705 some Australian coals, sediments and crude oils. *Geochim Cosmochim Acta* 1985;49:2141–47.  
706
- 707 [75] Schulze T, Michaelis W. Structure and origin of terpenoid hydrocarbons in some German  
708 coals. *Org Geochem* 1990;16:1051–58.  
709
- 710 [76] Villar HJ, Pfittmann W, Wolf M. Organic geochemistry and petrography of tertiary coals  
711 and carbonaceous shales from Argentina. *Org Geochem* 1987;13:1011–21.  
712
- 713 [77] Dehmer J. Petrological and organic geochemical investigation of recent peats with  
714 known environments of deposition. *Int J Coal Geol* 1995;28:111–38.  
715
- 716 [78] Otto A, Simoneit BRT, Rember WC. Conifer and angiosperm biomarkers in clay  
717 sediments and fossil plants from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA. *Org Geochem*  
718 2005;36:907–922.  
719
- 720 [79] Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. The hopanoids, paleochemistry and biochemistry of  
721 a group of natural products. *Pure Appl Chem* 1979;51:709–729.  
722
- 723 [80] Brault M, Simoneit BRT. Steroid and triterpenoid distributions in Bransfield Strait  
724 sediments: hydrothermally enhanced diagenetic transformations. *Org Geochem* 1988;13:697–  
725 705.



726

727 [81] Van Dorselaer A, Albrecht P, Connan J. Changes in the composition of polycyclic  
728 alkanes by thermal maturation. In: Campos R, Goni J, editors. ENADISMA, Madrid; p. 53–  
729 59.

730

731 [82] Oudot J, Merlin FX, Pinvidic P. Weathering rates of oil components in a bioremediation  
732 experiment in estuarine sediments. *Mar Environ Res* 1998;45:113–25.

733

734 [83] Ourisson G, Rohmer M. Hopanoids 2. Biohopanoids - a novel class of bacterial lipids.  
735 *Accounts Chem Res* 1992;25:403–8.

736

737 [84] Ries-Kautt M, Albrecht P. Hopane-derived triterpenoids in soils. *Chem Geol*  
738 1989;76:143–51.

739

740 [85] Johnson RW, Calder JA. Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh  
741 environment. *Geochim Cosmochim Ac* 1973;37:1943–55.

742

743 [86] Volkman JK, Johns RB, Gillan FT, Perry GJ, Bavor HJ. Microbial lipids of an intertidal  
744 sediment - I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochim Cosmochim Ac* 1980;44:1133–43.

745

746 [87] Chuecas L, Riley JP. Component fatty acids of the total lipid of some marine  
747 Phytoplankton. *Journal of Marine Biological Association UK* 1969;49:97–116.

748

749 [88] Brown FS, Baedeker MJ, Nissenbaum A, Kaplan IR. Early diagenesis in a  
750 reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia-III. Changes of inorganic constituents of  
751 sediment. *Geochim Cosmochim Ac* 1972;36:1185–203.

752

753 [89] Cranwell PA. Monocarboxylic acids in lake sediments: Indicators, derived from  
754 terrestrial and aquatic biota of paleoenvironmental trophic levels. *Chem Geol* 1974;14:1–4.

755

756 [90] Gaskell SJ, Eglinton G. Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine  
757 sediment, *Nature* 1975;245:209–211.

758

759 [91] Matsuda H, Koyama T. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments I.

760 Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake.  
761 *Geochim Cosmochim Acta* 1977;41:777–83.  
762

763 [92] Duan Y, Song JM, Cui MZ, Luo BJ. Organic geochemical studies of sinking particulate  
764 material in China Sea area I: organic matter fluxes and distributional features of hydrocarbon  
765 compounds and fatty acids. *Sci China* 1998;41:208–14.  
766

767 [93] Lehninger AL. *Biochemistry*. 2nd edition. New York: Worth Publishers Inc; 1979.  
768

769 [94] Deno NC, Greigger BA, Messer LA, Meyer MD, Stroud SG. Aromatic ring oxidation of  
770 alkylbenzenes, *Tetrahedron Lett* 1977;20:1703–4.  
771

772 [95] Deno NC, Greigger BA, Jones AD, Rakitsky WG, Smith KA, Minard RD. Chemical  
773 structure of Wyodak coal, *Fuel* 1980;59:699–700.  
774

775 [96] Pan C, Wei X, Shui H, Wang Z, Gao J, Wie C et al. Investigation on the  
776 macromolecular network structure of Xianfeng lignite by a new two-step depolymerization.  
777 *Fuel* 2013;109:49–53.  
778

779 [97] Deno NC, Curry KW, Greigger BA, Jones AD, Rakitsky WG, Smith KA et al. Chemical  
780 structure of Wyodak coal, *Fuel* 1980;59:694–98.  
781

782 [98] Obeng M, Stock LM. Distribution of pendant alkyl groups in the Argonne premium coals.  
783 *Energ Fuel* 1996;10:988–95.  
784

785 [99] Charpenay S, Serio MA, Bassilakis R, Solomon PR. Influence of maturation on the  
786 pyrolysis products from coals and kerogens. 1. Experiment. *Energ Fuel* 1996;10:19–25.  
787

788 [100] Kidena K, Tani Y, Murata S, Nomura M. Quantitative elucidation of bridge bonds and  
789 side chains in brown coals. *Fuel* 2004;83:1697–702.  
790

791 [101] Bianchi G. Plant waxes. In: Hamilton RJ, editor. *Waxes: chemistry, molecular biology*  
792 *and functions*, Scotland: The Oily Press; 1995, p. 177–222.  
793

794 Table 1: Yields of the different fractions obtained after the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of humic acids.

795

796 Table 2: Yields of the different fractions obtained after the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of lignite

797

798 Table 3: Product distributions and their abundance (in %) under various experimental  
799 conditions.

800

801

802 Fig.1: Yields of malonic acid in dependence on temperature and time.

803

804 Fig. 2: Yields of succinic acid in dependence on temperature and time.

805

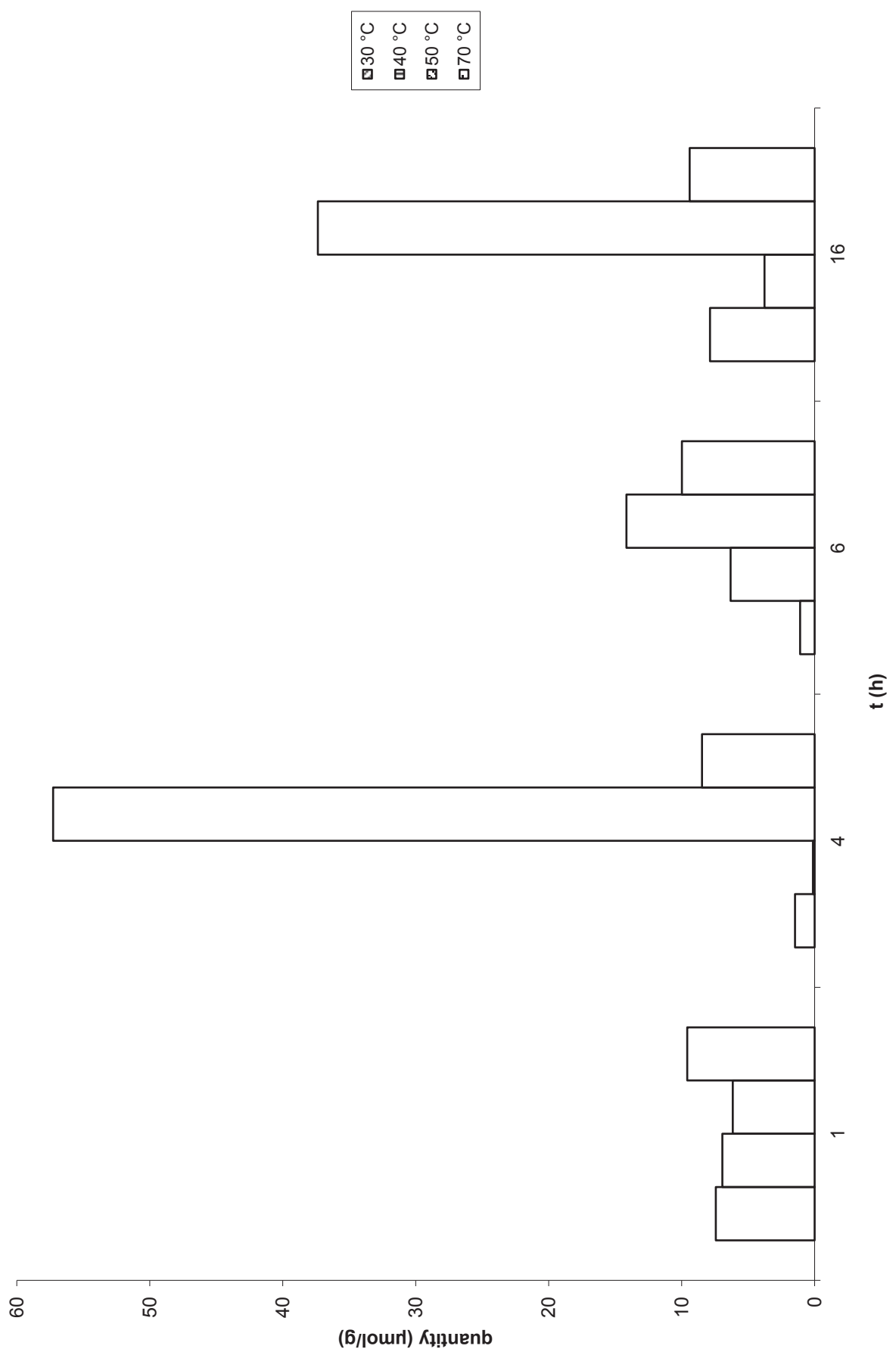
	Hydrophilic			Lipophilic	Mass loss
	< 1 kDa	1 kDa << 3.5 kDa	3.5 <		
wt% of initial HAs	25.7	1.6	4.7	1.9	66.1

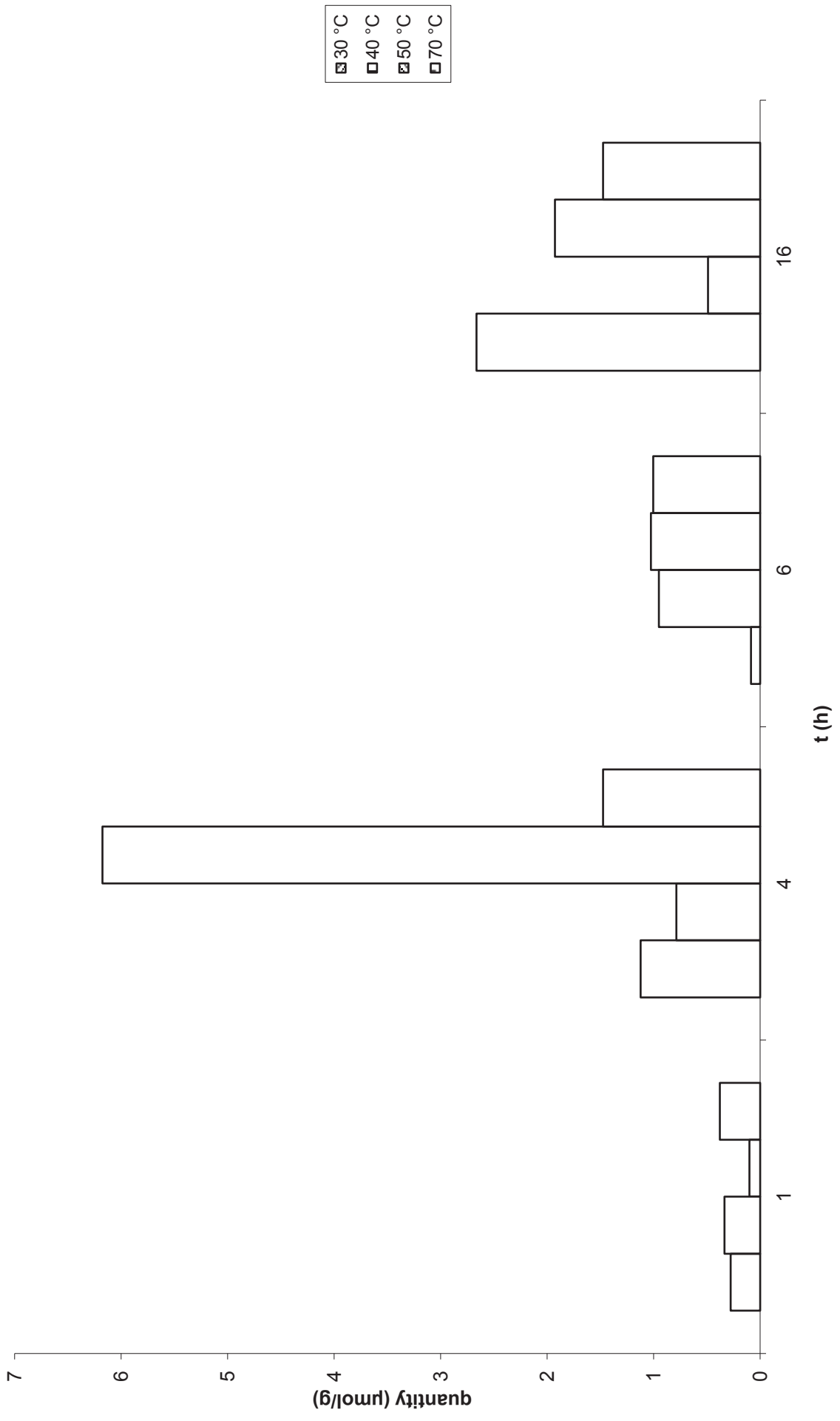
Table(s)

	Hydrophilic (%)				Lipophilic (%)				Mass loss (%)			
	1 h	4 h	6 h	16 h	1 h	4 h	6 h	16 h	1 h	4 h	6 h	16 h
30 °C	3.8	9.7	18.8	19.7	trace	trace	trace	trace	19.8	27.6	32.5	39.9
40 °C	6.7	15.2	25.7	21.6	trace	trace	trace	trace	18.0	29.8	36.0	35.4
50 °C	9.0	20.0	25.8	25.4	trace	trace	trace	trace	21.1	31.3	39.3	33.2
70 °C	29.3	24.9	29.7	18.5	trace	trace	trace	trace	26.8	46.3	42.5	53.5



Figure(S)







### **10.3 Příloha 3: Rukopis článku 2**

Leoš Doskočil, Laurent Grasset, Vojtěch Enev, Lukáš Kalina, Miloslav Pekař  
Study of water-extractable fractions from South Moravian lignite

Rukopis odeslán 14. 11. 2013 do časopisu Environmental Earth Sciences.

Study of water-extractable fractions from South Moravian lignite

1  
2  
3  
4 Leoš Doskočil<sup>1,2\*</sup>, Laurent Grasset<sup>3</sup>, Vojtěch Enev<sup>1,2</sup>, Lukáš Kalina<sup>2</sup>, Miloslav Pekař<sup>1,2</sup>  
5  
6  
7

8  
9  
10 <sup>1</sup>Institute of Physical and Applied Chemistry, <sup>2</sup>Materials Research Centre, Faculty of Chemistry, Brno  
11 University of Technology, Purkyňova 118, Brno, 612 00, Czech Republic  
12  
13

14  
15  
16 <sup>3</sup>Université de Poitiers, CNRS, UMR 6514, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers,  
17 France  
18  
19

20  
21  
22  
23  
24 \*Corresponding author. E-mail address: [xcdoskocil@fch.vutbr.cz](mailto:xcdoskocil@fch.vutbr.cz) (L. Doskočil), tel.  
25  
26 +420 541 149 330, fax. 541 149 398  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## Abstract

1  
2 South Moravian lignite was extracted with water at 25 °C and 2.3% of water-soluble fractions  
3  
4 were obtained from lignite corresponding to 0.3% of total organic carbon. All ten fractions  
5  
6 form aromatic and aliphatic structures with oxygen containing functional groups such as  
7  
8 carboxyl groups, alcohols, ethers, esters, and fractions can be characterized as fulvic-like and  
9  
10 humic-like substances. According to the XPS spectra, the fractions contain two nitrogen  
11  
12 forms, one of which is ascribed to pyrroles and the second is related to protonated amines or  
13  
14 quaternary nitrogen. Analysis at molecular level showed that the fractions contain compounds  
15  
16 such as benzene carboxylic acids and their derivatives, small aliphatic diacids, fatty acids and  
17  
18 polyols. Most of the identified molecules reflect clearly the origin from microbial  
19  
20 degradation. The differences between the individual fractions are negligible, especially from  
21  
22 fraction C<sub>21</sub>. From environmental points' of view, it seems that the identified compounds do  
23  
24 not represent a toxic risk.  
25  
26  
27  
28  
29  
30

31  
32  
33  
34  
35  
36 Keywords: lignite; water-soluble fractions; fulvic acid; humic acid; organic matter  
37  
38 characterization  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## Introduction

1  
2  
3  
4  
5 Lignite is a low-rank coal which is formed from original phytomass by peatification, followed  
6  
7 by coalification, and is intermediate between peat and bituminous coal. Unfortunately,  
8  
9 composition and structure of lignite is still unclear. Most authors believe that coal  
10  
11 macromolecules are formed mostly from altered biopolymers found in plants (Hatcher and  
12  
13 Clifford 1997). Lignite is mainly used as a fuel for powerplants but its disadvantages are low  
14  
15 caloric value and high water content. In this regard, the lignite burning represents wastage of a  
16  
17 valuable raw material and a better solution may be to use lignite for non-energy or non-fuel  
18  
19 applications. Probably the most attractive way is the use of lignite as sources for humic acids  
20  
21 in agriculture (Kučerík et al. 2003).  
22  
23  
24

25  
26 Lignite can be also applied directly in the form of a raw material for the production of  
27  
28 organic, organomineral fertilizers (generally coal-based fertilizers) and soil conditioners  
29  
30 (Chassapis et al. 2009; Song and Schobert 1996; Pehlivan and Arslan 2007).  
31  
32  
33

34 For example, a product from South Moravian lignite called Terra Clean acts as an effective  
35  
36 soil conditioner and it is exported to some Arab countries (Honěk et al. 2009).  
37  
38

39 One drawback of these applications can be the associated release of inorganic and organic  
40  
41 materials into the soil, surface and underground water as a consequence of the interaction of  
42  
43 lignite with water. (Chassapis et al. 2009).  
44  
45

46 The available literature pays sufficient attention to inorganic materials (especially toxic  
47  
48 elements such as lead, arsenic, copper, cadmium etc.) leached out from coals due to their  
49  
50 potential environmental pollution problem for ecosystems, whereas organic components are  
51  
52 of rather marginal interest.  
53  
54

55 Beside agriculture, lignite has also a potential application as a low-cost and effective sorbent  
56  
57 (mainly heavy metals) for the treatment of wastewater (Doskočil and Pekař 2012). On the  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 other hand, studies do not deal with water quality after sorption treatment of wastewater,  
2 although the contact of lignite with water always results in the release of organic matter and  
3  
4 water yellowing.  
5

6  
7 It has been found that coals themselves show no mutagenicity but then water-soluble organic  
8  
9 matter from lignite produced an appreciable mutagenicity when the treatment was performed  
10  
11 by chlorine sterilization (Nakajima et al. 2008).  
12

13  
14 The importance of water-extractable organic matter from lignite does not involve only the  
15  
16 above-mentioned areas, but there are many other cases in which coal is exposed to water, e.g.  
17  
18 coal washing processes, storage piles exposed to rain and/or water spray, transport in coal-  
19  
20 water slurry, and disposal of coal (Nakajima et al. 2005).  
21

22  
23  
24 Extraction studies of coal were previously performed using hot, sub- and supercritical water  
25  
26 but experimental conditions cannot reflect a situation occurring in nature (Vieth et al. 2008;  
27  
28 Nakajima et al. 2005; Kashimura et al. 2004; Cheng et al. 2004; Li et al. 2007)  
29

30  
31 In others previous studies, organic compounds such as phenols, polycyclic aromatic  
32  
33 hydrocarbons, and humic substances have been detected in coal washing water wastewater  
34  
35 (Berrueta et al. 1991), coal slurry transport wastewater (Reid et al. 1988) and simulated coal  
36  
37 slurry pipelines (Godwin and Manahan 1979). But very little works deal with the water  
38  
39 extraction of organic matter from coals at environmental temperatures and when lignite is  
40  
41 exposed to contact with water in a batch method (Berrueta et al. 1991; Peuravuori et al. 2006).  
42  
43 Peuravuori et al. (2006), which leached lignite with pure water, classified water-soluble  
44  
45 organic compounds into six structural categories: 1) aliphatic acids, alcohol and ester  
46  
47 derivatives with long carbon chains, 2) aromatic carboxylic acid and phenol derivatives, 3)  
48  
49 aromatic condensed PAH-type derivatives, 4) lignin signal compounds, 5) carbohydrate signal  
50  
51 compounds (furans), and 6) N-containing compounds (aromatic amines and nitrogen  
52  
53 heterocycles). Unfortunately, they did not present specifying compounds at the molecular  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2 level. On the other hand, compounds analyzed by Fabiańska et al. (2013) do not agree with  
3 the classification according to Peuravuori et al. (2006).

4  
5 Water-washing of Polish lignite resulted in decreased bitumen yield from the original matter  
6  
7 due to the removal of short-chain *n*-alkanes (*n*-C<sub>12</sub>–*n*-C<sub>19</sub>), the removal of some more polar  
8  
9 compounds such as quinoline derivatives, and lower concentrations of naphthalene and  
10  
11 alkylnaphthalenes (sometimes with naphthalene absence in the extracts) in bitumen  
12  
13 (Fabiańska et al. 2013).

14  
15  
16 In order to predict the potential impact of interactions between coal and water, such as might  
17  
18 occur in soil systems during the agricultural application of lignite, or in wastewater during  
19  
20 sorption treatment, it is necessary to have more complete information on the qualitative nature  
21  
22 of water-soluble fractions from lignite. In this study, South Moravian lignite was subjected to  
23  
24 water extraction processes at 25 °C, and water-soluble fractions were characterized using a  
25  
26 series of analytical techniques including spectrometric methods, thermochemolysis and GC-  
27  
28 MS analysis. The integration of various techniques provides better characterization of water-  
29  
30 soluble fractions.  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40

## 41 Experiments

### 42 43 44 45 Material

46  
47  
48 The sample of lignite used in this study was obtained from the locality Mikulčice, Czech  
49  
50 Republic. Its detailed characteristic, including geochemical and petrographic description, has  
51  
52 been published elsewhere (Kučerík et al. 2003; Sýkorová and Michna 2001; Jelínek et al.  
53  
54 2011). Briefly, brown xylite rich lignite was collected from the Dubňany seam in the mine  
55  
56 Mir in the South Moravian Lignite Coalfield that forms northern part of the Vienna basin. The  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 lignite was used after drying at 105 °C for 24 h and then letting to equilibrate with ambient  
2 laboratory atmosphere at about 25 °C which resulted in the final equilibrium moisture content  
3 of about 7 % by weight. The size fraction was less than 0.2 mm.  
4  
5  
6

#### 7 8 9 Extractions of lignite with water

10 10 g of ground lignite and 150 ml of ultrapure water were put into a 200 ml glass flask.  
11  
12 Nitrogen was bubbled through a lignite suspension and the content of the flask was closed  
13 under a nitrogen atmosphere. The extraction was carried out by means of a rotary shaker at  
14 temperature 25 °C for 7 days.  
15  
16

17 Every seven day, the extract was separated from lignite by centrifugation for 10 min at 4000  
18 rpm and at 25 °C. After centrifugation the supernatant was filtered through a 0.□□□m  
19 membrane filter (MS<sup>®</sup>MCE). The filtrate was freeze-dried and the solid was kept in the dark.  
20  
21

22 To the residual lignite, 150 ml of ultrapure water was again added and the extraction of lignite  
23 continued. The exchange of water was carried out nine times and all extractions were  
24 performed in quadruplicate. Letters marked the individual fractions in alphabetical order and  
25 subscripts indicate the number of days of extraction (that is the first fraction as fraction A<sub>7</sub>,  
26 the second fraction as fraction B<sub>14</sub>□ and the last fraction as fraction J<sub>70</sub>).  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40

41 Total organic carbon (TOC) was determined by accredited testing laboratory Povodí Moravy.  
42  
43  
44

#### 45 46 UV-Vis spectrometry

47 UV-Vis spectra were obtained on a Hitachi U-3900H UV/Vis spectrophotometer by recording  
48 the absorption spectra between 200 nm and 700 nm. Samples were measured in a 10 mm  
49 quartz cuvette and were blanked against ultrapure water.  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57

#### 58 FTIR spectrometry

59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 The FTIR spectra were recorded on pellets obtained by pressing a mixture of 1.5 mg of  
2 fraction and 400 mg of dried spectrometry grade KBr using a Nicolet iS50. Spectra were  
3 recorded in the range 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  with a 4  $\text{cm}^{-1}$  resolution and 256 scans were performed  
4 on each sample.  
5  
6  
7

### 8 XPS analysis

9  
10  
11 The samples of fractions were ground in an agate mortar and molded into a disc with a  
12 diameter of 10 mm. XPS spectra were measured with a Kratos AXIS Ultra DLD spectrometer  
13 using a monochromatic  $\text{Al K}\alpha$  source operating at 150 W (10 mA, 15 kV). High resolution  
14 spectra were obtained using an analysis area of  $\sim 300 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$  and 20 eV pass energy  
15 with the step size 0.1 eV. The analyzer chamber pressure was less than  $2 \cdot 10^{-7}$  Pa. The Kratos  
16 charge neutralizer system was used for all analyses. The spectra were corrected using the  
17 adventitious hydrocarbon peak at 284.6 eV. Spectra were analyzed using CasaXPS software  
18 (version 2.3.15).  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35

### 36 Fluorescence spectrometry

37 For fluorescence measurements, solutions of  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of organic carbon were prepared in  
38 phosphate buffer ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). All spectra were performed on a fluorescence  
39 spectrophotometer Fluorolog, with a scan speed of  $600 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , using excitation and  
40 emission slit bandwidths of 5 nm. The following spectroscopical indexes were obtained:  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47

48 Zsolnay index: Emission spectra were collected between 350 and 650 nm, with an excitation  
49 wavelength of 240 nm, using the method proposed by Zsolnay et al. (1999).  
50  
51  
52

53 Milori index: Emission spectra were recorded over a range of 460 – 650 nm using an  
54 excitation wavelength of 440 nm, and the total area under these spectra was also calculated  
55 (Milori et al. 2002).  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



1 Emission spectra was obtained over a range 380 – 550 nm using an excitation wavelength of  
2 360 nm and excitation spectra were collected over a range 300 – 500 nm applying an emission  
3 wavelength of 520 nm.  
4

5  
6  
7 The excitation-emission matrix (EEM) spectra were obtained by scanning the emission and  
8 excitation wavelengths over the range 300–600 nm, and the excitation wavelength increment  
9 was set at 5 nm.  
10  
11

12  
13  
14 The primary and secondary inner filter effects were corrected. The fluorescence intensity (IF)  
15 values (in CPS/MicroAmplitude) of samples were corrected using method of Lakowicz  
16 (2006)  
17  
18  
19  
20  
21

#### 22 23 24 Tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis

25  
26 The thermochemolysis procedure was based on the off-line procedure developed by Grasset  
27 and Amblès (1998). The individual fractions from lignite were collected. The sample (about  
28 350 mg) was placed in a ceramic boat and thoroughly mixed with 2 ml of a 50% w/w solution  
29 of tetramethylammonium hydroxide (TMAH; Accros Organics, New Jersey, USA) in  
30 methanol. After one hour of impregnation, the sample was transferred to a 60 cm × 3 cm i.d.  
31 Pyrex tube and heated at 400 °C (30 minutes isothermal). Thermochemolysis products were  
32 swept using N<sub>2</sub> (flow rate at 100 ml.min<sup>-1</sup>) to a trap containing dichloromethane. When  
33 pyrolysis was complete, the dichloromethane was removed using a rotary evaporator.  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47

#### 48 Derivatization of chloroform extracts

49  
50 The individual fractions were collected and the aqueous sample solution was repeatedly  
51 extracted with chloroform. The chloroform extract was dried over MgSO<sub>4</sub> and was silylated  
52 with a mixture of BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) and TMCS  
53 (trimethylchlorosilane) at 60 °C for 15 min.  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2 Gas chromatography–mass spectrometry  
3

4 The products were analyzed by capillary GC using a Hewlett–Packard 6890 GC (split  
5 injector, 250 °C; Flame Ionization Detector (FID), 300 °C) with a fused silica capillary  
6 column (S□□ B□□ □, 30 m length, 0.2□ mm i.d., 0.2□ □m film thickness□and helium as a  
7 carrier gas. The GC was temperature programmed from 60 to 300 °C at 5 °C min<sup>□</sup> isothermal  
8 for 20 min final time. The GC–MS analyses were performed on a Trace GC Thermo Finnigan  
9 coupled to a Thermo Finnigan Automass (with the same GC conditions). The MS was  
10 operated in the electron impact mode with a 70 eV ion source energy and the ion separation  
11 was operated in a quadripolar filter. The various products were identified on the basis of their  
12 GC retention times, their mass spectra (comparison with standards) and literature data.  
13  
14 Quantification was done with n-nonadecane as an internal standard.  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33

34 Results and discussion  
35  
36  
37

38 Yields  
39

40  
41 The water extract obtained from the South-Moravian lignite was yellow in color. After the  
42 freeze-drying process the first fraction A<sub>7</sub> (letters marked the order of fractions and subscripts  
43 indicated time of extraction) was white in color unlike the others which were light brown. The  
44 difference in color may be explained by a higher content of salts in the first fraction. Yields of  
45 extracts gradually decreased as can be seen in Table 1. Fraction J<sub>70</sub> contained an insignificant  
46 amount of solids and therefore further extractions were not performed. Thus, the total amount  
47 of water-soluble fraction accounted for about 2.7%. In other words, about 2.7% of material  
48 from lignite can be released into water. This amount represents about 0.3% of TOC from  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 lignite. Peuravuori et al. (2006) reported that the total amount of water-soluble organic  
2 compounds from lignite accounted for about 0.38%. Lower values of TOC in fractions A<sub>7</sub> and  
3 B<sub>14</sub> indicate a higher salt content and there was not a large change of TOC from fraction C<sub>21</sub>  
4 to fraction J<sub>70</sub>. Inorganic and organic species whose presence was found by FTIR analysis,  
5 were responsible for the conductivity of water-extractable fractions. Table 1 clearly shows  
6 that the conductivity greatly decreased from fraction A<sub>7</sub> to fraction B<sub>14</sub>, subsequently slightly  
7 decreased, reaching about 15  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}$  from fraction I<sub>49</sub>. Solutions of fractions were weakly  
8 acid and the fraction A<sub>7</sub> was the most acid. The results indicate that initially fractions rich in  
9 salts were released followed by a predominance of fractions containing organic compounds  
10 which were gradually released from the complex coal structure.  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27

## 28 UV-Vis spectroscopy

29 UV-Vis absorbance spectra of water extract from lignite were featureless and characterized by  
30 the absence of identifiable maxima and/or minima with a decreasing absorbance with  
31 increasing acquisition wavelength (not shown). The same trend may be observed in fulvic  
32 acid and humic acid (Baes and Bloom 1990; Chen et al. 2002; Li et al. 2009).  
33

34 Fractions absorbed light significantly at wavelengths between 200 and 400 nm. It indicates  
35 the vast majority of the chromophores including aromatic groups with various degrees and  
36 types of substitution such as monosubstituted and polysubstituted phenols and different  
37 aromatics acids (Korshin et al. 1997).  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52

53 According to the report of Korshin et al. (1997), the UV spectrum from 200 nm to 400 nm  
54 may be differentiated by two absorption bands. The first absorption band at wavelengths  
55 between 200 and 230 nm is referred to as the benzenoid (Bz) band, whereas the absorption  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 band at wavelengths between 240 and 400 nm is referred to as the electron-transfer (ET)  
2 band. The intensity of the ET band is largely affected by the presence of polar functional  
3 groups, whereas the Bz band is almost unaffected (He et al. 2011). In this sense the ratio  
4 between the absorbance corresponding to ET and Bz ( $E_{ET/Bz}$ ) may be indicative of the degree  
5 and possible nature of the substitution (Fuentes et al. 2006). The  $E_{ET/Bz}$  ratio (the ratio of  
6 absorbance at 253 nm to at 203 nm) is low for compounds in which the aromatic rings are  
7 substituted predominantly with aliphatic functional groups or with scarce substitution in the  
8 aromatic rings, whereas higher  $E_{ET/Bz}$  ratio is associated with the presence of aromatic rings  
9 substituted with carbonyl, carboxyl and (especially) ester carboxylic groups (Korshin et al.  
10 1997; Fuentes et al. 2006).

11 Table 2 shows an increase in  $E_{ET/Bz}$  ratios ranging from 0.55 in fraction A<sub>7</sub> to 0.61 in fractions  
12 from E<sub>35</sub> to J<sub>70</sub>. These results show that the aromatic structures in fractions (especially up to  
13 fraction E<sub>35</sub>) have a higher degree of substitution with oxygen-containing functional groups  
14 with ascending order of fractions, although the differences of values are minimal from the  
15 fraction C<sub>21</sub>. The degree of substitution in aromatic rings does not alter from the fraction E<sub>35</sub>  
16 because consecutive values of  $E_{ET/Bz}$  ratios were identical.

17 The quotient  $E_{250/365}$  (the ratio of absorbance at 250 nm to at 365 nm) is used as an indicator of  
18 aromaticity and molecular size (Peuravuori and Pihlaja 1997). In general, when the ratio  
19  $E_{250/365}$  increases the aromaticity and molecular size decreases. The results listed in Table 2  
20 indicate that basically the aromaticity and molecular size increases slightly for individual  
21 fractions in ascending order, although the increase can be considered to be negligible from the  
22 fraction C<sub>21</sub>.

23 SUVA<sub>254</sub> (Specific UV Absorbance) is defined as the UV absorbance of a water sample at  
24 254 nm normalized for TOC concentration (Weishaar et al. 2003). It is a useful parameter for  
25 estimating the dissolved aromatic carbon content in aquatic systems (Weishaar et al. 2003).

1 The lowest value of SUVA<sub>254</sub> was observed in the fraction A<sub>7</sub>. Other fractions displayed more  
2 or less higher values of SUVA<sub>254</sub> which varied each other minimally.  
3

4 It seems that initially small molecules were released by extraction with water from lignite and  
5 following this slightly larger low-molecular-weight molecules could be released due to  
6 swelling and opening of the lignite structure, even though the size of molecules and aromatic  
7 substituents with oxygen-containing functional groups were not changed significantly among  
8 fractions (from the fraction C<sub>21</sub> to the fraction J<sub>70</sub>).  
9

10 Absorbance above 550 nm in the UV-Vis spectra was minimal or equal to zero. Hence, we  
11 can suppose that fractions did not comprise extended conjugation in aliphatic or polyaromatic  
12 structures as well as to the absence of metal complexes and/or inter-, or intramolecular donor-  
13 acceptor complexes (Fuentes et al. 2006).  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30

## 31 FTIR

32  
33  
34  
35

36 The FTIR spectra of the fractions show mainly the existence of oxygen-containing functional  
37 groups, though the appearance of gypsum and kaolinite made the interpretation of the FTIR  
38 spectra difficult. The differences among the individual fractions were insignificant.  
39  
40

41 Gypsum was revealed by the bands at 3543 cm<sup>-1</sup>, 671 cm<sup>-1</sup> and 603 cm<sup>-1</sup> (Böke et al. 2004;  
42 Painter et al. 1978) and it was the most pronounced in the fraction A<sub>7</sub>. Kaolinite was related to  
43 bands at 3696 cm<sup>-1</sup>, 3620 cm<sup>-1</sup>, 534 cm<sup>-1</sup> and 470 cm<sup>-1</sup> (Iordanidis et al. 2012). The  
44 interference of gypsum gradually declined in accordance with results conductivity and TOC  
45 (see Table 1).  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53

54 Interpretation of the absorption bands was done as described in the literature (Milata and  
55 Segura 2007)  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 The presence of aliphatic chains was revealed by the bands at 2925 cm<sup>-1</sup> and 2852 cm<sup>-1</sup> which  
2 were attributed to asymmetric and symmetric C-H stretching in methylene groups. The  
3  
4 deformation vibrations of methylene and methyl groups occurred in the spectrum at 1451 cm<sup>-1</sup>  
5  
6 and 1369 cm<sup>-1</sup>. The band at around 3400 cm<sup>-1</sup> was attributed to OH groups. The appearance of  
7  
8 C=C aromatic stretching at 1510 cm<sup>-1</sup> (and probably at 1611 cm<sup>-1</sup>) pointed out aromatic  
9  
10 molecules. The bands at 1265 cm<sup>-1</sup> and 1220 cm<sup>-1</sup> were related to C-O and O-H vibrations  
11  
12 from phenols, carboxyl groups and aryl ethers (He et al. 2011). Carboxylic groups were  
13  
14 responsible to the band at 1710 cm<sup>-1</sup>. The band at 1120 cm<sup>-1</sup> was ascribed to the C-O  
15  
16 stretching of secondary alcohols, ethers and inorganic matter; and the band at 1033 cm<sup>-1</sup> was  
17  
18 attributed to C-O stretching of primary alcohols and Si-O bonds. These results are consistent  
19  
20 with that from UV-Vis spectra.  
21  
22  
23  
24  
25

26 Fine differences were observed between the FTIR spectra of origin lignite and lignite after ten  
27  
28 washing with water, see Fig. 1. The shoulder at 1710 cm<sup>-1</sup> was not perceptible in lignite after  
29  
30 H<sub>2</sub>O washing probably due to leaching free compounds with carboxylic acid functional  
31  
32 groups from lignite. The largest variance occurred in the range of about 1100–1000 cm<sup>-1</sup>  
33  
34 which can be related to ethers, alcohol and mineral matter (Si-O, Si-O-Si) (Bai et al. 2008).  
35  
36 Bands at 1157 cm<sup>-1</sup> and 1118 cm<sup>-1</sup> were absent in lignite after water washing and the band at  
37  
38 1096 cm<sup>-1</sup> was only present as a low intensity shoulder. Generally, it is difficult to assign  
39  
40 unambiguously the oxygen-containing groups to these bands in lignite due to mineral  
41  
42 inclusions and overlapping bands (Guo and Bustin 1998).  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52

53 XPS analysis  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 The XPS analysis was used to gain qualitative information about the chemical states of  
2 carbon, nitrogen and sulfur in the individual fractions from lignite.  
3

4 Fig. 2 shows example of XPS carbon C 1s spectra. For all fractions, the results indicate three  
5 different components occurred at 284.6, 286.3, and 288.4 eV. The 284.6 eV peak represents  
6 contributions from both aromatic and aliphatic carbon (C-C, C=C, C-H). The 286.3 eV peak  
7 represents carbon bound to oxygen by a single bond (e.g. C-O, C-OH etc.) but it can also  
8 include carbon bound to nitrogen or sulphur (C-N, C-S). The 288.4 eV peak corresponds  
9 mainly to carbon bound to oxygen by three bonds such as carboxyl and ester functional group  
10 (O=C-O).  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20

21 For the nitrogen N 1s signal, two peaks were applied to curve fitting as shown in Fig. 3. The  
22 400.0 eV peak can be assigned to pyrroles, pyridones, amides, secondary and tertiary amines  
23 and imides. However, these species cannot be unequivocally distinguished with each other  
24 due to very close binding energies (Kelemen et al. 1999, 2006; Zhu et al. 1997). In regards to  
25 statements (Cagniant et al. 1998; Gorbaty et al. 1990; Kelemen et al. 1994) the peak at 400.0  
26 eV was considered predominantly as of pyrrole origin. The 402.3 eV peak can be related to  
27 protonated amines, quaternary N and oxidized nitrogen (N-O) (Templier et al. 2012; Straka et  
28 al. 2000). Quaternary nitrogen arises from the interaction (protonation) of pyridinic nitrogen  
29 and neighbouring phenolic groups (Kelemen et al. 1994). We incline rather to the opinion that  
30 the 402.1 eV peak is involved in protonated amines, or quaternary nitrogen. The same results  
31 were observed in all fractions.  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47

48 In the case of fraction A<sub>7</sub>, sulphur was determined in two chemical states. The S 2p spectrum  
49 of the fraction A<sub>7</sub> is shown in Fig. 4. The first peak S 2p<sub>3/2</sub> at 169.1 eV belongs to sulfate  
50 group and can be attributed to gypsum which was also detected by means of FTIR. The  
51 doublet separation (1.18 eV) constrained the peaks to a 2:1 area ratio was set according the  
52 NIST database. The second peak was obtained at 171.2 eV but the assignment of the binding  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 energy to sulphur form is obscure. On the basis of available literature sulphur form cannot be  
2 unambiguously ascribed to given binding energy. We limit to the claim that in the fraction A<sub>7</sub>  
3 sulfur occurs in two chemical states, one of which is ascribed to gypsum. Other fractions in  
4 the S 2p spectra contained only the first peak corresponding to gypsum, see Fig. 5.  
5  
6  
7  
8  
9

### 10 11 12 13 14 Fluorescence spectroscopy 15

16  
17  
18  
19 Emission spectra (Fig. 6) are characterized by a broad band with the maximum centered at a  
20 wavelength (equal to 459 nm) that was identical for all fractions. The shoulder at 410–415 nm  
21 in the spectra is due to the Raman band of water. The values of the maximum are in the range  
22 typical for fulvic acids (Senesi et al. 1991; Plaza et al. 2003).  
23  
24  
25  
26

27  
28  
29 Excitation spectra of all fractions (Fig. 6) are less clearly resolved than emission spectra, and  
30 are characterized with unclear maximum values. Excitation spectra are closely paralleling the  
31 absorbance spectra, see above.  
32  
33  
34  
35

36  
37 The fluorescence EEM spectrum of water-extractable fractions is presented in Fig. 7. The  
38 spectra of all fractions were characterized by the persistence of two fluorescent centres  
39 situated at distinctive positions which are marked as peak A and peak C. Both fluorescence  
40 peaks (A and C), centered at the excitation/emission wavelength pair of about 250/440 nm  
41 and about 300/425 nm, respectively, were detected in all the fractions. The exact structure of  
42 fluorophores responsible for their formation is unknown. According to previous studies (Chen  
43 et al. 2003; Hassouna et al. 2010), peak A and C are located in fluorescent regions attributed  
44 to humic-like substances with the former assigned to fulvic and fulvic-like structures, while  
45 the latter is attributed to humic-like materials. Fluorescence intensity (IF) in the individual  
46 fractions shows higher values for fulvic-like structures than in the case of humic-like  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



1 structures. Higher intensity associated with fulvic-like materials may be indicative of simpler  
2 structures with less condensed aromatic rings or conjugation in aliphatic chains (Senesi et al.  
3 1991; Fuentes et al. 2006). Further, the presence of electron-donating substituents in the  
4 aromatic rings can raise IF by increasing energy differences between the ground and singlet  
5 state (Senesi et al. 1991; Fuentes et al. 2006). Conversely, lower fluorescence intensity of  
6 humic-like structures may be explained by the presence of more polycondensed aromatic  
7 rings and/or more conjugated systems in unsaturated aliphatic structures. Lower values of IF  
8 may also be due to the presence of electron-withdrawing substituents in the aromatic rings  
9 (carbonyl, carboxyl groups) and/or to the involvement of fluorophores in inter- or intra-  
10 molecular interactions (Senesi et al. 1991; Fuentes et al. 2006).

11 To determine the degree of aromaticity in the individual fractions by means of fluorescence  
12 spectroscopy, Milori and Zsolnay indexes were utilized. Milori et al. (2002) proposed using  
13 blue wavelength as an excitation source and the total area under these spectra (440 nm) was  
14 also calculated using the Milori index. In the case of the Zsolnay index, spectra were divided  
15 into four regions, and ratios between the last quartet (570-641 nm) and first quarter (356 – 432  
16 nm) were calculated (Zsolnay et al. 1999). The smallest degree of aromaticity was observed in  
17 the fraction A<sub>7</sub>, B<sub>14</sub> (eventually in the fraction C<sub>21</sub>), see Table 2. In other fractions, differences  
18 in the values of indices were relatively small.

19 We consider that aromaticity of individual fractions compared with one another, both for the  
20 Milori index and the Zsolnay index, were not significantly varied. With respect to the results  
21 of SUVA<sub>254</sub> and E<sub>250/365</sub>, we can close that the aromaticity increased slightly for individual  
22 fractions in ascending order, although the increase can be considered to be negligible from the  
23 fraction C<sub>21</sub>. This may be explained by concluding that the first fractions (up to the fraction  
24 C<sub>21</sub>) formed smaller molecules with aliphatic structures, and low aromaticity moieties, which  
25 were dissolved in preference.

1 Fulvic acids can form the soluble chelates/complex with nutrients which can then move by  
2 diffusion and mass flow to plant roots (Tan 2003). On the other hand, fulvic acids (generally  
3 water-soluble organic fractions) in free form and/or in form of complexes with nutrients might  
4 be washed up into bottom layers of soil or might pollute the groundwater. Thus, loss of  
5 nutrients from topsoils and groundwater contaminations cannot be utterly excluded if lignite  
6 is applied as the fertilizer or soil conditioners.  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18

### 19 Tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis 20 21 22 23

24 The thermochemolysate was characterized by the predominance of aromatic compounds (77%  
25 of the total identified molecules) including benzene carboxylic acids and their derivatives  
26 (appearing as methyl esters), especially methoxybenzoic acids, and further to a lesser degree,  
27 methoxybenzenes. A smaller contribution (23% of the total identified molecules)  
28 corresponded to aliphatic compounds, consisting of small diacids, fatty acids and polyols. The  
29 identified compounds are listed in Table 3.  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37

38 The most abundant compounds were the methyl esters of 3,4-dimethoxy-, 3,4,5-trimethoxy-  
39 and 4-methoxybenzoic acids which may represent the final steps in the oxidation of side  
40 chains during microbial degradation of lignin, and to be pristine components of the humic  
41 structure (Lehtonen et al. 2000).  
42  
43  
44  
45  
46  
47

48 However, it must be stated that the origin of many benzene carboxylic acid methyl esters can  
49 also be partly explained on the basis of secondary reactions induced by TMAH as it has been  
50 reported (Tanczos et al. 1997, 1999).  
51  
52  
53  
54  
55

56 The methoxybenzenes, which were detected in lower amounts, have an unclear origin.  
57 Molecules of 1,2-dimethoxybenzene and 1,2,3-trimethoxybenzene are not necessarily specific  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 only to lignin but they can also be derived from other biopolymers such as carbohydrates  
2 (including 1,2,4-trimethoxybenzene) and tannins (Frazier et al. 2003).  
3

4 The aliphatic diacids released after thermochemolysis consisted of succinic acid, glutaric acid,  
5 methylsuccinic acid and adipic acid. Tricarboxylic acid (propan-1,2,3-tricarboxylic acid) was  
6 also detected.  
7

8  
9  
10  
11 The occurrence of such acids was previously reported by other authors utilizing various  
12 methods as alkaline hydrolysis, oxidation processes or thermochemolysis of humic substances  
13 (Allard and Derenne 2007; Hänninen and Niemelä 1992; Almendros and Sanz 1992,  
14 Estournel-Pelardy et al. 2013). They are regarded as cross-linkages between aromatic  
15 structures of humic substances (Martin et al. 1995).  
16

17 It is known that methyl succinic acid arose from cleavage of an aromatic ring (Joll et al. 2003)  
18 and this was further suggested by the lignin degradation scheme reported by Filley et al.  
19 (2000).  
20

21 The simple aliphatic diacid, particularly succinic, glutaric and adipic acids, could be more  
22 probably considered as products of biological degradations. These acids are very common  
23 among natural compounds as they are direct (succinic acid) or secondary products of the  
24 intermediate metabolism (citric acid cycle or glyoxylate cycle) of animal, vegetable and  
25 microbial cells (Templier et al. 2005). Glutaric and adipic acids are produced during  
26 methanogenic fermentation of aromatic substrates that form phenol or benzoate as an  
27 intermediate (Nanny and Ratasuk 2002).  
28

29 Fatty acids, as methyl ester, were observed in minor proportion among thermochemolysis  
30 products and they consist of *n*-C<sub>14</sub> and *n*-C<sub>16</sub>. These short chain *n*-fatty acids (<C<sub>20</sub>) are  
31 ubiquitous in living kingdom (Zelles 1999) and they were probably released by scission of  
32 ester moieties in humic substances.  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 Two polyols, dulcitol and 1,2,6-trihydroxyhexane (appearing as methyl ether), were found  
2 among products and carbohydrates reduced during the diagenesis can be considered as the  
3 precursors of these polyols (□lčková et al. 2009).  
4  
5  
6  
7  
8  
9

#### 10 11 Analysis of chloroform extract 12 13 14 15

16 Table 4 shows the results of GC-MS analysis, which revealed the presence of aromatic  
17 compounds (72% of the total identified molecules), including benzoic acids and 3-  
18 vanilpropanol, and aliphatic compounds (28% of the total identified molecules), including  
19 fatty acids and glycerol.  
20  
21  
22  
23  
24  
25

26 The benzoic acids may represent free products resulting from microbial degradation of lignin  
27 and which were adsorbed on lignite and/or trapped in the lignite structure. The same acids  
28 (excluding benzoic acid) were detected in thermochemolysis products as methyl esters. In this  
29 regard, benzoic acids can occur in free form and bound via ester/ether linkages to larger  
30 molecules. The aromatic compounds can be divided into the three types of lignin monomers  
31 units: guaiacyl (isovanillic acid, 3-vanilpropanol), *p*-hydroxyphenyl (4-hydroxybenzoic acid)  
32 and syringyl lignin (syringic acid). The quantitative and qualitative predominance of guaiacyl  
33 units indicates the presence of gymnosperm lignin. Benzoic acid may be derived from various  
34 sources because it is a common intermediate in the anaerobic degradation of aromatic  
35 compounds. (Nanny and Ratasuk 2002)  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49

50 3-vanilpropanol represents microbially degraded guaiacyl lignin with the preserved side chain  
51 greater than a 2-carbon unit.  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 The major aliphatic products comprised of fatty acids, ranging from *n*-C<sub>9</sub> to *n*-C<sub>18</sub>, of which *n*-  
2 C<sub>9</sub>, *n*-C<sub>16</sub> and *n*-C<sub>18</sub> were the most prominent. From the fatty acids, *n*-C<sub>14</sub> and *n*-C<sub>16</sub> were  
3  
4 observed during thermochemolysis as mentioned above.  
5

6  
7 Thus, besides the fatty acids bound via ester to the low-molecular-weight humic substances,  
8  
9 free fatty acids were also detected in the fractions, which they were released from lignite  
10 during the extraction with water, even though fatty acids are hydrophobic molecules and are  
11  
12 not readily soluble in water. These results are in line with the observations of Fabiańska and  
13  
14 Kurkiewicz (2013), that recorded that water-washing of lignite results in the removal of  
15  
16 several groups of compounds (such as aliphatic hydrocarbons, naphthalene, alkylnaphthalenes,  
17  
18 medium polarity compounds and others) or a change in their distribution. Only one  
19  
20 unsaturated fatty acid, palmitoleic acid, was found.  
21  
22  
23  
24  
25

26 Glycerol was detected in extract as well which may be related to products of biological  
27  
28 degradations.  
29

30  
31 It seems that the identified compounds do not represent an environmental risk within the area  
32  
33 surrounding the deposit.  
34  
35

36 Unlike the results of the XPS analysis, no nitrogen-containing compounds were observed in  
37  
38 the thermochemolysate and the chloroform extract. This fact may be explained by the absence  
39  
40 of free nitrogen-containing compounds in fractions from lignite, or conversely by the presence  
41  
42 of nitrogen-containing compounds in the form of large molecules that do not undergo a scission  
43  
44 of bonds under conditions used during the thermochemolysis.  
45  
46  
47

48 The compounds identified from the thermochemolysis and the chloroform extract  
49  
50 qualitatively indicate that they can be related to the constituents of humic substances (Reid et  
51  
52 al. 1988; Lehtonen et al. 2000, 2004; Estournel-Pelardy et al. 2013) in accordance with the  
53  
54 results of the fluorescence EEM spectra. Several of these identified molecules may act as  
55  
56 metal-binding ligands. For example, succinic acid type structures bound within the molecules  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

may participate in multidentate coordination with metals. In this regard, water-soluble organic fractions can serve as complexing agents of nutrients for plants or the fractions can cause the depletion of nutrients.

#### Conclusions:

South Moravian lignite contains about 2.7 % water-extractable fractions and this part forms about 0.3 % of TOC. First, inorganic salt such as gypsum, kaolinite (especially the fraction A<sub>7</sub>) and smaller molecules containing probably aliphatic moieties and structures with low aromaticity, are particularly dissolved (the fractions A<sub>7</sub>, B<sub>14</sub>). Then, slightly larger molecules are predominantly released (from the fractions C<sub>21</sub> to the fraction J<sub>70</sub>) whose aromaticity, molecular size and degree of substitution of aromatic rings with oxygen-containing functional groups are identical in principle. It should be noted that overall variances among the individual fractions are minimal. All fractions are characterized by the presence of fulvic acids and low-molecular-weight humic-like acids. Likewise, all fractions include nitrogen-containing compounds. Analysis at molecular level showed that the fractions contain compounds such as benzene carboxylic acids and their derivatives, small aliphatic diacids, fatty acids and polyols. Most of the identified molecules reflect clearly the origin from microbial degradation.

In the water-extractable fractions, the fatty acids are found to be both free and bound via ester to the low-molecular-weight humic substances.

Water-extractable fractions form compounds which may act as complexing agents and sources of nutrients for plants. On the other hand the fractions might also take away nutrients from topsoils into bottom layers of soil or might pollute the groundwater.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

It seems that the identified compounds do not represent a toxic risk from an environmental viewpoint. However, nitrogen-containing compounds can raise concerns and further study is needed to focus on this.

### Acknowledgements

The Centre for Materials Research at FC BUT is supported by the project No. CZ.1.05/2.1.00/01.0012 from ERDF.

## References

Allard B, Derenne S (2007) Oxidation of humic acids from an agricultural soil and a lignite deposit: Analysis of lipophilic and hydrophilic products. *Org Geochem* 38:2036–2057.

Baes AU, Bloom PR (1990) Fulvic acid ultraviolet-visible spectra: Influence of solvent and pH. *Soil Sci Soc Am J* 54:1248–1254.

Bai J, Li W, Li B (2008) Characterization of low-temperature coal ash behaviors at high temperatures under reducing atmosphere. *Fuel* 87:583–591.

Böke H, Akkurt S, Özdemir S, Göktürk EH, Saltik ENS (2004) Quantification of  $\text{CaCO}_3$ – $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mixtures by FTIR analysis and its ANN model. *Mater Lett* 58:723–726.

Cagniant D, Gruber R, Boudou JP, Bilem C, Bimer J, Salbut PD (1998) Structural Characterization of Nitrogen-Enriched Coals. *Energ Fuel* 12:672–681.

Chassapis K, Roulia M, Tsigoti D (2009) Chemistry of metal–humic complexes contained in Megalopolis lignite and potential application in modern organomineral fertilization. *Int J Coal Geol* 78:288–295.

Chen J, Gu B, LeBoeuf EJ, Pan H, Dai S (2002) Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 48:59–68.



1  
2 Chen J, LeBoeuf EJ, Dai S, Gu B (2003) Fluorescence spectroscopic studies of natural  
3  
4 organic matter fractions. *Chemosphere* 50:639–647.  
5  
6

7  
8  
9 Cheng L, Zhang R, Bi J (2004) Pyrolysis of a low-rank coal in sub- and supercritical water.  
10  
11  
12 *Fuel Process Technol* 85:921–932.  
13  
14

15  
16  
17 Doskočil Ā, ĀekaĀM (2012) Removal of metal ions from multi-component mixture using  
18  
19 natural lignite. *Fuel Process Technol* 101:29–34.  
20  
21

22  
23  
24 Estournel-Pelardy C, El-Mufleh Al Hussein Ā, Doskočil Ā, Ārasset Ā (2013) A two-step  
25  
26 thermochemolysis for soil organic matter analysis. Application to lipid-free organic fraction  
27  
28 and humic substances from an ombrotrophic peatland. *J Anal Appl Pyrol.*  
29  
30  
31 doi:10.1016/j.jaap.2013.09.001.  
32  
33

34  
35  
36 Fabiańska MJ, Kurkiewicz S (2013) Biomarkers, aromatic hydrocarbons and polar  
37  
38 compounds in the Neogenelignites and gangue sediments of the Konin and Turoszów Brown  
39  
40 Coal Basins (Poland). *Int J Coal Geol* 107:24–44.  
41  
42  
43

44  
45  
46 Filley TR, Hatcher PG, Shortle WC, Praseuth RT (2000) The application of <sup>13</sup>C-labeled  
47  
48 tetramethylammonium hydroxide (<sup>13</sup>C-TMAH) thermochemolysis to the study of fungal  
49  
50 degradation of wood. *Org Geochem* 31:181–198.  
51  
52  
53

1 Frazier SW, Nowack KO, Goins KM, Cannon FS, Kaplan LA, Hatcher PG (2003)  
2 Characterization of organic matter from natural waters using tetramethylammonium  
3 hydroxide thermochemolysis GC-MS. *J Anal Appl Pyrol* 70:99–128.  
4  
5  
6  
7

8  
9 Fuentes M, González-Gaitano G, García-Mina JM (2006) The usefulness of UV–visible and  
10 fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and  
11 composts. *Org Geochem* 37:1949–1959.  
12  
13  
14  
15  
16

17  
18 Godwin J, Manahan SE (1979) Interchange of metals and organic matter between water and  
19 subbituminous coal or lignite under simulated coal slurry pipeline conditions. *Environ Sci*  
20 *Technol* 13:1100–1104.  
21  
22  
23  
24  
25

26  
27 Gorbaty ML, George GN, Kelemen SR (1990) Chemistry of organically bound sulphur forms  
28 during the mild oxidation of coal. *Fuel* 69:1065–1067.  
29  
30  
31  
32  
33

34  
35 Grasset L, Amblès A (1998) Structural study of soil humic acids and humin using a new  
36 preparative thermochemolysis technique. *J Anal Appl Pyrol* 47:1–12.  
37  
38  
39  
40  
41

42  
43 Guo Y, Bustin RM (1998) Micro-FTIR spectroscopy of liptinitemacerals in coal. *Int J Coal*  
44 *Geol* 36:259–275.  
45  
46  
47  
48

49  
50 Hassouna M, Massiani C, Dudal Y, Pech N, Theraulaz F (2010) Changes in water extractable  
51 organic matter (WEOM) in a calcareous soil under field conditions with time and soil depth.  
52 *Geoderma* 155:75–85.  
53  
54  
55  
56  
57

1 Hänninen K, Niemelä K (1992) Alkaline Degradation of Peat Humic Acids. Part II.  
2 Identification of Hydrophilic Products. Acta Chem Scand 46:459–463.  
3  
4

5  
6  
7 Hatcher PG, Clifford DJ (1997) The organic geochemistry of coal: from plant materials to  
8 coal. Org Geochem 27:251–257, 259–274.  
9  
10

11  
12  
13  
14 He X, Xi B, Wei Z, Guo X, Li M, An D, Liu H (2011) Spectroscopic characterization of  
15 water extractable organic matter during composting of municipal solid waste. Chemosphere  
16 82:541–548.  
17  
18  
19  
20

21  
22  
23  
24 Šonk Š, Staněk F, Šoňková K, Jelínek J (2009) Coal seams in the South Moravia Lignite  
25 Coalfield. Acta Montan Slovaca 14:43–54. (in Czech)  
26  
27  
28  
29

30  
31 Iordanidis A, Schwarzbauer J, Georgakopoulos A, van Lagen B (2012) Organic geochemistry  
32 of Amynteo lignite deposit, northern Greece: a Multi-analytical approach. Geochem Int  
33 50:159–178.  
34  
35  
36  
37

38  
39  
40  
41 Jelínek Š, Staněk F, Vizi Š, Šonk J (2011) Evolution of lignite seams within the South  
42 Moravian Lignite Coalfield based on certain qualitative data. Int J Coal Geol 87:237–252.  
43  
44  
45  
46

47  
48 Joll CA, Huynh T, Heitz A (2003) Off-line tetramethylammonium hydroxide  
49 thermochemolysis of model compound aliphatic and aromatic carboxylic acids:  
50 Decarboxylation of some ortho- and/or para-substituted aromatic carboxylic acids. J Anal  
51 Appl Pyrol 70:151–167.  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 Kashimura N, Hayashi J, Chiba T (2004) Degradation of a Victorian brown coal in sub-  
2 critical water. *Fuel* 83:353–358.  
3

4  
5  
6  
7 Kelemen SR, Gorbaty ML, Kwiatek PJ (1994) Quantification of nitrogen forms in Argonne  
8 Premium. *Energ Fuel* 8:896–906.  
9

10  
11  
12  
13  
14 Kelemen SR, Freund H, Gorbaty ML, Kwiatek PJ (1999) Thermal chemistry of nitrogen in  
15 kerogen and low-rank coal. *Energ Fuel* 13:529–538.  
16

17  
18  
19  
20  
21 Kelemen SR, Afeworki M, Gorbaty ML, Kwiatek PJ, Sansone M, Walters CC, Cohen AD  
22 (2006) Thermal transformations of nitrogen and sulfur forms in peat related to Coalification.  
23  
24  
25  
26  
27 *Energ Fuel* 20:635–652.  
28

29  
30  
31 Korshin GV, Li C, Benjamin MM (1997) Monitoring the properties of natural organic matter  
32 through UV spectroscopy: A consistent theory. *Water Res* 31:1787–1795.  
33

34  
35  
36  
37  
38 Kučerík J, Štekař M, Klučáková M (2003) South-Moravian Lignite–potential source of  
39 humic substances. *Petroleum and Coal* 45:58–62.  
40  
41

42  
43  
44  
45 Lakowicz JR (2006) *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, Baltimore, Maryland.  
46  
47

48  
49  
50  
51 Lehtonen T, Peuravuori J, Pihlaja K (2000) Characterisation of lake-aquatic humic matter  
52 isolated with two different sorbing solid techniques: tetramethylammonium hydroxide  
53 treatment and pyrolysis-gas chromatography/mass spektrometry. *Analytica Chimica Acta*  
54  
55  
56  
57  
58 424, 91–103.  
59

1  
2 Lehtonen, T., Peuravuori, J., Pihlaja, K., 2004. Degradative analysis of aquatic fulvic acid:  
3  
4 CuO oxidation versus pyrolysis after tetramethylammonium hydroxide treatments in air and  
5  
6 helium atmospheres. *Anal Chim Acta* 511:349–356.  
7  
8

9  
10  
11 Li A, Hu J, Li W, Zhang W, Wang X (2009) Polarity based fractionation of fulvic acids.  
12  
13 *Chemosphere* 77:1419–1426.  
14  
15

16  
17  
18  
19 Martín F, del Río JC, González-Vila FJ, Verdejo T (1995) Pyrolysis derivatization of humic  
20  
21 substances 2. Pyrolysis of soil humic acids in the presence of tetramethylammonium  
22  
23 hydroxide. *J Anal Appl Pyrol* 31:75–83.  
24  
25

26  
27  
28  
29 Milata ě, Segřã P (2007) *Vybrané kapitoly molekulovej spektroskopie*. Slovenská technická  
30  
31 univerzita, Bratislava.  
32  
33

34  
35  
36 Milori DMBP, Martin-Neto L, Bayer C (2002) Humification degree of soil humic acids  
37  
38 determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Sci* 167:739–749.  
39  
40

41  
42  
43 Nakajima T, Kanda T, Fukuda T, Takanashi H, Ohki A (2005) Characterization of eluent by  
44  
45 hot water extraction of coals in terms of total organic carbon and environmental impacts. *Fuel*  
46  
47 84:783–789.  
48  
49

50  
51  
52  
53 Nakajima T, Hasegawa H, Nakamata S, Takanashi H, Ohki A (2008) Mutagenicity of eluent  
54  
55 by hot water extraction of various coals: Effect of chlorination. *Fuel* 87:3132–3136.  
56  
57

1 Nanny MA, Ratasuk N (2002) Characterization and comparison of hydrophobic neutral and  
2 hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates.  
3  
4 Water Res 36:1572–1584.  
5  
6

7  
8  
9 Painter PC, Coleman MM, Jenkins RG, Whang PW, Walker PL (1978) Fourier transform  
10 infrared study of mineral matter in coal. A novel method for quantitative mineralogical  
11  
12 analysis. Fuel 57:337–344.  
13  
14  
15

16  
17  
18 Pehlivan E, Arslan G (2007) Removal of metal ions using lignite in aqueous solution–Low  
19  
20 cost biosorbents. Fuel Process Technol 88:99–106.  
21  
22  
23

24  
25  
26 Peuravuori J, Pihlaja K (1997) Molecular size distribution and spectroscopic properties of  
27  
28 aquatic humic substances. Anal Chim Acta 337:133–149.  
29  
30  
31

32  
33  
34 Peuravuori J, Štáňková P, Pihlaja K (2006) Aspect of structural features in lignite humic  
35  
36 acids. Fuel Process Technol 87:829–839.  
37  
38  
39

40  
41 Plaza C, Senesi N, Polo A, Brunetti G, García-Regalado C, D'Amico V (2003). Soil fulvic acid  
42  
43 properties as a means to assess the use of pig slurry amendment, Soil and Tillage 74:179–190.  
44  
45  
46

47  
48 Reid MC, Davis JW, Minear RA, Sayler GS (1988) Fulvic acid constituents of coal slurry  
49  
50 transport wastewater. Water Res 22:127–131.  
51  
52  
53

54  
55 Senesi N, Miano TM, Provenzano MR, Brunetti G (1991) Characterization, differentiation,  
56  
57 and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. Soil Sci 152:259–271.  
58  
59  
60

1  
2 Song Ch, Schobert HH (1996) Non-fuel uses of coals and synthesis of chemicals and  
3  
4 materials. Fuel 75:724–736.  
5  
6

7  
8  
9 Straka P, Marinov S, Tyuliev G (2000) X-ray photoelectron spectroscopy of nitrogen and  
10  
11 sulfur functionalities in organic substance of coal. Acta Montana, B 10:36–44.  
12  
13  
14

15  
16 Sýkorová I, Michna O (2001) Composition and properties of Czech brown coals. Zeszyty  
17  
18 Naukowe Politechniki Łódzkiej, 186–186.  
19  
20  
21

22  
23  
24 Tan KH (2003) Humic matter in soil and the environment. Dekker, New York.  
25  
26

27  
28  
29 Tanczos I, Schöflinger M, Schmidt H, Balla J (1997) Cannizzaro reaction of aldehydes in  
30  
31 TMAH thermochemolysis. J Anal Appl Pyrol 42:21–31.  
32  
33

34  
35  
36 Tanczos I, Rendl K, Schmidt H (1999) The behavior of aldehydes produced as primary  
37  
38 pyrolysis products in the thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide. J Anal  
39  
40 Appl Pyrol 49:319–327.  
41  
42  
43

44  
45  
46 Templier J, Derenne S, Croué, JP, Largeau C (2005) Comparative study of two fractions of  
47  
48 riverine dissolved organic matter using various analytical pyrolytic methods and a <sup>13</sup>C  
49  
50 CP/MAS NMR approach. Org Geochem 36:1418–1442.  
51  
52  
53

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Vieth A, Mangelsdorf K, Sykes R, Horsfield B (2008) Water extraction of coals – potential for estimating low molecular weight organic acids as carbon feedstock for the deep terrestrial biosphere. *Geochem* 39:985–991.

□lčková Z, Grasset L, □nto□ová B, □eka□M, Kučerík J (2009). Lignite pre-treatment and its effect on bio-stimulative properties of respective lignite humic acids, *Soil Biol Biochem* 41:1894–1901.

Weishaar JL, Aiken GR, Bergamaschi BA, Fram MS, Fujii R, Mopper K (2003) Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ Sci Technol* 37:4702–4708.

Zelles L (1999) Fatty acid patterns of phospholipids and lipopolysaccharides in the characterisation of microbial communities in soil: a review. *Biol Fert Soils* 29:111–129.

Zhu Q, Money SL, Russell AE, Thomas KM (1997) Determination of the fate of nitrogen functionality in carbonaceous materials during pyrolysis and combustion using X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *Langmuir* 13:2149–2157.

Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, Steinweg B, Saccomandi F (1999) Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying, *Chemosphere* 38:45–50.



Table captions

Table 1. Chemical characteristics of water-extractable fractions from lignite

Table 2. Spectroscopic data of water-extractable fractions from lignite

Table 3. List of assigned thermopyrolysate compounds and their abundance in the fraction

Table 4. List of assigned compounds and their abundance in the chloroform extract

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## Figure captions

1  
2  
3  
4  
5 Fig. 1. FTIR spectra for original lignite before (solid line) and after ten washing (dashed line)  
6  
7 with water. In both spectra uncorrected absorption of CO<sub>2</sub> at about 2360 cm<sup>-1</sup> are visible.  
8  
9

10  
11  
12 Fig. 2. Example XPS carbon (C 1s) spectrum for the fraction F<sub>42</sub>  
13  
14

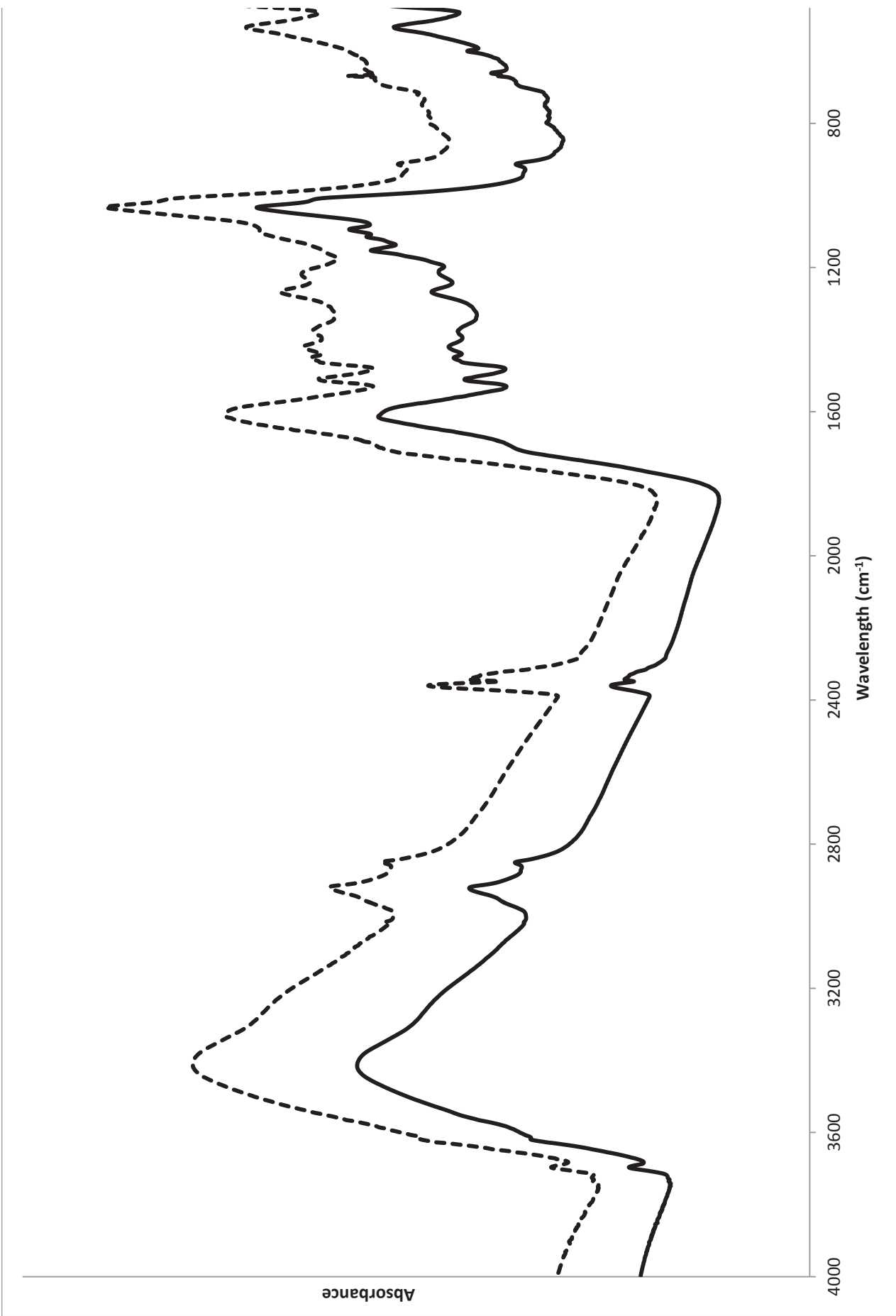
15  
16  
17 Fig. 3. Example XPS nitrogen (N 1s) spectrum for the fraction F<sub>42</sub>  
18  
19

20  
21  
22 Fig. 4. XPS sulphur (S 2p) spectrum of the fraction A<sub>7</sub>  
23  
24

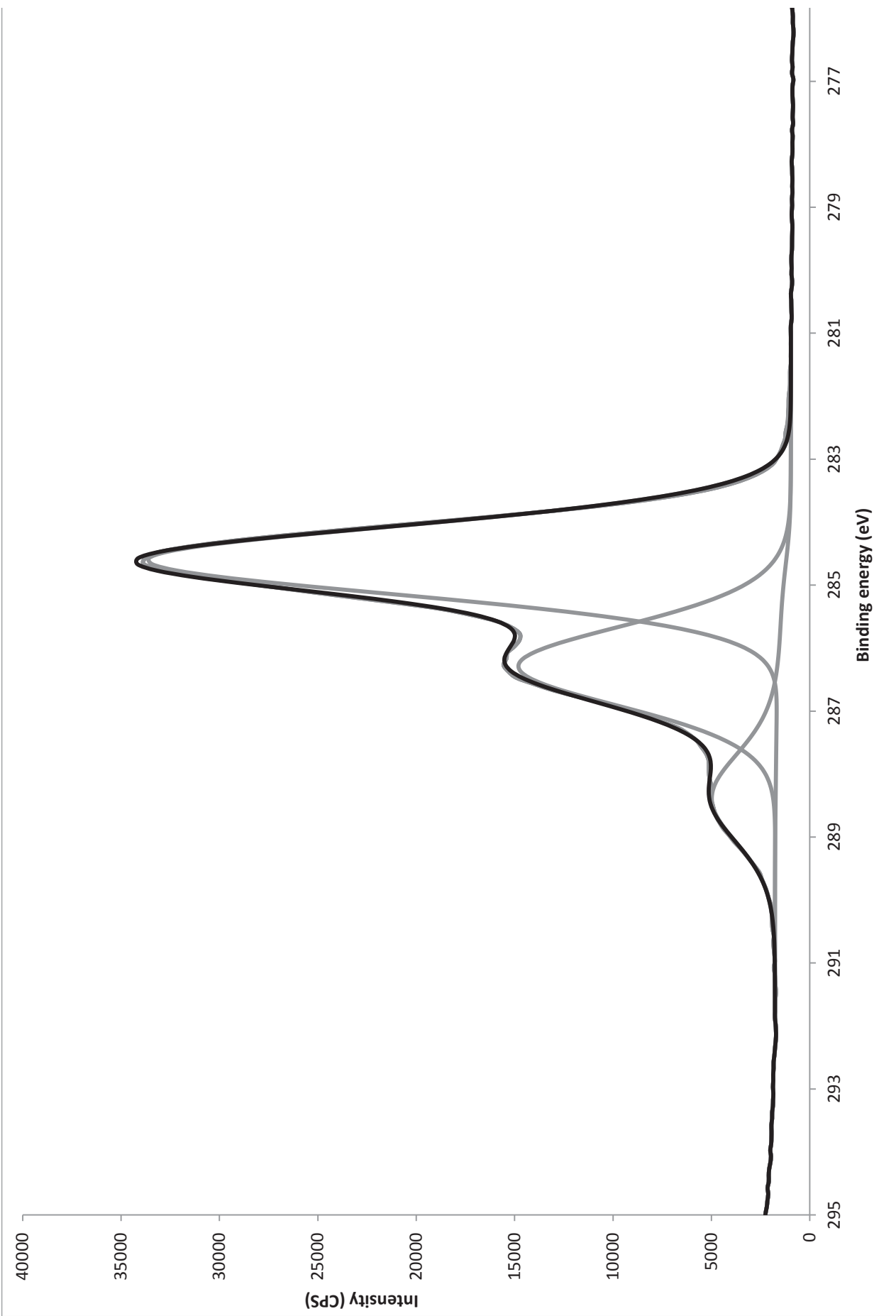
25  
26  
27 Fig. 5. Example XPS sulphur (S 2p) spectrum for the fraction C<sub>21</sub>  
28  
29

30  
31  
32 Fig. 6. Fluorescence emission (dashed line) and excitation (solid line) spectrum of the fraction  
33  
34 E<sub>35</sub>.  
35  
36

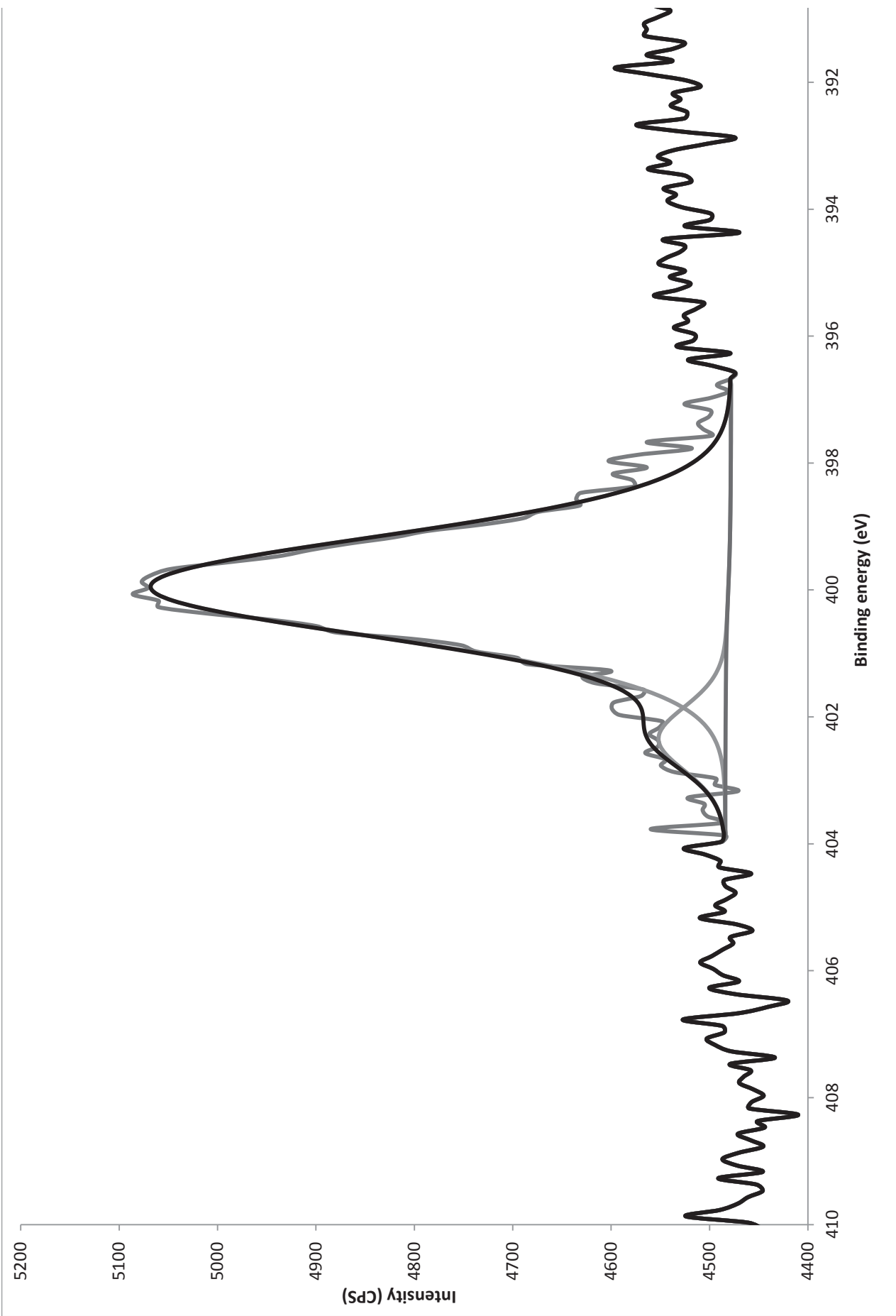
37  
38  
39 Fig. 7. Example of EEM spectrum of the fraction C<sub>21</sub>.  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



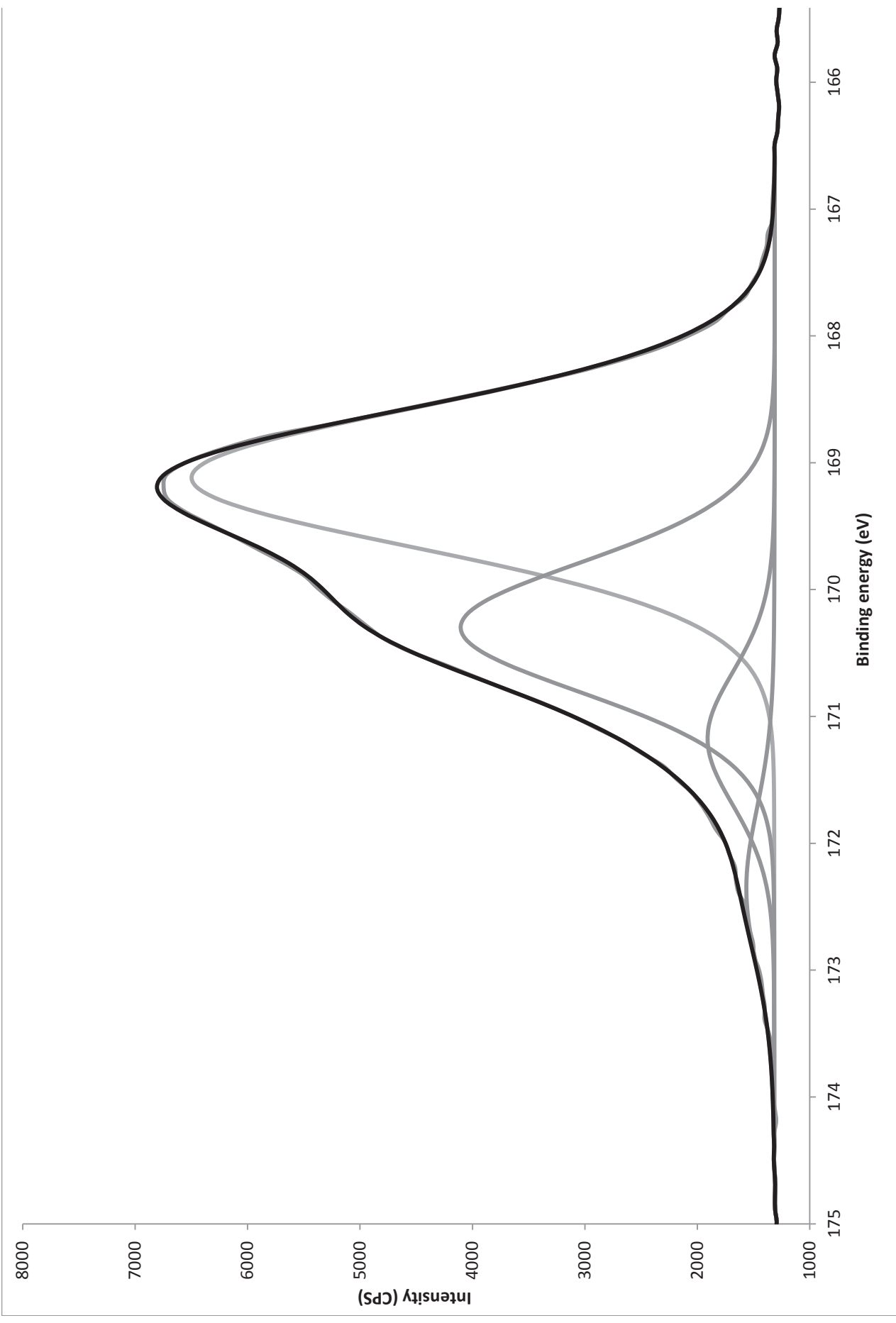
Figure



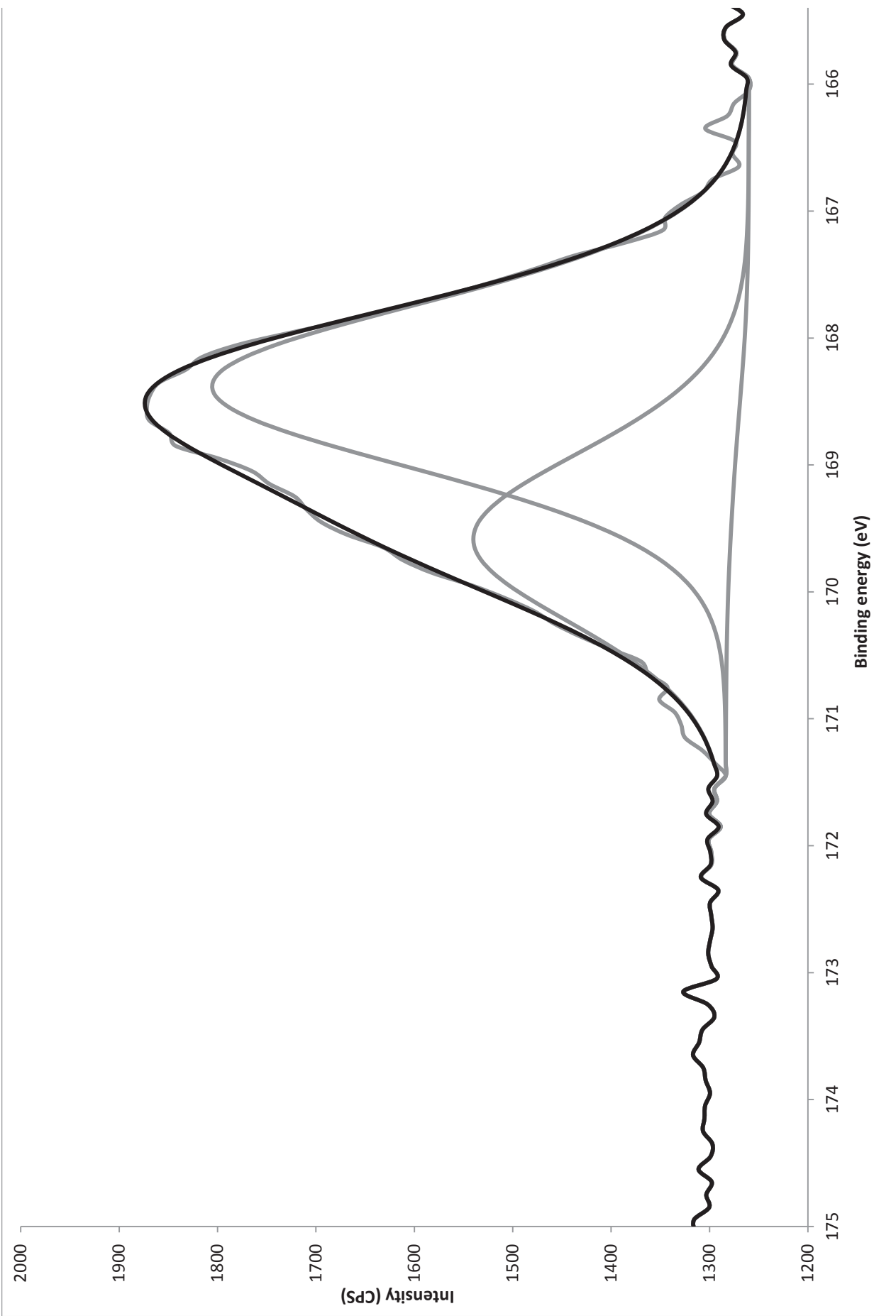
Figure



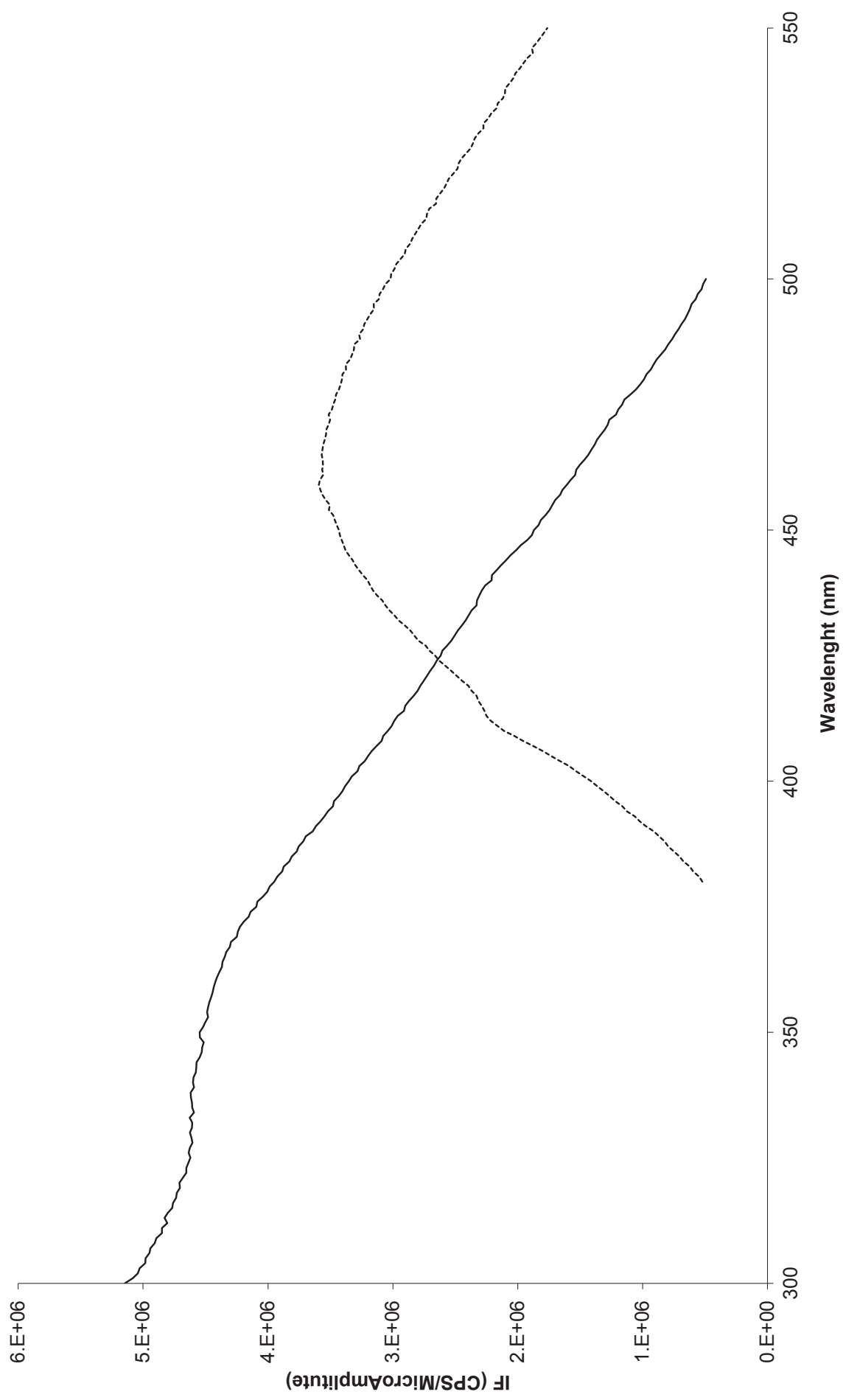
Figure



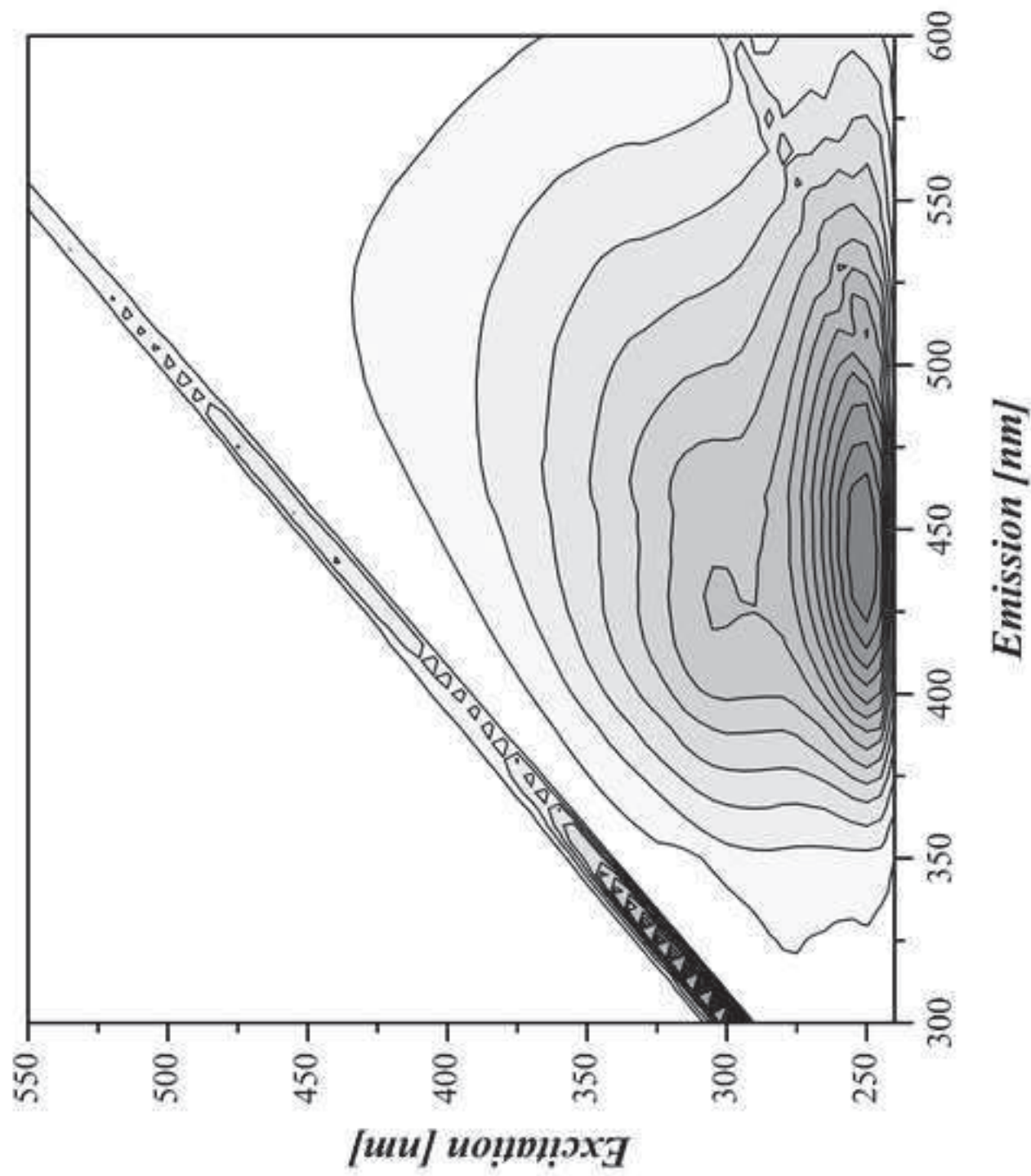
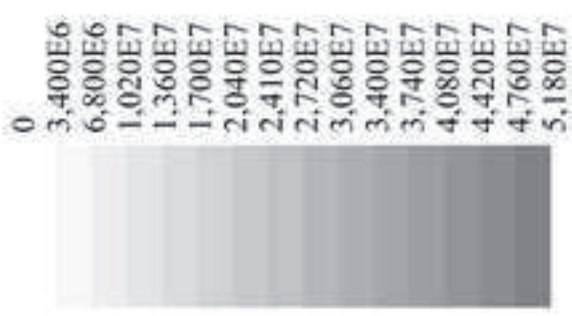
Figure

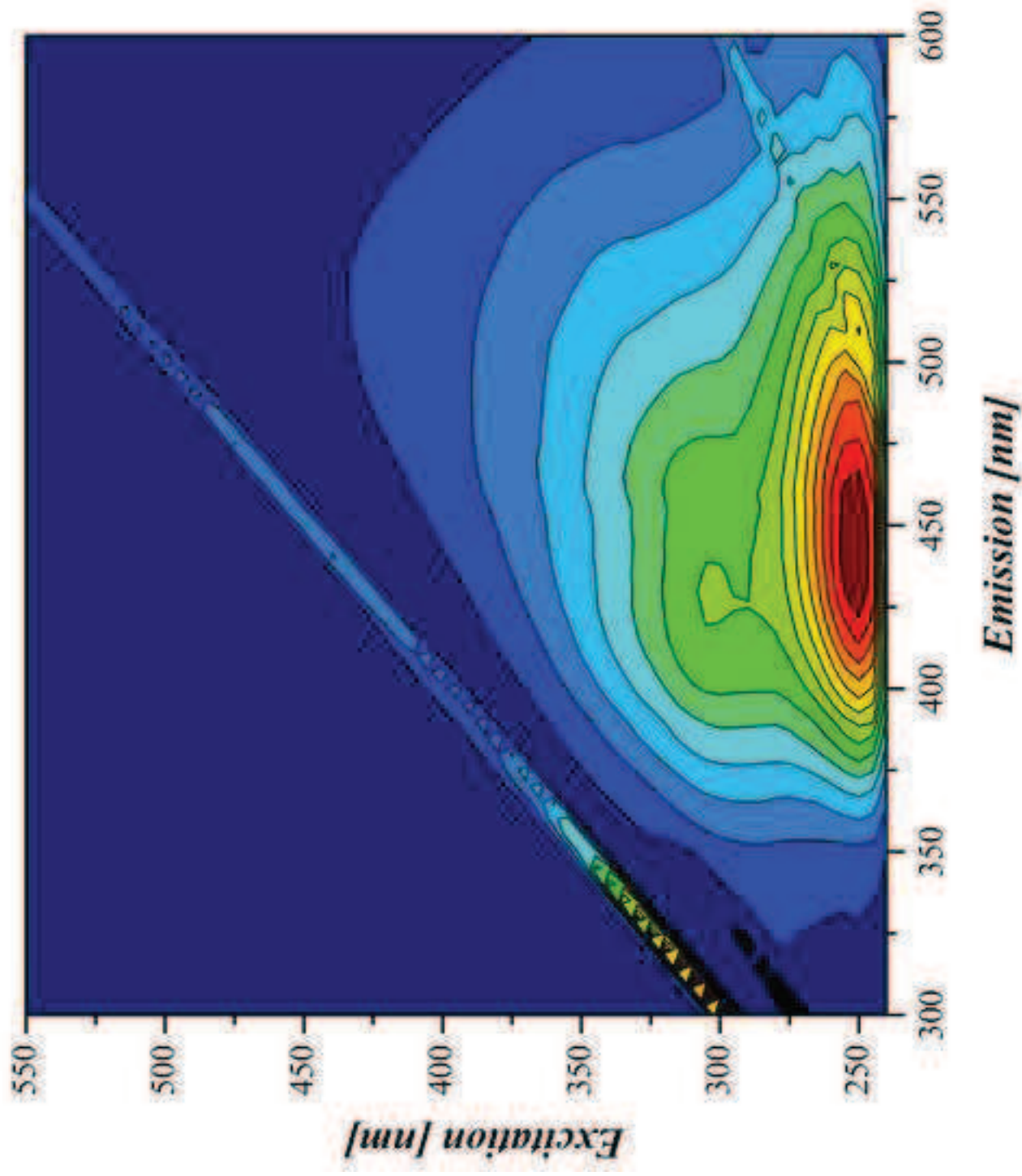
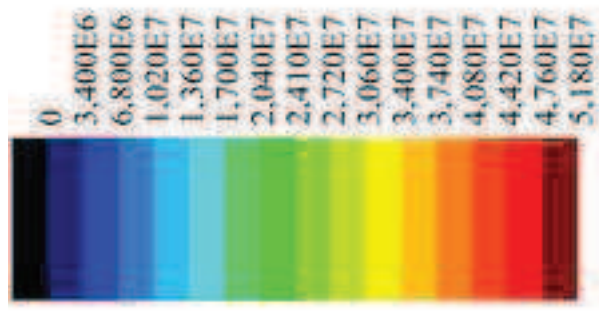


Figure









Extract	Fractions									
	A <sub>7</sub>	B <sub>14</sub>	C <sub>21</sub>	D <sub>28</sub>	E <sub>35</sub>	F <sub>42</sub>	G <sub>49</sub>	H <sub>56</sub>	I <sub>63</sub>	J <sub>70</sub>
Yields (mg)	193.7	21.1	20.4	7.2	10.1	8.1	3.3	2.7	2.9	1.1
pH	5.16	5.67	5.79	5.63	5.63	5.96	5.54	5.79	5.44	5.39
Conductivity ( $\mu$ S/cm)	1143.0	137.4	59.1	27.8	31.3	26.8	14.5	14.6	15.0	14.9
TOC (g/kg)	41	170	346	363	347	380	316	345	323	-

Fraction	UV-Vis parameter			Fluorescence parameter	
	$E_{ET}/E_{Bz}$	$E_{250/220}$	$SUVA_{254}$	Milori ( $10^8$ )	Zsolnay
A <sub>7</sub>	0.55	4.62	0.32	0.61	0.19
B <sub>14</sub>	0.56	5.78	0.43	1.31	0.19
C <sub>21</sub>	0.59	4.49	0.45	2.41	0.22
D <sub>28</sub>	0.59	4.14	0.43	3.16	0.25
E <sub>35</sub>	0.61	3.99	0.54	4.13	0.35
F <sub>42</sub>	0.61	4.07	0.35	3.26	0.28
G <sub>49</sub>	0.61	3.47	0.45	3.49	0.38
H <sub>56</sub>	0.61	3.57	0.37	4.13	0.34
I <sub>63</sub>	0.61	3.49	0.39	3.51	0.35
J <sub>70</sub>	0.61	3.68	0.40	-	-

Identified compounds	Abundance (nmol/g sample)
Succinic acid, dimethyl ester	7.8
Methyl succinic acid, dimethyl ester	3.7
Glutaric acid, dimethyl ester	4.8
1,2-dimethoxybenzene	2.2
Adipic acid, dimethyl ester	2.0
1,2,6-trimethoxyhexane	8.7
1,2,3-trimethoxybenzene	2.3
3-methoxy-benzoic acid, methyl ester	7.7
1,2,4-trimethoxybenzene	3.0
4-methoxy-benzoic acid, methyl ester	16.0
Trimethyl propan-1,2,3-tricarboxylate	8.3
3-methoxy-4-methylbenzoic acid, methyl ester	2.6
4-methoxybenzeneacetic acid, methyl ester	2.1
Dulcitol, hexamethyl ether	8.5
3-hydroxymandelic acid, dimethyl ether, methyl ester	5.4
3,5-dimethoxybenzoic acid, methyl ester	2.5
Veratric acid, methyl ester	82.9
3,4-dimethoxybenzeneacetic acid, methyl ester	5.0
3,4,5-trimethoxybenzoic acid, methyl ester	16.1
Tetradecanoic acid, methyl ester	1.4
3,4-dihydroxymandelic acid, dimethyl ether, methyl ester	13.9
Hexadecanoic acid, methyl ester	2.6

Compounds	Abundance (nmol)
Benzoic acid	10.1
Glycerol	2.4
Nonanoic acid	8.4
Decanoic acid	4.9
4-hydroxybenzoic acid	16.4
Dodecanoic acid	4.5
3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid (isovanillic acid)	37.1
3-vanilpropanol	4.4
Tetradecanoic acid	5.2
4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid (syringic acid)	3.8
Palmitelaidic acid	3.4
Palmitic acid	7.8
Stearic acid	7.6

## 10.4 Příloha 4: Životopis

### Osobní informace

Jméno a příjmení: Leoš Doskočil  
Datum a místo narození: 09. května 1985, Valtice  
Adresa: Kostická 94, 691 53 Tvrdonice  
E-mail: xcdoskocil@fch.vutbr.cz

### Vzdělání

2009 – současnost VUT Brno, chemická fakulta,  
Doktorský program: Fyzikální chemie, obor Fyzikální chemie  
Disertační práce na téma: Studium organické hmoty lignitu

2007 – 2009 VUT Brno, chemická fakulta,  
Magisterský program: Spotřební chemie, obor: Spotřební chemie  
Diplomová práce na téma: Sorpce směsi kovových iontů na přírodním lignitu

2004 – 2007 VUT Brno, chemická fakulta,  
Bakalářský program: Chemie a chemické technologie  
obor: Spotřební chemie  
Bakalářská práce na téma: Úloha huminových kyselin v uhlíkovém cyklu

2000 – 2004 Střední průmyslová škola chemická Brno,  
Studijní obor: Analytická chemie

### Impaktované publikace

DOSKOČIL, L.; PEKAŘ, M. Removal of metal ions from multi-component mixture using natural lignite. *Fuel processing technology*. 2012, roč. 101, č. 1. s. 29–34.

ENEV, V.; POSPÍŠILOVÁ, E.; KLUČÁKOVÁ, M.; LIPTAJ, T.; DOSKOČIL, L. Spectral Characterization of Selected Natural Humic Substances. *Soil and Water Research*. 2014, roč. 9, č. 1, s. 9–17.

ESTOURNEL-PELARDY, C.; EL-MUFLEH AL HUSSEINI, A.; DOSKOČIL, L.; GRASSET, L. A two-step thermochemolysis for Soil Organic Matter analysis. Application to lipid-free organic fraction and humic substances from an ombrotrophic peatland. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2013, roč. 104, č. 11, s. 103–110.

## **Účast na konferencích**

2013	European Association of organic Geochemists, Costa Adeje, Tenerife - Spain
2013	XIII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků, Brno, CZ
2012	Chemie a Společnost, Brno, CZ
2012	Sjezd Asociací českých a slovenských chemických společností, Olomouc, CZ
2011	Sjezd Asociací českých a slovenských chemických společností, Tatranské Matliáre, SK
2011	5th Chemistry & Life, Brno, CZ

## **Stáž**

2012	Stáž 3 měsíce v laboratoři Université de Poitiers pod vedením Assoc Prof Laurent Grasset
2010–2011	Stáž 14 měsíců v laboratoři Université de Poitiers pod vedením Assoc Prof Laurent Grasset.

## **Školení**

2013	Interpretace vibračních spektrometrických metod, Praha
2011	Obsluha a interpretace dat přístroje analytická centrifuga LUMiSizer, Berlín

## **Projekty MŠMT**

677/2011	Sorpční procesy na huminových kyselinách - praktické úlohy, zahájeno: 01.01.2011, ukončeno: 31.12.2011, (řešitel)
----------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

## **Školitel bakalářské práce:**

2012/2013	Mirka Macháčková, Lignitové hydrokoloidy
-----------	------------------------------------------



## 10.5 Příloha 5: Publikační činnost

ENEV, V.; POSPÍŠILOVÁ, L.; KLUČÁKOVÁ, M.; LIPTAJ, T.; DOSKOČIL, L. Spectral Characterization of Selected Natural Humic Substances. *Soil and Water Research*. 2014, roč. 9, č. 1, s. 9–17.

ENEV, V.; KLUČÁKOVÁ, M.; DOSKOČIL, L. Study of structure and chemical composition of different soil humic acids. In *Studentská konference Chemie je život*. Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno. 2013. p. 243 - 248. ISBN 978-80-214-4822-3.

DOSKOČIL, L.; ENEV, V.; PEKAŘ, M. Spectroscopic characterization of water-extractable fractions from lignite. *Organic Geochemistry I-II: Trends for the 21st Century*. Costa Adeje, Tenerife - Spain, European Association of organic Geochemists. 2013. p. 249 - 250.

ESTOURNEL-PELARDY, C.; EL-MUFLEH AL HUSSEINI, A.; DOSKOČIL, L.; GRASSET, L. A two-step thermochemolysis for Soil Organic Matter analysis. Application to lipid-free organic fraction and humic substances from an ombrotrophic peatland. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2013, roč. 104, č. 11, s. 103–110.

DOSKOČIL, L.; PEKAŘ, M. FTIR SPECTROSCOPY CHARACTERIZATION OF BITUMEN FROM SOUTH MORAVIAN LIGNITE. In *XIII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*. Brno, Mendelova univerzita v Brně. 2013. p. 94 - 94. ISBN 978-80-7375-757-1.

DOSKOČIL, L.; PEKAŘ, M. Determination of water-soluble fractions from lignite. In *XIII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*. Brno, Mendelova univerzita v Brně. 2013. p. 95 - 96. ISBN 978-80-7375-757-1.

MATOUŠKOVÁ, P.; PATOČKOVÁ, K.; DOSKOČIL, L.; MÁROVÁ, I. Encapsulation of caffeine into organic micro- and nanoparticles. *NANOCON 2012 - Conference Proceedings*, Different Authors. Ostrava, TANGER Ltd. 2012. p. 99 - 99. ISBN 978-80-87294-32-1.

DOSKOČIL, L.; MACHÁČKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. Elementary characterizations of lignite-water suspension by means of analytical centrifuge. *Chemické listy*. 2012. 106(6). p. 534 - 534. ISSN 0009-2770.

DOSKOČIL, L.; PEKAŘ, M. Removal of metal ions from multi-component mixture using natural lignite. *Fuel processing technology*. 2012, roč. 101, č.1. s. 29–34.

DOSKOČIL, L.; GRASSET, L.; PEKAŘ, M. Study of products from lignite using hydrogen peroxide. In *Studentská odborná konference Chemie a Společnost 2011/12, Sborník příspěvků*. Brno, Fakulta chemická VUT Brno. 2012. p. 54 - 58. ISBN 978-80-214-4425-6.

DOSKOČIL, L.; KONEČNÁ, S.; KLUČÁKOVÁ, M. Sorption of nitrate and Cu and Pb ions onto lignite humic acids. *ChemZi*. Bratislava, Slovenská chemická spoločnosť. 2011. (1 p.).

DOSKOČIL, L.; GRASSET, L.; PEKAŘ, M. Insights into lignite structure from chemical degradation methods. *Chemické listy*. Brno, Česká společnost chemická. 2011. 105(18). p. s894 (1 p.). ISSN 0009-2770.

ESTOURNEL-PELARDY, C.; GRASSET L.; DOSKOČIL, L.; AMBLES A. Comparison of three methods for the analysis of lignin in soils and sediments: CuO oxidation, thermochemolysis and Derivatization Followed by Reductive Cleavage method. *Geophysical Research Abstracts*. Vienne, European Geosciences Union. 2011. (1 p.).

KLUČÁKOVÁ, M.; BUŠINOVÁ, P.; DOSKOČIL, L.; PEKAŘ, M. Natural Lignite in Environmental and Agricultural Applications. In *International Conference on Coal Science & Technology. Conference Proceedings*. Cape Town. 2009. p. P12 (13 p.).