



I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

## ERAF projekta Nr. 1.1.1.1/16/A/042 “Bērza mizas pārstrāde ekoloģiskos šķiedru bio-kompozītos un produktos ar augstu pievienoto vērtību”

### Atskaite par veiktajām darbībām pārskata periodā 01.05.2019.-31.07.2019.

Pārskata periodā pēc laika grafika tika īstenotas sekojošas aktivitātes:

1. Pildvielas priekšapstrāde ar hemiceluložu konversiju furfurolā
- 1.2. Pildvielas ķīmiskā sastāva izpēte atkarībā no priekšapstrādes procesa parametriem - darbība turpinās;
2. Ekoloģiskas saistvielas iegūšana no depolimerizētas izekstraģētas tāss (darbība beidzās II ceturksnī).
3. Mitrumizturīgo šķiedru bio-kompozītu iegūšana.
- 3.2. Šķiedru biokompozītu iegūšanas optimālo parametru izvēle atkarībā no izejvielas - darbība turpinās;
4. Tehnoloģijas prototipa izstrāde – darbība uzsākta
5. Rezultātu izplatīšana un tehnoloģiju pārnese - darbība turpinās;
- 5.1. Publikāciju izstrāde iesniegšanai Web of Science vai SCOPUS datubāzēs
- 5.2. Publikāciju izstrāde un iesniegšana resursos ar augstu citēšanas indeksu

Visas iepriekš minētās aktivitātes bija plānots veikt gan II, gan III ceturksnī, izņemot 2.aktivitāti.

### 1. Aktivitāte “Pildvielas priekšapstrāde ar hemiceluložu konversiju furfurolā”

Šajā pārskata periodā pēc laika grafika tika īstenotas sekojošas aktivitātes:

- turpināta 1.2. aktivitāte: “Pildvielas ķīmiskā sastāva izpēte atkarībā no priekšapstrādes procesa parametriem”;
- turpināta 5.1. aktivitāte: “Publikāciju izstrāde iesniegšanai Web of Science vai SCOPUS datubāzēs”.

Šajā pārskata periodā 1.2. aktivitātes ietvaros tika turpināti eksperimentālie pētījumi par hidrolīzes procesa parametru ietekmi uz pildvielas ķīmisko sastāvu pēc furfurola iegūšanas. Izvērtējot iepriekšējo periodu iegūtos rezultātus, tika nolemts izpētīt laika ietekmi uz furfurola un celulozes iznākumu, lai samazinātu blakusproduktu kopējo iznākumu.

Ņemot vērā, ka tika piegādāts jauns izejmateriāls no AS Latvijas finieris, tam pēc izstrādātās metodes, kas aprakstīta iepriekšējās atskaitēs noteicām frakcionālo un ķīmisko sastāvu. Redzams, ka jaunajai izejvielai ir mazāka daļa tāss frakcijas – tā nokritusi vai nu transportēšanas vai pārkraušanas laikā. Vasarā parasti bērza tāss saturs ir 30-40%.Tāpat kā iepriekšējos periodos, hidrolīzes eksperimentos tika izmantots lūksnes-koksnes maisījuma frakcija 0,5-10,0 mm. Pēc iegūtajiem rezultātiem redzams, ka tas nedaudz atšķiras, jo materiāls ir neviendabīgs, kā arī netika

veikta skrupuloza tāss noņemšana, lai izejmateriālu maksimāli tuvinātu rūpnieciski sijātam paraugam. Par tāss piejaukumu 04.2019. izejmateriāla liecina augstais nešķīstošā lignīna saturs, jo bērza tāss nepakļaujas hidrolīzei strukturālo ogļhidrātu noteikšanas procedūrā un summējas klāt lignīna saturam.

Mainīgie parametri bija tvaika ātrums (170-230 mL/min) un hidrolīzes procesa laiks (25-40 min), taču hidrolīzes procesa temperatūra (167 °C), katalizatora koncentrācija (15 %), katalizatora daudzums (6 % no a.s.m.) un izejvielas mitrums (24 %) visos eksperimentos bija nemainīgs. Šādas hidrolīzes procesa parametru vērtības izvēlētas, ņemot vērā iepriekšējo eksperimentu laikā iegūtos rezultātus. Hemiceluložu deacetilēšanās, pentozānu hidrolīze un pentozu dehidratācijas procesiem, palielinot procesa laiku, furfurola un blakusproduktu iznākumi palielinās. Tā, piemēram, furfurola iznākums palielinās no 5,25 līdz 5,64%. Līdzīga likumsakarība ir novērojama arī etiķskābes, skudrskābes, levulīnskābes un 5-HMF gadījumā. Tāpat tika mainīts tvaika plūsmas ātrums reakcijas zonā, lai noskaidrotu tā ietekmi uz produktu iznākumiem hidrolīzes procesa laikā. Kā redzams no iegūtajiem rezultātiem, tad tvaika plūsmas ātrums ietekmē hidrolīzes procesā iegūto produktu saturu kondensātā. Visos noteikto produktu gadījumos, paaugstinot hidrolīzes procesa tvaika plūsmas ātrumu reakcijas zonā no 170 mL/min līdz 230 mL/min, iznākums palielinās, sasniedzot maksimumu. Tālāk palielinot tvaika plūsmas ātrumu līdz 250 mL/min, iegūto produktu saturs kondensātā samazinās. Tas ir izskaidrojams ar faktu, ka tvaika plūsmas ātrums reakcijas zonā nesakrīt ar furfurola veidošanās ātrumu šajā zonā, līdz ar to ir novērojami citu produktu palielināta veidošanās reakcijas zonā, sadaloties furfurolam un celulozei. Tas pierāda, ka šajā gadījumā optimālais tvaika plūsmas ātrums reakcijas zonā ir 230 mL/min, kas tika konstatēts iepriekš, izmantojot matemātiskus aprēķinus ar programmu MODDE Pro.

Ņemot vērā augstāk minēto, visu produktu veidošanos priekšapstrādes procesa laikā, atkarībā no tvaika plūsmas ātruma reakcijas zonā, pie nemainīga procesa ilguma 30 min, lignocelulozes atlikuma iznākums mainās šaurā intervālā no 80,78 līdz 81,19%. Kā jau tas secināts iepriekš, lignocelulozes iznākumu ietekmē divas galvenās hidrolīzes reakcijas: hidrolīze un dehidratācija un šo procesu ietekmējošie parametri (tvaika plūsmas ātrums reakcijas zonā, temperatūra, katalizatora daudzums un koncentrācija, apstrādes ilgums un izejmateriāla mitrums). Diemžēl pirmās reakcijas apstākļi ir vienlaicīgi arī otrās reakcijas apstākļi - tas nozīmē, ka abas reakcijas notiek vienlaicīgi, daļa hemiceluložu un celulozes monosaharīdu tiek noārdīti, kā rezultātā veidojas dažāda veida produkti – etiķskābe, furfurols, hidroksimetilfurfurols (5-HMF), levulīnskābe, skudrskābe, humīnvielas un citi sadalīšanās produkti, kuri samazina lignocelulozes iznākumu.

Kā optimālais tvaika plūsmas ātrums reakcijas zonā ir 230 mL/min, kas tika konstatēts iepriekš, ņemot vērā furfurola un citu produktu iznākums priekšapstrādes procesa laikā, bet tas var būt arī mazāks - 210 mL/min, taču jāņem vērā LC ķīmiskais sastāvs, tajā nosakot: glikozi, ksilozi, galaktozi, mannozi, skudrskābi, etiķskābi, levulīnskābi, 5-HMF un furfurolu.

Palielinoties tvaika plūsmas ātrumam līdz 260 mL/min, praktiski visas acetilgrupas ir pārgājušas etiķskābē. Savukārt ksiloze ir pārveidojusies furfurolā, kas ir izvadīts no reakcijas zonas pie visiem pētītajiem tvaika plūsmas ātrumiem, jo tā daudzums LC netika detektēts. Mainot priekšapstrādes procesa tvaika plūsmas ātrumu priekšapstrādes procesa laikā, šo produktu koncentrācijas LC atlikumā ir salīdzinoši niecīgas un maz ietekmē LC atlikuma iznākumu un ķīmisko sastāvu.

Daudz svarīgāk ir apskatīt glikozes iznākumu lignocelulozes atlikumā atkarībā no priekšapstrādes procesa tvaika plūsmas ātruma reakcijas zonā. Glikozes iznākums mainās intervālā

no 24,56 līdz 20,32%, tas nozīmē, ka **tvaika plūsmas ātrums reakcijas zonā negatīvi ietekmē glikozes iznākumu**, kas ir būtisks secinājums. Lai saglabātu maksimālu glikozes iznākumu pie izvēlētajiem apstākļiem, tad tvaika plūsmas ātrumam reakcijas zonā vajadzētu būt pēc iespējas zemākam – šajā gadījumā robežvērtība ir 170 mL/min. Vairāk glikozes nozīmē vairāk celulozes šķiedru LC atlikumā, kas varētu būt svarīgi tālākiem plātņu iegūšanas pētījumiem.

Bez glikozes ir noteikta arī ksiloze, galaktoze un mannoze. Ksilozes iznākums LC atlikumā ir salīdzinoši niecīgs, tas liecina par to, ka priekšapstrādes procesa laikā lielākā daļa ksilozes ir aizvadīta furfuroļa veidā.

Pārskata periodā **5.1. aktivitātes** ietvaros, ir publicētas publikācijas un posterī oficiālajā konferences mājaslapā: <http://www.etaflorence.it>, kas tika iesniegti „27<sup>TH</sup> European Biomass Conference & Exhibition – EUBCE 2019”

Links - <http://www.etaflorence.it/proceedings/?searchstring=Puke&conference=--&categories=0&items=--&limit=0>.

Publikāciju nosaukumi:

1. „*Effect of different aluminium sulphate catalysed hydrolysis conditions on the content of polysaccharides in the residue after furfural production*”;
2. „*Statistically optimal parameters of aluminium sulphate catalysed hydrolysis for furfural production from birch inner bark in the framework of the biorefinery concept*”.

Tās plānots indeksēt SCOPUS datubāzē.

Pārskata periodā ir sagatavoti un iesniegti trīs kopsavilkumi konferencei: “**International Polysaccharide Conference (EPNOE)**”, kas notiks Aveiro, Portugālē no 2019. gada 21. līdz 25. oktobrim. Kopsavilkumos ir izmantoti eksperimentālie dati, kas iegūti projekta 1. aktivitātes ietvaros:

1. “*Catalytical pretreatment in a continuous steam flow reactor – the best in the biorefinery concept*”,
2. “*The content of C6 carbohydrates in the birch bark residue after catalysed pretreatment at the different conditions*”,
3. “*Changes of birch inner bark cellulose polymerization degree after furfural production*”

## **2. aktivitāte “Ekoloģiskas saistvielas iegūšana no depolimerizētas izekstraģētas tāss”**

Dotās aktivitātes **mērķis** bija bērza tāss suberīna hidrolītiskā depolimerizācija un tās primāro produktu analīze. Ir izpildīts eksperimentālais plāns par pētījumu par saistvielas izmaiņām atkarībā no depolimerizācijas vides, ilguma un paskābināšanas pH. Pēc iegūtās saistvielas analīžu rezultātiem tika izstrādāti optimālie parametri ekoloģiskas saistvielas iegūšanai no depolimerizētas izekstraģētas tāss.

### **Saistvielas ķīmiskais sastāvs**

Balstoties uz NREL/TP-510-42618 analītiskā standarta vadlīnijām, var noteikt saistvielas ķīmisko sastāvu, kas attiecās uz polisaharīdu daļu. Šī metode ietver biomasā esošo strukturālo ogļhidrātu, to destrukcijas produktu un acetilgrupu noteikšanu un kvantificēšanu, izmantojot augstas izšķirtspējas šķidrums hromatogrāfijas metodi (HPLC).

Nav pārāk lielas atšķirības strukturālo ogļhidrātu saturā starp ekstragētu un neekstragētu bērza tāsi. Ekstraktvielu nodalīšana vairāk ietekmējusi C5 satura palielināšanos iegūtajos paraugos, kas varētu būt izskaidrojams ar to, ka ekstrakcijas gaitā ir atvērtas šūnu sienīgas un C5 cukuri vairāk padodas hidrolīzei pirms cukuru noteikšanas. Taču pēc iegūto saistvielas produktu analīzēm var secināt, ka depolimerizācijas apstākļi ietekmē polisaharīdu sadalīšanos un monosaharīdu saturu paraugā, kas pozitīvi ietekmē iegūto plātņu īpašības.

Pelnus pirms analīzes pārsvarā veido saistvielā palikušais  $\text{KNO}_3$  pēc depolimerizācijas - jo augstāka sārma koncentrācija, jo augstāks pelnu saturs, kas secināts arī iepriekš. Pēc analīzes veikšanas pelni izskalojās procesa gaitā, kā rezultātā minerālo daļiņu piejaukums ir salīdzinoši neliels 0,12-0,53% robežās. Saistvielā paliek vairāk glikozes, ksilozes un arabinozes, ja ir pazemināta sārma koncentrācija (2%) pie ilgāka apstrādes laika (1,5h), vai arī jebkurā gadījumā pie pazemināta apstrādes laika (0,5h) - t.i. apstākļi, kad tā nav paspējusi sadalīties, iespējams. Par to liecina arī 30. un 31. depolimerizācijas gadījumā FTIR spektros pazeminātie pīķu augstumi pie  $1173 \text{ cm}^{-1}$ , kas atbild par asimetriskām C-O-C deformācijām liecinot par polisaharīdu saturu suberīna struktūrā. Visaugstākais monosaharīdu saturs konstatēts paraugos pēc depolimerizācijas 4% KOH ūdens šķīdumā pie depolimerizācijas laika 0,5h. Šie paši paraugi uzrādīja arī visaugstākās mehāniskās īpašības, kas norāda uz monosaharīdu pozitīvo ietekmi uz iegūto plātņu īpašībām.

Neskatoties uz to, ka izmaiņas nav pārāk nozīmīgas, var redzēt loģiskas tendences, ka ksilozes saturs ir samazināts pie ilgākas vārīšanas (1,5h) un paaugstināta sārma satura (4%), kur tā tiek izdalīta un izskalota kopā ar skalošanas ūdeņiem, vai arī pie skābākas vides ( $\text{pH}=1$ ), ja apstrādes laiks bijis īsāks (0,5h), kur tie, iespējams, skābā vidē daļēji sadalās līdz furfurolam un etiķskābei. Arabinozes saturs ir visiem paraugiem ir līdzīgs 0,82-1,54% robežās un tas seko glikozes satura izmaiņām, izņemot DP35 gadījumu, kur līdzīgi kā ksiloze sadalās skābās vides ietekmē. Skābē nešķīstošais atlikums sastāv no suberīnskābēm, lignīna un nedepolimerizētā suberīna. Tas ir lielāks paraugiem, kas iegūti ar zemāku sārma koncentrāciju (2%), kas izskaidrojams ar to, ka pie tik zemas sārma koncentrācijas nenotiek tālāka cukuru un suberīna sadalīšanās depolimerizācijas laikā. Zemāks nešķīstošā atlikuma daudzums saistīts ar  $\text{KNO}_3$  saturu saistvielā pēc depolimerizācijas, kas pirms analīzes paraugā sastāda 8,5-10,5%, taču tiek izekstragēts strukturālo ogļhidrātu vārīšanas procesā, tādēļ arī nesanāk 100% bilance pēc šīs metodes. Pazemināts nešķīstošā atlikuma saturs raksturīgs arī pie zemāka paskābināšanas  $\text{pH}=1$ , kas arī palīdz hidrolizēt tālāk cukurus skābes ietekmē, it sevišķi, ja tie nav paspējuši sadalīties zemā depolimerizācijas laika (0,5h) dēļ, par ko liecina arī pazeminātie cukuru (glikoze, ksiloze, arabinoze) saturi pie šiem apstākļiem. Bilanci var savilkt līdz 95% paraugiem, kas iegūti pie zemākas sārma koncentrācijas (2%), pārējie varētu būt hidrolizējamie tannīni (kas arī dalās ārā ar sārma un pēc tam ir ūdenī šķīstošs) un skābē šķīstošais lignīns.

## Saistvielas paraugu FTIR spektru analīze

Katrs pīķis pie noteikta viļņu garuma attēlo noteiktas funkcionālās grupas vai saišu mijiedarbības svārstības, kas pierāda savienojumu esamību konkrētajā paraugā. Salīdzinot pīķa intensitātes, var novērot sakarības, kas radušās mainoties depolimerizācijas apstākļiem. Galvenokārt uzmanība jāpievērš pīķiem pie  $2919$  un  $2850 \text{ cm}^{-1}$ , kas norāda uz suberīna un suberīnskābju garajām alifātiskajām ķēdēm, kuru intensitāte pēc depolimerizācijas palielinās, ja tā

ir notikusi pilnīgāk (34., 35., 30. un 31. Dp), kas novērots paraugiem, kas iegūti ar 4% KOH ūdens šķīdumu.

Interesantas sakarības var novērot pīķu gadījumā pie 1732 un 1708  $\text{cm}^{-1}$ . Izejvielai - izekstraģētai bērza tāsij – pīķis novērojams tikai pie 1732  $\text{cm}^{-1}$ , kas atbilst karbonil grupas  $\text{C}=\text{O}$  svārstībām esteros, jo suberīns bērza tāsī ir saistīts ar šūnu sienīņu, polifenoliskajiem savienojumiem, kā arī savā starpā esteru veidā. Taču pēc depolimerizācijas šis pīķis samazinās, taču parādās jauns pīķis pie 1708  $\text{cm}^{-1}$ , kas atbilst ar ūdeņraža saitēm saistītām karbonilgrupām pie esteriem vai skābēm. Tas nozīmē, ka suberīns ir depolimerizēts un ir izveidojušās brīvās suberīnskābes, kas nodrošina saistīšanās procesu biokompozītos. Redzams arī, ka, jo dziļāka bijusi suberīna depolimerizācija (pie 4% KOH), jo intensīvāki ir šie pīķi - 34., 35., 30. un 31. Dp.

Pie viļņu garuma 1626  $\text{cm}^{-1}$  esošais pīķis norāda uz  $\text{C}=\text{C}$  saiti konjugētās karbonil grupās, kas parasti raksturo aromātiskos savienojumus. Suberīnskābju gadījumā tie ir polifenoliskie savienojumi gan no tanīniem, gan lignīna sadalīšanās produktiem. Redzams, ka izteiksmīgāks pīķis ir paraugiem, kuri iegūti paskābinot darba šķīdumu līdz  $\text{pH}=1$  (31., 33., 35., un 37.Dp). Zināms, ka šādi savienojumi depolimerizējās sārma klātbūtnē līdzīgi kā suberīnskābes un paskābinot izgulsnējās kopā ar tām saistvielas sastāvā. Arī izejvielai šis pīķis mazāks, kas norāda, ka tas kļūst izteiksmīgāks, kad polifenoliskie savienojumi ir ne tikai depolimerizēti, bet arī izgulsnējušies. Acīmredzot pie zemāka  $\text{pH}$  izgulsnējas vairāk šo savienojumu. Minēto sakarību pierāda arī saistvielu filtrāta un skalošanas ūdeņu analīzes, kur TPC (kopējie fenoli) saturs ir augstāks paraugiem, kas iegūti, paskābinot līdz  $\text{pH}=3$ . Ja šo savienojumu ir vairāk filtrātā, tas nozīmē, ka saistvielā to palikuši mazāk. Šie polifenoliskie savienojumi arī ir svarīgi saistvielas polimerizācijai, jo izveido šķērssaistītas struktūras transesterifikācijas rezultātā, kas nodrošina iegūto ne tikai paraugu mehānisko stiprību, bet arī ūdens noturību. Trūkums šiem TPC ir tāds, ka līdz ar augstajām mehāniskajām īpašībām, tie arī paaugstina iegūto paraugu blīvumu, kas nav pārāk vēlams skaidu plātņu sakarā.

1595 un 1513  $\text{cm}^{-1}$  norāda uz lignīna klātbūtni paraugā un šie pīķi rāda, ka šis lielums pārāk lielas izmaiņas nauzrāda un nav redzama atšķirība ne starp pētāmajiem paraugiem, ne arī salīdzinot ar izejvielu. 1432 un 1459  $\text{cm}^{-1}$  norāda uz alifātisko reģionu  $\text{C}-\text{H}$  deformācijām, kas varētu būt raksturīgas lignīna un hemiceluložu molekulas struktūrās. Taču tās īpašas izmaiņas neuzrāda un nav izcelšanas vērtas. 1463 un 1375  $\text{cm}^{-1}$  norāda attiecīgi uz asimetriskām un simetriskām alifātisko reģionu  $\text{C}-\text{H}$  deformācijām, kas varētu būt raksturīgas suberīnskābju molekulām. Redzams, ka asimetriskās alifātiskās grupas ir līdzīgas gan izejvielai, gan depolimerizētiem paraugiem, jo pārklājās ar lignīna un hemiceluložu signāliem, taču simetriskās deformācijas vairāk izteiktas depolimerizētiem paraugiem, kas uzrāda arī augstākus suberīnskābju pīķu augstumus.

1271 (vairāk izteikts depolimerizētam suberīnam) un 1173  $\text{cm}^{-1}$  norāda attiecīgi uz simetriskām un asimetriskām polisaharīdu  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  deformācijām, kas līdzīgi kā alifātisko reģionu gadījumā norāda, ka asimetriskās grupas ir izteiktas izejvielai, taču depolimerizētiem paraugiem simetriskās deformācijas ir vairāk izteiktas, kas uzrāda arī augstākus suberīnskābju pīķu augstumus. Tas nozīmē, ka depolimerizācijas laikā izdalās arī polisaharīdu monomēri un suberīna struktūra tiek sagrauta. Par to liecina arī 30. un 31. depolimerizācijas gadījumā pazeminātie pīķu augstumi pie 1173  $\text{cm}^{-1}$ , kas atbild par asimetriskām  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  deformācijām ogļhidrātos. Visaugstākais simetrisko monosaharīdu saturs konstatēts paraugos pēc depolimerizācijas 4% KOH

ūdens šķīdumā pie deppolimerizācijas laika 0,5h. Šie paši paraugi uzrādīja arī visaugstākās mehāniskās īpašības, kas norāda uz monosaharīdu pozitīvo ietekmi uz iegūto plātņu īpašībām.

1105 un 1031  $\text{cm}^{-1}$  norāda attiecīgi polisaharīdu absorbcijas reģionu ar C–H, C–O un C–OH deformācijām. Ņemot vērā to, ka šie pīķi uzrāda līdzīgas tendences, var teikt, ka polisaharīdu daudzums kā tāds nav īpaši mainījies – ir tikai izmainījies to sadalījums pēc tā, cik daudz ir sadalījušies monomēros un cik ir palikuši neskarti, par ko liecina dažādie pīķu augstumi 1271 un 1173  $\text{cm}^{-1}$  gadījumā. Absorbcija pie 722  $\text{cm}^{-1}$  attiecās uz C–H saiti, kas asociēta ar vinilgrupām suberīnā un suberīnskābes. Visiem paraugiem vairāk vai mazāk līdzīgas.

879  $\text{cm}^{-1}$  norāda uz epoksīda klātbūtni paraugā. Nosakot epoksīda grupas saturu ķīmiski, visaugstāko saturu uzrādīja 32. un 36. depolimerizācijas paraugi, kas veikti vismaigākajos apstākļos (2% KOH) un paskābināšanas pH bijis visaugstākais – 3. Literatūrā ir aprakstīts un pašiem ir pieredze, ka, jo augstāks paskābināšanas pH, jo augstāks epoksīdgrupu saturs, ja nosaka ķīmiski. Taču, apskatot FTIR spektrus, aina nerādās tāda kā gaidīts – epoksīdu grupas raksturojošā absorbcija visiem paraugiem rādās līdzīga, bet blakus esošie pīķi pie 859 un 824  $\text{cm}^{-1}$ , kas atbild par polifenolisko savienojumu gredzena C–H deformācijām, pārklājās ar epoksīdam raksturīgu absorbcijas maksimumu. Vienīgais, ko no šiem spektriem var secināt, ka paraugiem ar visaugstāko epoksīdu saturu, kas noteikts ar ķīmisku metodi, blakām ir vismazāk izteikti aromātisko gredzenu deformācijas absorbcijas maksimumi, kas nozīmē, ka tiem paraugiem veidojas kāds komplekss ar polifenoliskajiem savienojumiem, kas neļauj titrēties epoksīdu grupām. Šis izteiktais maksimums sakrīt arī ar C=C svārstībām polifenolisko savienojumu aromātikā pie 1626  $\text{cm}^{-1}$ , apstiprinot hipotēzi par depolimerizētu aromātisko savienojumu ietekmi uz iegūto skaidu plātņu mehāniskajām īpašībām. Brīvās epoksi grupas nedod vēlamo efektu, ja tām nav polifenolisko savienojumu, ar ko šķērssaistīties. Var secināt, ka pilnīgi depolimerizētas saistvielas paraugā epoksigrupas jau ir daļēji šķērssaistījušās ar polifenoliskajiem savienojumiem, kas nodrošina iegūto paraugu ne tikai mehānisko stiprību, bet arī ūdens noturību.

## Optimālo parametru noskaidrošana

Iepriekšējais pilno faktoru eksperimentu plāns parādīja, ka saistvielas kvalitāte visvairāk tiek ietekmēta ar sārma koncentrācijas palielināšanos, savukārt apstrādes laikam un paskābināšanas pH ir mazāka nozīme. Tādēļ optimālas plātņu īpašības ir sasniegtas pie sekojošiem saistvielas iegūšanas parametriem: **KOH 4%, pH 3 un vārīšanas laiks 30 min.** Taču, balstoties uz iegūtajiem datorprogrammas MODDE 7 prognozēšanas modeļiem, plātņu optimālas īpašības varētu tikt uzlabotas, turpinot pētījumu pie saistvielas iegūšanas parametru kombinācijām: **KOH 4-5%, pH 2-3, t 20-30 min,** vienlaikus samazinot plātņu blīvumu. Tādēļ tika izlemts ņemt galējās robežas procesa barguma virzienā: **KOH 5%, pH 2 un depolimerizācijas laiks 30 min.**

Palielinot sārma koncentrāciju no 4 līdz 5% un samazinot pH no 3 uz 2, var secināt, ka:

- 1) vēl vairāk pieaug iegūtās saistvielas iznākums, kas ir uz tajā palikušā  $\text{KNO}_3$  rēķina, par ko liecina arī augstais sausnes saturs filtrātā, šķīdība DMSO un pelnu saturs saistvielā.
- 2) Filtrātā uzrādās samazināts tanīnu (TPC) saturs, kas varētu būt izskaidrojams ar paskābināšanas pH samazināšanos, kā rezultātā tanīni izkrituši saistvielas sastāvā, kas arī secināts iepriekš.

- 3) Palielinātais kopējo cukuru saturs liecina, ka augstāka sārma koncentrācija hidrolizē bērza tāsī esošās hemicelulozes.
- 4) Paaugstinātā sārma koncentrācija veicinājusi dziļāku suberīnskābju depolimerizāciju, kā rezultātā arī epoksigrupu saturs uzrādās nedaudz palielināts, ja salīdzina ar optimālās saistvielas iegūšanas rezultātiem.
- 5) Sīkāk iegūtās saistvielas potenciāls skaidu plātņu iegūšanai apskatīts 3.aktivitātē, kur secināts, ka, iegūstot plātnes ar šādu saistvielu, tika panākta plātņu uzbriešanas (TS) uzlabošanās, taču lieces pretestība (MOR), elastības modulis (MOE) un iekšējo saišu stiprība (IB) samazinājās, kas ir pretēji prognozētajam.
- 6) Saistvielas parametru izmaiņu bāzes iepriekš iegūtais modelis nav korekti izmantojams. Tādēļ tika pārstāts eksperimentēts ar saistvielas iegūšanas parametriem un iepriekš iegūtie optimālie parametri uzskatāmi par vislabākajiem:
  - 1) Depolimerizācijas vide - ūdens
  - 2) Sārms – KOH
  - 3) Izjvielas frakcionālais sastāvs – 1-4 mm
  - 4) Sārma koncentrācija – 4%
  - 5) Cietas vielas/šķidrums attiecība – 1/10
  - 6) Depolimerizācijas temperatūra 85-90°C
  - 7) **Depolimerizācijas ilgums – 30 min**
  - 8) **Paskābināšana līdz pH 3**
  - 9) Izgulsnēšana kopā ar lignoogļhidrātu kompleksu
  - 10) **Skalošana vienu reizi līdz pH 3,6**

### **Galvenie secinājumi, noslēdzot 2 aktivitāti:**

1. Suberīnskābju un lignoogļhidrātu komplekss darbojas kā lieliska saistviela skaidu plātņu iegūšanai.
  2. Gan polisaharīdi, gan polifenoliskie savienojumi, gan saistvielā palikušais KNO<sub>3</sub> noteiktās robežās darbojas pozitīvi uz iegūto paraugu īpašībām
  3. Epoksigrupas ietekmē iegūto plātņu mehāniskās īpašības tikai tad, kad ir itiekošs daudzums polifenolisko savienojumu saistvielā.
  4. Polifenoliskie savienojumi nodrošina mitrumizturību, taču palielina plātņu blīvumu.
  5. Polisaharīdu saturs saistvielā palielina mehānisko stiprību, nepalielinot iegūto plātņu blīvumu.
  6. Iegūtie koksnes biokompozīti pilnībā atbilst mitrumizturīgas plātnes definīcijai, ja skatās pēc EN 1087-1 standarta prasībām.
2. Aktivitātes ietvaros ir sagatavots testēšanas pārskats **“Preparation of ecological binder from extracted and depolymerised birch outer bark”** angļu valodā, kura ietvaros iegūtie

rezultāti un optimālie parametri tiks izmantoti **4. aktivitātes izpildei** - Tehnoloģijas prototipa izstrāde.

Pārskata periodā **5.1. aktivitātes** ietvaros tika sagatavoti 2 kopsavilkumi konferencei “The Conference on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymeric Materials – GCNPM 2019”, kas notiks Rīgā, Latvijā no 2019. gada 9. līdz 11. oktobrim. Kopsavilkumos ir izmantoti eksperimentālie dati, kas iegūti projekta 2. aktivitātes ietvaros:

1. *Characterization of suberinic acid binder obtained from outer birch bark.*

2. *Properties and characterization of suberinic acids as adhesive in wood bio-based composites and polymer constituents.*

### **3. aktivitāte “Mitrumizturīgo šķiedru bio-kompozītu iegūšana”.**

Šajā pārskata periodā pēc laika grafika tika turpināta **3.2. aktivitāte “Šķiedru biokompozītu iegūšanas optimālo parametru izvēle atkarībā no izejvielas”**. Dotā perioda ietvaros darbi tika sadalīti šādās apakšaktivitātēs:

- 1) plātņu iegūšana un novērtēšana ar samazinātu blīvumu no optimālām bērza skaidām un suberīnskābes saturošas saistvielas, kas iegūta pie optimālajiem parametriem no iepriekšējā perioda;
- 2) plātņu iegūšana ar mainīgiem parametriem un iegūto produktu novērtēšana, kas iegūti no pildvielas un suberīnskābes saturošas saistvielas, kas, savukārt, iegūta pie optimizētiem parametriem;
- 3) plātņu iegūšana un novērtēšana no bērza skaidām un suberīnskābes saturošas saistvielas biežumiem, kas ir atlikums pēc suberīnskābju atdalīšanas.
- 4) pilnais faktoru eksperiments (PFE) plātnēm no bērza lūksnes lignocelulozes (LC) un standarta suberīnskābes saturošas saistvielas.

Pildvielas plātņu iegūšanai bija dažādas gan sugas, gan skaidu iegūšanas ziņā. Pildvielu izejmateriāli pārvērsti skaidās trapecveida daudzslāņu nažu dzirnavās ( $\Delta$ ) un taisna naža dzirnavās ( $\text{—}$ ) ar dažādu iestatītās skaidas biežumu un sieta acs formu (apļveidīgs  $\emptyset$  un kvadrātveidīgs  $\square$ ).

#### **Plātņu optimizēšanas izpēte**

Pagājušā atskaites periodā tika noteikti optimālie saistvielas iegūšanas parametri, kuri deva optimālas plātņu īpašības. Mēģinot tos pašus apstākļus pielāgot, iegūstot plātņi ar samazinātu blīvumu, tika iegūti sliktāki rezultāti: visas īpašības pasliktinājās un vairs neatbilst standarta prasību rādītājiem, izņemot atraušānu (IB). Tas nozīmē, ka plātņu blīvums ir fizikāli mehānisko īpašību noteicošais faktors un katrai blīvuma kategorijai, iespējams, ir savi optimālie plātņu iegūšanas parametri.

Balstoties uz iepriekš iegūtajiem datorprogrammas MODDE 7 prognozēšanas modeļiem, plātņu optimālas īpašības varētu tikt uzlabotas, turpinot pētījumu pie šādām saistvielas iegūšanas parametru kombinācijām: KOH 4-5%, pH 2-3, t 20-30 min. Šajā pārskata periodā tika iegūta saistviela ar sekojošiem parametriem: KOH 5%, pH 2 un vārīšanas laiks 30 min. Iegūstot plātnes ar šādu saistvielu pie iestatītā blīvuma  $830 \text{ kg m}^{-3}$ , tika panākta plātņu uzbriešanas uzlabošanās, taču lieces pretestība samazinājās, kas ir pretēji prognozētajam. Tas nozīmē, ka uz saistvielas



parametru izmaiņu bāzes iepriekš iegūtais modelis nav korekti izmantojams, ja pildviela šīs īpašības ietekmē izteiktāk. Tādēļ tika pārstāts eksperimentēts ar saistvielas iegūšanas parametriem, bet gan tika variēts ar pildvielas sagatavošanas paņēmieniem, lai beidzot noskaidrotu mehānisko īpašību svārstības vienādos apstākļos iegūtajām plātnēm. Mēģinot atkārtot tos pašus apstākļus pildvielai, kas iegūta ar taisniem nažiem ar atstarpi 1,25 mm un 6 mm sietu, pretestība liecei tika uzlabota, bet tomēr nesasniedza iepriekšējā perioda rezultātu. Šis mēģinājums vēlreiz parādīja, ka skaidu parametriem (fracionālais sastāvs un daļiņu forma) ir būtiska ietekme uz plātņu īpašībām, kas jāņem vērā tehnoloģijas attīstīšanas procesā.

Lai pārlicinātos, kā pildvielas koksnes suga ietekmē plātņu īpašības, tika pārbaudīta arī apses koksne, izmantojot optimizēto saistvielu. Apses koksnes skaidas tika iegūtas divos dažādos veidos - trapecveida daudzslāņu nažu dzirnavās ( $\triangle$ ) un taisna naža dzirnavās ( $\blacksquare$ ) ar dažādu iestatītās skaidas biezumu un sieta acs formu (apļveidīgs  $\emptyset$  un kvadrātveidīgs  $\square$ ). Arī ar apses koksnes skaidām iegūto plātņu rezultāti bija apmierinoši, taču netika manāmi uzlaboti. Tas varētu būt izskaidrojams ar pazeminātu iestatīto blīvumu (830 un 800 kg×m<sup>-3</sup>). Šis mēģinājums atklāja, ka, izstrādājot tehnoloģiju, nav jāprobežojas tikai ar bērza koksni, un ka apses koksnei arī ir potenciāls plātņu iegūšanā izmantojot suberīnskābes saturošo saistvielu.

### **Plātņu iegūšana izmantojot suberīnskābes saturošas saistvielas atlikumu pēc suberīnskābju atdalīšanas**

Optimizējot suberīnskābes saturošo saistvielu, tika veikta suberīnskābju ekstrakcija no standarta saistvielas, kas līdz šim tika izmantota skaidu plātņu iegūšanai. Pēc veiktās ekstrakcijas paliek cietais atlikums ar samazinātu suberīnskābju saturu, kuru tika nolemts izmantot arī kā saistvielu plātņu iegūšanai. Kā var redzēt no tabulas, pieaugot saistvielas atlikuma daudzumam no 30% līdz 50%, TS rādītāji uzlabojas būtiski un tā samazinās no 13% līdz 9%, savukārt mehāniskie rādītāji samazinās, sevišķi lieces stiprība, kur starpība ir būtiska. Tas atklāja, ka saistvielas atlikums var tikt izmantots kā saistviela, tāpēc tika iegūts vēl viens plātņu variants ar optimālajām bērza skaidām, kas paaugstināja lieces pretestības rādītājus, vēlreiz pierādot skaidas parametru būtiskumu.

### **Secinājumi**

- Izstrādāto plātņu blīvums ir īpašības noteicošais faktors, kas jāņem vērā nosakot plātņu pielietošanas lauku. Pašreizējie rezultāti rāda, ka optimālais plātņu blīvums, izmantojot bērza skaidas, ir 830 kg×m<sup>-3</sup>, kas dod paaugstinātus plātņu īpašību rādītājus, kuri atbilst mitrumizturīgo plātņu prasību standartam.
- Veicot suberīnskābes saturošas saistvielas iegūšanas optimizāciju pie parametriem KOH 5%, pH 2 un vārīšanas laiks 30 min, tika uzlabota plātņu uzbriešana biežumā, taču lieces pretestība samazinājās, kas ir pretēji prognozētam. Tas nozīmē, ka plātņu blīvuma kategorijā 830 kg×m<sup>-3</sup> optimālie saistvielas un plātņu iegūšanas parametri ir sasniegti.
- Iegūstot kokskaidu plātnes no apses koksnes skaidām ar suberīnskābes saturošo saistvielu, rezultāti ir līdzīgi kā plātnēm no bērza skaidām, norādot, ka apses koksnei arī ir potenciāls kokskaidu plātņu iegūšanā.
- Suberīnskābes saturošas saistvielas atlikums pēc suberīnskābju izdalīšanas var tikt izmantots kā saistviela skaidu plātņu iegūšanā, taču jāņem vērā skaidu parametri.

- Turpmākie projekta darbi paredz plātņu no bērza lūksnes LC īpašību analīzi un trīs slāņu plātņu iegūšanu.

### **Pilnais faktoru eksperiments plātnēm no bērza lūksnes lignocelulozes un standarta suberīnskābes saturošas saistvielas**

Šajā periodā tika uzsākts arī pilnais faktoru eksperimentālais plāns (PFE) plātnēm no standarta suberīnskābju saistvielas un bērza lūksnes lignocelulozes (LC) ar 3 mainīgajiem parametriem. Ņemot vērā pirmo plātņu no LC mēģinājumu rezultātus, kas tika iekļauti 8.atskaitē, tika izvēlētas sekojošas mainīgo parametru robežas: saistvielas daudzums 17-25%, presēšanas temperatūra 200-220°C un presēšanas laiks 5-11 min. Plātņu presēšanas ciklogramma tika izmantota no Projekta 1.Prototipa ar maksimālo presēšanas spiedienu 3,5 MPa un iestatīto plātņu blīvumu  $0,830 \text{ g}\times\text{cm}^{-3}$ , izmantojot 7 mm biezuma ierobežotājus.

Plātņu blīvums variē no 804 līdz 848  $\text{kg m}^{-3}$ , kas ir pieļaujamās robežās attiecībā pret iestatīto ( $830 \text{ kg m}^{-3}$ ). Iegūto plātņu TS vērtības variē no 2,0 līdz 2,6% un ir nedaudz lielākas par plātņu TS vērtībām, kas tika iegūts 8.periodā pie T 220°C, S 21% un t 5 min. Neskatoties uz to, TS vērtības vairāk nekā 5 reizes pārsniedz standarta vērtību, kas ir paredzēts plātnēm pielietošanai mitrajos apstākļos. Elastības modulis (MOE) un robežstiprība liecē (MOR) bērza lūksnes LC plātnēm ir ļoti vāja, kas parāda materiāla trauslumu un neatbilstību plātņu produktu prasībām. Taču, atskatoties uz LC plātnēm, kas iegūtas Projekta 8.periodā, šoreiz MOE un MOR rādītāji tika uzlaboti 2 reizes, kas parāda ne tikai mainīgo faktoru pozitīvo ietekmi, bet arī bērza lūksnes LC pildvielas ietekmi, kas šoreiz bijusi jaukta no dažādiem hidrolīzes procesiem. Plātņu IB vērtības variē robežās 0,47 – 0,83  $\text{N mm}^{-2}$  un būtiski neatšķiras no 8.periodā iegūto LC plātņu IB vērtībām, norādot, ka mainīgie presēšanas apstākļi to neietekmē.

Bērza lūksnes LC plātņu PFE parādīja, ka mainīgie parametri (saistvielas daudzums, presēšanas temperatūra un laiks) būtiski neietekmē plātņu īpašības. Visu mainīgo faktoru koeficientu 0 punkta pārklājums. Ja koeficients nepārklātu 0 punktu, tad faktors būtu būtisks. Salīdzinot visu mainīgo faktoru ietekmi uz katru noteikto plātņu īpašībām ļāva secināt, ka:

- 1) mazāks saistvielas daudzums pozitīvi ietekmē tikai elastības moduli liecē;
- 2) zemāka presēšanas temperatūra pozitīvi ietekmē plātņu uzbriešanu biezumā;
- 3) presēšanas laiks neizrāda ne kādu ietekmi visā savā mainīgajā apgabalā.

No īstenotā PFE var secināt, ka optimālie parametri bērza lūksnes LC plātnēm iegūtām ar standarta suberīnskābes saturošo saistvielu ir: saistvielas saturs 17%, presēšanas temperatūra 200 °C, presēšanas laiks 5 min.

### **3 slāņu kokskaidu plātnes izmantojot dažādu izejvielu ārējos slāņus un standarta suberīnskābes saturošo saistvielu**

Mēģinot lietderīgi izmantot bērza lūksni, tika nolemts to izmantot plātņu ārējos slāņos. Pavisam tika izmantotas 3 dažādas izejvielas: 1) bērza skaidas (BS frakcija  $\leq 0,4 \text{ mm}$ ), 2) bērza lūksne (BL frakcija  $\leq 0,5 \text{ mm}$ ) un 3) bērza lūksnes lignoceluloze (BLLC frakcija  $\leq 0,5 \text{ mm}$ ). Katrs plātņu ārējais slānis tika sagatavots 2,5 mm biezs, bet iekšējais slānis – 10 mm biezs no BS frakcijas  $> 0,4-6 \text{ mm}$ , kopumā veidojot 15 mm biezu plātņi. Presēšanas parametri visiem plātņu veidiem bija

vienādi: saistvielas daudzums 21%, presēšanas temperatūra 226°C, presēšanas laiks 9 min 30 s, maksimālais presēšanas spiediens 3,5 MPa.

Lai salīdzinātu 3 slāņu plātnes, tika iekļauti dati par iepriekš iegūtajām vienslāņu plātnēm ar dažādu blīvumu, kam ir būtiska ietekme uz plātņu īpašībām, sevišķi uz lieces pretestību. Plātnei ar BS ārējiem slāņiem pasliktinās visas noteiktās īpašības, kas norāda uz izmantotās metodes trūkumiem. IB testa laikā plīsums veidojās tieši starp slāņu zonām, kas norāda uz vājāko salīmējuma vietu. Iespējams, ka problēma ir plātnes slāņu skaidu frakciju atšķirībā, kas bijusi pārāk liela. Plātnei ar BL ārējiem slāņiem, attiecībā pret plātņi ar BS ārējiem slāņiem, uzlabojas TS un IB īpašības, bet lieces pretestība samazinās. Tas ir loģiski, jo plātnes tikai no BL pildvielas uzrādīja tādu pašu tendenci. Savukārt, plātnei ar BLLC ārējiem slāņiem, TS uzlabojās vēl vairāk ne kā plātnei ar BL ārējiem slāņiem, taču, pārējās īpašības pasliktinājās, sevišķi IB. Tas norāda uz to, ka BLLC izejviela slikti saderas ar kokskaidām, kā arī frakcijas atšķirības, iespējams, arī ietekmē tāpat kā lūksnes gđījumā. No iepriekšējiem eksperimentiem ar plātnēm no BLLC pildvielas tika novērots to trauslums, kas izpaužas ar plātnes malu drupšanu zāģēšanas procesā, kas, protams, nepazuda arī 3 slāņu plātnēm. Otrkārt, BLLC materiāls satur alumīnija sulfātu, kas tika izmantots priekšapstrādes laikā kā skābais katalizators, kas presēšanas laikā aktīvi katalizē termiskās sadalīšanās procesus, kā rezultātā izdalās gaistošie savienojumi, padarot presēšanas procesu neekoloģisku. Šie argumenti liek noraidīt BLLC materiāla izmantošanu tieši plātņu ražošanā, taču tā TS un IB pietiekamu īpašību dēļ, tas varētu tikt izmantots tā saucamajos koksnes plastmasas produktos, kur lieces pretestībai nav lielas nozīmes. Savukārt, BL materiāla izmantošana ārējos plātņu slāņos saglabā savu potenciālu, ņemot vērā, ka, paaugstinot plātnes blīvumu, paaugstinās arī lieces pretestība. Taču, kā arī plātņu gadījumā ar ārējiem slāņiem no BS, tā arī no BL, jāuzlabo adhēzija ar kokskaidu frakciju, kas veido iekšējo plātnes slāni

## Secinājumi

- Optimālie parametri plātnēm no BLLC pildvielas un standarta suberīnskābes saturošo saistvielu ir:
  1. saistvielas saturs 17%,
  2. presēšanas temperatūra 200 °C,
  3. presēšanas laiks 5 min.
- Tika iegūtas 3 slāņu plātnes ar ārējiem slāņiem no BS, BL un BLLC pildvielām un suberīnskābes saturošo standarta saistvielu.
- Visām 3 slāņu plātnēm īpašības pasliktinās attiecībā pret vienslāņu plātņi ar līdzīgu blīvumu.
- Plātnēm ar ārējo slāni no BS un BL pildvielām to izmantošanas potenciāls saglabājas, ņemot vērā, ka plātņu īpašības varētu tikt uzlabotas paaugstinot to blīvumu.
- BLLC pildvielas izmantošanai plātņu ražošanā nav pamatojuma trausluma, kairināšanas un vājas lieces pretestības dēļ, taču tā TS un IB pietiekamu īpašību dēļ, tas varētu tikt izmantots, tā saucamajos koksnes plastmasas produktos, kur lieces pretestībai nav lielas nozīmes.

Pārskata periodā **5.1. aktivitātes** ietvaros tika sagatavots viens kopsavilkums konferencē "The Conference on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymeric Materials – GCNPM 2019", kas notks Rīgā, Latvijā no 2019. gada 9. līdz 11. oktobrim. Kopsavilkumā ir izmantoti

eksperimentālie dati, kas iegūti projekta 3.2. aktivitātes ietvaros: *“Investigation of binder preparation from birch outer bark for particleboard bonding.”*