



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 01.02.2018.-30.04.2018.

Pārskata periodā pēc laika grafika tika īstenotas sekojošas aktivitātes:

- Turpinās iepriekš uzsāktā 1.2. aktivitāte “Pildvielas ķīmiskā sastāva izpēte atkarībā no priekšapstrādes parametriem”;
- Turpinās 1.3. aktivitāte “Pildvielas lignocelulozes un furfuroļa iegūšanas optimālo parametru izpēte”;
- Turpinās 2. aktivitāte “Ekoloģiskas saistvielas iegūšana no depolimerizētas izekstraģētas tāss”;
- Turpinās 3.2. aktivitāte “Šķiedru biokompozītu iegūšanas optimālo parametru izvēle atkarībā no izejvielas”.
- Turpinās 5.1. aktivitāte „Publikāciju izstrāde iesniegšanai Web of Science vai SCOPUS datubāzēs”

Dotā laika perioda **mērķis** bija turpināt 1.1. aktivitātes rezultātā iegūtās pildvielas ķīmiskā sastāva izpēti atkarībā no priekšapstrādes procesa parametriem (1.2.akt.), kā arī kopējo pildvielas un furfuroļa iegūšanas optimālo parametru izvēli (1.3. akt.), izmantojot pilno faktoru eksperimentālo darba plānu. Tāpat tika realizēta bio-kompozītu iegūšanas optimālo parametru izpēti atkarībā no izejvielas (3.2.akt.) – šajā etapā bērza lūksnes-koksnes maisījuma (2.prototips), balstoties uz iepriekš izstrādātajiem optimālajiem parametriem, kā pildvielu izmantojot bērza skaidas (1.prototips). Turpinās ekoloģiskas saistvielas iegūšana (2.akt.), lai varētu izstrādāt sākotnējos tehnoloģiskos parametrus un iegūt bio-kompozīta prototipu kā pildvielu izmantojot bērza lūksnes-koksnes maisījumu (3.2. akt.). Kā arī paralēli tiek testēta bērza tāss fracionālā sastāva un depolimerizācijas aģenta ietekme uz iegūto bio-kompozītu īpašībām. Iesākta ir izejvielas sagatavošana 3.2. aktivitātes ietvaros, lai iegūtu bio-kompozīta prototipu un optimālos parametrus (3.prototips), kā pildvielu izmantojot 1.1. aktivitātē iegūto lignocelulozi. Turpinās arī publikāciju izstrāde iesniegšanai, konferencēs, kā arī Web of Science vai SCOPUS datubāzēs.

1. aktivitāte “Pildvielas priekšapstrāde ar hemiceluložu konversiju furfurolā”

Dotās aktivitātes **mērķis** ir iegūt piemērotu lignocelulozi kā pildvielu no bērza lūksnes-koksnes maisījuma pēc tā hemiceluložu konversijas furfurolā priekš projekta 3. aktivitātes.

Šajā pārskata periodā **1.2. aktivitātes** ietvaros ir izpētīta iepriekš izvēlēto hidrolīzes parametru ietekme uz pildvielas ķīmisko sastāvu, balstoties uz NREL/TP-510-42618 analītiskā standarta vadlīnijām. Šī metode ietver biomasā esošo strukturālo ogļhidrātu, to

destrukcijas produktu un acetilgrupu noteikšanu un kvantificēšanu, izmantojot augstas izšķirtspējas šķidrums hromatogrāfijas metodi (HPLC).

1. Tabula

Nospraustās mainīgo hidrolīzes procesa parametru robežas

Mitrumš	Temperatūra	Katalizatora koncentrācija	Katalizatora daudzums	Apstrādes laiks	Tvaika ātrums
X1	X2	X3	X4	X5	X6
20 ± 5%	170 ± 10°C	16 ± 4%	6 ± 2%	50 ± 20 min	150 ± 50 mL/min

Kā jau tas secināts iepriekš, lignocelulozes iznākumu ietekmē divas galvenās hidrolīzes reakcijas:

- 1) lignocelulozes izejmateriālu pārvērš līdz monosaharīdiem;
- 2) pārvērš monosaharīdus citos ķīmiskos savienojumos, galvenokārt - furfurolā.

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.

2. Tabula

Mainīgo hidrolīzes procesa parametru ietekme uz pildvielas ķīmisko sastāvu

Eksp.Nr.	Programmas ģenerētie hidrolīzes procesa parametri							Lignoceluloze, % no a.s.m.	Kopējais komponentu daudz. lūksnes-koksnes maisījumā pēc hidrolīzes, % a.s.m.								
	Eksp.nosauk.	Mitrumš, %	Temperatūra, °C	Katalizatora konc., %	Katalizatora daudz., %	Apstrādes laiks, min	Tvaika plūsmas ātr., mL/min		Nesāļotais atlikums	Glikoze	Ksiloze	Galaktoze	Skudrskābe	Etiķskābe	Levulīnskābe	5-HMF	Furfurols
1	E-26	15	160	12	4	30	100	86,83	44,76	22,29	5,77	0,07	1,01	4,20	0,51	0,22	4,13
2	E-32	25	160	12	4	70	100	80,83	45,38	20,61	2,50	0,00	0,72	4,50	0,44	0,15	5,78
3	E-30	15	180	12	4	70	200	72,37	48,19	14,22	0,00	0,00	1,57	4,36	2,24	0,22	6,34
4	E-35	25	180	12	4	30	200	78,03	46,88	18,74	0,80	0,00	0,96	4,56	0,60	0,16	5,73
5	E-27	15	160	20	4	70	200	82,20	46,46	21,46	2,75	0,11	0,79	4,15	0,46	0,24	5,99
6	E-39	25	160	20	4	30	200	85,84	44,57	22,58	5,51	0,67	0,79	4,22	0,34	0,17	4,32
7	E-31	15	180	20	4	30	100	80,49	50,31	19,94	2,06	0,00	0,72	4,47	1,16	0,13	4,70
8	E-41	25	180	20	4	70	100	75,62	49,99	14,89	0,00	0,00	1,17	4,53	0,66	0,48	5,56
9	E-34	15	160	12	8	30	200	83,40	47,63	20,72	1,89	0,00	0,71	4,48	0,35	0,13	6,00
10	E-38	25	160	12	8	70	200	77,97	45,67	21,08	0,00	0,00	1,02	4,31	0,58	0,24	6,79
11	E-37	15	180	12	8	70	100	68,82	53,12	5,32	0,00	0,00	1,98	4,95	2,37	2,24	5,68
12	E-42	25	180	12	8	30	100	72,00	47,64	13,86	0,00	0,00	0,78	4,50	1,02	0,10	4,73
13	E-33	15	160	20	8	70	100	79,83	48,24	17,97	0,85	0,00	0,93	4,61	0,71	0,15	6,24
14	E-40	25	160	20	8	30	100	81,84	45,97	20,02	1,72	0,00	0,47	4,09	0,57	0,16	5,30
15	E-36	15	180	20	8	30	200	76,37	52,84	10,05	0,45	0,00	1,47	4,72	2,30	0,14	5,69
16	E-43	25	180	20	8	70	200	67,05	51,25	4,62	0,00	0,00	1,85	3,46	2,68	0,13	5,42
17	E-28	20	170	16	6	50	150	75,33	75,33	19,83	0,07	0,00	1,04	4,46	0,80	0,09	6,24
18	E-29	20	170	16	6	50	150	76,97	46,70	21,35	0,00	0,00	1,06	4,53	0,99	0,19	6,21

Kā redzam no 2 tabulas, lignocelulozes iznākums svārstās no 86,8% līdz pat 67,1% no absolūti sasusis masas (a.s.m.), atkarībā no programmas MODDE 7.0 ģenerētajiem hidrolīzes procesa parametriem. Lignocelulozes atlikuma iznākumu galvenokārt ietekmē hidrolīzes procesa temperatūra, katalizatora daudzums un laiks, kas labi novērojams eksperimentā Nr. 1; 3; 11 u.c., kad, palielinoties minētajiem parametriem, pastiprināti samazinās glikozes iznākums, attiecīgi, no 22,3% līdz 14,22% un līdz pat 5,3% no a.s.m., kas liecina par celulozes sadalīšanos Arī levulīnskābes (2,2%) un 5HMF (2,2%)

parādīšanās lignocelulozes atlikumā un kondensātā apstiprina iepriekš minēto, jo tie ir celulozes katalītiskās sadalīšanās blakusprodukti. Īpaši tas ir izteikts 180°C temperatūrā, tādēļ, izvēloties nākamos parametrus, jāizvēlas šaurāks diapazons, lai lignocelulozē esošā celuloze nebūtu jau daļēji sadalījusies, savukārt ksilozes saturs tajā būtu pēc iespējas zemāks, kas nozīmētu, ka tā visa būtu pārveidojusies furfurolā un etiķskābē. Iepriekš minētos rezultātus pārsvarā ietekmē mitruma saturs 15% un augstā hidrolīzes temperatūra 180 °C un ilgums 70 min, kā arī katalizatora daudzums 8%.

Īpaši tas ir izteikts 180°C temperatūrā, tādēļ, izvēloties nākamos parametrus, jāizvēlas šaurāks diapazons, lai lignocelulozē esošā celuloze nebūtu jau daļēji sadalījusies, savukārt ksilozes saturs tajā būtu pēc iespējas zemāks, kas nozīmētu, ka tā visa būtu pārveidojusies furfurolā un etiķskābē. Iepriekš minētos rezultātus pārsvarā ietekmē mitruma saturs 15% un augstā hidrolīzes temperatūra 180 °C un ilgums 70 min, kā arī katalizatora daudzums 8%. Paralēli iepriekš minētajiem eksperimentiem šajā pārskata periodā ir uzsākta **1.3. aktivitāte**, kas sevī ietver pildvielas un furfurola iegūšanas optimālo parametru izvēli (sk. 3. tabulu), kur robežas nospraustas, ņemot vērā iepriekšējos pārskata periodos iegūtos datus un izdarītos secinājumus. Eksperimentālais darba plāns kā arī pēc tam iegūtie dati par 3. tabulā minēto parametru savstarpējās mijiedarbības ietekmi uz furfurola un citu blakusproduktu iznākumu izmaiņām hidrolīzes procesa laikā ir apstrādi datorprogrammā MODDE 7.0.

3. Tabula

Nospraustās mainīgo hidrolīzes procesa parametru robežas

Mitrumš	Temperatūra	Katalizatora koncentrācija	Katalizatora daudzums	Apstrādes laiks	Tvaika ātrums
X1	X2	X3	X4	X5	X6
23 ± 3%	170 ± 5°C	14 ± 2%	7 ± 1%	40 min	180 ± 30 mL/min

Ņemot vērā, ka saņēmām jaunu bērza mizas paraugu, to pēc iepriekš izstrādātās metodes frakcionējam. No lūksnes kosnes maisījuma atdalījām bērza tāsi un pirms eksperimentu uzsākšanas lūksni sasmalcinājam līdz daļiņu izmēram ≤ 10 mm ar āmura tipa dzirnavām „Retsch GmbH SM100”. Pēc tam samalto lūksni frakcionējam, izmantojot sijātāju „Retsch GmbH AS 200 Basic”, kas aprīkots ar 5 sietiem, kuru acu izmērs bija attiecīgi 6.3, 2.0 un 0.5 mm. Vidējam paraugam, pēc iepriekš aprakstītās metodes, noteicām ķīmisko sastāvu, kas apkopots 4. tabulā.

4. Tabula

Bērza koksnes-iekšējās mizas ķīmiskais sastāvs

Komponente	%, no a.s.m.
Ekstraktvielas (Etanols-Benzols)	8.53 ± 0.23
Monosaharīdi:	
Glikoze	22.45 ± 0.47
Ksiloze	17.76 ± 0.48
Galaktoze	2.17 ± 0.42
Arabinoze	1.72 ± 0.07
Mannoze	1.09 ± 0.18
Sk. nešķ. atlikums	34.11 ± 0.19
Pelni	2.31 ± 0.01
Acetilgrupas	3.21 ± 0.07
Citi identif. komp.**	1.07 ± 0.03

Salīdzinot iegūtos rezultātus ar iepriekšējā periodā izanalizētā ķīmiskā sastāva rezultātiem var secināt, ka tie ir savstarpēji salīdzināmi un ir kļūdu robežās. Tā, piemēram, glikozes saturs ir 22,45%, bet iepriekš 0,5-10,0 mm frakcijai tas bija 21,35%. Tas savukārt nozīmē, ka bērza lūksnes koksnes maisījums ir līdzvērtīgs iepriekšējam materiālam.

Safrakcionēto bērza lūksnes koksnes maisījumu sadalījām 5 daļās un samitrinājām ar nepieciešamo ūdens daudzumu, lai iegūtu nepieciešamo izejmateriāla mitrumu (W=17%, 20%, 23%, 26%, un 29%). Pēc nosprausto mainīgo hidrolīzes procesa optimālo parametru robežu ievadīšanas datorprogrammā MODDE 7.0, programma ģenerē 5 faktoru mainīgās procesa parametru robežas, pēc kurām veicām 27 hidrolīžu eksperimentu sēriju (sk. 5. tabulu).

5. Tabula

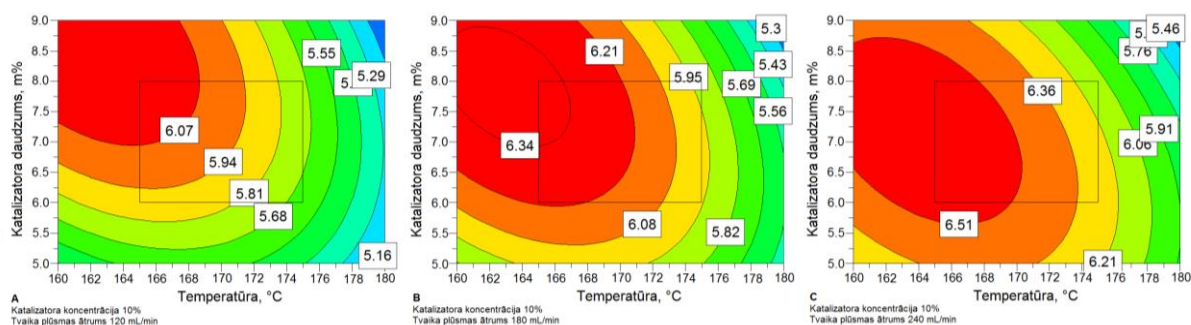
Mainīgo hidrolīzes parametru ietekme uz furfuroļa veidošanos no bērza lūksnes-koksnes maisījumu.

Eksp. Nr.	Eksp. nosaukums	Programmas ģenerētie hidrolīzes procesa parametri						Komponentes hidrolizātā, % a.s.m.					Atlikums, % a.s.m.
		Mitrums, %	Temperatūra, °C	Katalizatora konc., %	Katalizatora daudz., %	Apstrādes laiks, min	Tvaika plūsmas ātr., mL/min	Skudrskābe	Etiķskābe	Levulīnskābe	5-HMF	Furfurols	
1	E 67	20	165	12	6	40	210	1,04	4,30	0,23	0,09	6,33	80,15
2	E 47	26	165	12	6	40	150	0,85	4,13	0,23	0,09	5,97	79,83
3	E 70	20	175	12	6	40	150	1,14	4,42	0,26	0,12	5,75	77,75
4	E 48	26	175	12	6	40	210	1,23	4,45	0,26	0,19	6,08	77,79
5	E 44	20	165	16	6	40	150	0,83	4,00	0,23	0,07	5,84	81,52
6	E 52	26	165	16	6	40	210	0,97	4,17	0,23	0,13	6,16	79,23
7	E 49	20	175	16	6	40	210	1,24	4,31	0,21	0,17	6,18	78,63
8	E 55	26	175	16	6	40	150	1,12	4,34	0,25	0,09	5,86	77,44
9	E 45	20	165	12	8	40	150	0,87	4,22	0,23	0,10	6,23	78,98
10	E 53	26	165	12	8	40	210	0,97	4,27	0,27	0,11	6,33	77,86
11	E 50	20	175	12	8	40	210	1,38	4,58	0,36	0,21	6,04	77,29
12	E 56	26	175	12	8	40	150	1,19	4,45	0,29	0,10	5,81	75,21
13	E 54	20	165	16	8	40	180	1,10	4,37	0,29	0,10	6,22	79,37
14	E 46	26	165	16	8	40	150	0,76	4,29	0,25	0,16	6,04	81,14
15	E 57	20	175	16	8	40	150	1,30	4,49	0,28	0,11	5,67	78,58
16	E 51	26	175	16	8	40	210	1,31	4,51	0,27	0,20	6,00	75,57
17	E 58	17	170	14	7	40	180	1,16	4,52	0,27	0,13	6,24	78,66
18	E 59	29	170	14	7	40	180	1,07	4,49	0,88	0,13	6,17	80,07
19	E 66	23	160	14	7	40	180	0,87	4,10	0,89	0,09	6,01	81,27
20	E 64	23	180	14	7	40	180	1,52	4,55	0,29	0,15	5,65	79,52
21	E 60	23	170	10	7	40	180	1,12	4,52	0,30	0,11	6,23	77,75
22	E 61	23	170	18	7	40	180	1,14	4,42	0,26	0,11	6,03	78,00
23	E 62	23	170	14	5	40	180	1,10	4,24	0,26	0,10	5,86	80,41
24	E 63	23	170	14	9	40	180	1,16	4,56	0,24	0,10	6,04	75,32
25	E 69	23	170	14	7	40	120	0,91	4,33	0,26	0,06	5,56	78,68
26	E 68	23	170	14	7	40	240	1,40	5,71	0,35	0,14	7,61	78,52
27	E 65	23	170	14	7	40	180	1,12	4,44	0,25	0,11	6,13	73,73

Par pamatu ņemts otrās kārtas matemātiskais modelis, kas satur locekļus, kuri parāda faktoru lineāros efektus, mijiedarbības un kvadrātiskos efektus (sk. 1. att., 2. att. un 3. att.). Kā redzam no eksperimentāli iegūtajiem datiem 1.-3. att., un 5. tabulā, katalizatora daudzumam un izejmateriāla sākotnējam mitrumam izvēlētajās robežās ir daudz mazāka nozīme, kā temperatūrai un tvaika plūsmas ātrumam reakcijas zonā. Kā redzams 1. att. paaugstinot tvaika plūsmas ātrumu hidrolīzes reakcijas zonā, izpētītajā intervālā (katalizatora daudzuma 6, 7 un 8% no a.s.m., temperatūras 165-180°C) furfuroļa iznākums ir lielāks pie zemākām temperatūrām un katalizatora daudzuma. Tas ir izskaidrojams ar to, ka, palielinot tvaika plūsmas ātrumu reakcijas zonā, vairāk furfuroļa tiek izvadīts no šīs zonas. Savukārt, pie zemāka tvaika plūsmas ātruma pentozāni nepilnīgi depolimerizējās līdz ksilozei un nepilnīgi difundē no lūksnes-koksnes daļiņām, lai veidotu

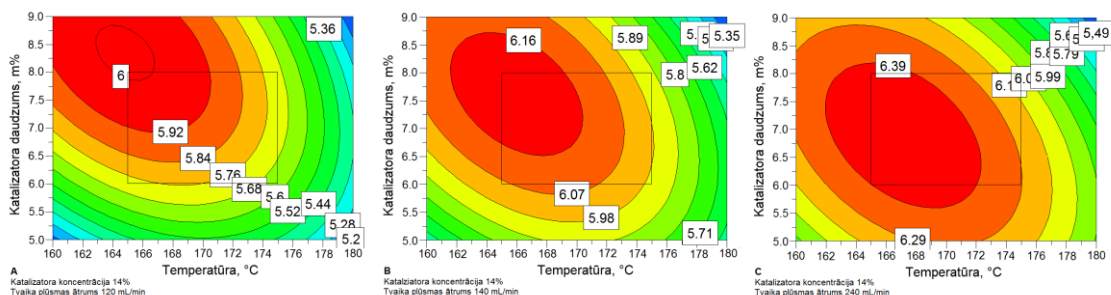
furfurolu. Līdzīga likumsakarība novērojama arī 2. att. un 3. att., kad tiek paaugstināta katalizatora koncentrācija un pētītajā apgabalā (kat. konc. 10%, 12% un 14%) ir maza ietekme uz furfurola veidošanās procesu.

Temperatūras palielināšana no 165 līdz 180°C visās mainīgās procesa parametru robežas samazina furfurola iznākumu no 1,12 līdz 1,19 reizēm visā izpētītajā intervālā. Temperatūras paaugstināšana reakcijas zonā noved pie ksilozes un furfurola reakcijām ar furfurola veidošanās starpproduktiem, notiek kondensācijas reakcijas, bet paša furfurola molekulām ir raksturīgas dažādas kondensācijas un polimerizācijas reakcijas. Šīs reakcijas ietekmi ir iespējams samazināt, ja padod reakcijas zonā lielāku tvaika plūsmu, bet tādā gadījumā hidrolīzes process jāvērtē no ekonomiskas viedokļa.



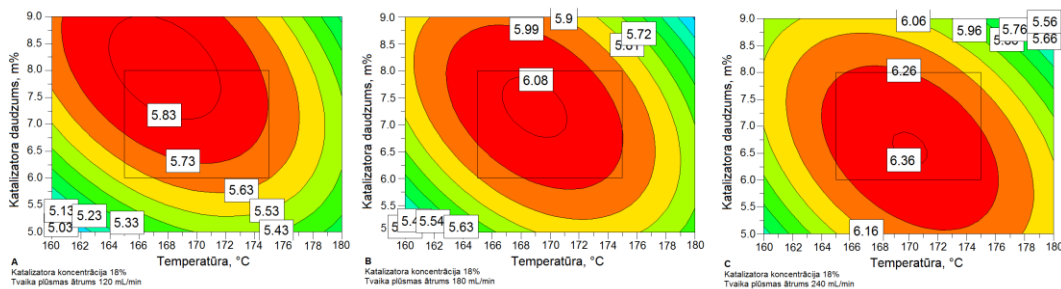
1.att. Furfurola iznākums % no a.s.m., atkarībā no hidrolīzes procesa parametriem:

- A) pie katalizatora koncentrācijas 10%, tvaika plūsmas ātruma 120 mL/min;
- B) pie katalizatora koncentrācijas 10%, tvaika plūsmas ātruma 180 mL/min;
- C) pie katalizatora koncentrācijas 10%, tvaika plūsmas ātruma 240 mL/min;



2.att. Furfurola iznākums % no a.s.m., atkarībā no hidrolīzes procesa parametriem:

- A) pie katalizatora koncentrācijas 14%, tvaika plūsmas ātruma 120 mL/min;
- B) pie katalizatora koncentrācijas 14%, tvaika plūsmas ātruma 180 mL/min;
- C) pie katalizatora koncentrācijas 14%, tvaika plūsmas ātruma 240 mL/min;



3.att. Furfuroļa iznākums % no a.s.m., atkarībā no hidrolīzes procesa parametriem:

- A) pie katalizatora koncentrācijas 18%, tvaika plūsmas ātruma 120 mL/min;
- B) pie katalizatora koncentrācijas 18%, tvaika plūsmas ātruma 180 mL/min;
- C) pie katalizatora koncentrācijas 18%, tvaika plūsmas ātruma 240 mL/min;

Kā redzam no visiem 1. - 3. att. furfuroļa maksimumi ir sasniegti gan faktortelpas robežās, gan ārpus faktortelpas robežām. Ar to tika pierādīts, ka optimālie furfuroļa iegūšanas procesa parametri ir robežās: Katalizatora koncentrācija 10-13%, katalizatora daudzums 6,7-7,1% no a.s.m., procesa temperatūra 163-168°C. Lai pilnīgi spriestu par procesa optimāliem parametriem ir nepieciešami papildus hidrolīzes procesa eksperimenti, kas atspoguļo optimālo tvaika plūsmas ātruma ietekmi uz furfuroļa veidošanās procesu.

Kas attiecās uz LC atlikumu, tad šīs eksperimentu sērijās uzrādīties LC iznākumi, kas ir 75,2-81,5% robežās (5. Tabula), varētu liecināt par tuvošanos optimālo apstākļu noskaidrošanai, taču pilnībā par to varēs pārliecināties nākamajā etapā, kad būs veiktas LC ķīmiskā sastāva analīzes.

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

Dotās aktivitātes **mērķis** ir bērza tāss suberīna hidrolītiskā depolimerizācija un tās primāro produktu analīze. Tika pētīts bio-kompozītu saistvielas raksturlielumi, atkarībā no frakcionālā sastāva un depolimerizācijas aģenta, lai varētu pilnvērtīgi veikt pētījumu par saistvielas izmaiņām atkarībā no depolimerizācijas vides. Rezultātā tiks izstrādāti optimālie parametri ekoloģiskas saistvielas iegūšanai no depolimerizētas izekstraģētas tāss. Iegūtā saistviela tiks izmantota lai izstrādātu 3 šķiedru bio-kompozītu prototipus, un lai pārbaudītu, vai tie kvalificējas kā mitrumizturīgas plātnes pēc EN 1087-1.

Paralēli tam, ka tiek gatavota saistviela ūdens vidē pie jau zināmiem parametriem 3.2. aktivitātes nepieciešamībai. Šī pārskata perioda pētniecisko eksperimentu uzmanība bija vērsta arī uz suberīnskābes saturošās saistvielas iegūšanu atkarībā no frakcionālā sastāva un depolimerizācijas aģenta (NaOH un KOH), saistvielas iegūšanas metodikas pilnveidošanu, kā arī saistvielas īpašību raksturošanu, ņemot vērā iepriekšējos eksperimentos iegūto pieredzi ar saistvielas iegūšanu ūdens vidē.

KOH un NaOH vidē suberīnskābes saturošās saistvielas iegūšana un raksturošana

Iepriekšējā pārskata periodā tika secināts, ka suberīnskābju saturošās saistvielas iegūšana etanola vidē - gan koncentrētā, gan atšķaidītā - nekādu uzlabojumu plātņu īpašību sakarā nedeļa, neskatoties uz to, ka epoksigrupu saturs saistvielā, kuras pagatavošanai izmantota

ar etanolu mitra izejviela, salīdzinot ar sauso izejvielu ir gandrīz uz pusi lielāks. Tieši otrādi, tika secināts, ka ūdenī iegūtā saistviela uz plātņu īpašībām atstāj vispozitīvāko iespaidu, kas liecināja, ka līdz šim izvēlētais saistvielas iegūšanas paņēmiens, izmantojot ūdeni kā reakcijas vidi, ir bijis pareizais. Tādēļ šajā etapā turpinām iegūt saistvielu ūdens vidē, mainot frakcionālo sastāvu un depolimerizācijas aģentu – KOH un NaOH. Kā redzams **6. tabulā**, tad pētījums nav līdz galam pabeigts, jo pietrūkst dažas references par plātņu īpašībām, kā arī jāizmēģina vēl lielāka izejvielas frakcija (4,0-8,0 mm), lai pilnībā varētu izdarīt secinājumus par tās ietekmi uz saistvielas un plātņu īpašībām. Tādēļ galējie secinājumi tiks iegūti nākamajā pārskata periodā. Kas attiecās uz iegūtās saistvielas atšķirībām, tad pagaidām var izdarīt virspusējus secinājumus:

1) depolimerizācija NaOH vidē notiek agresīvāk – pilnīgāk depolimerizējās suberīns, kā rezultātā rodas vairāk individuālu suberīnskābju, par ko liecina gan paaugstinātais skābes skaitļa saturs – 79,4-85,4 mg KOH/g, gan augstā šķīdība dimetilsulfoksīdā – 75,2-76,7%, ja salīdzina ar KOH, kur šie lielumi ir attiecīgi – 43,6-49,2mg KOH/g un 40,8-49,6 %.

2) ar NaOH depolimerizētās saistvielas iegūtie bio-kompozīti raksturojās ar labām mehāniskajām īpašībām (lieces pretestība -17,1 MPa) un mitrumizturību – 11,3%, taču tie ir ar paaugstinātu blīvumu – 880 kg/m³ (18.D.p.), kas minams kā trūkums.

6. Tabula

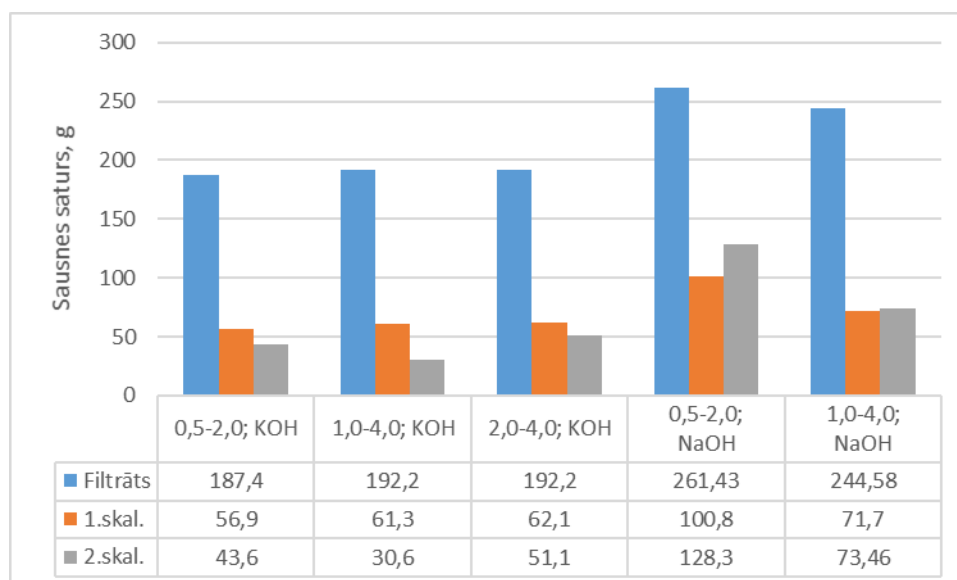
Etanola vides suberīnskābes saturošo saistvielu raksturlielumi

Saistvielas paraugs	Depolimerizācija ar 3% sārma ūdens šķīdumu 80°C 1h					Plātnes (21% saistv, T=226°C, τ=4'30"; p=2,0+1,8+0,6 MPa)			
	Mainīgie	Iznākums, % a.s.m.	Šķīdība dimetil- sulfoksīdā, %	Epoksi- grupu saturs, %	Skābes skaitlis, mg KOH/g	Blīvums kg/m ³	Uzbr. biezumā, %	MOR, MPa	
18. D.p.	NaOH 0,5-2,0 mm	99,9	75,2	3,7	85,4	880	11,3	17,1	
25. D.p.	NaOH 1,0-4,0 mm	99,9	76,7	0,6	79,4	-	-	-	
21. D.p.	KOH 0,5-2,0 mm	94,4	40,8	2,4	49,2	749	7,0	14,9	
24. D.p.	KOH 1,0-4,0 mm	99,9	49,6	3,7	48,0	856	10,7	19,4	
22. D.p.	KOH 2,0-4,0 mm	99,9	40,9	3,2	43,6	761	13,5	13,1	
		Palielinot spiedienu presēšanas laiku 5 min					852	14,1	15,8
		Palielinot temperatūru 230°C					854	13,9	19,6
EN 312 P3 prasības						≤ 850	≤ 17	≥ 15	

Veiktās depolimerizācijas ar 3% KOH šķīdumu uzrāda augstu pielietojamas potenciālu – lai arī iegūtās mehāniskās īpašības sākumā nedaudz atpaliek no NaOH gadījumā iegūtās saistvielas (13,1-14,9 MPa), taču zemais blīvums (749-761 kg/m³) deva iespējas uzlabot šos rādītājus, nedaudz palielinot presēšanas laiku vai temperatūru. Tādējādi, palielinot presēšanas laiku tikai par 30 sek, izdevās sasniegt 15,8 MPa lieces pretestību, savukārt palielinot temperatūru līdz 230°C, šī vērtība pieauga pat līdz 19,6 MPa.

Izekstragētas bērza tāss frakcionālā sastāva palielināšanās arī nedaudz pazemina saistvielas skābes skaitli no 49,2 mg KOH/g 0,5-2,0 frakcijas gadījumā līdz 43,6 mg KOH/g 2,0-4,0 mm frakcijas gadījumā, kā arī iegūto bio-kompozītu mehāniskās īpašības, attiecīgi no 14,9 MPa līdz 13,1 MPa. Tādas pašas tendences ir NaOH gadījumā. Tas varētu būt izskaidrojams ar sārma ierobežotu pieejamību suberīna matricai lielāku daļiņu gadījumā, kā rezultātā suberīns netiek pilnīgāk depolimerizēts. Lai vai kā, palielinot presēšanas apstākļus (presēšanas laiku un temperatūru), atkal izdevās iegūt bio-kompozītus ar lieliskām īpašībām, kas atbilst EN 312 P3 standartam – kokskaidu plātnes, kas paredzētas lietot mitros apstākļos. Lai veiktu galējos secinājumus, jāsapņāda pārējie rezultāti - uzbriešana biežumā, lieces pretestība un blīvums paraugiem, kas iegūti no izekstragētas bērza tāss ar frakcionālo sastāvu 4,0-8,0 mm.

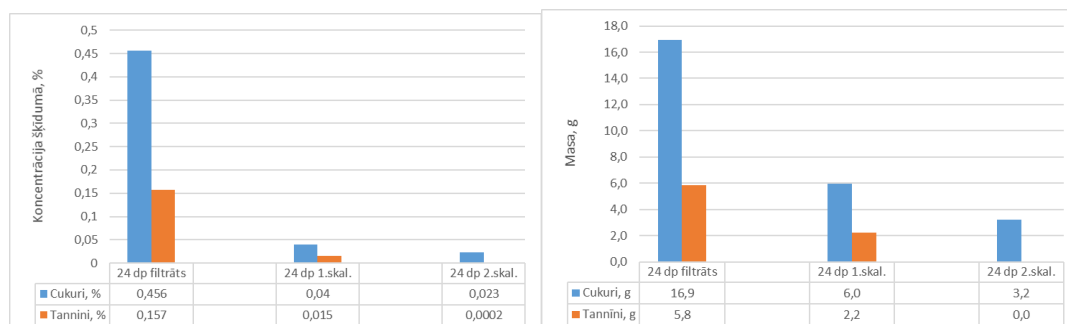
Iepriekšējā pārskata periodā tika eksperimentēts arī ar nitrāciju noteikšanas mērierīci “LAQUAtwin-NO3-11”. Noskaidrojās, ka filtrātu kopējais sausnes saturs, kas noteikts žāvējot un ar nitrāciju mērierīci noteiktais nātrija nitrāta daudzums sakrīt. Lielākā daļa (70,1%) nātrija nitrāta izskalojās jau kopā ar suberīnskābju filtrātu, 1.skalošanas reizē – 20%, 2.skalošanas reizē – 9%, bet 3.skalošanas reizē vairs tikai 2% no visa izskalojās nātrija nitrāta, kas nozīmēja, ka pietiek tikai ar 2 skalošanas reizēm. Lai izskaloju Suberīnskābes līdz pH=3 arī pietiek ar 2 skalošanas reizēm, taču, kā redzams **4. attēlā**, no saistvielas vairāk izskalojās tad, ja tā ir iegūta ar NaOH.



4.Att. Saistvielas iegūšanas filtrāta un skalošanas ūdeņu sausnes saturs atkarībā no frakcionālā sastāva un depolimerizācijas aģenta.

Tas gan vairāk izskaidrojams ar to, ka Na atoma svārs (23 g/mol) ir mazāks nekā K atoma svārs (39 g/mol) ar atšķirīgu protonu skaitu, kā arī NaOH ir vairāk kā divas reizes

stiprāka bāze, tādēļ tā neitralizēšanai nepieciešams vairāk HNO_3 , kā KOH gadījumā. Dziļākas atšķirības ķīmiskajā sastāvā varēs novērot skalošanas ūdeņu sastāva analīzēs, konkrēti pārbaudot cukurus un polifenoliskos savienojumus (tanīnus), kas šajā etapā tika pārbaudīti 24. depolimerizācijas (KOH) skalošanas ūdeņiem un filtrātam (**5. Att.**).



5.Att. Saistvielas iegūšanas filtrāta un skalošanas ūdeņu cukuru un tanīnu procentuālais (pa kreisi) un gravimetriskais (pa labi) saturs.

Redzams, ka cukuru un tanīnu saturs filtrātā vēl ir vērā ņemams (attiecīgi 0,46 un 0,16%), tad skalošanas ūdeņos irniecīgs jau 1.skalošanas reizē, nepārsniedzot 0,04 un 0,015%, tādēļ apstiprinās iepriekš iegūtā pārlicība, ka ar 2 skalošanas reizēm ir pietiekami, lai izskalotu visu KNO_3 vai NaNO_3 , kā arī cukurus, kas varētu negatīvi iespaidot presēto plātņu ilgizturību mitros un siltos apstākļos, lai neveidotos pelējums. Turpmāk pievērsīsimies skalošanas ūdeņu sausnes, kā arī ķīmiskajam saturam atkarībā no frakcionālā sastāva un sārma koncentrācijas, lai prognozētu potenciālo ietekmi uz vidi.

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

Dotās aktivitātes **mērķis** ir izstrādāt optimālos parametrus šķiedru bio-kompozītu iegūšanai, kur kā saistviela tiek izmantotas depolimerizētas un izgulsnētas Suberīnskābes, bet kā pildvielas – bērza skaidas, bērza mizas lūksne un tās lignoceluloze. Rezultātā ar katru no pildvielām tiks izstrādāti 3 šķiedru bio-kompozītu prototipi, lai pārbaudītu, vai tie kvalificējas kā mitrumizturīgas plātnes pēc standarta EN 1087-1. Ar šķiedru bio-kompozītiem tiek domāts kokskaidu plātnes, kuru iegūšanai izejvielas nāk no pirmajām divām projekta aktivitātēm (saistviela no WP2 un pildvielas no WP1).

Šajā pārskata periodā pēc laika grafika tika turpināta **3.2. aktivitāte** “Šķiedru biokompozītu iegūšanas optimālo parametru izvēle atkarībā no izejvielas”.

Pēc iegūtajām atziņām 3.1.aktivitātē, šajā periodā tika īstenots pilnais faktoru eksperiments (2^3 tipa plāns) iegūstot plātnes no otrās projekta izejvielas – bērza lūksnes (BL). Plātņu iegūšanas mainīgie parametri (7.tabula) bija: suberīnskābes saturošas saistvielas daudzums (S) 20-40%, presēšanas temperatūra (T) 180-230°C un laiks (t) 5-15 min. Presēšanas ciklogramma tika izmantota no Projekta 1.Prototipa ar maksimālo presēšanas spiedienu 2,8 MPa un plātņu blīvumu $0,850 \text{ g cm}^{-3}$, izmantojot 7 mm biezuma ierobežotājus. Iegūto BL plātņu īpašību novērtējums tika veikts izmantojot datorprogrammu Umetrics MODDE 7.0.

7. tabula. BL plātņu iegūšanas parametri.

Apzīmējums	Saistvielas daudzums (S), %	Temperatūra (T), °C	Laiks (t), min
20/180/5	20	180	5
40/180/5	40	180	5
20/230/5	20	230	5
40/230/5	40	230	5
20/180/15	20	180	15
40/180/15	40	180	15
20/230/15	20	230	15
40/230/15	40	230	15
30/205/10*	30	205	10

*PFE nulles līmenis.

Iegūto BL plātņu rezultāti ir uzrādīti 8.tabulā. Atšķirībā no plātnēm ar pildvielu no bērza skaidām, BL pildviela nesagādāja plātņu iegūšanas problēmas pat pie visaugstākās presēšanas temperatūras. Kā vienīgo BL pildvielas trūkumu plātņu presmasas sagatavošanas posmā var minēt mitruma ne uzsūcamību, proti, sagatavojot presmasu ar saistvielas daudzumu 40%, sajauktā presmasa nedaudz atšķīrās no saistvielas konsistences ar mitrumu 83%. Tāda presmasas konsistence ir neērta, jo žāvējot sacietē aglomerātos, kurus pirms presēšanas ir nepieciešams sasmalcināt viendabīgā masā. Tā arī tika darīts – nožuvusi presmasa ar 40% saistvielu tika sasmalcināta pietā iegūstot viendabīgo masu.

Vispārēji raksturojot BL plātņu īpašības var pateikt, ka formas stabilitāte (TS) un iekšējo saišu stiprība (IB) atbilst mitrumizturīgo skaidu plātņu standartam EN 312, bet lieces īpašības nē. Iegūto BL plātņu blīvums svārstās $0,885 \pm 0,021 \text{ g cm}^{-3}$.

Labā BL plātņu formas stabilitāte parāda bērza lūksnes, kā izejvielas, dabisko īpašību kavēt ūdens uzsūkšanos, atšķirībā no koksnes pildvielas. BL plātņu formas

stabilitāte vēl būtiski uzlabojās paaugstinot visus mainīgos plātņu iegūšanas parametrus (6. att.). Vislielāko ietekmi uz plātņu TS uzlabošanu deva temperatūras paaugstināšana no 180 līdz 230°C. Labākie TS rādītāji BL plātnēm tika sasniegti pie mainīgajiem parametriem: S 40%, T 230°C un t 15 min.

8. tabula. Bērza lūksnes plātņu rādītāji.

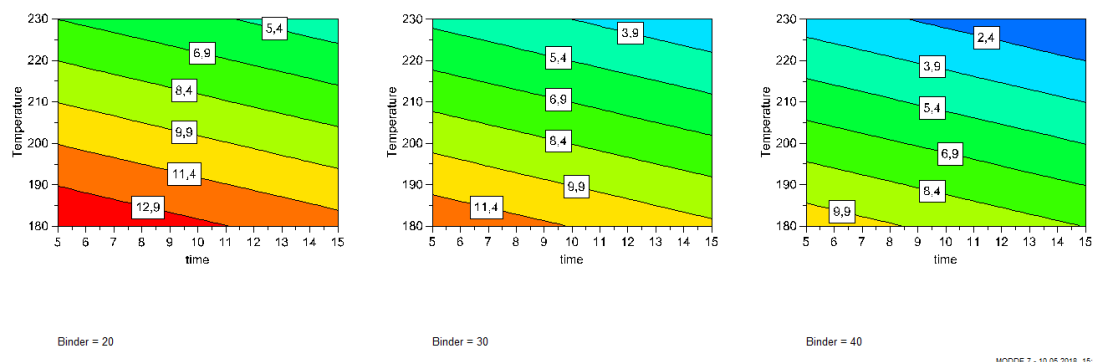
Apzīmējums	Blīvums, g cm ⁻³	TS, %	MOR, N mm ⁻²	MOE, N mm ⁻²	IB, N mm ⁻²
20/180/5	0.911±0.103	15.1±1.0	3.8±0.4	467±57	1.27±0.14
40/180/5	0.915±0.098	9.9±0.5	2.9±0.5	277±20	1.06±0.05
20/230/5	0.885±0.057	6.3±0.2	5.4±1.1	681±115	1.89±0.72
40/230/5	0.868±0.057	4.6±1.9	3.2±0.6	206±24	1.18±0.15
20/180/15	0.871±0.093	14.1±1.3	2.4±0.1	191±23	0.55±0.06
40/180/15	0.862±0.041	7.7±0.3	3.2±0.2	227±10	1.19±0.16
20/230/15	0.864±0.059	3.8±0.7	6.3±1.0	635±174	1.36±0.19
40/230/15	0.858±0.042	2.1±0.7	4.4±0.6	161±136	1.41±0.15
30/205/10	0.882±0.058	6.3±0.3	4.5±1.6	419±186	1.89±0.32
EN 312 P3*	≤0.850	17	15	2050	0.45

TS – uzbriešana biezumā, paraugus iegremdējot ūdenī uz 24h, kas noteikts pēc standarta EN 317.

MOR/MOE – attiecīgi, pretestība un elastības modulis liecē, kas noteikts pēc standarta EN 310.

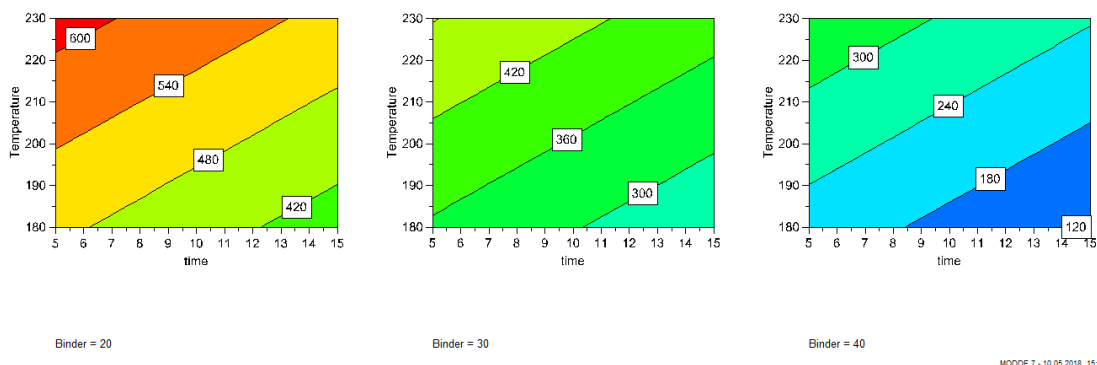
IB - stiepes stiprība perpendikulāri plātnes plaknei kas noteikts pēc standarta EN 319.

*Standarta prasības kokskaidu plātnēm ar biezumu 6-13 mm, paredzētām lietošanai mitrajos apstākļos.

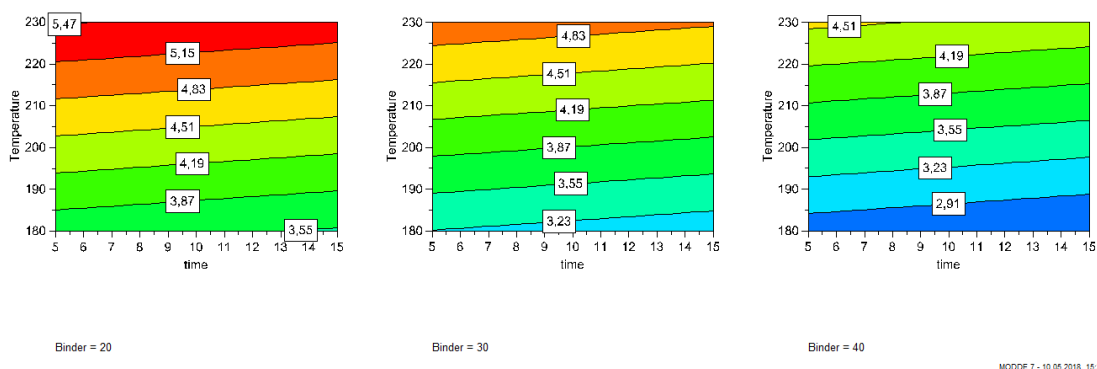


6. att. BL plātņu uzbriešanas biezumā (TS) izmaiņas atkarībā no presēšanas laika, temperatūras un saistvielas daudzuma.

Iegūto BL plātņu elastības modulis (MOE) un pretestība statistiskajā liecē (MOR) atkarībā no presēšanas parametriem ir atspoguļotas, attiecīgi, 7. un 8. att. Kā var redzēt no attēliem, MOE un MOR nedaudz atšķiras atkarībā no presēšanas laika, proti, ilgāks presēšanas laiks negatīvi ietekmē MOE, bet gandrīz neietekmē BL plātņu MOR rādītājus. Savukārt, temperatūras (T) un saistvielas daudzuma (S) paaugstināšana būtiski ietekmē BL plātņu lieces īpašības: T gadījumā – pozitīvi, bet S gadījumā – negatīvi. Labākie MOE un MOR rādītāji BL plātnēm tika sasniegti pie mainīgajiem parametriem: S 20%, T 230°C un t 15 min, taču, tie ir vismaz divas reizes zemāki par rūpniecisko plātņu standarta vērtībām, kas ir paredzēts lietošanai mitros apstākļos. Analizējot 7. un 8. att., var redzēt, ka pastāv iespēja uzlabot lieces īpašības paaugstinot T un samazinot t, tikai ir jautājums vai ir racionāli tā rīkoties augstas T dēļ.

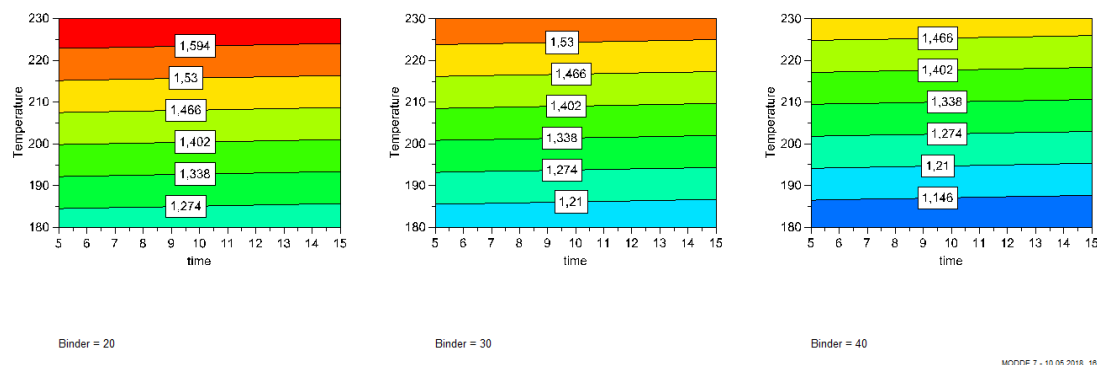


7. att. BL plātņu elastības moduļa liecē (MOE) izmaiņas atkarībā no presēšanas laika, temperatūras un saistvielas daudzuma.



8. att. BL plātņu pretestības liecē (MOR) izmaiņas atkarībā no presēšanas laika, temperatūras un saistvielas daudzuma.

Iegūto BL plātņu stiepes stiprības perpendikulāri plātnes plaknei (IB) izmaiņas, atkarībā no mainīgajiem presēšanas parametriem, ir atspoguļotas 9. att. No tā var redzēt, ka, līdzīgi MOR gadījumam, presēšanas ilgumam uz BL plātņu IB vērtībām nav ietekmes, bet T un S ietekme ir būtiska. Paaugstinoties T, IB vērtības pieaug, bet paaugstinoties S – IB vērtības samazinās. Līdz ar to, optimālie BL plātņu iegūšanas parametri, pie kuriem tiek sasniegti augstākie IB rādītāji, ir: S 20%, T 230°C un t 5 min. No citas puses, visi iegūtie BL plātņu IB rādītāji pārsniedz rūpniecisko plātņu, kas ir paredzētas lietošanai mitros apstākļos, standarta vērtības. Tas norāda uz suberīnskābes saturošas saistvielas izcilu īpašību sasaistīt kopā arī bērza lūksnes izejvielu.



9. att. BL plātņu stiepes stiprības perpendikulāri plātnes plaknei (IB) izmaiņas atkarībā no presēšanas laika, temperatūras un saistvielas daudzuma.

Secinājumi:

- Pamatojoties uz veiktajiem eksperimentālajiem un analītiskajiem pētījumiem, ir iespējams iegūt skaidru plātnes no bērza lūksnes un suberīnskābes saturošas saistvielas.
- Optimālie bērza lūksnes plātņu iegūšanas parametri ir sekojošie: saistvielas daudzums 20%, presēšanas temperatūra 230 °C, presēšanas ilgums 5 min.
- Bērza lūksnes plātņu uzbrišana biežumā un iekšējo saišu stiprība atbilst mitrumizturīgo skaidu plātņu standartam EN 312, bet lieces īpašības nē.
- Iegūtais matemātiskais modelis norāda uz iespēju uzlabot bērza lūksnes plātņu lieces īpašības paaugstinot presēšanas temperatūru un samazinot laiku, tikai ir jautājums vai ir racionāli tā rīkoties jau tā augstas temperatūras dēļ.

5.1. aktivitāte „Publikāciju izstrāde iesniegšanai Web of Science vai SCOPUS datubāzēs”.

Savukārt visu projekta aktivitāšu ietvaros ir uzsākta rezultātu izplatība starptautiskajā vidē:

1) Sagatavots kopsavilkums konferencei “4th International Conference on Bio-based Polymers and Composites”, kas norisināsies Ungārijā, Balatonfuredā, 2.-6. septembrī, kurā plāno piedalīties Vadošais pētnieks Jānis Rižikovs ar stenda referātu “Suberinic acids as natural binder in wood bio-based composites”, kurā tiks prezentēti pēdējie projekta rezultāti par ekoloģisku skaidu plākšņu iegūšanu un rezultātiem no 2. un 3. aktivitātes.

2) Sagatavoti paplašinātie kopsavilkumi (extended abstract) konferencei EWLP 2018 “15th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp”, kas norisināsies Portugālē, Aveiro, 26.-29. jūnijā, kurā plāno piedalīties Pētnieks Ramūnas Tupčiauskas ar stenda referātu “Processing of lignocellulosic residues from birch plywood manufacture into biocomposites”, kurā tiks prezentēti rezultāti no 2. un 3. aktivitātes par ekoloģisku skaidu plākšņu iegūšanu sākotnējo parametru izvēli.

Šajā konferencē plāno piedalīties arī Pētnieks Prans Brazdausks ar stenda referātu “Screening of salt catalysed hydrolysis conditions for further processing opportunities of birch inner bark”, kurā tiks prezentēti rezultāti no 1.aktivitātes par pildvielas priekšapstrādes sākotnējo parametru izvēli. Prezentētos un apkopotos rezultātus paredzēts iesniegt publicēšanai starptautiski citējamā žurnālā “Holzforschung Journal”, izdevējs: DE GRUYTER. Žurnāls indeksēts Scopus un Web of Science datu bāzēs ar ietekmes koeficientu 1,87 – 2016. gadā.

14.05.2018.

Dr.sc.ing. Jānis Rižikovs
Projekta zinātniskais vadītājs