VPP Nr.6(ResProd) Projekts Nr.3 „Biomateriāli un bioprodukti no meža resursiem ar daudzpusīgu pielietojumu”

2.posma atskaite

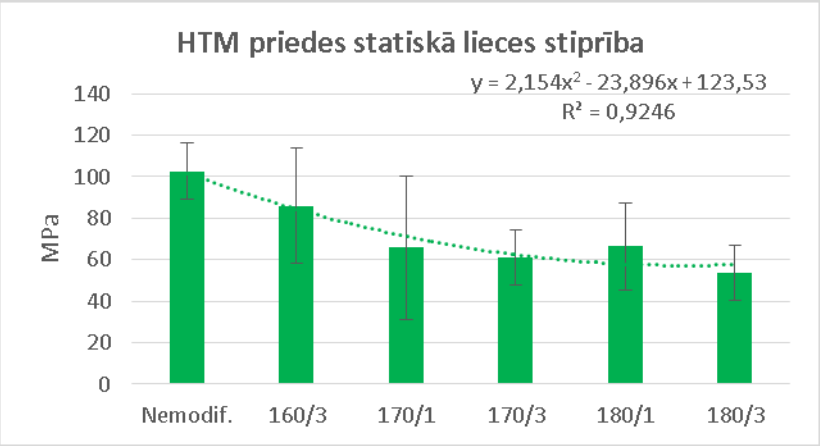
01.08.2015-31.03.2016

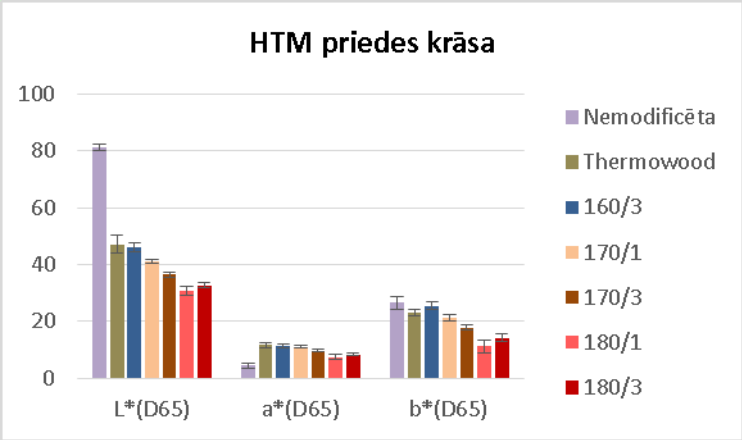
1.uzdevums

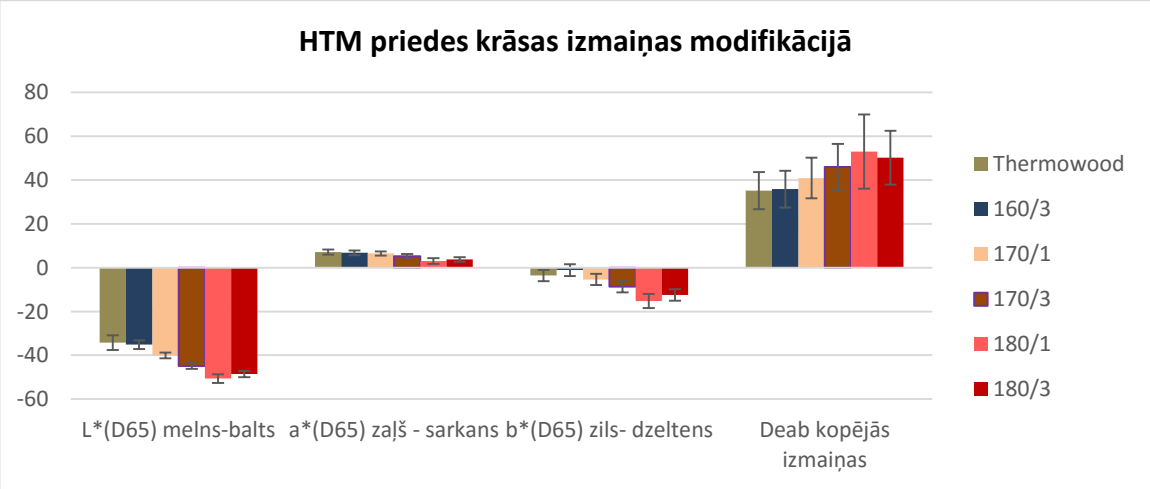
Izpētīt koksnes materiālu konkurētspējas palielināšanas iespējas būvniecībā, uzlabojot koksnes ilgizturības īpašības ar pārklājumiem un modifikācijas paņēmieniem

1.aktivitāte: Modificētas koksnes stiprības uzlabošanas izpēte

Hidrotermiski modificētas (HTM) priedes koksnes īpašības







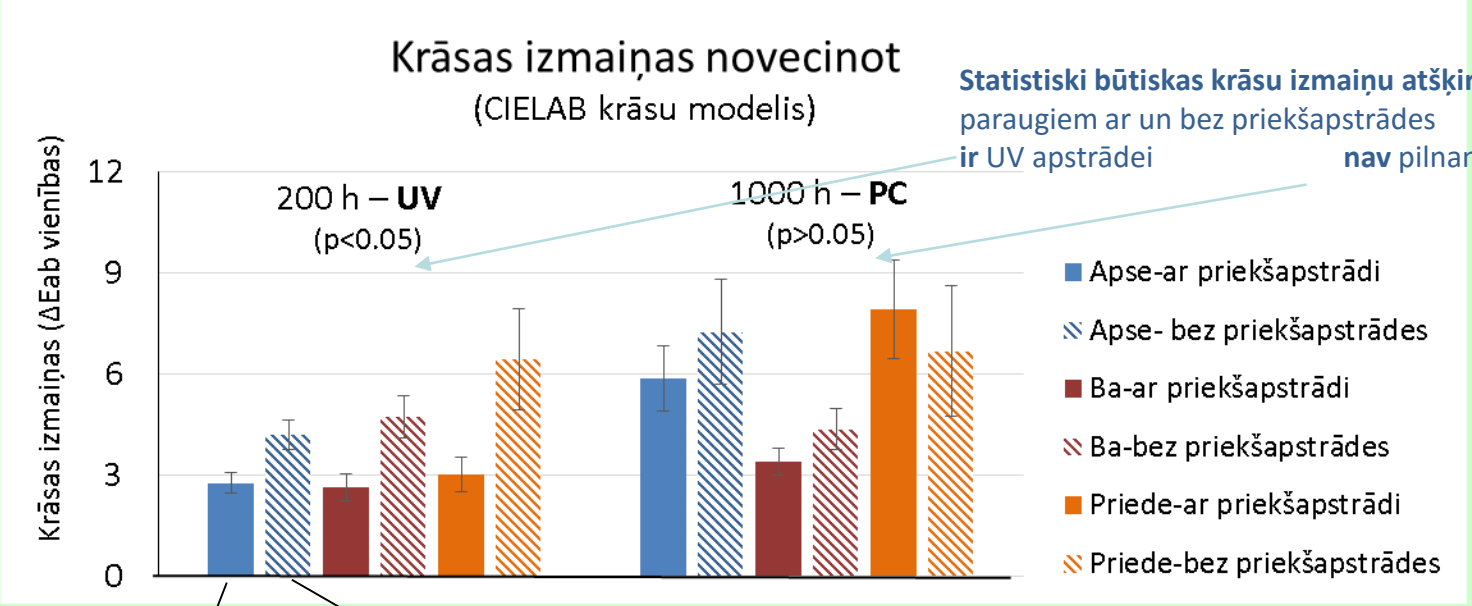
HTM priedes bioizturība	
Režīms (°C/h)	**Masas zudumi pēc sēnes (%)**
170/3	4,8
180/1	4,9
180/3	1,4
Thermowood	1,2

2.aktivitāte: Pārklājumu izstrāde modificētai koksnei

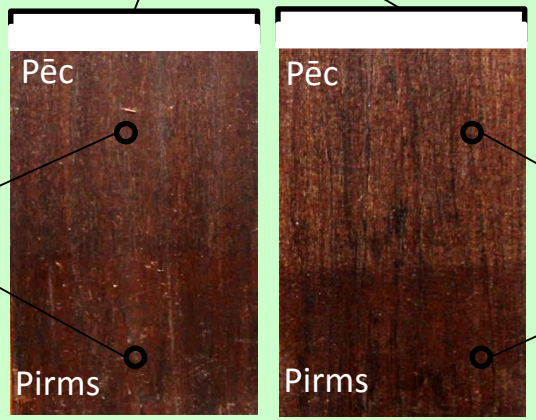
Optimālās pigmentu un UV absorberu kombinācijas modificētas koksnes pārklājumu sastāvos

HTM koksnes dekoratīvās īpašības un to saglabāšana

Priekšapstrāde – $FeSO_4$ ūdens šķīdums (10%) un H_2O_2 ; pārklājums – rūpniecisks (alkīda saistviela, satur UV absorberi); uzklāti 2 slāņi (vid. 20 g/m^2, pārrēķinot uz sauso atlikumu)



Statistiski būtiskas krāsu izmaiņu atšķirības starp paraugiem ar un bez priekšapstrādes **ir** UV apstrādei **nav** pilnam ciklam (PC)



ΔEab -2.7

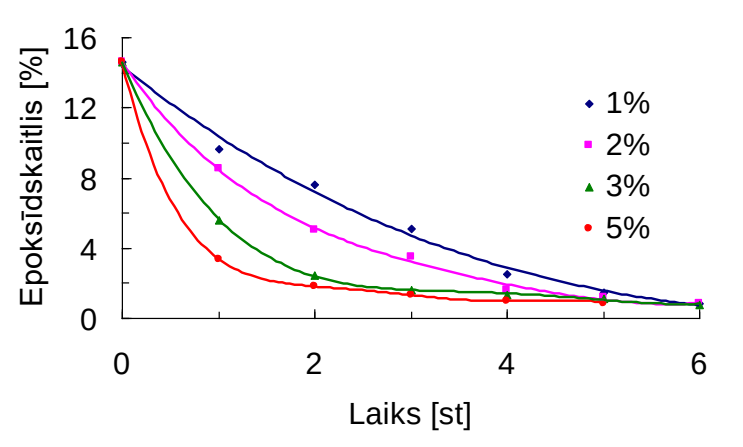
ΔEab - 4.2

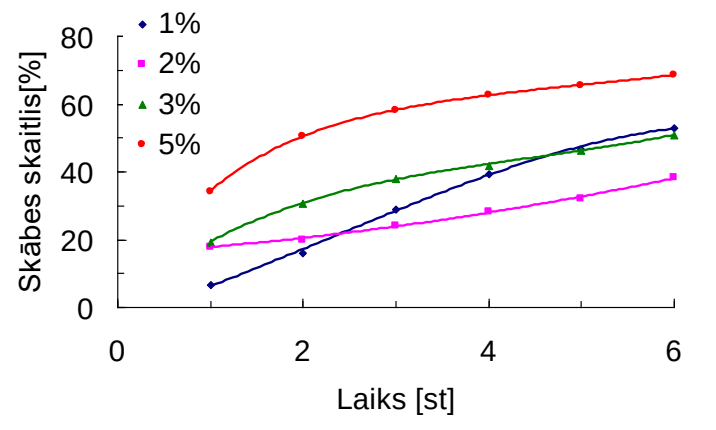
PC – pilns novecināšanas cikls saskaņā ar LVS EN 927-6 (UV + H_2O)

3.aktivitāte: Fosforu saturošu poliolu sintēze

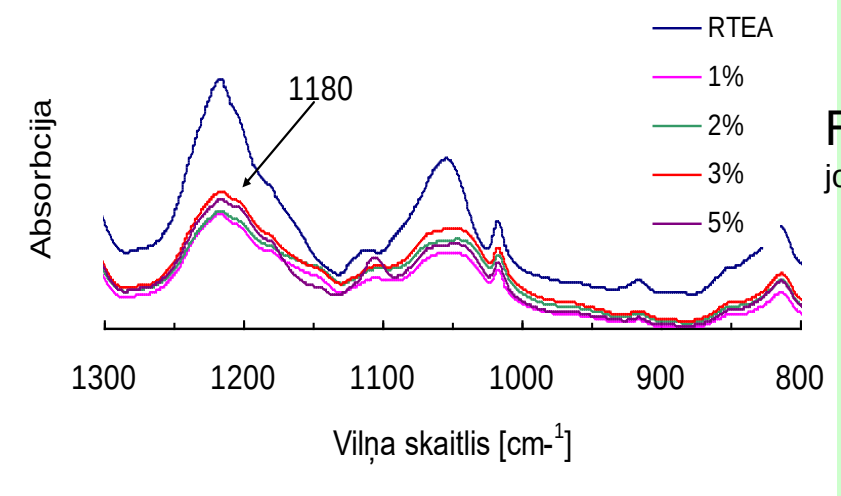
Izstrādāt poliuretānu pārklājumus ar samazinātu degamību uz fosforu saturošu poliolu bāzes koksnes aizsardzībai.

Epoksidēto rapšu eļļu fosforilēšanas kinētika





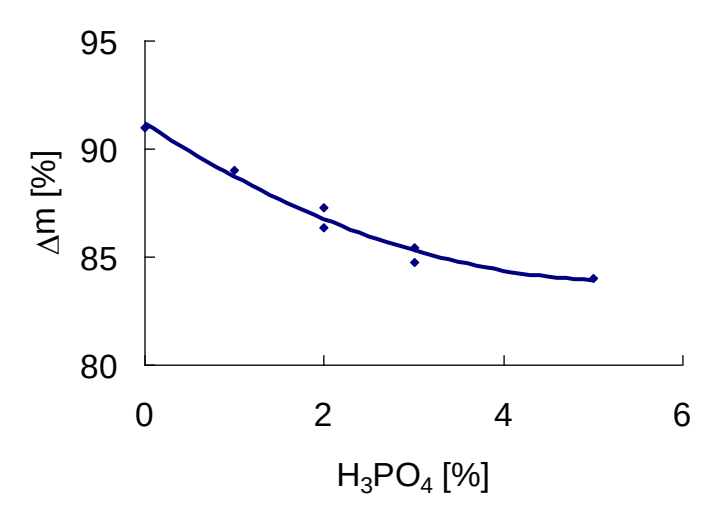
Konstatēts, ka palielinot fosforskābes koncentrāciju paātrinās epoksīdgrupu atvēršanas reakcija, kā arī hidrolīzes rezultātā palielinās sintezētā poliola skābes skaitlis

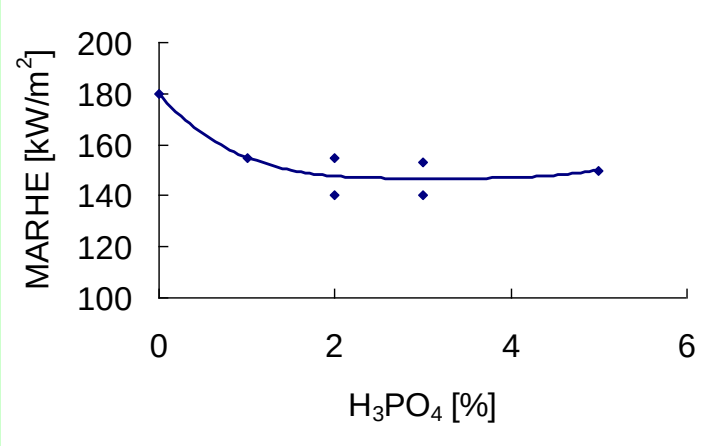


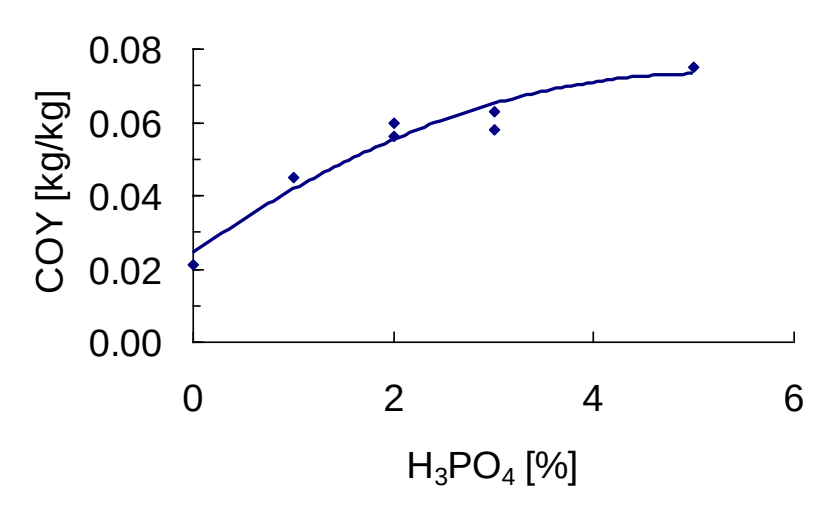
Fosforsaturošo poliuretānu IS-spektri

josla 1180 cm-1saistīta ar P=O grupas svārstībām

Koniskā kalorimetra testi





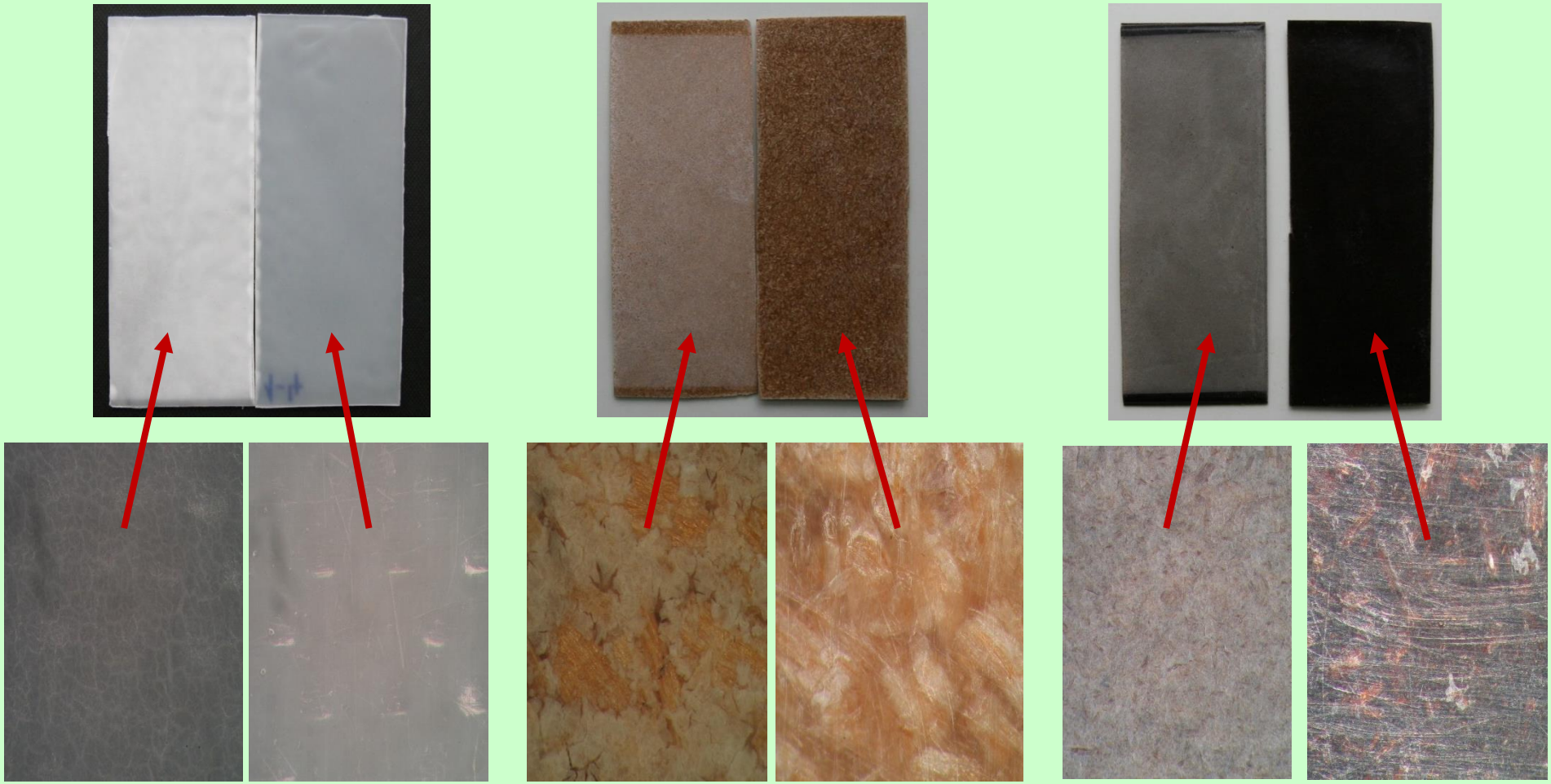


MARHE - maksimālais vidējais siltuma emisijas ātrums

4.aktivitāte:Koksnes materiālu savienojamības ar polimēriem pētījumi

HTM koksnes polimēru kompozīti (KPK)

Polipropilēns (PP) KPK ar nemodificētām skaidām KPK ar termiski modificētām skaidām



Pēc 280h UV izejas Pēc 280h UV izejas Pēc 280h UV izejas

UV iedarbības rezultātā PP kristalizējas (pieaug mikrocietība). KPK ar nemodificētu koksni tiek degradēts polimērs. KPK ar HTM koksni labāk saglabā homogenitāti. Visi KPK zaudē krāsu (nepieciešami UV absorberi).

Koksnes mehāniskās pārstrādes atlieku funkcionalizēšana daudzfunkcionālu kompozītmateriālu uz reciklēta polimēra bāzes ieguvei ar uzlabotām ekspluatācijas īpašībām.

Uzdevumi VPP 2.posmā:

1. Izpētīt mehāniski-ķīmiskās aktivēšanas režīma ietekmi uz modificēto baltalkšņa mikrodaļiņu iznākumu un īpašībām un, pa matojoties uz to, izvēlēt optimālie aktivēšanas parametri jaunu kompozītmateriala pildvielas iegūšanai uz baltalkšņa skaidas bāzes.
2. Noteikt alumīnija kompleksās sāls apstrādes efektu uz jaunu kompozītmateriala pildvielas termostabilitāti.

Kompozītmateriāla pildvielas iegūšanai tika izmantota amooksidēšana, izmantojot mehāniski-ķīmiskais aktivēšanas paņēmienu, un iegūtās koksnes mikrodaļiņas tika raksturotas pēc iznākuma, ķīmiskā un frakcionālā, sastāva, un hidrofili-hidrofobām īpašībām. Mehāniski-ķīmisko aktivēšanu veica planetārās dzirnavās "Retsch PM 100", izmantojot sekojoši aktivēšanas režīmi (1. Tabula).

Planetārās dzirnavās "Retsch PM 100" mehāniski-ķīmiskai aktivēšanai

1.Tabula. **Mehāniski-ķīmiskas aktivēšanas režīmi**

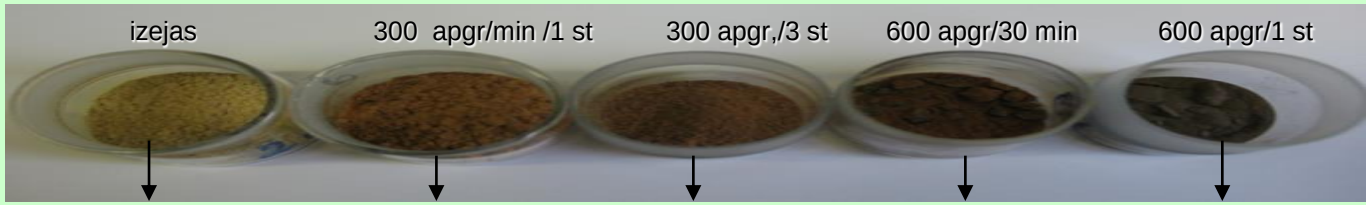
Režīms Nr	Reaģentu attiecība, O/NH_3	Griešanas ātrums, apgr/min	Aktivēšanas ilgums, min
1.	0,1-0,2	100	15-180
2.	0,1-0,2	300	15-180
3.	0,1-0,2	600	15-60

Baltalkšņa koksnes skaida reprezentēja koksnes blakus produktu, kas veidojas mehāniskās pārstrādēs procesā SIA „Saules-1.

Katru mehāniski-ķīmiskais funkcionalizēšanas režīmu raksturoja ar griešanās ātrumu, ilgumu un reaģentu attiecību (amonija persulfāts/bezūdens amonjaks).

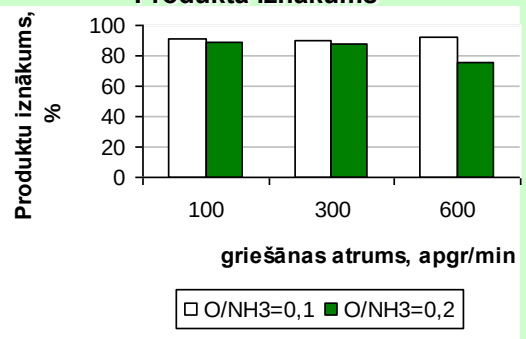
Mehāniski-ķīmiskais aktivēšanas tehnoloģiskā režīma ietekme uz funkcionalizēto baltalkšņa koksnes pildvielu iznākumu, ievadītā slāpekļa saturu un pildvielas daļiņu <100 mkm daudzumu

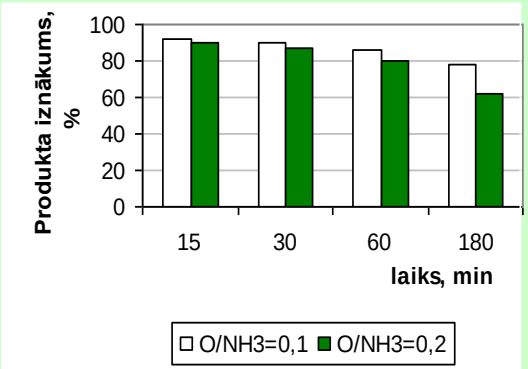
Ar mehāniski-ķīmiskās aktivēšanas ātruma palielināšanos no 100 līdz 600 apgr/min un tās ilguma paaugstināšanos no 15 min līdz 3 st, funkcionalizēto amooksidēto koksnes daļiņu iznākums samazinājās, vidēji, no 90% līdz 78%, kas ir saistīts ar lignocelulozes matricas oksidatīvo degradāciju. Taču, amooksidētā produkta iznākums, kas tika apstrādāts ar reaģentu maisījumu ar O/NH3 = 0,1, ar aktivēšanas ātrumu palielinājumu pieauga, vidēji, no 90% līdz 93 %, kas norādīja, ka kopā ar oksidatīvajiem degradācijas procesiem lignocelulozes matricā vienlaicīgi noris polimerizācijas procesi.



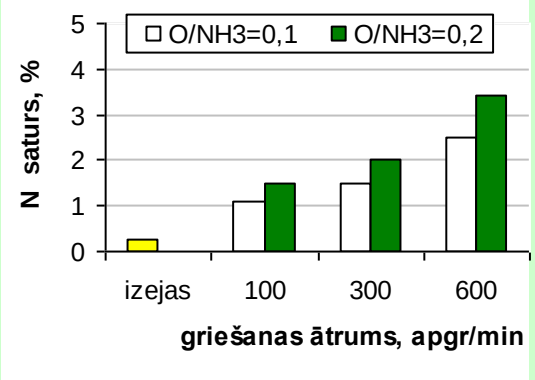
Ievadītā slāpekļa daudzums ar mehāniski-ķīmiskās aktivēšanas ātruma un ilguma pieaugumu palielinājās 10-15 reizes salīdzinājumā ar slāpekļa saturu izejas koksnē. Funkcionalizētās koksnes FTIR spektri parādīja, ka slāpeklis lignocelulozes matricā var veidot gan amīda, gan kovalentās C-N-C saites, kuras paaugstina koksnes daļiņu hidrofobitāti. Polimerizācijas procesi, kuri norisā pie augstā griešanas ātruma un lielā aktivēšanas ilguma, veicina amooksidēto produktu mehāniskās stiprības pieaugumu, uz ko norada koksnes daļiņu < 100 iznākuma samazināšanās, vidēji, par 17-30%.

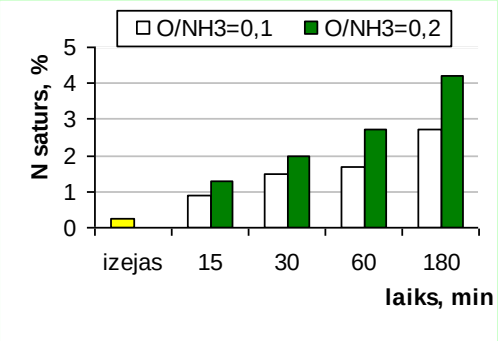
Produkta iznākums



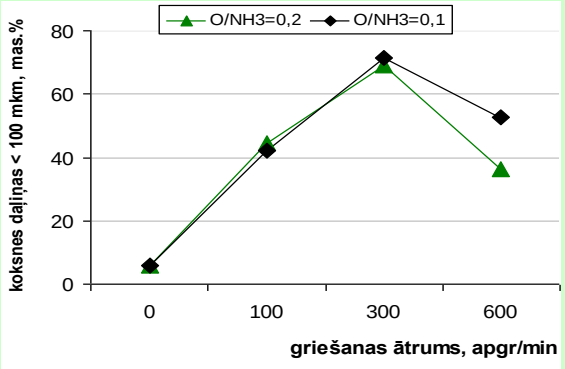


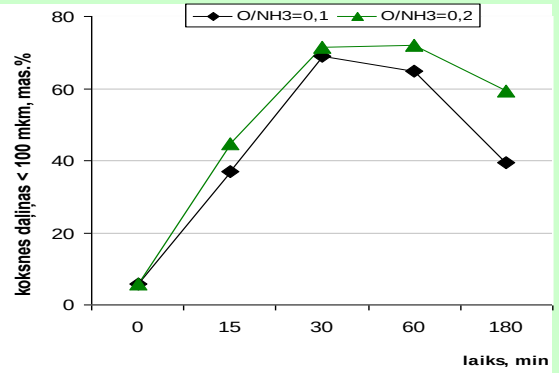
Ievadītā slāpekļa saturs





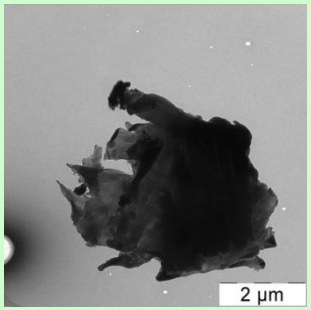
Pildvielas daļiņu < 100 mkm daudzums

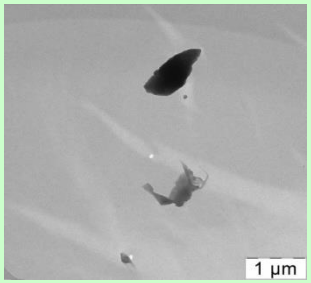


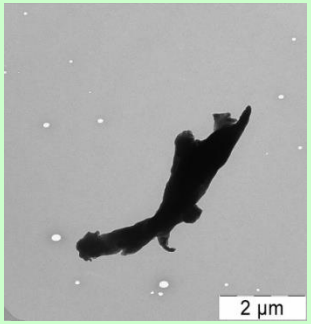


Funkcionalizētās baltalkšņa koksnes pildvielas raksturojums

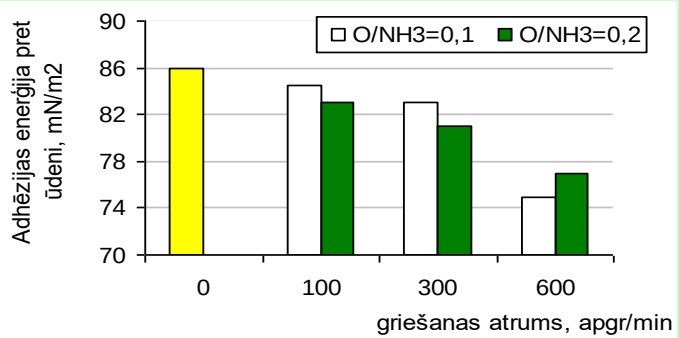
Pildvielas daļiņu izmēri un forma (TEM mikroattēli)

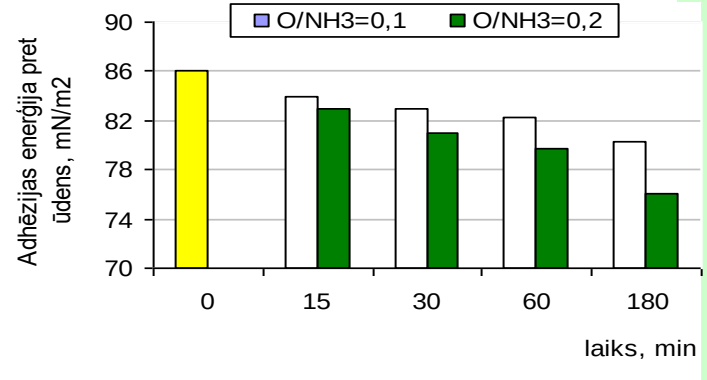




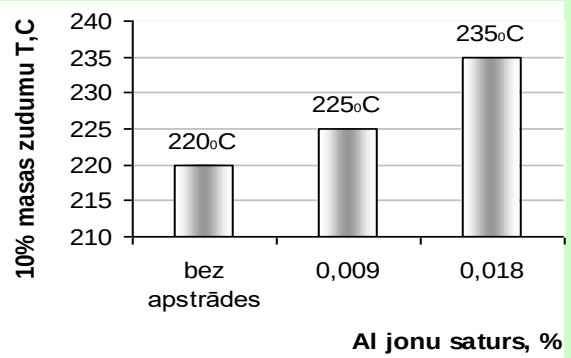


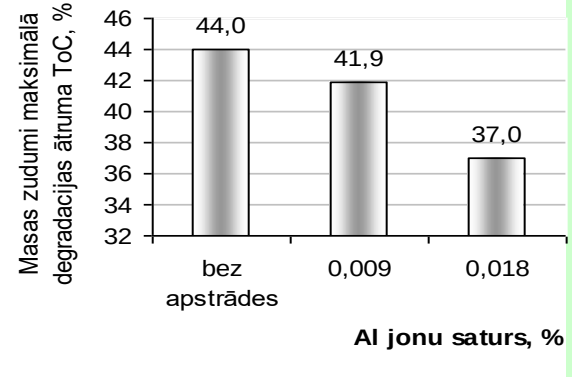
Adhēzijas enerģija attiecībā pret ūdeni





Al kompleksās sāls apstrādes ietekme uz mikrodaļiņu termostabilitāti





Funkcionalizētām koksnes mikrodaļiņām ir gan apaļa, gan izstiepta forma saskaņā ar iegūtajām TEM mikroattēliem. Dažādām izstieptas formas microdaļiņām gareniskā šķērsgriezuma virzienā izmēri ir mazāki par vienu mikronu. Polimerizācijas procesi, kuros aktīvi piedalās lignīns, kā arī amīda un citu kovalento saišu veidošanās lignocelulozes matricā veicina funkcionalizēto daļiņu dzeta potenciāla pazeminināšanos, to slapināšanas ar ūdens leņķu paaugstināšanos, un adhēzijas enerģijas attiecībā pret ūdeni pazeminināšanos par 10-12 mN/m2 salīdzinājumā ar izejas koksni ar aktivēšanas ātruma un ilguma pieaugumu.

Lai samazinātu funkcionalizēto koksnes daļiņu destrukciju kompozītmateriālu pārstrādes procesā, tās tika apstrādātas ar alumīnija kompleksa sāļām. Masas zudumu pazeminināšanās un maksimālā destrukcijas ātruma temperatūras paaugstināšanās norada uz amooksidēto daļiņu, kas saturēja alumīnija jonus helātkompleksu veidā, termostabilitātes palielināšanos salīdzinājumā ar neapstrādāto amooksidēto koksni.

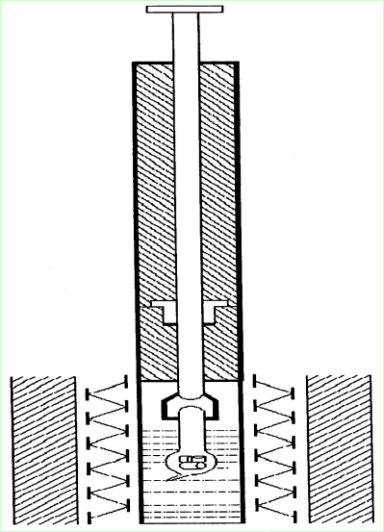
Secinājumi: Izejot no iegūtajiem rezultātiem, funkcionalizētās pildvielas iegūšanai ar mikrodaļiņu < 100 mkm maksimālo iznākumu tika izvēlēts sekojošais tehnoloģiskais režīms**: griešanas ātrums 300 apgr/min ar ilgumu 30-60 min.**

2.uzdevums

Novērtēt lapkoku koksnes bezatlikuma izmantošanu Latvijas ekonomikai vajadzīgu produktu iegūšanai, izmantojot progresīvas ķīmiskās un termiskās priekšapstrādes metodes un mūsdienīgas pētniecības iekārtas

1.aktivitāte: Jaunu oglekļa materiālu izstrāde

Setaram C-80 kalorimeters

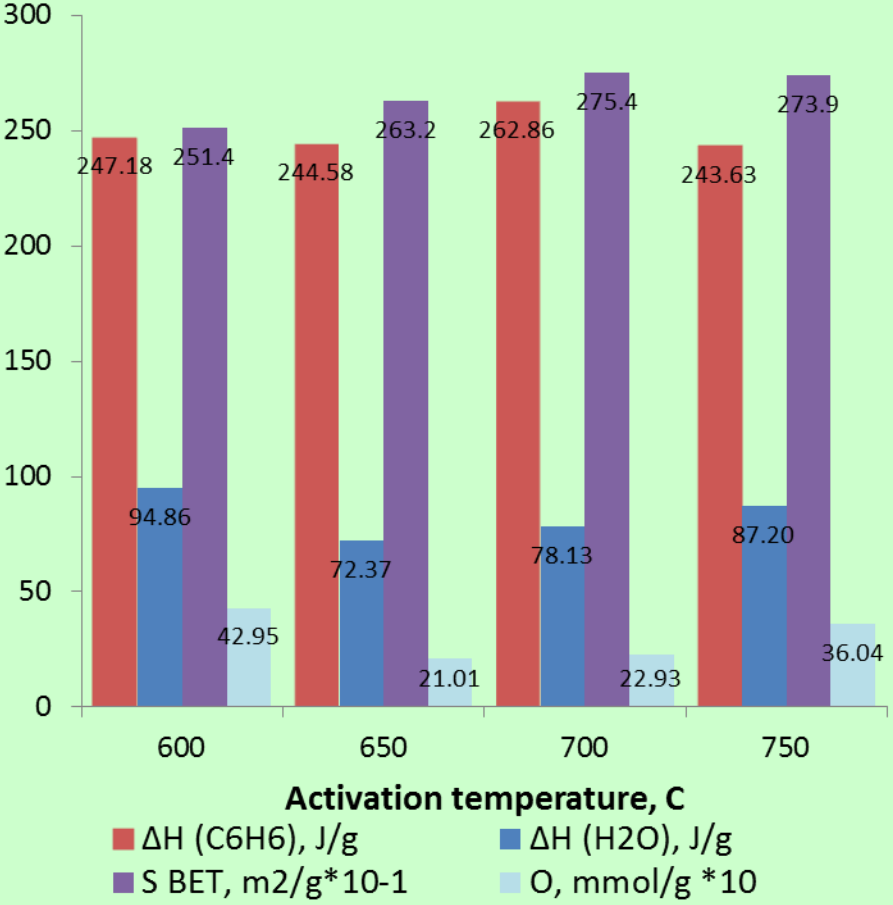


Immersijas kalorimetetrijas iekārtas shēma

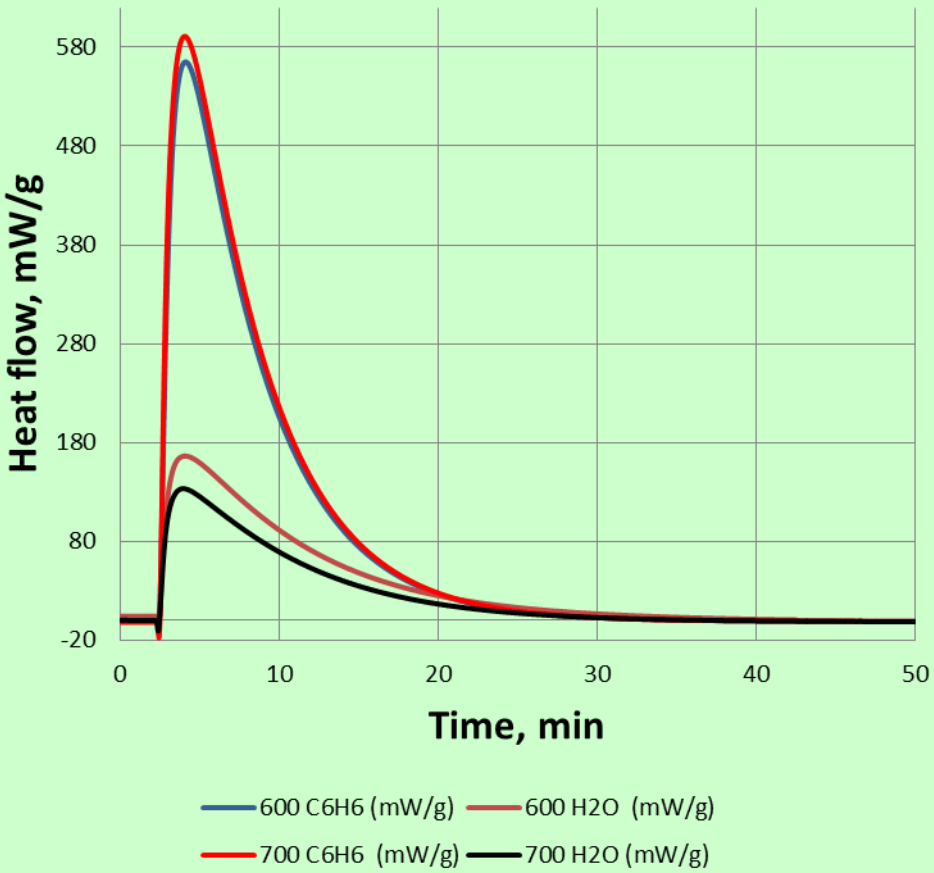
Termodinamisko mijiedarbības (entalpijas) funkciju noteikšana polāriem un nepolāriem šķidrumiem (ūdens, benzols, organiskie elektrolīti u. c.) ar aktivēto ogļu funkcionālajām grupām atkarībā no iegūšanas nosacījumiem bija veikta ar Setaram C-80 Kalvet-tipa immersijas kalorimetru. Apmēram 50 mg AO parauga tika degazēta stikla ampulā 2 stundas pie 300°C, 10^{-3} bar. Pēc tam ampula bija hermētiski sakausēta ar gāzēs degli, ieliktā kalorimetrā šūnā un salauzta termiskā līdzsvarā apstākļos. Termiskie efekti bija reģistrēti un apstrādāti ar CALLISTO programmatūru.

Immersijas kalorimetrija dod informāciju par poraino struktūru **pieejamību šķīdumiem un virsmas skābekļa grupu saturu.** Nosakot entalpiju AO paraugiem, kas iegūti dažādās temperatūrās (600-750°C), polārā (ūdens) un nepolārā (benzols) šķīdumā tika noskaidrota korelācija starp entalpiju, īpatnējo poraino virsmu un virsmas skābekļa daudzumu, kas svarīgi dubultā elektriskā slāņa veidošanai SK.

Tiek paradīts, ka **minimālais skābekļa saturs** un **maksimālā porainā virsma** paraugos ir tad, kad aktivācija notiek 650-700°C temperatūrā. Tieši šiem paraugiem tika noteikta **minimālā elektropretestība un maksimālā ietilpība.** Tas nozīme, ka, salīdzinot porainību un entalpiju, var prognozēt elektrodu uzvedību SK



AO porainas struktūras un skābekļa satura raksturojums



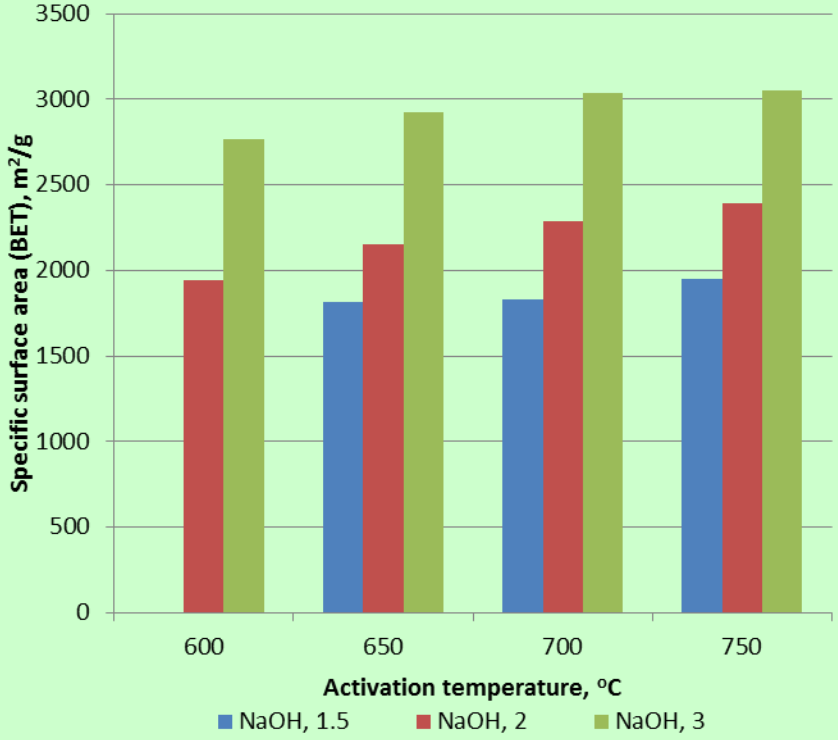
AO slapināšanas enerģijas ar H_2O un C_6H_6

Izmantojot izstrādāto metodoloģiju, iegūtas aktīvas ogles, pie dažādām aktivācijas temperatūrām un aktivatora daudzumu. Ir noteikts, ka

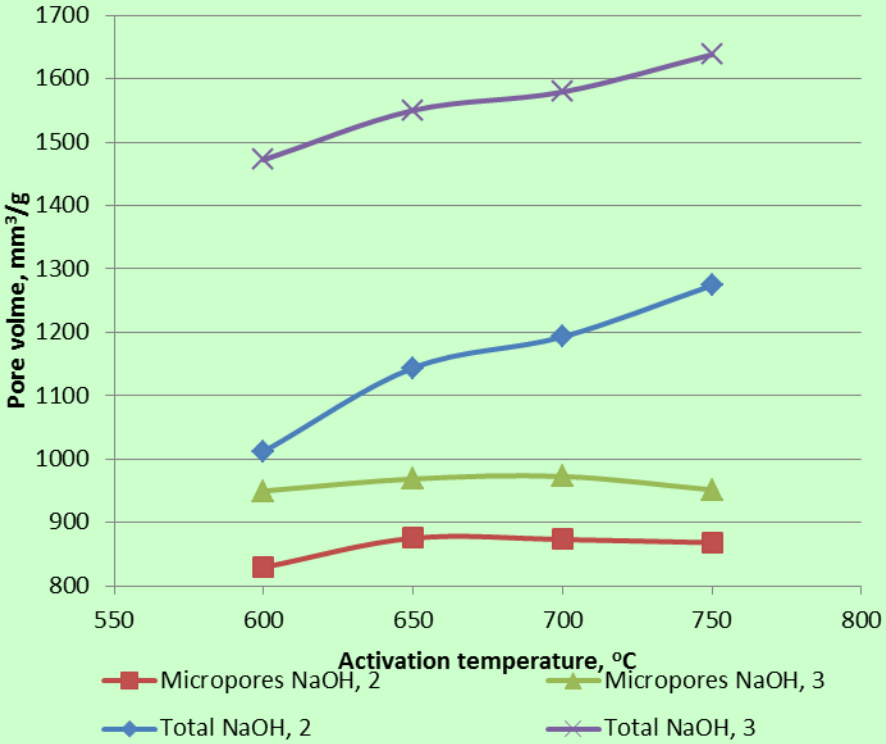
•Palielinot aktivatora daudzumu un temperatūru, pieaug poru tilpums, porainā virsma un vidējais mikroporu izmērs.

•Paaugstinot temperatūru, pieaug poru tilpums un porainā virsma, bet mikroporu tilpums kopējā poru tilpumā samazinās.

•Izmantojot attiecību aktivators: izejmateriāls – 3:1, tērauda konteinera Fe katalītiski palielina porainību.



AO porainas virsmas atkarība no aktivācijas temperatūras (attiecība K 1,5 -3)



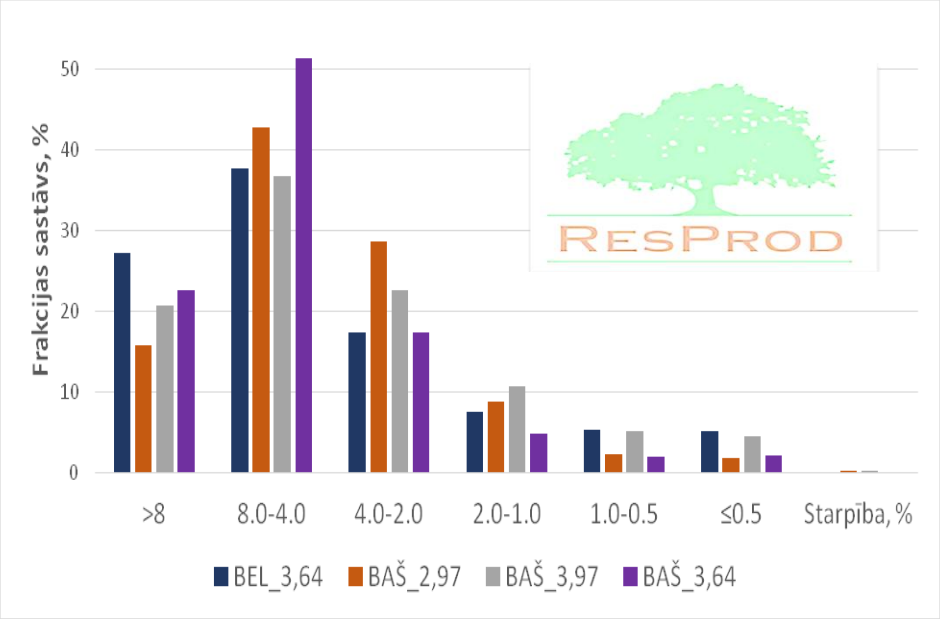
AO kopējais un mikroporu tilpums atkarība no aktivācijas temperatūras (attiecība K 2-3)

2.aktivitāte: Tvaika sprādziena priekšapstrādes masas izmantošanas pētījumi

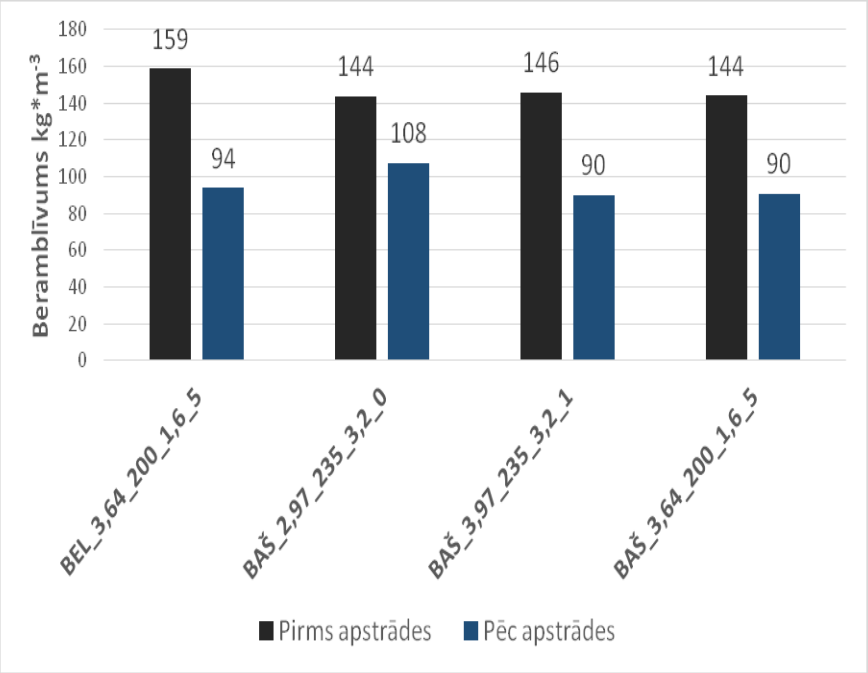
Mērķis: Darba mērķis ir izstrādāt iespējamo beramo izolācijas no baltalkšņa šķeldas (BAŠ) vai skaidas (BAS) un finiera ražošanas lēveriem (BEL). Priekš pētījumā tika pētīti tvaika sprādziena (TS) režīmu, mitruma, frakcijas, materiāla veida ietekme uz sašķiedrošanos pakāpi, ko izsaka ar blīvumu pēc šķiedrošanas

Priekš pētījumu rezultāti: Mainot temperatūras režīmus, spiediena parametrus, materiāla mitrumu tika atlasīti četri materiāli (1.att. apzīmēti ar sarkanu bultu) ar tālāku iespējamo pielietojumu, kā izolācijas materiālu, kas arī tiks izmantoti tālākai pētniecībai.

Paraugs	Tvaika sprādziena apstākļi			
	t, ^{0}C	P, Bar	T, min	R_0
BEL	200	16	5	3,64
BAŠ	235	32	0	2,97
BAŠ	235	32	1	3,97
BAŠ	200	16	5	3,64



Rezultāti



Secinājumi

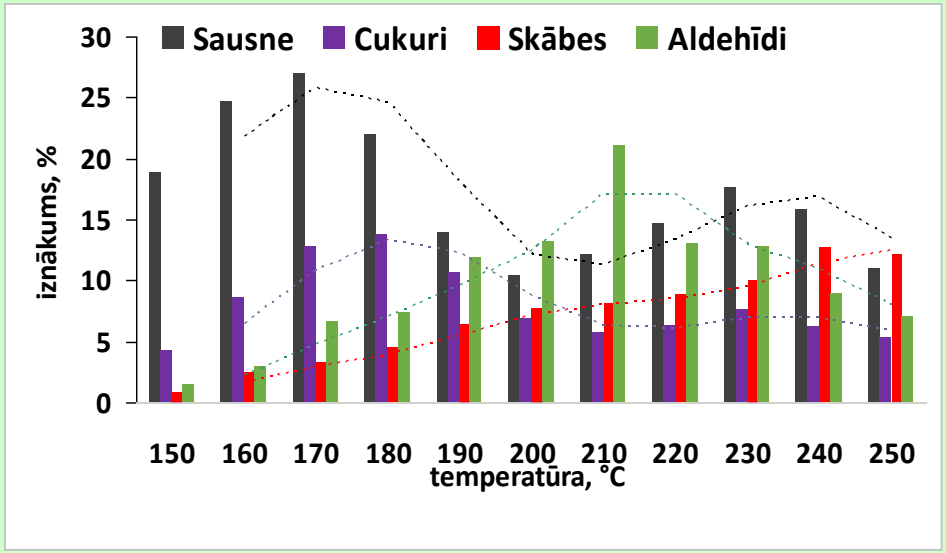
1.Beramblīvums ir palielinājies no 60 kg*m^{-3} līdz 90 (108) kg*m^{-3} salīdzinājumā ar priekš pētījumu, jo notikusi šķiedru aglomerācija un tās veido pikas.

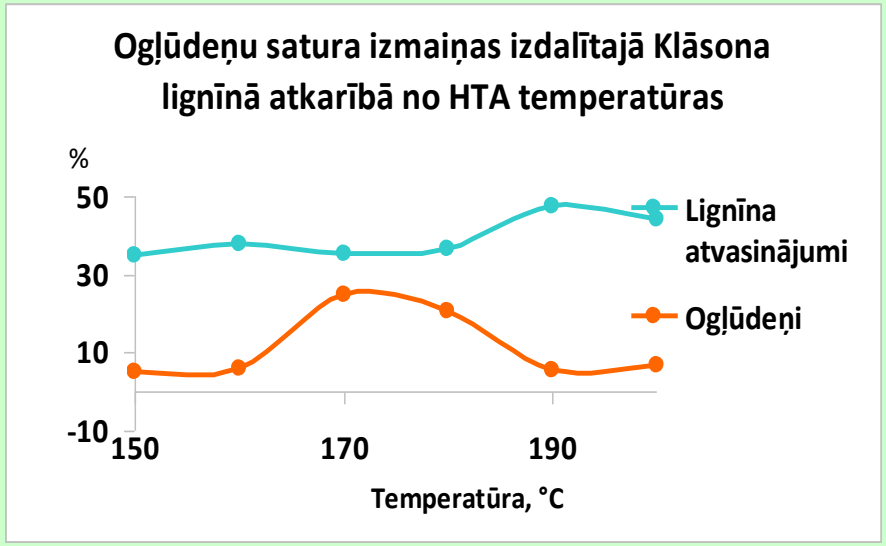
2.Šķiedras pēc apstrādes uzreiz jāžāvē, lai neveidotos šķiedru aglomerācijas.

3.Sijājot konstatēts, ka vairāk kā 70 % no šķiedru masas veido šķiedru kūļus, kas liecina par TS nevienmērīgu ietekmi uz apstrādājamo materiālu.

3.aktivitāte: Hidrotermiskās apstrādes izpēte

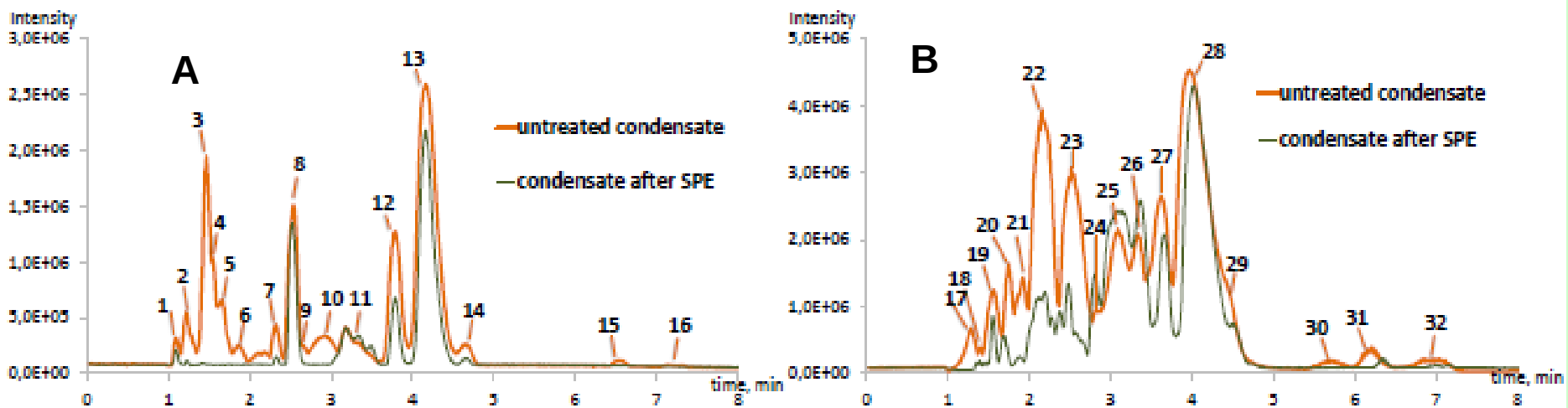
Bērza koksnes HTA produktu iznākums atkarībā no temperatūras



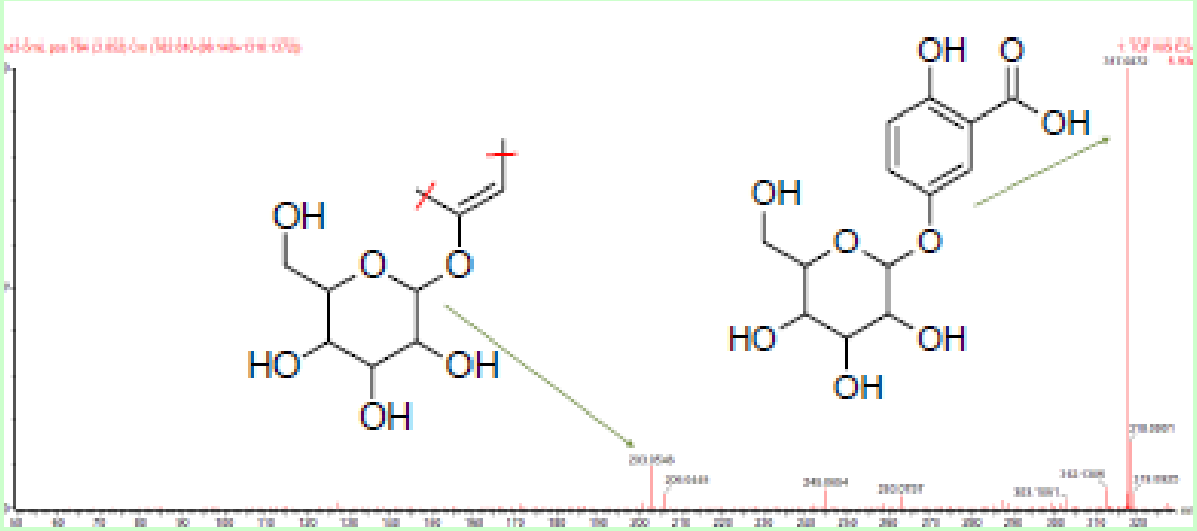


No paraugiem izdalīti Klāsona lignīni un konstatēts, ka pie HTA temperatūras 160-190^{0}C, tie satur celulozi, par ko liecina analītiskās pirolīzes rezultāti.

UPLC kombinācijā ar TOF-MS izmantošana šķidrās fāzes analīzei



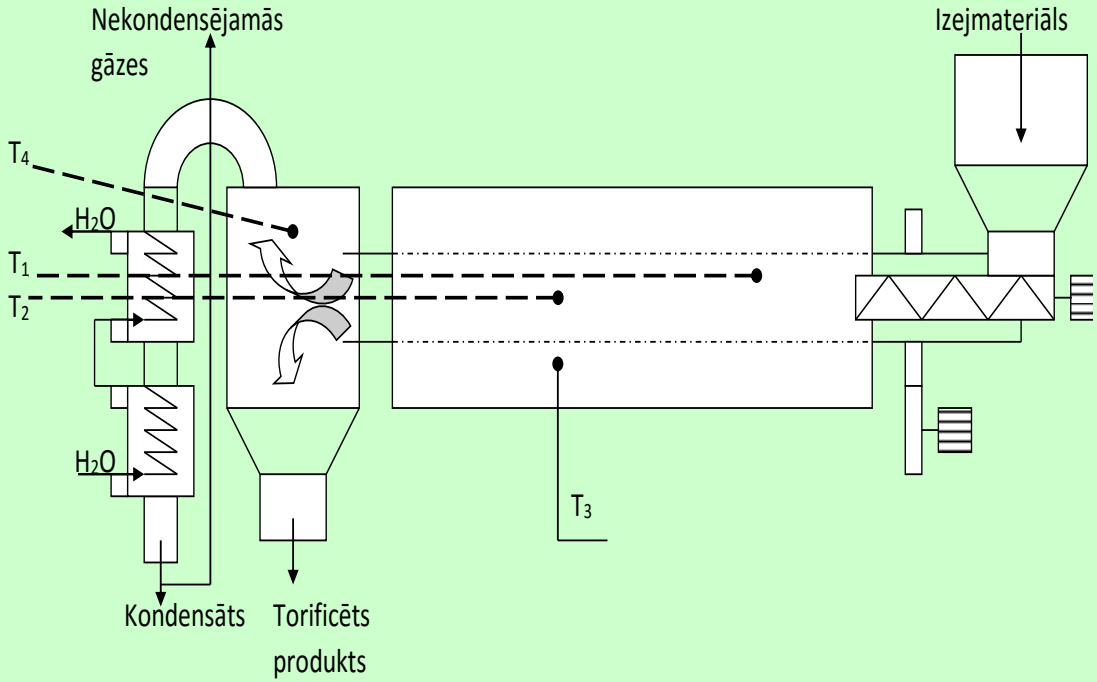
Šķidrās fāzes analīze ar un bez priekšapstrādes izmantojot: A- negatīvo jonizāciju, B- izmantojot pozitīvo jonizāciju

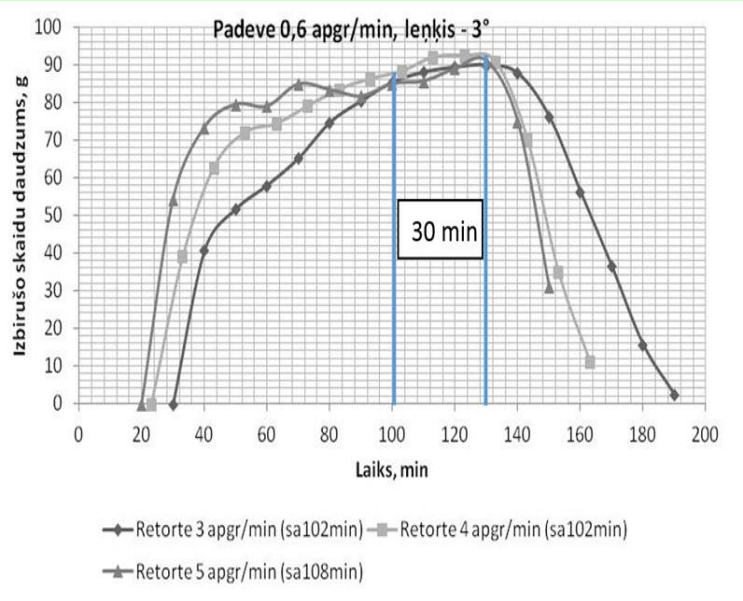


Novērtētas iespējas veikt atkarībā no izvēlētā detektora individuālu savienojumu kvantitatīvu un kvalitatīvu noteikšanu

Piemērs: fenilglikozīda identifikācija (24.smaile)

4.aktivitāte „Koksnes torificēšanas procesa pētījumi”





Torificēšanas priekšrocības:

- samazina mitrumu
- samazina O/C attiecību
- palielinās siltumspēja
- uzlabojās malšanas īpašības
- palielinās enerģijas blīvums

Eksperimenta parametri:

- Izejviela - bērza koksne;
- Temperatūra 250-280°C;
- Gliemežbarotāja rotācija – 0,6 min^{-1};
- Leņķis pret plakni 3°
- Retortes rotācija 4,0 min^{-1}

Temp.	Vidējais a.s. masas zudums (%)	Gaistvielas (%)	Pelni (%)	Negaist. ogleklis (%)	Sadegšanas siltums (MJ/kg)	Mitrums (%)	Sadegšanas siltums uz a.s.m. (MJ/kg)
Izejv.	0	88,71	0,30	10,99	17,5	8,5	19,1
250	6,1	85,93	0,32	13,75	18,4	4,1	19,2
260	11,7	82,64	0,37	16,99	19,3	2,9	19,9
270	15,4	82,52	0,33	17,15	19,4	3,2	20,0
280	21,6	79,28	0,45	20,27	20,1	3,2	20,8

Secinājumi:

- Izmantojot bērza koksni kā lapu koksnes modeļvielu, veikta rotējošās pirolīzes retortes kalibrācija, uzlabojot skaidu padevi, kā rezultātā sasniegta retortes ražība 780 g/h.
- Izpētīta padeves ietekme uz vidējo paraugu, kā rezultātā izvēlēts vidējās frakcijas diapazons, kad daļiņu vidējais uzturēšanās laiks retortē ir 30 minūtes.
- Paaugstinoties torifikācijas temperatūrai no 250 līdz 280°C uzlabojās iegūtā produkta kurināmā īpašības, sasniedzot negaistošā oglekļa daudzumu virs 20% un sadegšanas siltumu virs 20 MJ/kg.
- Tālāk jāturpina pētījumi, ceļot torifikācijas temperatūru, lai sagaidītu iespējamo eksotermas parādīšanos un sekojot produkta kurināmā īpašību un strukturālo ogļūdeņražu izmaiņām.

RESPROD

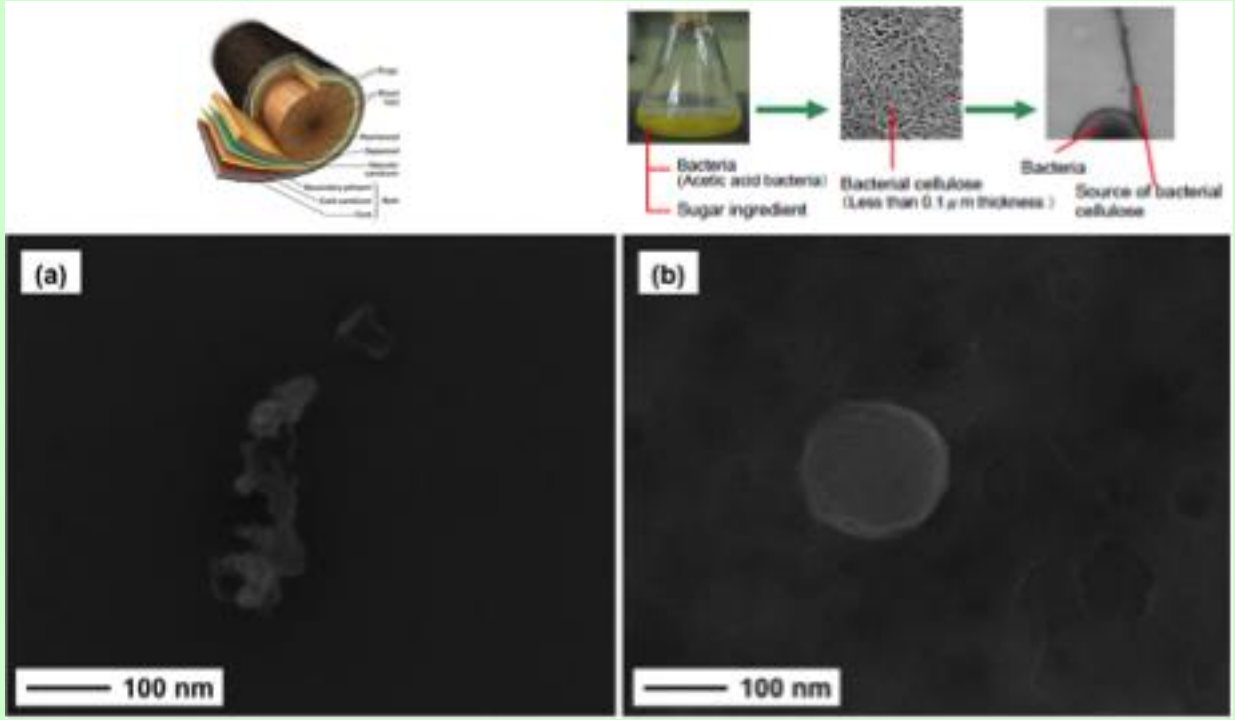
3.uzdevums

Meklēt risinājumus produktu kompleksai izstrādei no mizām un koksnes komponentiem ar sintētiskiem vai rūpnieciskiem analogiem salīdzināmām vai labākām īpašībām un plašu pielietošanas spektru dažādās tautsaimniecības nozarēs, paātrinot un ekonomiski uzlabojot tehnoloģiskos procesus

1.aktivitāte: Nanodaļiņu ieguve no koku mizām un to īpašību izpēte

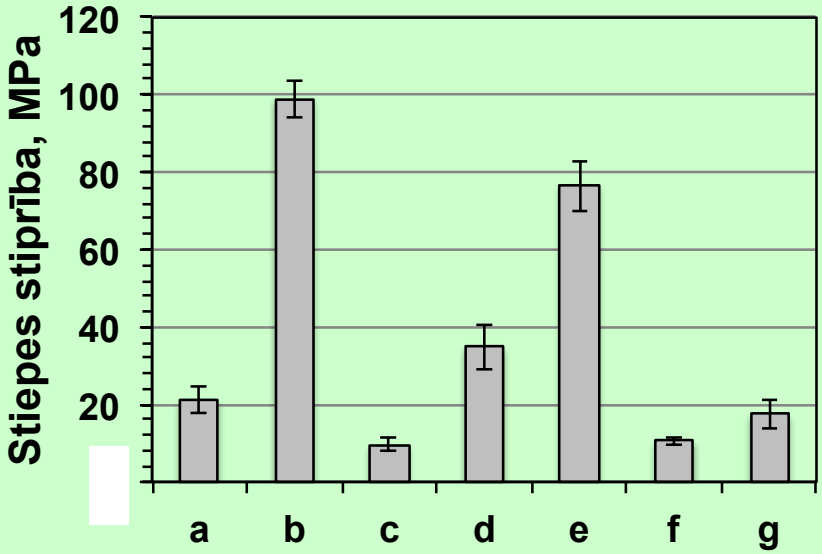
Celulozes un bakteriālās celulozes nanodaļiņas

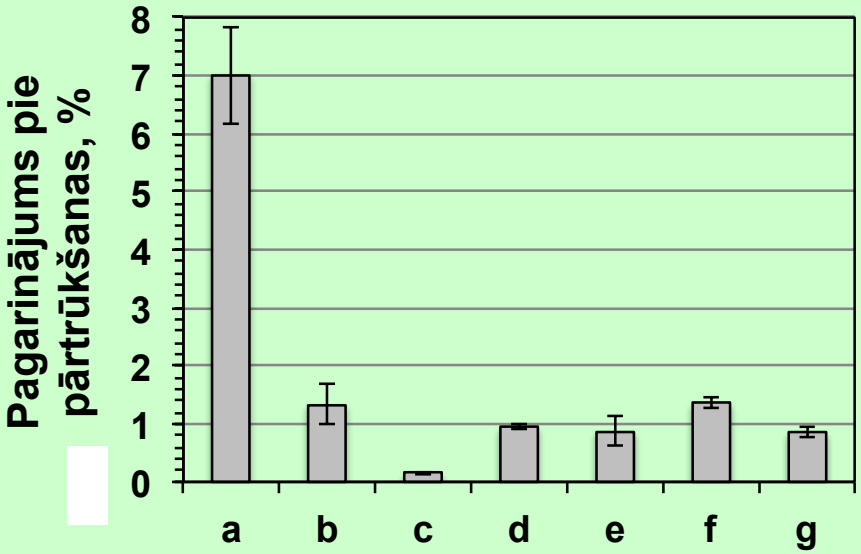
Iegūtas sfēriskas **bērza celulozes** (*Birch Kraft Pulp, Södra Cell AB, Sweden*) un **bakteriālās celulozes** (biosintezēta, izmantojot baktēriju *Komagataeibacter rhaeticus*) nanodaļiņas, izmantojot izstrādāto un optimizēto **termokatalītisko nanodaļiņu iegūšanas metodi ar oksidēšanas priekšapstrādi**:



1. attēls. Oksidēšanas priekšapstrāde ar amonija persulfātu (OX): (a) bērza celulozes un (b) bakteriālās celulozes nanodaļiņu morfoloģija.

Biopolimēra plēvju raksturojums

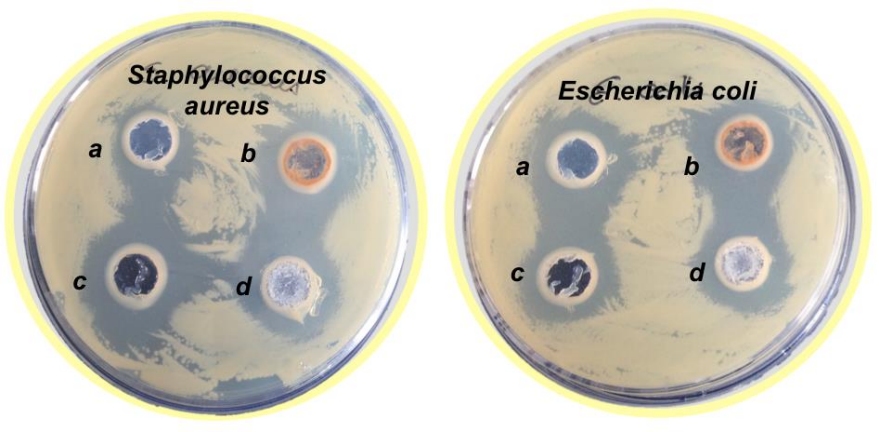




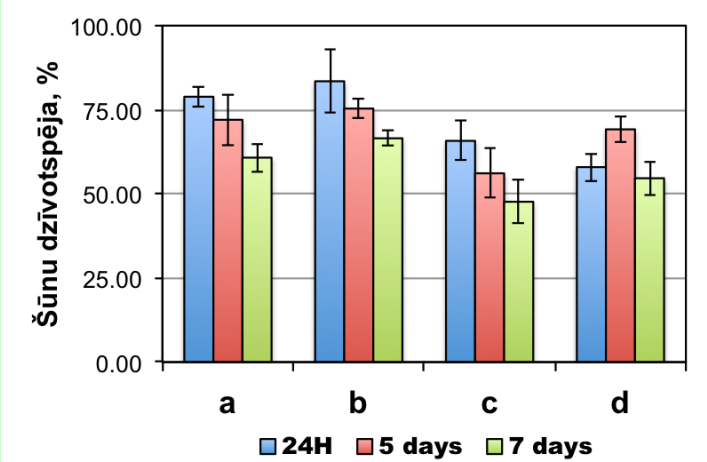
2. attēls. Nanodaļiņu plēvju mehāniskās īpašības: (a) bakteriālās celulozes filma (biosintezēta, izmantojot baktēriju *Komagataeibacter rhaeticus*), (b) OX-bakteriālās celulozes filma, (c) OX-bērza celulozes filma, (d) hitozāna filma, (e) hitozāna-OX-bakteriālās celulozes filma, (f) hitozāna-OX-bērza celulozes filma un (g) hitozāna-OX-bērza mizas filma (salīdzinājumam dati no iepriekšējā pētījuma perioda).

(!) Hitozāna matricā var tikt iekļautas termokatalītiski oksidētas celulozes nanodaļiņas, lai uzlabotu mehāniskās īpašības**.**

Biopolimēra plēvju raksturojums



3. attēls. Antibakterialitātes testu rezultāti pret patogēnajām baktērijām, *E. coli ATCC 25922* un *S. aureus ATCC 25923*: (a) hitozāna filma, (b) hitozāna-OX-bērza mizas filma, (c) hitozāna-OX-bakteriālās celulozes filma, (d) hitozāna-OX-bērza celulozes filma.



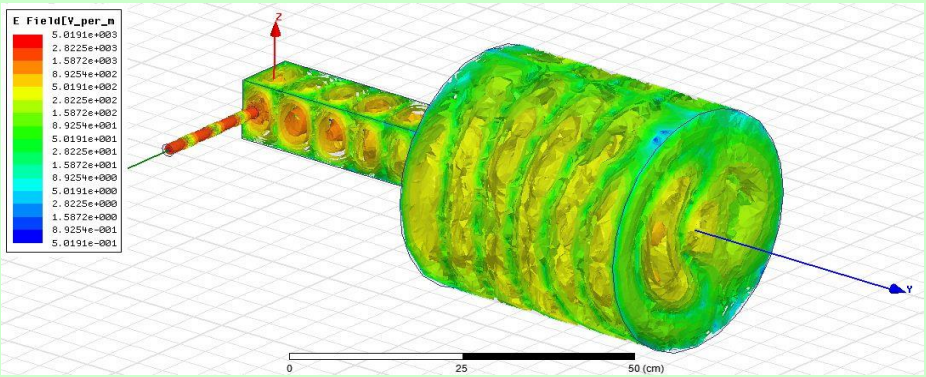
4. attēls. Saos-2 šūnu dzīvotspēja: (a) hitozāna filma, (b) hitozāna-OX-bakteriālās celulozes filma, (c) hitozāna-OX-bērza celulozes filma, (d) CH-OX bērza mizas filma.

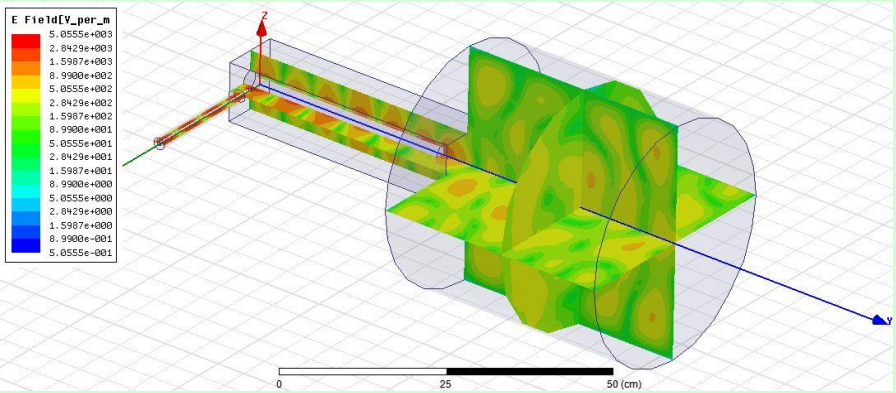
(!) Hitozāna matricā, iekļaujot celulozes nanodaļiņas, var tikt uzlabotas bioloģiskās īpašības – *in vitro* šūnu biosaderība un antimikrobiālā aktivitāte pret patogēnajām baktērijām**.**

2.aktivitāte: Mizu priekšapstrādes ietekme uz to ekstrakciju izpēte

Biomasas apstrāde/ekstrakcija mikroviļņu laukā

Biomasas ekstrakcijai mikroviļņu laukā izmantota jauna LV KĶI izveidota oriģināla dizaina iekārta. Viļņvada un rezonatora optimālā konfigurācija tika aprēķināta, izmantojot matemātiskās modelēšanas metodi. Aprēķinātie rādītāji, kas liecina par elektriskās enerģijas zudumu samazināšanos pie tās pārvades no magnetrona uz absorbētāju, kalpoja par optimizācijas pamatkritērijiem. Elektriskā lauka intensitātes sadalījuma 3D diagramma, kas tika iegūta izmantojot intensitātes relatīvo rādītāju krāsu skalu, liecina par intensitātes vienmērīgu sadalījumu, jo diagrammā nav kontrastu krāsu



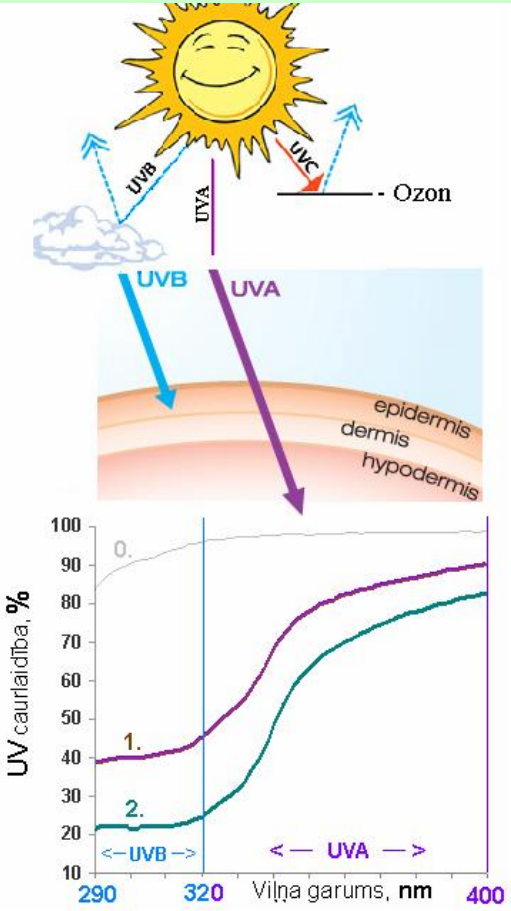


Trīsdimensiju sadalījums elektriskā lauka vektora lielumam modelī un elektriskā lauka vektora lieluma sadalījums dažādās modeļa sekcijās

Impulsveida enerģijas padeve ļauj izslēgt no iekārtas konstrukcijas maisītāju, jo magnētiskā lauka intensitātes gradienta izlīdzināšanas laikā notiek tā saucamā "pašmaisīšana Tas vienkāršo iekārtas konstrukciju un arī samazina kopējo enerģijas patēriņu.

Augsta mikroviļņu eneģijas absorbcija, kas raksturīga biomasai un šķīdinātājiem, nodrošina būtisku ātrāku substrāta uzsildīšanu salīdzinājumā ar konvektīvo sildīšanu

Iegūti divi saules aizsargkrēmi, kas satur dabīgu augu izcelsmes ultraviolētā starojumu (UV) absorbētāju: lignīna un pinosilvīnu kompozīciju: kā izejvielas ņemtas koksnes mehāniskās pārstrādes blakusprodukti. UV caurlaidības diagrammā redzams, ka HEMMOS krēmi ar lignīna un pinosilvīna piedevām UVB apgabalā samazina tā iedarbību uz ādu 2 vai 4 reizes, un UVA apgabalā samazina to par apmēram 20%



Kosmētiskie krēmi iegūti LV KĶI sadarbībā ar Latvijas ražotāju SIA "Fide"

Saules aizsargkrēmu caurlaidības spektri saules spektra ultraviolētā starojuma apgabalā: 0. - krēms bez piedevām; 1. un 2. - krēms ar lignīna un pinosilvīna piedevām

Sasniegtie rezultatīvie rādītāji

Zinātniskās publikācijas:

orģinālo zinātnisko rakstu skaits (*SCOPUS*)- **7**

oriģinālo zinātnisko rakstu skaits *ERIH* (A un B) datubāzē iekļautajos žurnālos vai konferenču rakstu krājumos - ***2***

konferenču tēzes- **36**

Iesniegti patenti- 1

Programmas ietvaros aizstāvēto darbu skaits:

aizstāvētie promocijas darbi- **0**

aizstāvētie maģistra darbi- **0**

Programmas gaitas un rezultātu popularizēšanas interaktīvie pasākumi **:**

dalība konferencēs- **16** ;

populārzinātniskās publikācijas- **0**

dalība izstādēs- **1**

populārzinātniskas lekcijas par programmas rezultātiem- **2**

Apvārsnis 2020 iesniegto projektu skaits – **5**

Zinātniskajai institūcijai programmas ietvaros piesaistītā privātā finansējuma apjoms- **15 000.- EUR**

Paldies par uzmanību !

Jautājumi ?!