



**Projekta “Bezatlíkuma tehnoloģija bioetanola un citu vērtīgu produktu ieguvei no  
lapkoku koksnes” partnera „Rīgas Tehniskā universitāte  
atskaite par 7. periodu (01.03.2013 - 31.07.2013)**

Periodā tika veikti pētījumi šīs aktivitātes ietvaros:

**1.2. Bioetanola iegūšanas pētījumi (veiks RTU un LU):**

1.2.5. Pētījumi par imobilizētā rauga izmantošanas efektivitāti iegūstot etanolu:

- spirta raugu imobilizācijas iespējas uz dažādiem substrātiem;
- substrāta virsmas funkcionalizācijas metode;
- substrāta virsmas analīze;
- imobilizēto spirta raugu preparātu izmantošanas ietekme uz rūgšanas procesa efektivitāti.

1.2.6. Celulozes hidrolizāta izmantošanas efektivitātes analīze bioetanola ražošanā

Projekta BINI grupa:

Aleksejs Kataševs, Vineta Zemīte, Anna Bystrova, Jurijs Dehtjars, Linda Lancere, Jans Rainess.

**1. Iss darbības apraksts**

Pārskata periodā aktivitātes 1.2 ietvaros apakšaktivitātes 1.2.5. Pētījumi par imobilizētā rauga izmantošanas efektivitāti iegūstot etanolu ievāros tika turpināti pētījumi uz vairākiem nesējiem imobilizēta rauga fermentācijas aktivitātes novērtēšana .

Pārskata periodā tika izveidots uzlabotais fermentācijas modelis, kas balstās uz nevienkāršota Monoda modeļa pamata, kurā substrāta koncentrācija barotnē nevar būt pieņemta par mazu (A. Kataševs). Apzīmējot par  $S$  glikozes koncentrāciju (mg/ml) un par  $X$  – raugs koncentrāciju (mg/ml), dabū glikozes koncentrācijas izmaiņas ātrumu:

$$\frac{dS}{dt} = -\alpha\mu(S) \cdot X \tag{1}$$

$$\frac{dX}{dt} = \mu(S) \cdot X - k_d X$$

kur kinētiskais koeficients  $\mu$  ir atkarīgs no substrāta koncentrācijas

$$\mu(S) = \mu^* \frac{S}{K + S}, \tag{2}$$

kur  $K$  un  $\mu^*$  ir modeļa parametri,  $k_d$  – biomasas atmiršanas ātrums, kas šī modeļi pieņemts vienāds ar nulli,  $\alpha$  ir īpatnējs glikozes patēriņa ātrums. Etanola koncentrācija  $E$  pieaug proporcionāli glikozes koncentrācijas samazināšanai:

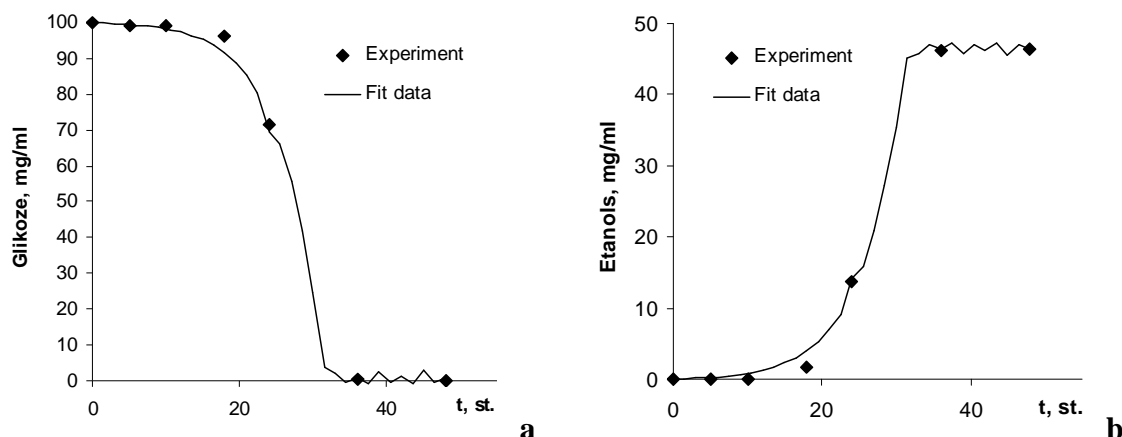
$$\frac{dE}{dt} = -\beta \frac{dS}{dt}, \tag{3}$$

kur  $\beta$  ir bezdimensiju kinētiskais koeficients. Sistēma (1) – (3) ir papildināma ar sākuma nosacījumiem:

$$S|_{t=0} = S_0; \quad X|_{t=0} = X_0; \quad E|_{t=0} = 0, \tag{4}$$

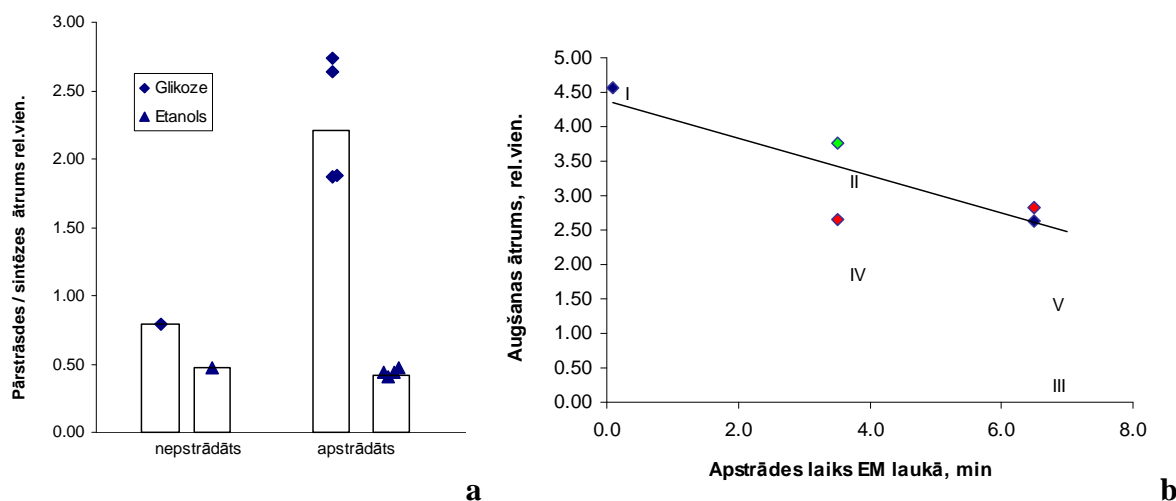
kur  $S_0$  un  $X_0$  ir sākuma glikozes un raugu koncentrācija, mg/ml.

Pie attiecīgi izvēlētiem modeļa koeficientiem  $K$ ,  $\mu^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , sistēmas (1) – (3) risinājumi labi sakrīt ar eksperimentāliem datiem - glikozes un etanola koncentrācijām pie dažādiem fermentācijas laikiem (att.1)



Attēls 1. Glikozes (a) un etanola (b) eksperimentāli iegūtas koncentrācijas atkarības no laika aproksimācija ar modeļa (1) – (3) skaitliskā risinājuma rezultātiem.

Modeļa kinētiskie koeficienti tika iegūti, imobilizējot raugs uz HAP nesējiem, kas tika apstrādāti, izmantojot EM tehnoloģiju. Pēc jauna modeļa iegūts rezultāts rāda, ka substrāta EM apstrāde palielina glikozes noārdīšanas ātrumu (attēls 2a), tomēr palēnina raugs augšanas ātrumu (attēls 2b), pie tam ar etanola sintēzi saistīts koeficients paliek nemainīgs. Uzlabotais modelis dod labai tuvāko biomasas augšanas prognozi, līdz ar to ir labāk par vienkāršoto modeli.



Attēls 2. Glikozes izlietošanas un etanola sintēzes kinētiskie koeficienti (a) un rauga augšanas kinētiskais koeficients (b) uz ar EM starojumu apstrādāta HAP immobilizētām raugam.

Apakšaktivitātes 1.2.5 ietvaros substrāta virsmas funkcionalizācijas virzienā tika pētīta iespēja izveidot elektrisko lādiņu uz stikla un polimera substrātā paraugu virsmām. Paraugu virsmas uzlādēšana tika veikta, apstarojot to ar optiskiem ultravioletā diapazona fotoniem. Virsmas lādiņa novērtēšana tika veikta, izmantojot fotoelektronu emisijas izejas darba vērtības kā arī slapināšana leņķa mērījumus. Pārskata periodā tika veikti

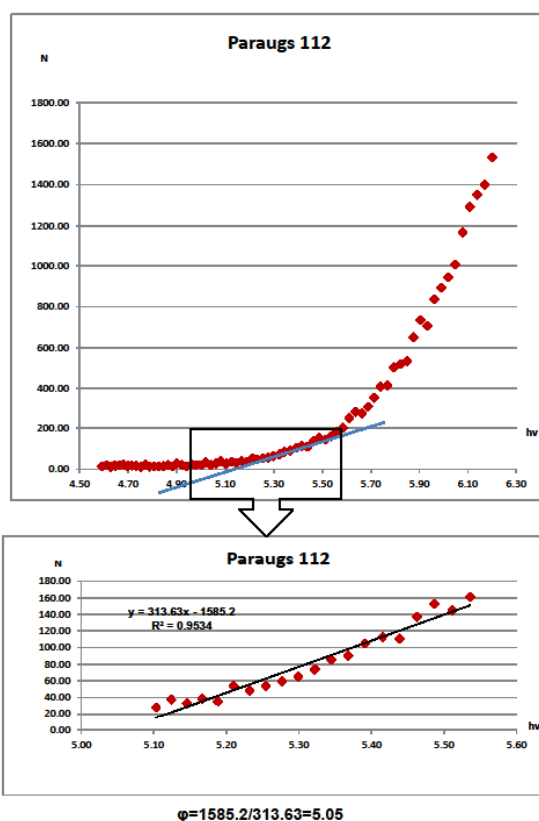
modeļeksperimenti ar mērķi noskaidrot izejas darba uzvedības atkarību no starošanas ekspozīcijas: „ideāli” gludai dielektriskai virsmai (J Rainess, J Dehtjars, L. Lancere),

Virsmas uzlādēšana notika šādos posmos: paraugu sagatavošana; neapstaroto paraugu emisijas spektru mērīšana; paraugu apstarošana ar ultravioletā spektra fotoniem; apstaroto paraugu emisijas spektru mērīšana.

Paraugu izgatavošanai tika izmantoti firmas Mentzel (Vācija) priekšmetstikli. Stiklu izmērs 1x26x76mm, sastāvs SiO<sub>2</sub> (72.2%); Na<sub>2</sub>O (14.3%), K<sub>2</sub>O (1.2%), CaO (6.4%), MgO (4.3%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.2%) SO<sub>3</sub> (0.3%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.03%) (skat. <http://www.menzel.de>). Eksperimentam tika izmantoti paraugi ar izmēru 1x13x19mm. Paraugi izgatavoti sagriežot priekšmetstiklus 8 vienādās daļās, ģeometrisko izmēru precizitāte ±1mm.

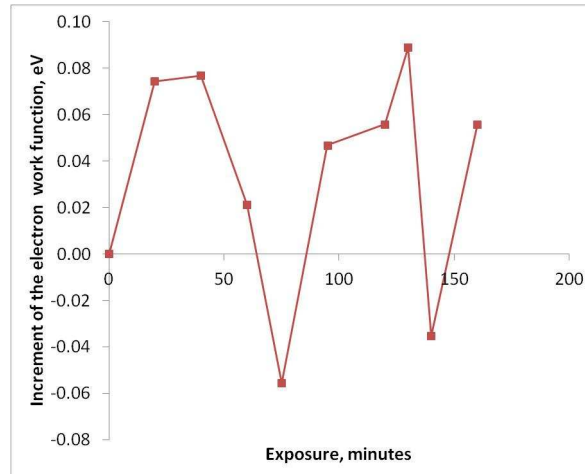
Paraugu apstarošanai tika izmantots ultravioleto starojuma avots Hamamatsu LC5 sērijas ar UV lampu L8253. Paraugi tika izvietoti 30cm attālumā no gaismas avota tā ģenerētā gaismas stara centrā. Vienlaicīgi tika apstaroti trīs paraugi. Tika izvēlēts minimāls paraugu apstarošanas attālums, kurš nodrošināja gaismas avota apstarotās zonas izmēru, pietiekošu trīs paraugu izvietošanai. Ekspozīcija tika noteikta pēc eksperimenta plāna. Ekspozīcijas laiks tika kontrolēts pēc pulksteņa ar sekunžu rādītāju ar precizitāti ±1sek.

Parauga fotoelektronu izejas darbs tika noteikts izmantojot iepriekšējos posmos izstrādāto metodiku. Metodika tehniski sastāv no iegūtā spektra lineāra vai tuva lineāram apgabala izdalīšanas, spektra iespējami minimālo enerģiju zonā, izdalītā apgabala linearizācijas un iegūtās taisnes slīpuma leņķa tangensa aprēķināšanas (attēls 3).



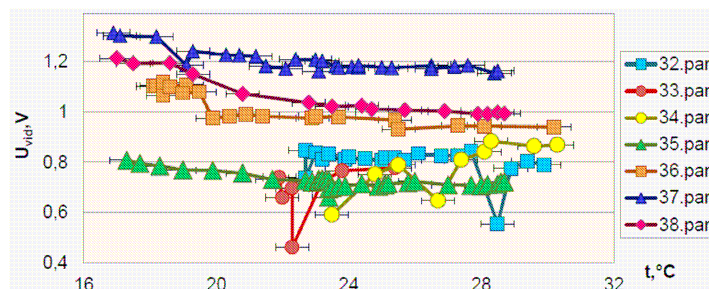
Attēls 3. Tipveida stikla fotoelektronu emisijas apstrādes metodika .

Noteiks, ka izejas darbs mainās nelineāri atkarībā no apstarošanas ekspozīcijas (attēls 4). attēlu zemāk) .

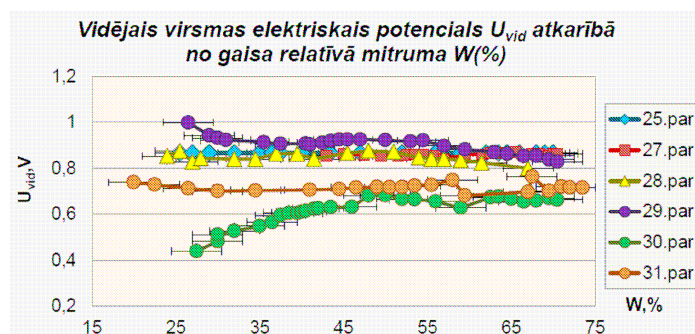


Attēls 4. Stikla fotoelektronu izejas darba izmaiņas atkarībā no UV apstarošanas ekspozīcijas laika

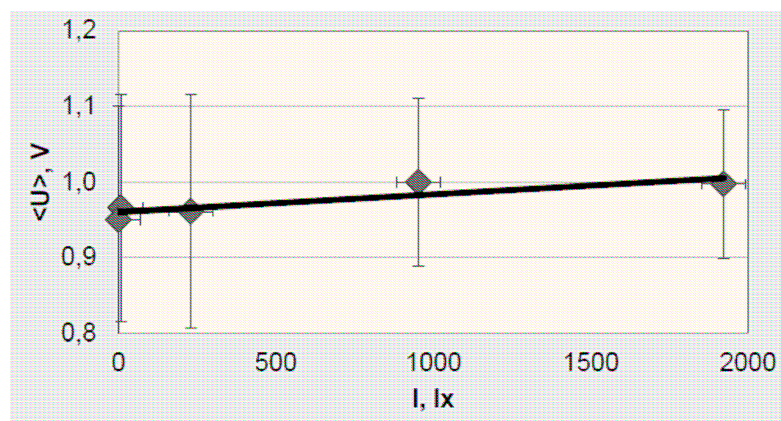
Apakšaktivitātes 1.2.5 ietvaros turpināti arī pētījumi par nesēju virsmas lādiņa novērtēšanu izmantojot virsmas potenciāla mērījumus ar mikroskopisko Kelvina zondi (V.Zemīte). asubstrāta virsmas analīzes metodēm. Pārskata periodā tika turpināts pētījums ar mērķi noskaidrot ārējo parametru ietekmi uz dielektriķu virsmas elektriskā potenciāla mērījumu rezultātiem Kelvina zondes spēka mikroskopijā (KZSM). Tika novērtēta stikla virsmas potenciāla mērījumu rezultātu atkarība no gaisa temperatūras, gaisa mitruma un ārējā apgaismojuma intensitātes (attēli 5, 6 un 7)



Attēls 5. Ar KZSM noteiktā vidējā stikla virsmas elektriskā potenciāla atkarība no gaisa temperatūras



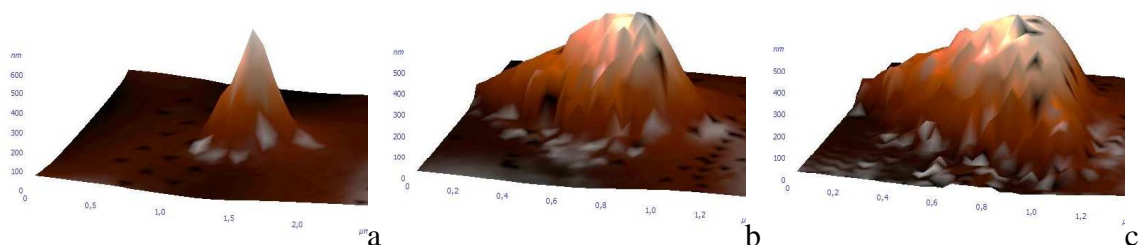
Attēls 6. Ar KZSM noteiktā vidējā stikla virsmas elektriskā potenciāla atkarība no gaisa relatīva mitruma



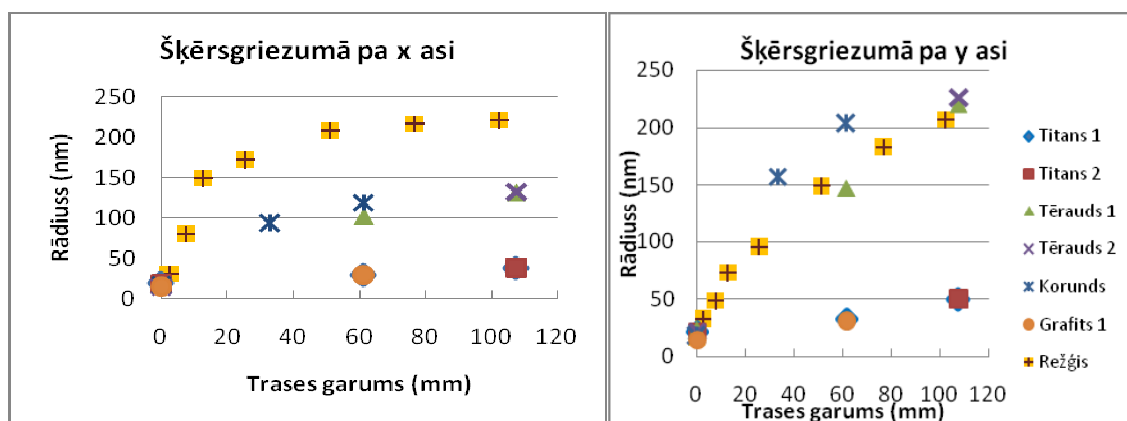
Attēls 7. Arējā apgaismojuma ietekme uz vidējo virsmas elektrisko potenciālu

Paralēli tika turpināti Kelvina zondes adatas nodiluma pētījumi atkarībā no parauga materiāla cietības (V. Zemīte). Pētījuma tiek izvēlēti četri dažādas cietības testa materiāli: grafiti (cietība pēc Vikersa  $37 \pm 2 \text{ N/mm}^2$ ), titāns ( $324 \pm 4 \text{ N/mm}^2$ ), tērauds ( $1605 \pm 7 \text{ N/mm}^2$ ), silīcijs ( $2042 \pm 9 \text{ N/mm}^2$ ) un korunds ( $3037 \pm 12 \text{ N/mm}^2$ ). Mērījumi tika veikti pēc šādas metodikas: ķīmiski attīra TGT1 kalibrācijas režģa virsmu; režģi skenē ar NSG10 tipa adatu režģa tīrības kontrolei; režģi skenē ar jaunu NSG10/Pt tipa adatu, kura tiek izmantota mērījumiem, līdz ar to iegūstot adatas profilu pirms paraugu skenēšanas; ķīmiski attīra pētāmā parauga virsmu; paraugu skenē ar adatu NSG10/Pt, iegūstot reljefa un virsmas potenciāla attēlus; atkārtoti skenē TGT1 režģi, lai novērotu adatas nodilumu pēc pētāmā materiāla skenēšanas.

Pētījuma novērots stingrs adatas nodilums, kas ir atkarīgs no skanētas trases garuma (attēli 8 un 9).

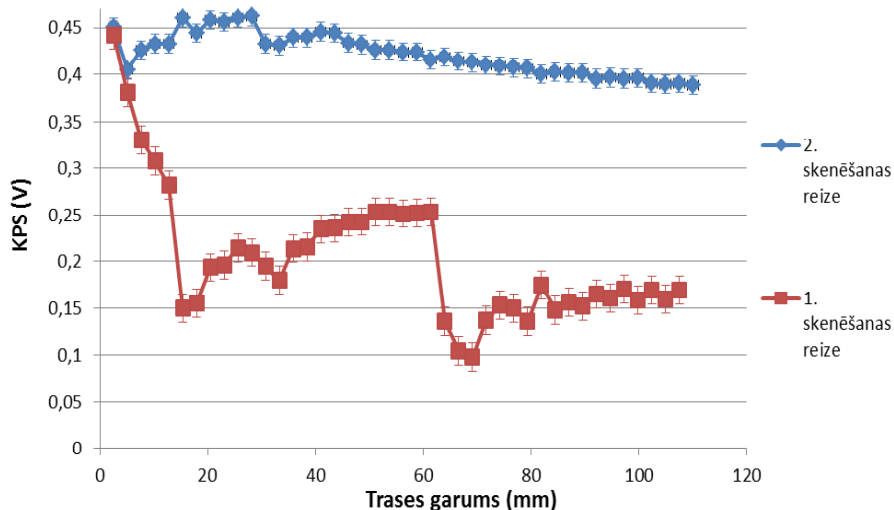


Attēls 8. ASM adatas formas rekonstrukcija: jaunuzstādīta adata (a); noskēnēta 3 mm gara trase (b) noskēnēta 108 mm gara trase (c)



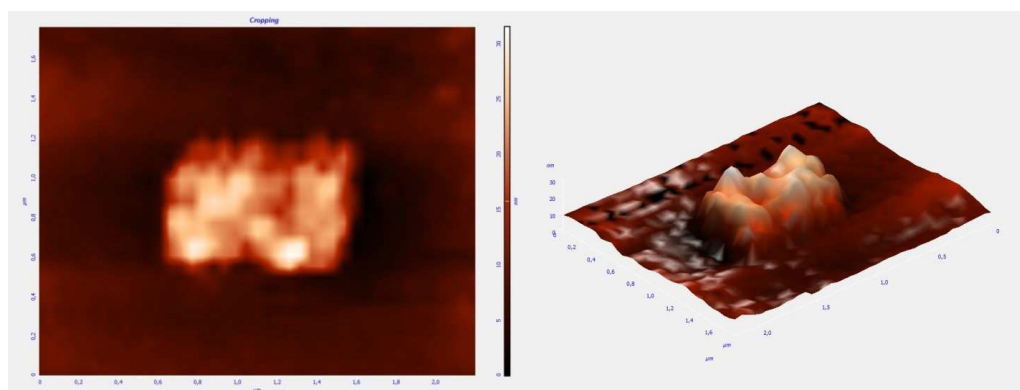
Attēls 9. ASM adatas rādiusa nodilums atkarībā no skenējama materiāla

Turklāt virsmas potenciāla vērtības mainās, palielinoties skenētas trases garumam. Vel lielāk ir izmērītā potenciāla vērtību izmaiņa atkārtotos mērījumu ciklos (adats attālināšana – pietuvināšana paraugam, attēls 10). Šī uzvedība novērojami apgrūtina virsmas lādiņa novērtēšanu ar SKZM metodi.



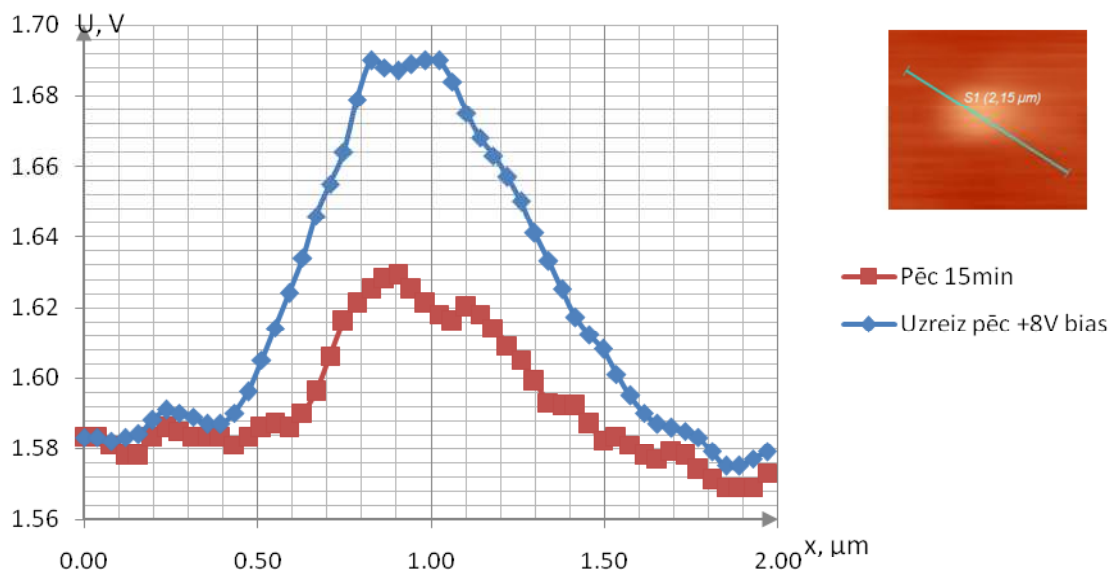
Attēls 10. Izmērītā virsmas potenciāla atkarība no noskēnētas trases garumā

Pārskata periodā tika veikti pirmie eksperimenti ar mērķi izpētīt iespēju izmantot atomspēku skenējošo mikroskopu neseja virsmas selektīvai uzlādēšanai (V. Zemīte). Kā parauga materiāls tika izmantots ar polimēru (PVDF) pārklāt stikls. Izmantojot nanolitogrāfijas paņēmienus, izdevās izveidot uz stikla virsmas atsevišķus polimera apgabalus (attēls 11), kurus ir iespēja polarizēt neatkarīgi no nesēja pamatnes (attēls 12), līdz ar to veidot strukturēti uzlādēto nesēju.



Attēls 11. Atsevišķs PVDF apgabals stikla virsmā

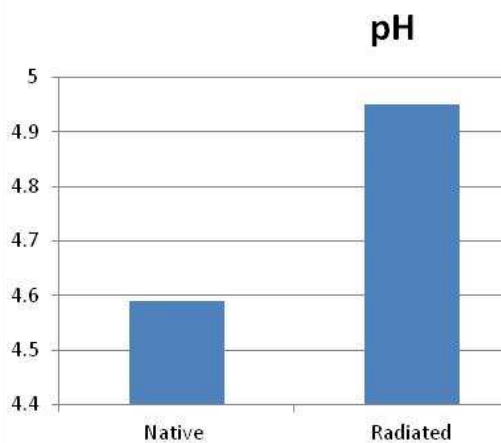




Attēls 12. Uzlādēta PVDF apgabala virsmas potenciāls

Atskaites periodā tika turpināti pētījumi ar mērķi izvērtēt iespēju izmantot slāpināšanas leņķa metodi lai novērtēt gan gludo (stikls, PMMA), gan poraino (HAP, Šamots) materiālu virsmas enerģijas izmaiņi (L. Lancere)

Iepriekšējā atskaites periodā tika konstatēts, ka stikla apstarošana ar UV fotoniem ietekme gan fotoelektronu izejas darbu, gan uz parauga virsmas imobilizēto šūnu skaitu. Tas var būt saistīts ar vairākiem faktoriem, tajā skaitā ar uzlādēta nesēja ietekmi uz barotnes vidi. Līdz ar to pārskata periodā tika pētīta apstaroto stikla paraugu ietekme uz vides pH līmeni. Eksperiments tika veikts šādos posmos: stikla paraugu mazgāšana etanolā un bidestilēta ūdenī; paraugu apstarošana ar UV starojumu; apstaroto paraugu fotoelektronu izejas darba mērīšana; apstaroto paraugu ievietošana bidestilēta ūdenī; pH mērīšana. Rezultātā tika konstatēts, ka neapstarota stikla klātbūtnē vide kļūst skābāka (Attēls 13).



Attēls 13. Neapstarota (“Native”) un apstarota (“Radiated”) stikla paraugu ietekme uz bidestilēta ūdens pH līmeni

Pārskata periodā aktivitātes 1.2 ietvaros apakšaktivitātes 1.2.6. Celulozes hidrolizāta izmantošanas efektivitātes analīze bioetanola ražošanā ievāros turpināti pētījumi ar mērķi izveidot lignocelulozes priekšapstrādes tehnoloģiju, kas veicinātu celulozes hidrolīzi (A. Bystrova). Etapā tika izmantota iepriekšējā posmā izvēlēta nepārtrauktās US

apstarošanas metodika. Apstarošana tika veikta US apstrādes aparāta UZU –0.25 darba tilpumā 1.5 l, apstrādes frekvence 18.7 kHz, starotāja jauda 0.25 kW, apstrādes ilgums 2 stundas.

Pārskata periodā projekta rezultāti tika ziņoti konferencē „**9th Baltic-Bulgarian Conference on Bionics and Prosthetics**”, kas notika 2013. gada 17. – 21. jūnijā Rīgā., Latvijā

Tika nopublicēts raksts “Effect of environment on HAP surface potential measurements at nano-scale “ konferencēs „**9th Baltic-Bulgarian Conference on Bionics and Prosthetics**” materiālos.

Tika iesniegtas tēzes “Effect of environment on measurements of glass surface potential by Kelvin probe force microscopy” piedalīšanai konferencē “**Advanced materials and technologies**” 2013. g. augustā Palangā

Pārskata periodā komandējumu un iepirkumu RTU grupā nebija

RTU darba grupas vadītājs

A. Kataševs