

РЕЗЮМЕТА НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ В ТРУДОВЕТЕ

на гл. ас. д-р Грета Веселинова Радева
кат. „Физикохимия”, ХТМУ София

1. Термодинамични и кинетични особености на хемосорбционни процеси протичащи върху нееднородни повърхности.

- **Radeva G., Veleva S., Valchev I.,** Forms of the exponential kinetic equation for chemical and adsorption processes on uniformly inhomogeneous surfaces, *J Univ Chem Tech Met*, 41(3), 2006, 365-370.

Термодинамичните закономерности определят кинетичните характеристики на процесите протичащи върху нееднородни повърхности. Известно е, че експоненциално кинетично уравнение описва кинетиката на процеси протичащи върху равномерно нееднородни повърхности. Кинетичният коефициент на нееднородност в уравнението е свързан с термодинамичният коефициент на нееднородност и отчита влиянието както на енергетичните, така и на ентропийните фактори върху скоростта на процеса. Изведени и систематизирани са нови, оригинални форми на експоненциалното кинетично уравнение, които отчитат доминантно влияние на енергетичните и/или ентропийните характеристики върху кинетиката на хетерогенни процеси. Предложени са също и различни форми на уравнението, които могат да се използват за процеси протичащи с химичен или адсорбционен контрол. Приложимостта на получените нови форми е проверена за конкретни, специфични процеси: химична делигнификация на целулоза с лаказо-медиаторна система и хемосорбция на оптически избелител върху целулозна повърхност.

- **Radeva G., Veleva S., Valcheva E.,** Thermodynamic aspects of the adsorption of the optical brightener on the pulp, *J. Chem. Thermodyn.*, 40(3), 2008, 529-533.

Изследван е ефектът от използването на два оптически избелители Tinopal UP и Leucophor AP върху подобряване на белотата на предварително делигнифицирана иглолистна целулоза. За да се проследи влиянието на концентрацията върху свойствата на целулозните образци са направени изследвания с различни начални концентрации за всеки от избелителите. Проследено е също влиянието на температурата върху процеса адсорбция на оптически избелител върху целулозна повърхност. За описание на термодинамично равновесно състояние за началните моменти на процеса, при степени на запълване на повърхността $\theta \rightarrow 0$ е приложена адсорбционната изотерма на Тъомкин, валидна за процеси протичащи върху равномерно нееднородни повърхности. Коефициентът на нееднородност от изотермата отчита влиянието на енергетични и ентропийни фактори върху нееднородността. Установено е, че в случая коефициентът не зависи от температурата и има постоянна стойност за всеки от избелителите. Фактът говори, че системата оптически избелител целулоза се характеризира само с ентропийна нееднородност. Стойностите на равновесната константа са по-високи при

прилагане на Tinopal UP. Установено е, че в началните моменти процесът протича ендотермично. Стойностите на изменението на ентропията оказват приоритетно влияние върху получените стойности на енергия на Гибс. Направените термодинамични изследвания дават информация за характера на взаимодействие в системата оптически избелител – целулоза в условията на хемосорбционно равновесие.

- **Radeva G., Valcheva E., Veleva S.,** The role of the entropy factors on the adsorption in optical brightener- pulp system, *Turk J Chem*, 33, 2009, 241-248.

Взаимодействието между целулоза и оптически избелител е хетерогенен процес, протичащ с адсорбционен контрол. Целта на изследването е да се определят термодинамичните характеристики на системата оптически избелител – целулоза в хода на процеса и да се проследи ролята и ефекта на ентропийните фактори при хемосорбцията на Tinopal UP и Leucophor AP. Адсорбционният процес е изучен при средни степени на запълване на повърхността. Стойностите на равновесната константа нарастват с повишение на температурата, което потвърждава наблюдавания ендотермичен ефект в началните моменти. Установено е, че топлината на адсорбция не зависи от степента на запълване на повърхността и по стойност съвпада с тази получена за $\theta \rightarrow 0$. Изменението на изостеричната топлината се определя от топлината необходима за разкриване на нови центрове върху повърхността и топлината за тяхното заемане. Когато $|\Delta H_{\text{разкриване}}| > |\Delta H_{\text{заемане}}|$ цялостното изменение на ΔH е положително.

Специфичното действие на оптическите избелители се състои в поглъщане на светлина от UV – част на спектъра и излъчване във видимата област. В хода на процеса свободните адсорбционни центрове върху целулозната повърхност се заемат, като едновременно с това нарастват и стеричните затруднения свързани с тяхната достъпност, което определя намалението на ентропията. Енергията на Гибс намалява, което означава, че процесът протича спонтанно,. Установено е, че Leucophor AP притежава по-голям афинитет към целулозната повърхност и при него ентропийната нееднородност е по-малка. Този избелител е по-перспективен за използване.

- **Radeva G., Veleva S., Valcheva E.,** A Correlation between the Kinetic and Thermodynamic Adsorption Characteristics of an Optical Brightener on a Pulp Surface, *Adsorpt. Sci. Technol*, 26 (7), 2008, 515-521.

За процеси протичащи в реален адсорбционен слой, всеки активен център се характеризира с конкретни стойности на кинетичните и термодинамични параметри. Кинетиката на адсорбция на оптически избелители върху целулозна повърхност е изучена с помощта на експоненциално кинетично уравнение, валидно за процеси протичащи върху равномерно нееднородни повърхности. (• Veleva S., Valcheva E., Valchev I., **Radeva G.**, Application of an Exponential Kinetic Equation to the Interaction of Optical Brighteners with Pulp, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 72 (2), 2001, 355-364; • И. Вълчев, **Г. Радева**, Е. Вълчева, Ц. Гражданска, Влияние на оптични избелители върху белотата на хартията и нейната реверсия, *Целулоза и хартия*, 1, 1999.) Термодинамичните изследвания на същия адсорбционен процес показват, че изостеричната топлина на адсорбция не зависи от мястото и степента на запълване на повърхността. На тази основа са намерени корелации между кинетичните и термодинамични характеристики на процеса адсорбция на оптически избелители върху целулозна повърхност. За описание на кинетиката е използвана форма на кинетичното уравнение, приложима за изследване на хемосорбционни процеси, при които

ентропийните фактори определят нееднородността на повърхността. Установено бе, че за разлика от активиращата енергия, която не се променя в хода на процеса, предекспоненциалният множител намалява и това определя намалението на скоростта на процеса. Този резултат бе потвърден от термодинамичните изследвания, които показват, че активните центрове върху повърхността имат една и съща стойност на адсорбционната топлина. Същите сочат, че изменението на ентропията на процеса намалява с нарастване на степента на запълване на повърхността. Намерена е обща форма на корелация между изменението на предекспоненциалния множител и изменението на ентропията при едни и същи степени на протичане на процеса. Коефициентът на пропорционалност в съотношението има по-голяма стойност за Leucophor AP, което потвърждава и по-високите скорости на адсорбционния процес. Кинетичният коефициент на нееднородност може да бъде преизчислен чрез термодинамичният коефициент на нееднородност. Получените съвпадения в резултатите от кинетичното и термодинамично разглеждане и за двата избелителя, потвърждават правилността на използвания подход и модел.

- **G. Radeva, E. Valcheva and S. Veleva, A Correlation Method in Studying Chemisorption Processes on Uniformly Inhomogeneous Surfaces, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 28 (2), 2010, 149-162.**

Съгласно модела за равномерно нееднородни повърхности, активните центрове върху повърхността са разпределени линейно по отношение на тяхната реакционна енталпия. Този вид разпределение е валиден за повърхности, характеризиращи се с еднакъв брой различни по адсорбционна способност центрове. Разглеждайки различни процеси, протичащи върху този вид повърхности, са потърсени нови и оригинални корелации между кинетични и термодинамични характеристики на хемосорбционни процеси, при които освен енергетична е установена и ентропийна нееднородност. Изведена е нова корелация между текущата скорост и равновесната константа при едни и същи степени на запълване на повърхността. Прилагайки температурните зависимости на двете величини са получени за първи път линейни зависимости между енергетичните характеристики на процеси протичащи върху равномерно нееднородни повърхности, т.е. между активиращата енергия и адсорбционната енталпия, както и между ентропийните характеристики – между предекспоненциалния множител и изменението на ентропията. Комплексният ефект на енергетичните и ентропийни фактори върху кинетиката и равновесието на хемосорбционни процеси може да бъде разглеждан като компенсационен ефект. При ендотермична адсорбция определящо е положителното изменение на ентропията, докато при екзотермична – определящи са енталпийните фактори. Когато се наблюдава кинетичен компенсационен ефект – между активиращата енергия и предекспоненциалния множител, определящо влияние върху намалението на скоростта има нарастването на активиращата енергия. Това не винаги може да бъде напълно компенсирано с благоприятния ефект от нарастването на предекспоненциалния множител. Като потвърждение и илюстрация на корелационния метод са представени резултати от три различни хемосорбционни процеса: 1. Изследването на хемосорбция на оптически избелители върху целулоза; 2. Хемосорбция на Fe^{3+} и Cu^{2+} върху влакнест полиамфолит и 3. Хемосорбция на хидролизиран модифициран полиакрилонитрил (НМР) върху целулоза.

2. Кинетични изследвания на делигнификационното действие на лаказо-медиаторна система.

- **G. Radeva**, I. Valchev, E. Valcheva, Effect of the Laccase-Mediator System on the Temperature –Time and Concentration Dependences of Pulp Delignification, XXI TECNICELPA Conference and Exhibition / VI Congress CIADICYP, Editor TECNICELPA, P 76, 12-15 October, 2010– Lisbon, Portugal.

Новите тенденции в процесите на делигнификация на целулоза са свързани с използването на ензими. Лаказите са група оксидази, които атакуват, модифицират и разрушават структурата на лигниновия полимер. Делигнификацията на целулоза с лаказо-медиаторна система (LMS) има висок делигнифициращ ефект и не оказва вредно влияние върху околната среда. Изучен е ефектът от действието на системата: Laccase NS51003 и медиатор 1-hydroxybenzotriazole (HBT). Предварителни кинетични изследвания с LMS при постоянна концентрация на ензима показаха приложимостта на експоненциално кинетично уравнение за описание на кинетиката на делигнификационните процеси на целулоза (• Valcheva E., Veleva S., **Radeva G.**, Valchev I., Enzyme action of the laccase-mediator system in the pulp delignification process, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.*, 2003. 78 ; 183-191.) Представлява интерес да се изследва ефектът на лаказно-медиаторната система върху температурно-временните и концентрационни зависимости на скоростта на процеса. Като количествен критерий за ефекта на ензимното действие е използвано относителното намаление на капа числото, което е мярка за количеството на остатъчния лигнин в целулозата. Повишаването на температурата и концентрацията на ензима, благоприятстват скоростта на процеса. Кинетичният коефициент на нееднородност има постоянна стойност и не зависи от температурата и ензимната концентрация, което означава, че формираната нееднородност се определя само от вида на системата LMS - целулоза. Установено бе, че активиращата енергия на процеса не зависи от степента на делигнификация или от ензимната концентрация. Предекспоненциалният фактор обаче зависи от вложеното количество ензим и намалява с нарастване на степента на процеса. Намерена е зависимост между предекспоненциалният фактор и количеството на ензима. Тази корелация е обща за всички концентрации и не зависи от степента на делигнификация. Изведено е уравнение, което свързва в обща зависимост степента на делигнификация със всички променливи в хода на процеса: времето, температурата и ензимната концентрация Това уравнение може да се използва за лесен и прецизен контрол на процеса делигнификация на целулоза с лаказо-медиаторна система.

- Valchev I., **Radeva G.**, Valcheva E., Effect of laccase-mediator system on the oxygen delignification and chlorine dioxide pulp bleaching, *J Univ Chem Tech Met*, 40(2), 2005, 107-110.

Въз основа на проведените кинетични изследвания на ензимното действие на лаказо-медиаторната система бе доказан нейният делигнифициращ ефект, но ензимното третиране слабо влияе върху степента на белота на целулозните образци. За тази цел е изучено влиянието LMS върху последващи степени на третиране на образците с хлорен диоксид или кислород Проведени са предварителни кинетични изследвания на процеса, като са използвани две кинетични променливи –по отношение на капа числото и по отношение на коефициента на адсорбция на светлина. По такъв начин е проследено извличането на лигнин и съпровождащото го изменение на белотата на влакнестия материал. 1. Изследване на процеса чрез степента на делигнификация. От изчислените начални и текущи скорости на делигнификация се установи, че при комбинацията LMS+ClO₂ процесът протича със значително по-висока скорост. Намалението на капа числото е 32%, докато същото при използване на

комбинацията $\text{LMS}+\text{O}_2$ е едва 17%. От получените резултати следва, че ефектът на ензимното действие върху делигнификацията е по-силно изразен след обработване с хлорен диоксид. 2. Изследване на кинетиката чрез изменение на коефициента на адсорбция на светлината. При комбинацията $\text{LMS}+\text{O}_2$ кинетичният коефициент на нееднородност е по-малък. Установено бе, че началната и текущите скорости на избелване при комбинацията $\text{LMS}+\text{O}_2$ са сравнително по-високи. Ефектът на лаказо-медиаторната система върху хромофорните групи в лигнина, отговорни за неговото пожълтяване, е сравнително по-слабо изразена в сравнение с извличането на лигнин. Установено е, че карбохидратите остават практически незасеганти от третирането с лаказо-медиаторна система, което потвърждава нейния високо селективен ефект.

- **G. Radeva, I. Valchev and E. Valcheva, Comparative Kinetic Analysis of a Laccase–Mediator System Treatment of Pulp after Oxygen Delignification and Chlorine Dioxide Bleaching, *Cellulose Chem. Technol.*, 43 (7-8), 2009, 315-321.**

След като бе установено, че комбинацията на лаказо-медиаторна система и хлорен диоксид води до доминантна реакция на делигнификация на целулозата, а комбинацията лаказо-медиаторна система и последваща кислородна обработка води до повишаване на белотата, представлява интерес да се направи задълбочено сравнително кинетично изследване и да се потърсят корелации между кинетичните характеристики на процесите на делигнификация и избелване. Приближените интегрални форми на експоненциалното кинетично уравнение приложени към двете кинетични променливи – степен на делигнификация и степен на избелване, позволяват да се потърси зависимост между относителното изменение на капа числото и коефициента на адсорбция на светлина за всяка една от комбинациите. Тяхното отношение не зависи от температурата, защото те самите не зависят от нея и се определя от отношението между коефициентите на нееднородност. Линеината корелация се потвърждава и за двата вида обработване. Получената зависимост позволява доста точно, чрез експериментално определяне на коефициента на абсорбция на светлината да се съди за степента на делигнификация и обратно. Уравнението би могло да бъде прилагано успешно, защото дава оценка за хода на реакции в сложния хетерогенен процес. Установено е, че отношението между скоростите, коефициентите на нееднородност и степените на протичане на паралелните процеси се запазва постоянно съотношение в хода на процеса. При комбинацията на $\text{LMS}+\text{ClO}_2$ скоростите на делигнификация са по-големи от скоростите на нарастване на белотата. За комбинацията $\text{LMS}+\text{O}_2$ с по-големи скорости протича процесът на намаление на хромофорните групи. Получено е и друго съотношение - между предекспоненциалните множители, валидно за всяка от комбинациите, което се запазва постоянно в хода на процеса и се определя от тяхното съотношение в началния момент. Това може да се свърже с проявяващата се при първите контакти между реагентите ентропийна нееднородност на реакционната повърхност. От направените изследвания може да се каже, че комбинацията $\text{LMS}+\text{ClO}_2$ е по-перспективна.

3. Кинетични и термодинамични модели на процеси свързани с целулазна ензимна хидролиза.

- **G. Radeva, P. Bikov. I. Valchev, Kinetic model of cellulase treatment of pulp, *Italic 5: Science & Technology of Biomasses, Proceeding book, Editors M. Orlandi and C. Crestini, p. 129-132, Sept 1-4, 2009, Varena (Como), Italy.***

Производството и използването на биогорива от второ поколение, получени от целулоза и от отпадъчни лигноцелулозни материали, придобива все по-голямо значение при прилагането на алтернативни енергийни източници. Ензимът целулазата представлява комплекс от три ензима: целобихидролаза, ендоклюконаза и β -глюкозидаза. На ензимно третиране е подложена избелена широколистна целулоза с целулазен ензимен продукт FiberCare D на Novozymes AS. Потърсена е температурна и концентрационна зависимост на процеса. Кинетичните криви показват характерно забавяне в началните периоди на хидролизата. Установено е, че с най-голяма точност процесът се описва с експоненциално кинетично уравнение. Кинетичният коефициент на нееднородност отчита както енергетична нееднородност, така и ентропийната нееднородност на системата. Установено е, че активиращата енергия нараства в хода на процеса, най-вероятно поради конформационни изменения в ензимната молекула и поради намаляване на неговата активност. Нарастването на предекспоненциалният множител е свързано с увеличение на броя на активните центрове, в резултат на разрушаване на целулозни връзки и разширяване на контактната повърхност. Установено е наличие на компенсационен ефект. Намерена е зависимост между нарастването на началната скорост и концентрацията на ензима, което позволява да се интерпретира влиянието на ензимната концентрация върху текущата скорост. Изясняването на закономерностите при взаимодействието между ензим и целулоза позволява да се намерят възможности за ускоряване на процеса.

- **G. Radeva, I. Valchev, P. Tsekova, Kinetics of Enzyme Hydrolysis of Lignocellulosic Raw Materials, XXI TECNICELPA Conference and Exhibition / VI Congress CIADICYP, Editor TECNICELPA, P 75, 12-15 October, 2010–Lisbon, Portugal.**

Растителните суровини получени от отпадъчен царевичен материал са обещаващ източник за получаване на редуциращи захари и съответно етанол. Кинетичните изследвания на процеса ензимна хидролиза са проведени с предварително размляна и киселинно хидролизирана царевична растителна суровина. С цел да се определят предимствата на два ензимни продукта хидролизата е извършена с: целулазен продукт FiberCare D (E_I) и целулазен комплекс NS 50013 в комбинация с β -глюкозидазата NS 50010 (E_{II}). Проследено е влиянието на температурата и продължителността на процеса. За степента на хидролиза се съди по количеството на получените редуциращи захари. Процесът се описва от експоненциално кинетично уравнение. Уравнението е приложимо едва след определена степен на хидролиза, т.е. след време между 15 и 30 min от началото на процеса. Това би могло да се обясни със специфичното действие на двата ензима - поради адсорбционни или дифузионни затруднения. Определени са коефициентите на нееднородност, които зависят от температурата и отчитат активни центрове с различна енергия и техния брой, разположение и достъпност. Въпреки, намалението на текущата скорост, ензимна хидролиза протича по-бързо когато се използва E_{II} . Резултатите сочат, че и активиращата енергия и предекспоненциалният множител нарастват в хода на процеса. Едновременно нарастване на активиращата енергия E и на предекспоненциалният множител $\ln A$ с увеличение на степента на протичане на процеса води до корелация между тях, известна като “компенсационен ефект”. Този ефект се наблюдава и за двата ензимни препарата. Ензимният комплекс E_{II} оказва по-благоприятен ефект върху нарастването на контактната повърхност, тъй като разкриването на нови активни центрове по повърхността води до по-висока скорост на процеса (целулазен комплекс NS 50013 в комбинация с β -глюкозидазата NS 50010).

- **G. Radeva, I. Valchev, S. Petrin, Study of the Adsorption Equilibrium in Cellulase- Pulp System, *J Univ Chem Tech Met*, 46(2), 2011, 197-202.**

Ензимната хидролиза с целулаза е сложен хетерогенен процес включващ адсорбция на ензима върху целулозната повърхност, локализация му върху активните центрове и образуване на ензим – субстратния комплекс. Максималното количество протеини, които могат да бъдат адсорбирани, е фактор влияещ върху скоростта на процеса. От тяхното количество може да се съди за достъпността на ензима до активните центрове на твърдата фаза. Експериментите са проведени с предварително избелена широколиста целулоза и целулазен комплекс NS 50013, който разгражда целулозния материал до глюкоза, целобиоза и глюкозидни остатъци. В началото на ензимната хидролиза бе наблюдаван период на забавяне, който би могъл да се дължи на дифузионно-адсорбционни и стерични затруднения възникващи при първоначалните контакти между ензимните молекули и реакционната повърхност на целулозата. Този експериментален факт дава основание да се изследва началния адсорбционен стадий на ензимната хидролиза с цел изясняване на механизма на взаимодействието ензим – целулоза. След преодоляване на тези начални затруднения протича реалният процес на системно нарастване на степента на хидролиза с течение на времето, което се благоприятства от повишението на температурата и концентрацията. Получените адсорбционни изотерми, най – точно се описват от изотермата на Тьомкин, приложима за равномерно нееднородни повърхности. Изчислени са термодинамичният коефициент на нееднородност и стойностите на равновесната константа, при адсорбирани количества ензим $\Gamma \rightarrow 0$. Важно е да се отбележи, че коефициентът на нееднородност не зависи от температурата, т.е. изразява само ентропийната нееднородност на повърхността. Определени са топините на адсорбция и изменението на ентропията на процеса. Установено е, че топлината на адсорбция не зависи от степента на запълване на повърхността и по стойност съвпада с тази получена за $\Gamma \rightarrow 0$ ($\Delta H_0 = \Delta H$). Ентропията на процеса намалява с нарастване на степента на запълване на повърхността. Получените отрицателни стойности на афинитета сочат, че процесът е спонтанен при определящо влияние на ентропийните фактори.

- **G. Radeva, I. Valchev, V. Mironova, Kinetic Dependences of Cellulase Adsorption on the Bleached Pulp, *Italic 6: Science & Technology of Biomasses*, Proceeding book, Editors M. Orlandi and C. Crestini, p. 339-342, Sept 5-8, 2011, Viterbo, Italy.**

Кинетиката на адсорбционния процес е изследвана при постоянно количество на ензима целулаза NS 50013 и предварително избелена широколиста целулоза. Като кинетична променлива е използвана безразмерната величина α , която представлява относителното количество адсорбиран ензим от 1g абсолютно суха целулоза. Всички кинетични криви се линеаризират в координати $\alpha - \ln t$ при постоянна температура в съответствие с приближената интегрална форма на експоненциалното кинетично уравнение. Правите са успоредни и изчисленият коефициент на нееднородност има една и съща стойност при различните температури. В хода на процеса с нарастване на адсорбираното количество скоростта намалява. Активиращата енергия не зависи от адсорбираното количество и съвпада с изчислената на базата на температурната зависимост на началната скорост. Наблюдаваното понижение на скоростта се дължи предимно на намалението на предекспоненциалния множител, който отчита влиянието на ентропийните фактори. Те се свързват с нарастване на стеричните затруднения в адсорбционния слой и с изчерпване на активните центрове в целулозата.

- **G. Radeva**, I. Valchev, E. Valcheva, Thermodynamics and kinetics of the adsorption of cellulose on bleached and unbleached pulp, 16th International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Chemistry, Edited by L. Wang, S. Kuang, Q. Hou, C. Cao, C. Si, H. Zhang, 8-10 June, 2011, Tainjin, China, p. 516-521.

Експерименталните изследвания на процеса адсорбция на ензима целулаза са проведени с три типа широколистна целулоза доставени от „Svilocell” АД България: избелена целулоза, целулоза след кислородна делигнификация и неизбелена целулоза, за да се определи влиянието на количеството лигнин. Използван е целулазен ензимен комплекс NS50013. От термодинамичните изследвания на процеса адсорбция се установени, че след около 15 min настъпва адсорбционно равновесие в системата целулоза – ензим. Това се потвърди и от кинетичните характеристики на процеса. Въз основа на получените данни за адсорбираното количество целулаза и съответните равновесни концентрации са построени адсорбционните изотерми. Константата на адсорбционното равновесие зависи от адсорбираното количество ензим и в хода на процеса намалява. Установеният ендотермичен характер на адсорбционния процес би могъл да се дължи на индуцираните конформационни изменения в ензимната молекула при контакта и с целулозния субстрат, които са съпроводени с поглъщане на топлина. От друга страна процесът адсорбция се съпровожда с преодоляване на енергетични и пространствени затруднения при осъществяване на взаимодействие между ензима и активните центрове на целулозата. Получената положителна стойност на изменението на ентропията говори, че тя е комплексна величина и включва от една страна нарушаване на компактната структура на ензима, което е съпроводено с увеличените степените на свобода на молекулата и от друга страна отчита съществуващата ентропийна нееднородност на целулозния адсорбент. Определен е афинитетът на целулазата към активните центрове. От кинетичното изследване става ясно, че кинетичният коефициент на нееднородност, както и термодинамичният, не зависи от температурата. Определящо значение за понижаване на скоростта в хода на процеса имат комплексните ентропийни фактори. При съпоставяне на получените термодинамични закономерности на адсорбционния процес за целулози с различно съдържание на лигнин се установи се, че и за трите вида се удовлетворява адсорбционна изотерма на Тьомкин. Изчислените стойности на термодинамичния коефициент на нееднородност имат различни стойности, като най-голяма е тази за целулозата с най-голямо съдържание на лигнин, който блокира достъпа до активните центрове в целулозата. При изследване на кинетиката на адсорбция за трите вида целулози е установена приложимостта на експоненциално кинетично уравнение, което показва, че съдържанието на лигнин не променя кинетичния модел на адсорбционния процес. С увеличаване на съдържанието на лигнин се намалява адсорбираното количество ензим и скоростта на процеса се забавя.

- P. Tsekova, S. Petrin, I. Valchev, S. Nenкова, V. Blyahovski, **G. Radeva**, Comparative consideration of the Pretreatment Methods Used in Bioethanol Production on the Basis of Wheat Straw and Maize Stalks, *Italic 6: Science & Technology of Biomasses*, Proceeding book, Editors M. Orlandi and C. Crestini, p. 311-314, Sept 5-8, 2011, Viterbo, Italy.

Лигноцелулозните материали получени от отпадъчни агрокултури - като пшенична слама или царевични стъбла, са обещаващ потенциален източник за получаване на биоетанол. Тази биомаса е лесно достъпна, възобновяема, има ниска стойност и нейната преработка не замърсява околната среда. В настоящото изследване е направено сравнително изследване на действието на три метода прилагани предварително с цел повишение на последващия ефект от ензимната хидролиза: хидротермален метод (изваряване), киселинен метод (с разредена сярна киселина) и паровзривна експлозия. След тази обработка карбохидратните компоненти в целулозата стават по-достъпни за по-нататъшното ензимно действие. Ензимната хидролиза е проведена с целулазен ензимен комплекс NS50013 в комбинация с β -глюкозидаза NS50010. За ефекта от третиранията се съди по полученото общо количество редуциращи захари. Анализирани са количественото съдържание на монозахариди, целобиоза, фурфурал и хидроксиметилфурфурал, съгласно стандарта за определяне на биомаса NREL. При сравнение на получените кинетични данни става ясно, че общото количество редуциращи захари е значително повече след предварителна киселинна хидролиза и последвана от ензимно третиране, в сравнение с останалите две комбинации. Наблюдаваният ефект може да се обясни с факта, че при това обработване хемицелулозите напълно конвертират до монозахариди. Засечени са и следи от фурфурал и HMF. Това не бе установено при хидротермалната и паровзривната обработка. От направеното изследване за влиянието на температурата и продължителността на процеса се получиха данни за оптималните условия на хидролиза. При високотемпературните методи значително количество олигозахариди остава в хидролизата, а количеството на фурфурала и HMF нараства. Сравнителното изследване на методите за предварителна обработка на лигноцелулозни материали има за цел да се определят най-подходящите условия за ензимно третиране на целулоза, получена от агрокултури.

- S. Petrin, P. Tsekova, I. Valchev, S. Nenкова, **G. Radeva**, Paulownia Biomass as a Promising Source of Reducing Sugars, Italica 6: Science & Technology of Biomasses, Proceeding book, Editors M. Orlandi and C. Crestini, p. 335-338, Sept 5-8, 2011, Viterbo, Italy.

Целулозна биомасата, получена от бързо растящи дървесни видове, се използва широко в световен мащаб за получаване изходна суровина за производство на биоетанол. Пауловнията (*Paulownia tomentosa*) е вид широколистно дърво достигащо за 7-10 години до 15 m височина. В настоящото изследване са доказани предимствата на получената биомаса от пауловния, като източник на редуциращи захари. С цел установяване на най-подходящия метод за предварителна обработка на суровината е направено сравнение между киселинна хидролиза и хидротермален метод. Потърсени са оптималните условия за провеждане на процеса. Ензимната хидролиза с целулазния ензимен комплекс NS50013 в комбинация с β -глюкозидаза NS50010 е проведена като следваща степен на процеса. След подробен анализ на общото количество захари се установи, че пауловнията е обещаващ източник за производството на етанол. Направеното сравнително изследване сочи, че количеството редуциращи захари след киселинната хидролиза е по-голямо, в сравнение с високотемпературния хидротермален метод. Това може да се обясни с факта, че под действие на киселинната обработка олигозахаридите в целулозата се разграждат до монозахариди, с минимално отделено количество фурфурал. На базата на подробни кинетични данни за влиянието на температурата и продължителността на процеса са определени оптималните условия на процеса, в зависимост от вида на предварителната обработка. Комбинацията на

киселинна хидролиза и последваща ензимна показва предимствата на този метод. Експерименталните резултати биха могли да послужат за създаване на оригинална технология, която да реконструира индустриалния план за продукция на биоетанол от второ поколение.

- **G. Radeva, I. Valchev, S. Petrin, Kinetic Dependencies of Two-Stage Dilute Acid and Enzyme Hydrolysis of *Poulownia tomentosa*, *Chemistry and Chemical Engineering*, Vol 5, No11, 2011, 985-989.**

Изследвана е последователно кинетиката на предварителна киселинна обработка на пауловния с разредена сярна киселина и кинетиката на последваща ензимна хидролиза с целулазен комплекс NS 50013 и β -глюкозидаза NS 50010. За описание на кинетиката на хидролизата с разредена сярна киселина е приложен модел на псевдохомогенна реакция от първи порядък. Повишаването на температурата благоприятства процеса на киселинна хидролиза в оптималния температурен интервал. Получените резултати показват, че първият етап на процеса протича в енергетично еднородна система при еднаква достъпност на реагента до всички хидролизуеми области – псевдохомогенна реакция. Вторият етап от процеса след киселинното третиране е ензимна хидролиза с целулазен ензимен комплекс. Кинетиката на ензимна хидролиза следва хетерогенно каталитичен механизъм. Експоненциално кинетично уравнение е приложено за да описание на кинетиката на този етап. Наблюдавано е, че хидролизата протича сравнително бързо в първите 60 минути, през които се достига приблизително 50% добив на редуциращи захари. След този начален период текущата скорост значително намалява. Понижението на скоростта се дължи вероятно на изчерпване на достъпните активни центрове на повърхността и на стерични затруднения поради наличието на лигнин в целулозната маса, за което говорят получените стойности на активизиращата енергия и на предекспоненциалния множител.

- **G. Radeva, I. Valchev, S. Petrin, E. Valcheva, P. Tsekova, Kinetic Study of the Enzyme Conversion of Steam Exploded *Paulownia Tomentosa* to Glucose, *BioResources*, (<http://ncsu.edu/bioresources>) 7(1), 2012, 412-421.**

Предварителното третиране с пара – със взрив (паровзривен метод) или без взрив (автохидролиза) е един от популярните методи за обработка на лигноцелулозни материали. Чрез парната обработка се извлича значителна част от хемицелулозите от твърдия материал. По този начин структурата на целулозата става по-достъпна и податлива на следващата степен на ензимна хидролиза. Проведено е кинетично изследване на целулазна ензимна конверсия на биомаса от пауловния до глюкоза, след предварително обработване по паровзривен метод. Използван е целулазният комплекс NS 50013 и β -глюкозидаза NS 50010. Проследено е нарастването на количеството на глюкоза, като краен продукт от двустепенната хидролиза в зависимост от времето и температурата. Кинетиката на процеса е описана с експоненциално кинетично уравнение. От температурната зависимост на коефициента на нееднородност, са определени интервалите на енергетична и ентропийна нееднородност. Нарастването на активизиращата енергия показва, че процесът се забавя поради нарастване на енергетичните затруднения в системата ензим – целулоза. Наблюдаваният ефект може да бъде обяснен с конформационни изменения в ензима целулаза и β -глюкозидазата, както и с намаляване на тяхната активност при взаимодействия във зони със затруднена достъпност. От друга страна предекспоненциалният множител също нараства в хода на процеса. Това е така вероятно поради факта, че хидролизата на пауловния е

комплексен двустепенен процес. Предекспоненциалният множител отчита броя на новоформираните активни центрове върху целулозната повърхност. От друга страна общото получено количество целобиоза и олигозахариди нараства в хода на процеса и част от тях също конвертират до глюкоза. Наблюдаван е компенсационен ефект между изменението на активиращата енергия и на предекспоненциалния множител. Нарастването на активиращата енергия е определящо за намалението на скоростта на процеса с времето.

- **G. Radeva, I. Valchev, S. Petrin, E. Valcheva, P. Tsekova, Kinetic model of enzymatic hydrolysis of steam-exploded wheat straw, *Carbohydrate Polymers*, 87(2), (2012), 1280-1285.**

Селското стопанство ежегодно възпроизвежда огромни количества продукти от лигноцелулозен произход, като слама от житните растения, стъбла на различни земеделски култури, отпадъци от резитбата на лозя и овощни дървета и др. Тази биомаса притежава важен, почти неизползван досега горивен потенциал. С цел изследване кинетиката на ензимната хидролиза на растителна суровина от пшенична слама, получена след парновзривна обработка с ензимния комплекс целулаза NS 50013 в комбинация с β -глюкозидазата NS 50010 е проследено нарастването на количеството на редуциращи захари с течение на времето, при различни температури и различни количества ензим. Като кинетична променлива е използвано относителното изменение на редуциращите захари в хода на процеса. Текущата скорост на ензимна хидролиза при различни стойности на степента на хидролиза е изчислена въз основа на експоненциалното кинетично уравнение. С най-висока скорост процесът протича в началото, след което хидролизата значително се забавя, най-вероятно поради изчерпване на достъпните активни центрове на повърхността. Проучването показва, че за изследвания температурен интервал, системата се отнася като енергетично еднородна. Предекспоненциалният множител обаче намалява с нарастване на степента на хидролиза. Определено е и влиянието на концентрацията на ензима върху скоростта на процеса. Количеството на редуциращите захари нараства с увеличение на количеството на вложения ензим, като това нарастване е по-чувствително при по-високите температури. Изведено е уравнение, което описва зависимостта на началната скорост от концентрацията на ензима. Получено е също така и общо уравнение, което описва зависимостта на степента на хидролиза от променливите в хода на процеса: времето, концентрацията на ензима и температурата. Този израз има практическо значение, защото би могло чрез неговото прилагане да се предвиди желаната степен на хидролиза, като предварително се изберат температура, време и количество ензим.

- **G. Radeva, I. Valchev, S. Petrin, E. Valcheva, P. Tsekova, Comparative Kinetic Analysis of Enzyme Hydrolysis of Steam-Exploded Wheat Straw, *Cellulose Chem. Technol.*, 1-2, 2012, 61-67.**

Чрез HPLC анализ е установено количеството и вида на редуциращите вещества. За целта предварително обработена по паровзривен метод пшенична слама в последствие подложена на ензимна хидролиза с целулазен комплекс NS 50013 в комбинация от β -глюкозидазата NS 50010. В получения хидролизат е анализирано съдържанието на глюкоза, ксилоза и целобиоза, като глюкозата участва с най-голям дял. С цел изследване кинетиката на процеса е проследено нарастването на общото количество редуциращи захари и в частност количеството на образуваната глюкоза. Проследена е тази зависимост от времето и при различни температури. Потърсена е

връзка между общото количество редуциращи захари и глюкозата с в хода на процеса цел изясняване на кинетичния механизъм на хидролиза. След извеждане на основните кинетични характеристики е намерена корелация между степента на хидролиза по отношение на редуциращите захари и степента на хидролиза по отношение на глюкозата. Тази корелация е валидна за всеки момент от протичане на процеса и при всяка от изследваните температури. Получената теоретична зависимост е представена като отношение на действителните текущи стойности за редуциращите захари и глюкозата. Върху скоростта на процеса оказват влияние, както активиращата енергия, така и предекспоненциалният множител. Тяхното противоположно действие води до пълна или частична компенсация на ефекта който оказват върху скоростта. Пълна компенсация се наблюдава при така наречената изокинетична температура T^* , при която скоростта на получаване на редуциращи захари е равна на скоростта на получаване на глюкоза. При температури по-високи от T^* , скоростта определена по глюкозата е по-висока от тази определена по редуциращите захари. Това се дължи на преобладаващото влияние на предекспоненциалния множител върху скоростта на процеса.

4. Кинетично изследване на термично стареене на различни видове влакнести материали

- R. Boeva, **G. Radeva**, P. Hinkov and E. Hinkov, Thermal Ageing of Different Kinds of Fiber Materials: A Kinetic Study, *J Univ Chem Tech Met*, 47(1), 2012, 37-42.

Реверсията на белотата под действието на светлина, въздух, влага и топлина с времето е процес, който предизвиква промени в свойствата на влакнестите материали. Термичното стареене предизвиква реакции на изменение и деструкция на целулозните вериги. Скоростта на промените във влакнестите материали зависи от температурата и от продължителността на стареенето. Направено е кинетично изследване на процеса термично стареене за различни видове влакнести материали от широколистна дървесина с различна степен на предварителна делигнификация при температура 105°C. След проверка на приложимостта на различни видове кинетични уравнения, описващи дифузионни, топохимични и друг вид хетерогенни процеси, бе установено, че процесът на стареене най-добре се описва с експоненциалното кинетично уравнение. Определени са стойностите на коефициентите на нееднородност и началните скорости на процеса за всички типове образци. Материалите с по-високо съдържание на лигнин имат по-високи начални скорости на стареене. От стойностите на текущите скорости може да се направи заключение, че независимо от високите начални скорости, процесът се забавя във времето. Образците с по-ниско съдържание на лигнин стареят по-бавно, което води до по-малко намаление на тяхната белота.