

Utjecaj vremena utekućenja na hidrosilni broj utekućenog drva

Lozančić, Matija

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry / Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:108:162896>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-26**



Repository / Repozitorij:

[University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology](#)



ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

UTJECAJ VREMENA UTEKUĆENJA NA HIDROKSILNI BROJ
UTEKUĆENOG DRVA

DIPLOMSKI RAD

Diplomski studij: Drvnotehnološki procesi

Predmet: Tehnologija drvnih vlakana i papira

Ispitno povjerenstvo: 1. izv. prof. dr. sc. Alan Antonović
 2. prof. dr. sc. Vladimir Jambreković
 3. doc. dr. sc. Nikola Španić

Student: Matija Lozančić

JMBAG: 0125152497

Broj indeksa: 1012/18

Datum odobrenja teme: 17.04.2020. godine

Datum predaje rada: 15.09.2020.

Datum obrane rada: 25.09.2020.

ZAGREB, rujan 2020.

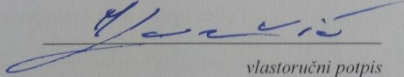
DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Naslov	Utjecaj vremena utekućenja na hidroksilni broj utekućenog drva
Title	The impact of liquefaction time on liquefied wood hydroxyl number
Autor	Matija Lozančić, 04.03.1992. godine, Zagreb, Hrvatska
Adresa autora	Markuševečka cesta 195, 10000 Zagreb, Hrvatska
Mjesto izrade	Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentor	izv. prof. dr. sc. Alan Antonović
Izradu rada pomogli	doc. dr. sc. Nikola Španić, univ. bacc. Sebastijan Štriga
Godina objave	2020.
Obujam	ukupno 42 str. od toga 33 str. rada, 22 slike, 7 tablica
Ključne riječi	utekućeno drvo, vrijeme utekućenja, svojstva utekućenoga drva
Key words	liquefied wood, liquefaction time, properties of liquefied wood
Sažetak	<p>Utekućenje drva je vršeno pri 8 različitih vremena utekućenja i to u otapalu glicerolu i katalizatoru sumpornoj kiselini. Za svako vrijeme su ispitivana svojstva gustoće, pH, suhe tvari, topljivosti (stupnja utekućenja) i OH broja s ciljem skraćivanja vremena utekućenja drva uz zadržavanje minimalnih svojstva. Dobiveni rezultati određivanja svojstava su prikazani grafički i tablično. Istraživanje je pokazalo da se već nakon kratkog vremena utekućenja veliki dio drva utekući i pokazuje dobra svojstva. Kod vremena utekućenja od 60 min dobiveni rezultati su se pokazali optimalnima, odnosno zabilježena je najveća vrijednost OH broja, velika vrijednost topljivosti i izrazito kiseli karakter. Korištenjem ovako skraćenog vremena utekućenja na industrijskoj razini se mogu postići velike uštede u obliku smanjene potrošnje toplinske energije po jedinici proizvodnje utekućenog drva. Isto tako korist ovako skraćenog vremena utekućenja je mogućnost povećanja kapaciteta proizvodnje jer se u jedinici vremena (poput dana, smjene itd.) mogu proizvesti veće količine utekućenog drva. Ovako utekućeno drvo pokazuje izrazito dobra polimerna i ekološka svojstva za daljnju primjenu kao sirovina u različite biorafinerijske bioproizvode kao što su biokemikalije ili biopolimeri (bioplastike).</p>

	IZJAVA O IZVORNOSTI RADA	OB ŠF 05 07
		Revizija: 1
		Datum: 15.9.2020.

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

„Izjavljujem da je moj *diplomski rad* izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.



vlastoručni potpis
Matija Lozančić

U Zagrebu, 15.9.2020.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. CILJEVI ISTRAŽIVANJA	3
3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	4
3.1. Kemija drva.....	4
3.2. Utekućeno drvo.....	6
3.2.1. Općenito o utekućenom drvu.....	6
3.2.2. Utekućenje drva polihidričnim alkoholima	9
3.2.3. Istraživanja sa sličnim parametrima utekućenja kao u ovom radu	11
4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA	14
4.1. Priprema uzoraka	14
4.2. Postupak utekućenja drva	14
4.3. Postupak određivanja gustoće utekućenog drva	17
4.4. Postupak određivanja pH vrijednosti utekućenog drva	18
4.5. Postupak gravimetrijskog određivanja suhe tvari utekućenog drva	19
4.6. Postupak određivanja topljivosti (stupnja utekućenja) utekućenog drva.....	19
4.7. Postupak određivanja OH broja utekućenog drva	21
4.7.1. Korištene kemikalije i priprema otopina	21
4.7.2. Korekcija zbog kiselosti ili lužnatosti ispitivanog uzorka	22
4.7.3. Postupak određivanja OH broja.....	23
5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I DISKUSIJA	26
5.1. Određivanje gustoće utekućenog drva.....	27
5.2. Određivanje pH vrijednosti utekućenog drva	27
5.3. Gravimetrijsko određivanje suhe tvari utekućenog drva	28
5.4. Određivanje topljivosti utekućenog drva.....	29
5.5. Određivanje OH broja utekućenog drva	30
6. ZAKLJUČAK.....	32

POPIS SLIKA

Slika 1. Funkcionalne skupine u lignoceluloznim materijalima (Hon, 1996.).....	5
Slika 2. Potencijalna mjesta za kemijske reakcije s celulozom i ligninom (Hon 1996.), strelice i funkcionalne skupine označuju potencijalna mjesta reakcije	6
Slika 3. Prikaz strukturne formule glicerola (Idris i sur., 2020.).....	10
Slika 4. Laboratorijska elektromagnetna tresilica, namijenjena za prosijavanje uzoraka	14
Slika 5. Prikaz aparature za utekućenje drva (gledano odozdo prema gore); električni grijač s magnetskom miješalicom, okrugla tikvica sa smjesom, Liebigovo hladilo i hvataljka; sve zajedno smješteno u digestoru	15
Slika 6. Na lijevoj slici je prikazana reakcijska smjesa u kojoj nije dodan uzorak drva, a na desno slici je prikaz smjese s uzorkom	16
Slika 7. Uzorci nakon dekantiranja u plastične bočice s čepom i naljepnicom.....	16
Slika 8. Mjernje mase piknometra i utekućenog drva na analitičkoj vazi.....	17
Slika 9. Prikaz mjerenja pH vrijednosti; 1 - otopina za baždarenje (pH=7); 2- destilirana voda; 3- utekućeno drvo.....	18
Slika 10. Na slici su prikazani uzorci postavljeni na označene Petrij-eve zdjelice i ostavljeni na sušenje pri temperaturi od 150°C na period od 24 h.....	19
Slika 11. Lijevo: Uzorci postavljeni na miješanje na magnetsku miješalicu; Desno: eksikator unutar kojeg su filter papiri prije mjerenja njihove mase	20
Slika 12. Lijeva slika: proces filtriranja uzoraka preko filter papira i aparatura koja se sastoji od staklenog lijevka, filter papira, Erlenmeyer-ove tikvice, zdjelice i čaše; Desna slika: osušeni filter papir na kojem se nalazi neotopljeni i posušeni dio uzorka.....	21
Slika 13. Prikaz zagrijavanja uzorka i reagensa; 1 – vodena kupelj s električnim grijačima, 2 – Erlenmeyer-ova tikvica u kojoj je reagens i uzorak, 3 – brušeni čep za zatvaranje tikvice, 4 – metalna hvataljka koja osigurava uronjenost tikvice, 5 – stoper na čepu i na samoj tikvici koji osigurava da tikvica ostane zatvorena, sve zajedno smješteno u digestoru.....	23
Slika 14. Postupak titracije; 1 – bireta volumena 50 mL, 2 – odmjerne tikvice sa standardiziranom otopinom natrijevog hidroksida, 3 – slijepa proba u Erlenmeyer-ovoj tikvici nakon završene titracije, 4 – plastična bočica s otopinom iz odmjerne tikvice koja služi za punjenje birete	24
Slika 15. Prikazuje; 1 - tikvicu s uzorkom prije titracije, 2 – tikvicu bez uzorka (slijepa proba) nakon titracije, 3 – tikvicu s uzorkom nakon titracije.....	25
Slika 16. Prikaz promjene gustoće utekućenog drva u odnosu na vrijeme utekućenja	27
Slika 17. Prikaz promjene pH vrijednosti utekućenog drva u odnosu na vrijeme utekućenja	27
Slika 18. Prikaz promjene vrijednosti suhe tvari utekućenog drva u odnosu na vrijeme utekućenja	28
Slika 19. Na slici je prikazan uzorak za određivanje suhe tvari nakon postupka sušenja	28
Slika 20. Prikaz promjene topljivosti (stupnja utekućenja) utekućenog drva u odnosu na vrijeme utekućenja	29
Slika 21. Prikazuje uzorke prilikom miješanja, za određivanje topljivosti utekućenog drva.....	30
Slika 22. Prikaz promjene OH broja utekućenog drva u odnosu na vrijeme utekućenja	30

POPIS TABLICA

Tablica 1. Prosječni kemijski sastav domaćih vrsta drva u % (Antonović, 2010.).....	5
Tablica 2. Postotni udio pojedinih kemijskih tvari drva hrasta lužnjaka (Kukuruzović, 2019.).....	5
Tablica 3. Smjese reagensa utekućenja korištenih u istraživanjima, hidroksilni broj, postotak netopivog ostatka i postotak utekućenja (Antonović, 2008.), PEG – polietilen glikol, DEG – dietilen glikol.....	11
Tablica 4. Ovisnost postotka netopivog ostatka i stupnja utekućenja drva o vremenu utekućenja sa smjesom glicerol/H ₂ SO ₄ (100/3) (Antonović, 2008.).....	12
Tablica 5. Svojstva utekućene trave MxG u ovisnosti o različitim polihidričnim alkoholima (Antonović i sur., 2020.).....	12
Tablica 6. Svojstva utekućenja različitih utekućenih drva, NO - neotopivi ostatak, SU – stupanj utekućenja (Antonović i sur., 2019.).....	13
Tablica 7. Prikaz zbirnih rezultata određivanja svojstava utekućenog drva.....	26

PREDGOVOR

Drvo, kao polivalentan materijal, još uvijek predstavlja izazov i mogućnosti za daljnji razvoj zbog svoje kemijske i anatomske kompleksnosti te postoje još mnoga neodgovorena pitanja. Iako je razvoj neupitan i značajan, drvo i proizvodi od drva predstavljaju izvor materijala iduće generacije.

Nadalje, trenutni model proizvodnje i potrošnje koji se uveliko oslanja na fosilne izvore te koji nepovratno utječu na okoliš i dostupnost prirodnih izvora približava se svom vrhuncu. U međuvremenu, značajni koraci se poduzimaju u svijetu kako bi se prebacili sa sadašnje ekonomije temeljene na fosilnim izvorima na održiviju ekonomiju temeljenu na biomasi. Osnovni ključ uspjeha realizacije uspješne biobazirane ekonomije ili bioekonomije je proizvodnja različitih biobaziranih proizvoda i bioenergije koji će zamijeniti njihove ekvivalente iz fosilnih izvora pretvorbom širokog spektra bioloških izvora sirovine. Europska unija (EU) je donijela odluku da će sektor biobaziranih proizvoda biti prioritetno područje s visokim potencijalom za budući rast, reindustrijalizaciju i rješavanje problema socijalnih izazova. Isto tako, potrebno je novim tehnologijama temeljenim na biomasi zadovoljiti kriterije kružnog gospodarstva a jedan od njih je da se osigura da ovi izvori sirovina ostanu što duže u uporabi ili da ih se oporabi.

Kao dio bioekonomije i kružnog gospodarstva, razvijaju se biorafinerije kao održiva pretvorba biomase u široki spektar tržišno prihvatljivih biobaziranih proizvoda te bioenergije/biogoriva kao inovativni i efikasni pristup koji koristi dostupne izvore biomase za sinergijsku proizvodnju kemikalija, materijala i energije. Biorafinerije su multidisciplinarne i složene, te kompleksni koncepti koje u isto vrijeme proizvode bioproizvode s dodanom vrijednošću (kemijske građevne blokove, materijale) i bioenergiju (biogoriva, struja i toplina) iz biomase.

Na temelju svega navedenog, tema ovoga diplomskog rada je istraživanje svojstava utekućenog drva te njegova karakterizacija kao inovativnog biorafinerijskog bioproizvoda sa širokim spektrom primjene.

Diplomski rad je izrađen koristeći se opremom, potrošnim materijalom, prostorima i laboratorijama Šumarskog fakulteta u Zagrebu stoga se zahvaljujem fakultetu na omogućivanju izrade ovog diplomskog rada.

Uvelike se zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Alan Antonoviću na ukazanom povjerenju i stručnom vođenju kroz izradu rada, strpljenju i razumijevanju i u konačnosti na pružanoj prilici i omogućivanju izrade rada.

Nadalje se zahvaljujem doc. dr. sc. Nikoli Španiću i kolegi Sebastijanu Štrigi, na podršci i sugestijama kroz izradu rada.

Za kraj se zahvaljujem obitelji na upornoj i neprekidnoj podršci te na razumijevanju i strpljenju.

1. UVOD

Drvo kao materijal kojeg ljudi uporabljaju u razne svrhe, poznat je od davnina. Prvotno se koristio kao gorivo za paljenje vatre, kao materijal za izradu raznih alata i oruđa, a može se i reći da je i među prvim građevinskim materijalima uz kamen i blato. Kroz razvoj ljudske civilizacije i tehnologije drvo je kao materijal uvijek bilo podložno proučavanju i razmatranju u svrhe kako bi se našla nova uporaba i novi način iskorištavanja materijala. Neki od najboljih primjera za to su papiri, bez kojih današnji svijet ne bi bio moguć, jer upravo je razvoj papira omogućio pismeno prenošenje stečenog znanja na buduće generacije, a također i novim generacijama omogućio obrazovanje. Nadalje je bitan i razvoj ploča od usitnjenog drva, ploča od uslojenog drva. Koje omogućuje korištenje manje kvalitetne sirovine, i povećanog iskorištenja sirovine, za izradu ploča čija se svojstva mogu namjenski korigirati kako bi se dobila željena svojstva, a da se pritom ne utječe znatno na cijenu gotovog proizvoda. Te ploče danas imaju široku uporabu, upravo zahvaljujući njihovom razvoju, konstantnom ulaganju i traženju novih rješenja s ciljem poboljšanja ili usmjeravanju karakteristika proizvoda prema potrebnim i zahtijevanim svojstvima.

Nadalje drvo se koristi i kao jedan od materijala unutar kompozitnog materijala te se na taj način ističu prednosti drva naspram drugih materijala kako bi se u konačnici dobio materijala koji ima tražene karakteristike. Tako se mogu projektirati novi materijali kod kojih svaka od komponenata koja se nalazi unutar tog novog materijala zadovoljava potrebu za određenom karakteristikom, a da pritom u cjelokupnosti novi materijal ima željena svojstva koja se postižu upravo zahvaljujući kombinacijama materijala. Također ne treba zaboraviti i ulogu drva u graditeljske svrhe, jer i u tome području se kroz vrijeme drvo kao materijala mijenjalo. Pa tako u današnje vrijeme imamo lamelirano drvo, drveno cementne ploče, izolacijske materijale, impregnirano i modificirano drvo, ploče od usitnjenog i uslojenog drva koje su namijenjene za uporabu u graditeljstvu i mnoge druge nove materijale.

Navedeno ukazuje na nekoliko činjenica, koje se ponekad zanemaruju. Drvo kao materijal je oduvijek bilo izvor inovacije i materijal koji je kroz razvoj civilizacije bio neophodan za napredak. Ulaganje u znanje, proučavanje i traženje novih uporabnih svojstva drva je dosad rezultiralo razvojem drva od primitivnih alata i goriva, do novih materijala koji imaju široku i raznoliku uporabu u raznim sektorima gospodarstva. Ljudi su oduvijek koristili drvo za svoj boljitak jer to je prirodan resurs koji je globalno lako dostupan, ekonomski isplativ i u okviru moderne ekologije CO₂ neutralan, za razliku od mnogih drugih materijala. Uz sve to je i, kako je prije napomenuto, polivalentni materijal što se tiče uporabe. S druge strane, iako je razvoj neupitan i značajan, još uvijek drvo predstavlja izazov, a istovremeno iz istog razloga nudi mogućnosti za daljnji razvoj, zbog svoje kemijske i anatomske kompleksnosti postoje još mnoga neodgovorena pitanja. Te tako može biti izvor materijala iduće generacije. Valja napomenuti da kemijska i anatomska struktura drva varira, ne samo od različitih vrsta, ekosustava, staništa i ostalih parametara rasta, već i od pojedinih jedinki. Taj opseg varijacije naglašava koliki su ti nametnuti

izazovi, a ujedno ukazuje na opseg mogućnosti za bolje upoznavanje s materijalom kako bi se došlo do novih spoznaja. U današnje vrijeme se tako razvijaju novi materijali koji su dobiveni iz drva, i traži se način kako ih ukomponirati u nove proizvode koji će na tržištu biti isplativi za proizvodnju i traženi proizvod koji nudi nove mogućnosti.

U moderno vrijeme sve se više stavlja naglasak na ekologiju, koja kao interdisciplinarna znanost zahtijeva ne samo poznavanje ekologije već i same grane u koju se pokušava ukomponirati i primijeniti. Tako ekologija i u sferi drvne tehnologije postaje sve zastupljenija i razvijaju se nova rješenja koje predstavljaju balans između ekologije i ekonomije, odnosno isplativosti njezine primjene. Drvo je prirodan resurs koji u pogledu s drugim materijalima ima mnoge prednosti u vidu ekologije. Tako se razvijaju katalizatori, medicinski pripravci, ljepila, sustavi za površinsku obradu i razni drugi proizvodi dobiveni iz makromolekularnih i niskomolekularnih molekula lignoceluloznih biljaka. Danas postaju sve zastupljenija goriva koja se dobivaju obradom biomase, a nazivaju se bio-goriva. Drvne industrije se okreću modelu proizvodnje kod kojeg nema otpada tzv. „zero waste factory“ u kojima se sirovina u cjelokupnosti pokušava iskoristi kako bi se povećalo iskorištenje. Drvo se zbog svojih odličnih toplinsko izolacijskih svojstava također koristi u graditeljstvu, gdje se onda zbog manjeg gubitka topline javlja i ušteda u energiji potrebnoj za zagrijavanje prostora. Sve su to primjeri, i postoje mnogi drugi, u kojima se ekologija ukomponirala u drvnu tehnologiju. Isto tako postoje i veliki naponi koji se ulažu u zamjenu, ili smanjenje, smola na bazi formaldehida, pošto su te sintetske smole naftni derivati one se u okviru ekologije smatraju nepoželjnima. Pa se danas tako pokušavaju naći zamjene za te smole u području prirodnih i manje štetnih tvari poput tanina, smola na bazi kukuruznog škroba, proteina soje i mnogi drugi. Unatoč naporima još se nije našlo adekvatno rješenje koje će na industrijskoj razini u velikoj mjeri smanjiti ili zamijeniti formaldehidne smole.

Jedan od ekološki prihvatljivih materijala za koji se isto traži prikladna uporaba je i utekućeno drvo, koje je ujedno i tema ovog diplomskog rada i koje će nadalje u radu biti pobliže razjašnjeno i čija su svojstva polje interesa ovog rada. Utekućeno drvo se ukratko može opisati kao heterogena smjesa sačinjena u najvećoj mjeri od tekućih tvari, koja se dobiva zagrijavanjem drva pri visokim temperaturama u organskom otapalu i najčešće uz pomoć kiselog katalizatora. Danas se najviše proučava uporaba utekućenog drva kao dodatka raznim klasičnim smolama na bazi formaldehida koji se upotrebljavaju u proizvodnji ploča od usitnjenog drva, zatim za epoksidne smole i kod proizvodnje poliuretanskih pjena. Svojstva utekućenog drva ovise o: vrsti organskog otapala, vrsti katalizatora, temperaturi pri kojoj se vrši utekućenje, vremenu izlaganja povišenoj temperaturi, i o raznim faktorima koji su proizašli iz svojstava drva (vrsta drva, kemijski sastav, itd.). Sve to dovodi do različitih svojstava konačnog produkta, što fizikalnih, što kemijskih. Ovim radom proučavati će se na koji način utječe vrijeme utekućenja na svojstva utekućenog drva. Kako bi se na temelju tih svojstava mogla pronaći poveznica između svojstava i područja optimalne primjene, ovdje se u prvom redu misli na uporabi utekućenog drva kao katalizatora pri otvrdnjavanju klasičnih ljepila na bazi formaldehida u proizvodnji ploča od usitnjenog drva.

2. CILJEVI ISTRAŽIVANJA

U ovom diplomskom radu istraživana je utjecaj vremena utekućenja na OH broj kao i ostala svojstva utekućenog drva. Osnovni ciljevi su slijedeći:

- odrediti svojstva utekućenog drva (hrastovina) utekućenjem s glicerolom i katalizatorom sumpornom kiselinom u vremenskim razmacima od 15min, odnosno uzorci za ispitivanje uzimali su se nakon 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min,
- odrediti najpovoljnije kriterije/parametre utekućenja na temelju istraženih svojstava utekućenog drva (OH broj, gustoća, pH-vrijednost, stupanj topljivosti ili utekućenja te postotak suhe tvari) za daljnju primjenu u različite bioproizvode.

Nadalje, cilj istraživanja je na temelju dobivenih rezultata ustanoviti što oni znače za proizvodnju i uporabu utekućenog drva. Naime, ukoliko se ispostavi da se zadovoljavajuća svojstva dobivaju pri kraćim vremenima utekućenja od 120 min, to može predstavljati značajnu razliku u industrijskim uvjetima. Smanjenjem vremena utekućenja na industrijskoj razini može dovesti do značajnih ušteda u vidu smanjenje potrošnje energije (topline) po proizvedenoj jedinici mase utekućenog drva. Također smanjenje vremena utekućenja može značiti da se u jednom danu (smjeni, godini, itd.) mogu proizvesti veće količine gotovog produkta, što dovodi do povećanja kapaciteta i isplativosti proizvodnje.

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

3.1. Kemija drva

Drvo po svome kemijskom sastavu je heterogena smjesa, sastavljena u najvećoj mjeri od polimera: celuloza, hemiceluloza, lignin (tzv. makromolekule). Celuloza i hemiceluloza spadaju u grupu kemijskih spojeva poznatih po nazivu polisaharidi, odnosno monomeri šećera povezani glikozidnom vezom u spojeve velike molekulske mase. Dok se za lignin kaže da je prirodni polifenolni materijal, sastavljen od čitavog niza manjih molekula povezanih raznim vezama, koje sve zajedno tvore polimer velike molekulske mase fenolnog karaktera. Isto tako u manjoj mjeri se u drvu mogu naći i manje molekule (tzv. niskomolekularne tvari), one organskog podrijetla se nazivaju akcesorne (ekstraktivne) tvari, a anorganskog podrijetla se nazivaju mineralne tvari (pepeo). Prema (Fengel i Wegener, 1989.) te niskomolekularne tvari su, za razliku od makromolekularnih tvar, nestrukturane tvari, odnosno ne čine strukturu stanične stijenke drva, već su uglavnom smještene izvan stanične stijenke. Prisutnost pojedinih takovih tvar može ih povezati s određenom vrstom drva.

Drvu rast omogućuje proces fotosinteze kod kojeg drvo uz pomoć energije zračenja Sunca i uz prisutnost vode i ugljičnog dioksida, te kemijske komponente pretvara u jednostavne ugljikohidrate, koji drvu služe kao temelj za izradu raznih drugih molekula. Pošto su ugljikohidrati, kao i sve organske molekule, sačinjene u najvećoj od tri atoma (ugljik, vodik i kisik) tako je i drvo bogato tvarima na bazi tih atoma.

Kemijski sastav drva razlikuje se unutar pojedinih stabala, i ne samo to već se razlikuje i unutar samog drva. Znatne su razlike u radijalnome smjeru koji je okomiti na godove drva, i to iz više razloga od čega je glavni rano i kasno drvo. Nadalje postoje razlike između juvenilnog i zrelog drva, drva žilišta i drva krošnje, normalnog i reakcijskog drva itd. Sve te razlike uvjetuju kemijsku raznolikost drva i ukazuju da je drvo kompleks različitih kemijskih tvar. Tako (Fengel i Wegener, 2003.) tom kompleksnošću objašnjavaju kako nisu poznate međusobne povezanosti pojedinih molekula u staničnim stijenkama i jesu li te veze kemijske ili fizikalne. U tablici 1 (Antonović, 2010.) su prikazani prosječni kemijskih sastava drva nekih domaćih vrsta i u njoj se može vidjeti, da 95 % mase drva upravo čine makromolekularne tvari. I vidljiva je upravo raznolikost kemijskog sastava između pojedinih vrsta drva.

Tablica 1. Prosječni kemijski sastav domaćih vrsta drva u % (Antonović, 2010.)

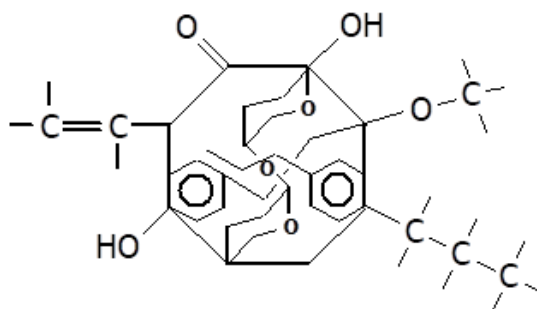
Vrsta drva	Celuloza	Lignin	Drvne polioze		Akcesorne tvari	Pepeo
			Pentozani	Heksozani		
Borovina	42,0	29,5	10,8	12,8	4,3	0,50
Smrekovina	50,0	30,0	6,3	18,0	3,3	0,70
Bukovina	45,4	22,7	24,3	4,3	2,2	0,96
Topolovina	47,4	22,5	22,7	2,6	4,0	0,84
Brezovina	42,0	28,3	25,8	4,6	3,7	0,70

Usitnjeni i posušeni uzorci drva hrasta lužnjaka (*Quercus robur*) koji su korišteni za izradu ovog rada, su prije korišteni za određivanje njihovog kemijskog sastava (Kukuruzović, 2019.) Rezultati tog ispitivanja prikazani su u tablici 2. Vidljivo je da uzorci imaju nešto veći sadržaj akcesornih tvari, pepela i drvnih polioza, dok im je sadržaj lignina nešto manji. To je sve u skladu s očekivanjima, pošto hrastovina spada u grupu listača, koje imaju veći sadržaj akcesornih tvari.

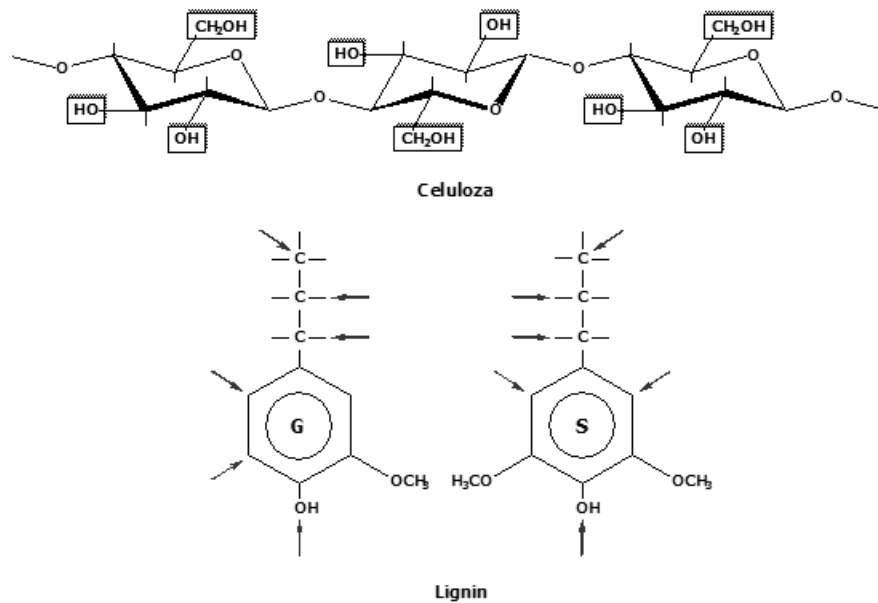
Tablica 2. Postotni udio pojedinih kemijskih tvari drva hrasta lužnjaka (Kukuruzović, 2019.)

Pepeo	Akcesorne tvari	Celuloza	Lignin	Drvne polioze
1,39 %	4,09 %	47,23 %	21,82 %	25,47 %

Makromolekularne tvari drva sadrže mnoge aktivne funkcionalne skupine koje omogućuju reakciju. Prema Hon-u (1996.) te funkcionalne skupine lignoceluloznog materijala su reakcijska mjesta i čine ih primarni i sekundarni hidroksili, karbonili, karboksili (ester), ugljik – ugljik, eter i acetalne veze i prikazane su na slikama 1 i 2. Nadalje navodi kako su s različitim funkcionalnim skupinama drva primijenjene eterifikacija, esterifikacija, alkilacija, hidroksialkilacija, kopolimerizacija, umrežavanje i oksidacija, čime je dobivena serija proizvoda za različite primjene (Hon, 1996.). Tako se svi reagensi koji inače reagiraju s bilo kojim od tih funkcija mogu smatrati i reagensima koji će reagirati i s drvo, i za to postoje mnogi primjeri.



Slika 1. Funkcionalne skupine u lignoceluloznim materijalima (Hon, 1996.)



Slika 2. Potencijalna mjesta za kemijske reakcije s celulozom i ligninom (Hon 1996.), strelice i funkcionalne skupine označuju potencijalna mjesta reakcije

Sama reakcija i njome nastali produkti su zavisni o svojstvima drva kao što su vrsta drva i gustoća. Zavisni su i o rasporedu i dostupnosti tih skupina drva. Naravno kemijskom reakcijom može se, i često se događa razgradnja komponenata drva. Danas se sve više pažnje posvećuje lignoceluloznoj biomasi upravo zbog tog razloga. Tako (Gosz i sur., 2018.) navode da je lignocelulozna biomasa dobivena iz otpadnog drva i poljoprivrednih usjeva najveći izvor obnovljive sirovine u svijetu. Također napominju kako je bogata fenolnim i alifatskim hidroksilnim grupama i karboksilnim grupama koje posjeduju reaktivni atom vodika.

3.2. Utekućeno drvo

3.2.1. Općenito o utekućenom drvu

Prema Hrvatskom strukovnom nazivlju (Struna), utekućeno drvo je tekuća smjesa dobivena reakcijom drva s različitim vrstama reagenasa pri određenim temperaturama i uz prisutnost katalizatora uz napomenu da su reagensi najčešće fenol i polihidrični alkoholi. A utekućenje drva je termokemijski proces baziran na depolimerizaciji i otapanju biomase pri visokim temperaturama, a kao rezultat toga nastaju produkti s velikom količinom hidroksilnih grupa. Tišler (2002.) ustanovljuje da se istraživanja o utekućenom drvu mogu razložiti na dva smjera. Jedan je usmjeren prema istraživanju novih kemikalija, smola i adheziva. Dok je drugi usmjeren prema istraživanju zamjena za konvencionalna goriva. Do povećanog interesa za utekućenim drvom u prvom je redu došlo zbog problema vezanih uz opskrbu naftom, tako danas u tom području istraživanja najveći doprinos ima Japan. Koji zbog pomanjkanja nafte odlučuju podrobnije istražiti mogućnosti iskorištavanja suvišne biomase (u vidu drvnih ostataka i nusprodukta poljoprivrednih sirovina).

Osnovna ideja utekučenja drva temelji se na pirolitičkoj razgradnji drva, a glavni cilj tog postupka je karbonizacija i nastanak ugljena pri čemu se dobije i tekuća frakcija. Zagrijavanjem drva bez prisustva kisika, razgradnja drva već počinje na temperaturama 270 – 280 °C. Dok se pri temperaturama većim od 380 °C suhom destilacijom dobivaju octena kiselina, metanol, katran i plinski produkti, i ugljen. Tako se zagrijavanjem drva smrekovine na temperaturi od 400 °C dobije 34,2% ugljena, 3,6% octene kiseline, 1,7% metanola, 15,6% katrana i 15,2% plinova (Emrich, 1987.).

U drvnim industrijama koje se bave proizvodnjom namještaja, piljenjem drva se inače većina otpadnog drva spaljuje radi dobivanja toplinske energije. A tehnika utekučenja omogućuje iskorištenje tog otpadnog drva i druge biomase u korisne kemijske proizvode. Nedavna intenzivna istraživanja recikliranja drva rezultirala su njegovim iskorištavanjem kao sirovine za adhezive, vlakna, karbonska (ugljikova) vlakna i dr. (Tohmura i sur., 2005.).

Drvo nije samo materijal koji može poslužiti za izradu namještaja i ploča, već je izuzetan kemijski interesantan materijal i to predstavlja drugačiji način iskorištavanja drva kao sirovine. Dosad je takva primjena drva bila u maloj mjeri, zbog toga što drvo ima različita anatomska i kemijska svojstva (u prvom redu tu se misli na makromolekularne tvari), koje je izuzetno teško dobiti zajedno u jednakim uvjetima (Kržan i Kunaver, 2006.). Utekučenje drva jedan je od nekoliko kemijskih postupaka kojima se drvo derivatizira ili razgradi bez skupih izolacija i purifikacija, prije reakcija u kojima se drvo pretvara u multifunkcionalne tekućine. Ono je kompleksan niz reakcija koje djeluju na polimerne komponente drva, neke od derivatizacija su esterifikacija ili eterifikacija slobodnih hidroksilnih skupina u celulozi ili ligninu, kao u reakciji u kojima se cijepaju polimerni lanci celuloze. U samoj reakciji sudjeluje veliki broj malih komponenata drva poput smola, minerala i soli. Također značajan utjecaj na reakciju imaju fizikalna ograničenja reaktivnosti drva poput kristaličnost celuloze koja sprečava reaktivnost ostalih funkcionalnih skupina. Zato se za proces utekučenja odabiru oštri reakcijski uvjeti i jaki katalizatori (visoke temperature i jake kiseline) (Kržan i sur., 2005.).

Veliki dio dosadašnjih istraživanja napravljena su uporabom fenola i različitih polihidričnih alkohola kao reagensa utekučenja, najčešće u kombinaciji s jakim kiselinama kao katalizatorima. Utekućeno drvo uz pomoć fenola se dalje upotrebljavalo u proizvodnji fenol formaldehidnih smola tipa novolak. Danas su sve češća istraživanja u kojima se utekućeno drvo pokušava upotrijebiti kao komponenta poliola za stvaranje poliuretanskih pjena i poliuretanske smole. U tim je istraživanjima proučavana uporaba glikola u kombinaciji s anhidridima organskih kiselina kao reagensom za postizanje utekučenja. Ti su reagensi odabrani zbog njihove reaktivnosti kao kiselina i agens otapanja (glikol) te za dobivanje djelomično poliesterskih baza prikladnih za daljnju uporabu u sintezama zasićenih i nezasićenih poliestera i alkida (Kržan i sur., 2005).

Istraživanja (Shiraishi i sur., 1985.)(Shiraishi i Yoshioka, 1997.) koja su provedena dugi niz godina, dovela su do dva glavna načina tekućenja drva, a to su utekučenje fenolima i utekučenje

polihidričnim alkoholima. Nakon toga istraživanja su išla u smjeru povećanja koncentracije biomase u utekućenoj smjesi, postizanju stvarnog stupnja utekućenja obzirom na organsko otapalo i razumijevanja mehanizma utekućenja drva. Uporaba utekućenog drva se zasad najviše očitovala u području pripreme adheziva, ukalupljenih proizvoda, pjena itd. (Yao i sur., 1996.).

Konvencionalne metode zagrijavanja su relativno spore i slabo učinkovite zbog slabog prijenosa topline u tekućim sustavima, prvo se zagrijava površina materijala, te se onda ta toplina prenosi u unutrašnjost. Korištenje mikrovalova je drugi način zagrijavanja kojim se postiže brže i ujednačenije zagrijavanje cijelog sustava. Mikrovalnim zračenjem se postiže učinkovito unutarnje zagrijavanje tako da se direktno energija prenosi na molekule otapala, reagensa i katalizatora. Sve to dovodi do mnogih prednosti ove metode zagrijavanja kao što su smanjenja potrošnja energije, bolja fizikalna i kemijska svojstva, skraćanje vremena zagrijavanja, jednostavnost korištenja i mnoge druge (Gosz i sur., 2018.). Tako su prema istraživanju Xue i sur. (2015.) u kojem se utekućivao lignin u smjesi glicerola i PEG 400 mikrovalnim zračenjem pri temperaturi od 140 °C pri različitim vremenima (5, 10, 20, 30 min) dobili rezultati kod kojih se 97,5 % lignina utekućilo i dobivene su vrijednosti hidrosilnih brojeva do 863 mg KOH/g. Slično istraživanje (Sequerios i sur., 2013.) pri drugačijim parametrima utekućenja (temperatura, lignin, koncentracija katalizatora) ustanovilo se da već nakon 5 min zagrijavanja mikrovalnim zračenjem pri temperaturi od 155°C se postiže stupanj utekućenja od 99% i postiže se hidrosilni broj od 811 mg KOH/g.

Kako je prije napomenuto utekućenja drva fenolom najviše se upotrebljava za proizvodnju fenol formaldehidnih smola i ova metoda je jedna od istraživanijih. Proces se može odvijati u alkalnom mediju, i to prema istraživanjima najbolji se katalizator pokazao natrijev hidroksid i navodi se kako je ovaj postupak manje štetan za okoliš pošto se koriste kemikalije koje manje onečišćuju okoliš i ne izazivaju koroziju metala. Ovim postupkom zaostane velika količina neizreagirano fenola i svojstva smola dobivenih ovim postupkom znatno ovise o omjeru fenola i otopine NaOH. Pa tako, ako imaju više fenola onda imaju nižu molekularnu masu i talište, te bolja mehanička svojstva. Također se proces utekućenja fenolom može odvijati u kiselom mediju, pa su tako korištene fosforna kiselina (H₃PO₄), sumporna kiselina (H₂SO₄) i pokazalo se da je sumporna kiselina bolji otvrdivač. Ustanovljeno je da pri utekućenju otopinama fosforne i sumporne kiseline, nema znatnijih razlika pri utekućenju od 150 i 180 °C, te se zbog ekonomičnosti preporučuje korištenje temperature od 150 °C jer se time smanjuje potrošnja toplinske energije, a ne dobivaju se lošija svojstva utekućenog drva. Ostala istraživanja u kojima su te dvije kiseline uspoređene sa slabijim anorganskim kiselinama kloridna (37%-tna) i oksalna (99,5%-tna) pokazala su da su jače kiseline bolji katalizatori (Quihui i sur., 2006). Isto je ispitivano utekućenje u smjesi fenola i bisfenola u kiselom mediju, i to pri normalnoj temperaturi i bez katalizatora pri povišenim temperaturama za dobivanje fenol formaldehidnih tipova smole (koje se koriste za lijevanje u kalupe, ljepilo i pjene). Dobiveni rezultati ukazuju da se biomasa može uspješno utekućiti u toj smjesi otapala (Alma i sur., 1995.) (Alma i sur. 1996.) (Yamada i sur. 2001.). Utekućnjem drva fenolom u kiselom mediju i dodatkom formaldehida takvoj smjesi dobije se odlična novolak smola

jer formaldehid reagira sa zaostalim fenolom i povezuje komponente smole. Istraživanja pokazuju da takve smole imaju slična svojstva komercijalnim novolak smolama i čak smjese smole dobivene iz utekućenog drva pomiješane s komercijalnom smolom imaju izrazito dobra svojstva (Antonović, 2008.).

3.2.2. Utekućenje drva polihidričnim alkoholima

Pohidrični alkoholi poput etilen glikola (u daljnjem tekstu EG), polietilen glikola (u daljnjem tekstu PEG) i glicerola su istraživani kao potencijalni reagensi utekućenja. A najčešća korištena metoda u literaturi je ona kod koje se drvo, sječka ili drveno brašno utekućuje polihidričnim alkoholima pri temperaturi od 150 °C u trajanju od 15 *min* ili više. Najčešće se koristi reagenska smjesa sastavljena od PEG-a i glicerola, a katalizator je sumporna kiselina. Istraživani su i razni drugi parametri, pa se tako mogu naći i temperature utekućenja od 250 °C i vrijeme od 15 do 180 *min*. Ostala otapala koja se mogu pronaći su 1,6-heksandiol i 1,4-butandiol, glicerol te hidroksi eter, npr. dietilen glikol, trietilen glikol. Od katalizatora su rabljeni fenolsulfonska kiselina, H₃PO₄, HCl i oksalna kiselina. Utekućenje se uvijek vrši pri normalnome tlaku, a otapala su uvijek organske tvari koje u manjoj ili većoj mjeri imaju polarni karakter, najčešće u obliku hidroski skupine. Negativna je pojava rekondenzacije već razgrađenih komponenata drva koje se pojavljuju zbog prisutnosti katalizatora, no utekućenje škroba je mnogo jednostavnije pa se tako u nekim izvorima predlaže kombinacija sirovina (drvo i škrob). Prednosti utekućenja drva polioliima su to što je metoda jednostavna, ne primjenjuju se visoki tlakovi ni temperature (Antonović, 2008.).

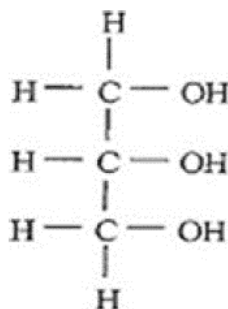
Istraživan je postupak utekućenja četiri različite vrste četinjača i tri različite vrste listača. Utekućenje je vršeno smjesom PEG-a i glicerola i samostalno PEG-om, u omjeru drva naspram otapala 1:3 pri temperaturi od 150 °C. Postotak neotopljenog ostatka i OH broj predstavljali su vrijednost poliola otopine. Dokazano je da utekućenje drva PEG-om ima jak utjecaj na utekućenje različitih vrsta drva i rekondenzacijske pojave. Zbog toga nisu predložili ovu smjesu za utekućenje otpadnog drva koji sadrži u sebi razne vrste. No dodatkom glicerola PEG-u postigli su značajno manji utjecaj rekondenzacije za sve vrste drva. Utekućenje tom smjesom pokazalo je stupanj utekućenja za sve vrste drva veći od 95 % i stabilan OH broj. Na kraju zaključuju da je ova smjesa otapala pogodna za sve vrste drva (Kurimoto i sur., 1999.).

Promatran je proces utekućenja celuloznog brašna, parenog lignina, alkalnog lignina i kombinacija tih materijala s PEG otapalom. Zaključeno je da smjesa lignina i celuloze utekućena poput drva i da je nakon produženog vremena pokazala proces kondenzacije, kao i drvo. Isto vrijedi za smjesu parenog lignina i celuloze. Na temelju toga su zaključili da je depolimerizacija celuloze jedan od koraka utekućenja drva. Nadalje, pretpostavili su da je kondenzacijska reakcija inicirana ili međusobnom reakcijom između depolimerizirane celuloze i aromatskih derivata lignina,, ili reakcijom nukleofilne zamjene celuloze fenoksidnim ionom (Kobayashi i sur., 2004.).

Kržan i sur. (2005.) su zaključili da više od 50 % mase drve listača je moguće utekućiti koristeći se organskim dibazični kiselinama u kombinaciji s glikolima i ortofosfornom kiselinom kao katalizatorom. Najbolje se iskazala kombinacija anhidrida maleinske kiseline zajedno s propilen glikolom i ortofosfornom kiselinom pri 190 °C u trajanju od 7 sati. Produkte takovog utekućenja su dalje koristili za sintezu različitih polimera kao što su poliesteri i poliuretani (Kržan i sur., 2005.).

Istraživan je utjecaj tretiranja drva ozonom u plinovitoj ili tekućoj fazi na postupak utekućenja drva i ustanovilo se da tako tretirano drvo može lakše utekućiti. Specifičnost tog istraživanja i takvog tretiranja drva je omjer drva naspram otapala, pa se tako ovim postupkom može dobiti omjer drva naspram otapala od 2:1. Dokazano je da i pri takvom omjeru utekućeno drvo ima dovoljnu fluidnost da bi djelovalo kao početna sirovina za kemijske produkte i tako dobiti materijal s povećanim sadržajem drva, a smanjenom uporabom otapala. U istraživanju su ispitivani celuloza i lignin zasebno. Tretiranje celuloze nije pokazalo nikakve problem, a kada je u pitanju lignin on je u postupku tretiranja kondenzirao sam sa sobom i na taj način je prigušena njegova kondenzacijska reakcija tijekom utekućenja. U konačnici su zaključili da je jedan od glavnih učinaka ozonskog reagiranja razgradnja celuloze (Kobayashi i sur., 2005.).

Glicerol isto poznat kao propan-1,2,3-triol ili glicerol je kemikalija koja se proizvodi procesom saponifikacije kao nusprodukt, dobiva se i kao nusprodukt trans-esterifikacije biogoriva iz biljaka i još hidrolitičkom reakcijom iz oleokemijskih biljaka. Njegova kemijska struktura je prikazana na slici 3. To je kemikalija koja ima razne uporabe, nije zapaljiva, nije lako hlapljiva i ne smatra se toksičnom i ima preko 1500 načina uporabe koja su zabilježena još od 1945. Smatra se dobrim otapalom i reagensom u vidu zelene kemije zbog svoje obnovljivosti i fizikalno-kemijskih svojstava, poput visokog vrelišta, male toksičnosti i zapaljivosti, velike polarnosti i zato što ima mogućnost otapanja anorganskih i organskih molekula pri čemu stvara jake vodikove veze (Idris i sur., 2020.).



Slika 3. Prikaz strukturne formule glicerola (Idris i sur., 2020.)

U istraživanju (Gosz i sur., 2018.) navode kako se glicerol može uspješno koristiti kao reagens za utekućivanje, za dobivanje poliola iz različite biomase. Napominju i to da se nepročišćeni (s udjelom raznih primjesa poput sapuna, masnih kiselina) glicerol dobiven kao nusprodukt proizvodnje biodizela može smatrati alternativnim otapalom. Korištenjem

nepročišćenog glicerola može se znatno uštedjeti na novčanim davanjima za kemikalije potrebne za utekućivanje, a pritom je i ekološka prednost to što se koristi inače nusprodukt druge proizvodnje. Tako Hu i Li (2014.) zaključuju da se takav glicerol može koristiti kao otapalo za utekućivanje biomase koja će se koristiti za sintezu poliola i poliuretanskih pjena. Čak i napominju da nečistoće u takvom glicerolu mogu pospješiti proces utekućivanja.

3.2.3. Istraživanja sa sličnim parametrima utekućivanja kao u ovom radu

Antonović (2008.) mjereći razne omjere drva topolovine naspram otapala zaključuje da je minimalni omjer kod kojeg se drvo uttekući bez pojave pirolize 1:3 i zaključuje da smanjenjem omjera drva naspram otapala opada vrijednost OH broja, a pritom se povećava postotak neotopljenog dijela utekućenog drva. Nadalje uspoređujući granulacije manje od $0,69 \text{ mm}^2$ i granulacije između $1,19$ i $2,36 \text{ mm}^2$ utekućenog drva zaključuje da se povećanjem granulacije drva povećava i vrijednost OH broja. Uspoređujući različite omjere smjese otapala (PEG i glicerol i DEG i glicerol, ili samostalne bez glicerola) zaključeno je da najbolje rezultate utekućivanja obzirom na OH broj pokazale smjese koje u određenom postotku imaju dodatak glicerol. Glicerol kada sam djeluje s katalizatorom u reakciji utekućivanja, pokazuje najbolja svojstva otapala drva u postupku utekućivanja od svih polihidričnih alkohola. Sva su mjerenja vršena pri temperaturi od $150 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od dva sata. Rezultati tog istraživanja su prikazani na tablici 3.

Tablica 3. Smjese reagensa utekućivanja korištenih u istraživanjima, hidroksilni broj, postotak netopivog ostatka i postotak utekućivanja (Antonović, 2008.), PEG – polietilen glikol, DEG – dietilen glikol

<i>Smjesa reagensa utekućivanja</i>	<i>Vrijeme utekućivanja (min)</i>	<i>Temperatura utekućivanja (°C)</i>	<i>OH-broj (mg KOH/g)</i>	<i>Netopivi ostatak (%)</i>	<i>Postotak utekućivanja (%)</i>
PEG ⇒ 80% Glicerol ⇒ 20% H ₂ SO ₄ ⇒ 3%↑	120	150	88 – 169	0,98	99,02
DEG ⇒ 80% Glicerol ⇒ 20% H ₂ SO ₄ ⇒ 3%↑	120	150	384 – 410	0,50	99,50
Glicerol ⇒ 80% DEG ⇒ 20% H ₂ SO ₄ ⇒ 3%↑	120	150	532 – 567	0,99	99,01
Glicerol ⇒ 100% H ₂ SO ₄ ⇒ 3%↑	120	150	692 – 715	1,65	98,35
PEG ⇒ 100% H ₂ SO ₄ ⇒ 3%↑	120	150	339 – 403	4,02	95,98
DEG ⇒ 100% H ₂ SO ₄ ⇒ 3%↑	120	150	352 – 367	1,96	98,04
DPG ⇒ 100% H ₂ SO ₄ ⇒ 3%↑	120	150	317 – 358	4,00	96,00
EG ⇒ 100% H ₂ SO ₄ ⇒ 3%↑	120	150	445 – 470	5,69	94,31

Upravo zbog tog istraživanja i rezultat prikazanih u tablici, za ovaj rad su uzeti parametri utekućenja: omjer drva naspram otapala 1:5, granulacija drva 0,5 – 1 mm, odabrano je otapalo glicerol, katalizator sumporna kiselina koja se dodaje u količini od 3 % od količine otapala, temperatura zagrijavanja od 150 °C. Tako rezultati prema tablici, gdje je drvo topolovine utekućivano uz pomoć samo otapala glicerola i katalizatora sumporne kiseline, iznose: OH broj= 692 – 715 mg KOH/g; neotopivi ostatak = 1,65 %; i postotak (stupanj,) utekućenja (topljivost) = 98,35 %. U ovom istraživanju je drvo dodano u hladno (nezagrijano) otapalo, za razliku utekućenja koje će biti izvršeno u ovom radu.

U istome istraživanju je promatrana i ovisnost postotka neotopivog ostatka i stupnja utekućenja drva o vremenu utekućenja sa smjesom glicerola i sumporna kiselina, omjera 100:3, i rezultati su prikazani u tablici 4. Vrijedi ista napomena kao kod prethodne tablice, uzorci drva su dodavani u hladnu reakcijsku smjesu.

Tablica 4. Ovisnost postotka netopivog ostatka i stupnja utekućenja drva o vremenu utekućenja sa smjesom glicerol/H₂SO₄ (100/3) (Antonović, 2008.)

	Vrijeme utekućenja (min)								
	0	15	30	45	60	75	90	105	120
Netopljivi ostatak (%)	100	12.25	5.59	4.59	3.83	3.35	3.27	1.66	1.65
Postotak utekućenja (%)	0	87.75	94.41	95.41	96.17	96.65	96.73	98.34	98.35

Iz tablice je vidljivo da povećanjem vremena utekućenja raste postotak (stupanj) utekućenja (topljivost), a pritom opada vrijednost neotopivog ostatka.

Istraživanje utjecaja različitih polihidričnih alkohola na utekućenje trave *Miscanthus x giganteus* u kojem je istraživano kako različiti polihidrični alkoholi (PEG, DEG, EG i glicerol) utječu na postotak netopljivog ostatka, postotak utekućenosti i OH broj utekućene biomase. Omjer biomase naspram otapala je bio 1:5, veličina uzorka biomase 0,50 - 0,71 mm, a sumporna kiselina se dodala u količini od 3% od količine otapala, zagrijavanje je vršeno pri 150 °C u periodu od dva sata. Rezultati istraživanja su prikazani u tablici 5.

Tablica 5. Svojstva utekućene trave MxG u ovisnosti o različitim polihidričnim alkoholima (Antonović i sur., 2020.)

Svojstvo utekućenja		Polihidrični alkoholi			
		PEG400	DEG	EG	GLI
Netopivi ostatak	%	17,45±0,020	5,10±0,006	8,49±0,016	1,18±0,00
Postotak utekućenosti	%	82,55	94,90	91,51	98,82
OH-broj	mg KOH/g	265±22,330	289±16,884	355±64,162	458±40,22

I na temelju rezultata zaključuju da se glicerol pokazao kao najbolje otapalo utekućenja i da se primijenjeni postupak utekućivanja pokazao prikladnim za tu biomasu (Antonović i sur., 2020.). I ovdje valja napomenuti da je drvo dodano u hladnu smjesu.

Istraživanje o utekućenju različitih vrsta drva pri temperaturi od 150 °C u periodu od dva sata, gdje je otapalo bilo glicerol, a katalizator sumporna kiselina pokazuju rezultate prikazane u tablici 6.

Tablica 6. Svojstva utekućenja različitih utekućenih drva, NO - neotopivi ostatak, SU – stupanj utekućenja (Antonović i sur., 2019.)

Vrsta drva	Latinsko ime	% NO	% SU	OH (mg KOH/g)
Hrast lužnjak	<i>Quercus robur L.</i>	8,02	91,98	744
Crna topola	<i>Populus nigra L.</i>	9,00	91,00	692
Bukva	<i>Fagus sylvatica</i>	11,53	88,47	798
Hrast kitnjak	<i>Quercus petraea Liebl.</i>	9,20	90,80	765

Na temelju rezultata zaključak je da se ovim postupkom mogu utekućivati različite vrste drva i da imaju različita svojstva (Antonović i sur., 2019.). Vrijedi ista napomena kao kod prethodno napisanih istraživanja.

Istraživanje u kojem je omjer drva smrekovine naspram otapala bio 1:3, a otapalo je bilo smjesa glicerola i DEG-a (omjer 4:1), i katalizator p-toluensulfonska kiselina. Zagrijavanje je vršeno u periodu od tri sata i temperatura je bila 180 °C. Uzorci su vađeni iz zagrijane smjese u pravilnim vremenskim intervalima kako bi im se ispitivao OH broj. Rezultati su pokazali vrijednosti OH broja u intervalu od 1350 od 790 *mg KOH/g* s time da je najveća vrijednost zabilježena kod najkraćeg vremena utekućenja (30 *min*), a nakon toga padaju, pa tako mjerenje kod 250 *min* ima najmanju vrijednost. Pad OH vrijednosti pripisuju dehidraciji i termalnoj oksidaciji glikola kao i kondenzacijskim reakcijama između glikola i komponenata drva. Također napominju kako otapalo nije bio čisti glicerol. Jer utekućeno drvo s takvim otapalom je veoma viskozno i nepodatno, što im je bilo problem kada se takvo utekućeno drvo kasnije koristilo za proizvodnju ploča od usitnjenog drva, gdje je utekućeno drvo bilo kemijska komponenta smole (Kunaver i sur., 2010.).

4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

4.1. Priprema uzoraka

Prethodno posušeni i usitnjeni uzorci drva hrasta lužnjaka (*Quercus robur*) korišteni su za istraživanje. Kao takvi su potom bili prosijani uz pomoć laboratorijske elektromagnetne tresilice sita Cisa RP.08. i to kroz standardizirano sito (ISO – 3310.1) dimenzija oka od 0,500 mm do 1,000 mm (slika 4). Ostatak uzorka koji je bio veći ili manji od zadanog nije korišten, a usitnjavanje i prosijavanje uzorka je vršeno kako bi se postigla potpuna penetracija otapala i katalizatora i time se osigurala ujednačenost reakcija tijekom procesa utekućenja drva. Prosijana je masa koja je bila veća od potrebne količine za daljnja ispitivanja, te je izvagana uz pomoć tehničke vage točnosti $\pm 0,01$ g, kako bi se osigurala dovoljna količina drva za pripravku svih uzoraka. Nakon prosijavanja uzorci su spremljeni u suhu plastičnu bocu s čepom.



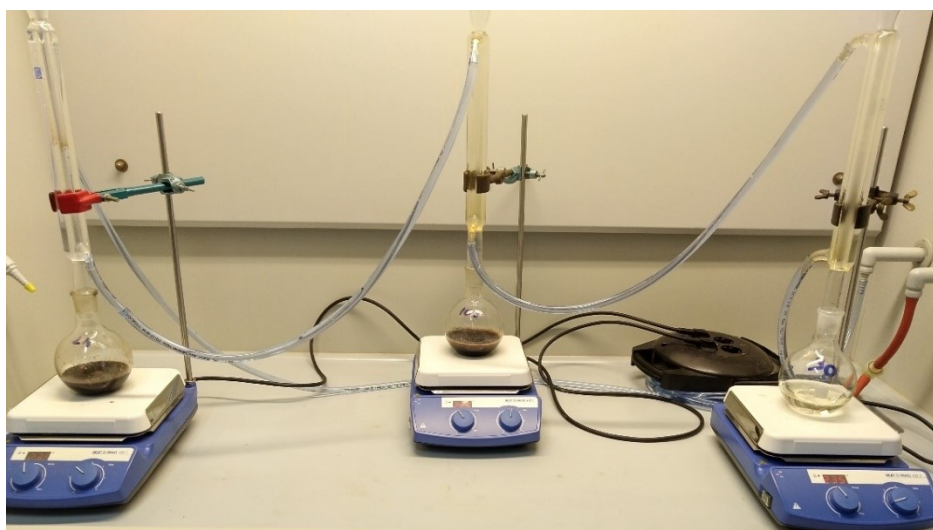
Slika 4. Laboratorijska elektromagnetna tresilica, namijenjena za prosijavanje uzoraka

4.2. Postupak utekućenja drva

Tako pripremljeni uzorci drva će potom biti utekućeni. Utekućenje će se vršiti uz pomoć otapala glicerola i kiselinskog katalizatora sumpornu kiselinu. Omjer drva naspram glicerolu će biti 1:5, odnosno 20 g drva će biti otopljeno u 100 g glicerola. Dok će se sumporne kiseline dodati u količini od 3 % u odnosu na glicerol, odnosno 3 g. Drvo će se dodavati u reakcijsku otopinu sačinjenu od glicerola i sumporne kiseline tek kada otopina dostigne temperaturu od 150 °C. Pošto je tema rada ustanoviti kako vrijeme utekućenja utječe na hidroksilni broj i druga svojstva, napraviti će se uzorci koji su postigli 8 različitih vremena utekućenja: 15 min; 30 min; 45 min; 60 min; 75 min; 90 min; 105 min; 120 min. Za svako vrijeme utekućenja će biti napravljeno po 2

uzoraka, što znači da će u konačnici biti ukupno 16 uzoraka za određivanje njihovih svojstava. Tako pripremljeni uzroci će biti onda podloženi određivanjima svojstava.

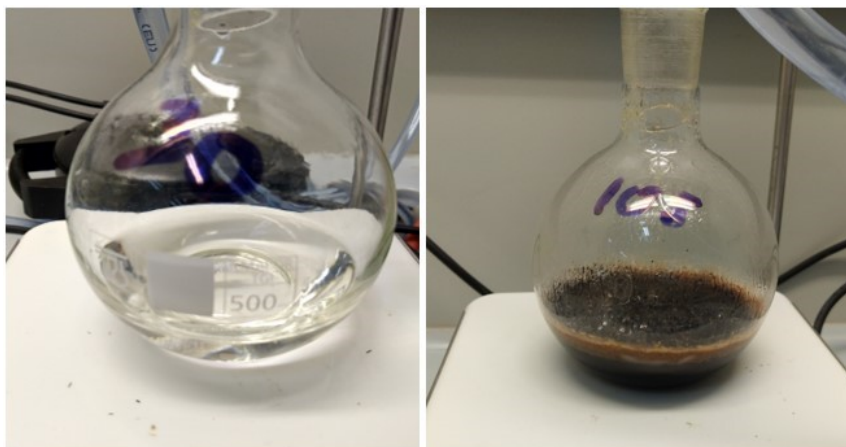
U suhu i čistu okruglu tikvicu s ravnim dnom, volumena 500 mL netom izvađenu iz eksikatora se doda 100 g otopine glicerola ($C_3H_8O_3$, volumnog udjela 88 %), a nakon toga i 3 g koncentrirane otopine sumporne kiseline (H_2SO_4 , volumnog udjela 95 %), dodavanje otopina se vrši dok je tikvica smještena na analitičkoj vazi točnosti $\pm 0,1$ mg. Smjesa se lagano promiješa, te se unutar tikvice postavi magnet koji služi za miješanje, u konačnici se na tikvicu napiše oznaka prema kojoj će se kasnije raspoznati koji je uzorak u nju smješten. Tikvica sa pripremljenom reakcijskom smjesom se postavlja na električni grijač koji ima mogućnost magnetskog miješanja, te se na tikvicu s gornjeg otvora postavlja Liebigovo hladilo kroz koje uz pomoć cijevi teče hladna voda (izgled aparature je prikazan na slici 5). Liebigovo hladilo ima ulogu ohladiti hlapive komponentne te ih povratiti u reakcijsku smjesu tako da se na hladnim stijenkama hladila hlapljive kondenziraju i potom vraćaju u reakcijsku smjesu. Nakon posložene aparature, upali se električni grijač zajedno s magnetskom miješalicom i grijanje se vrši dok smjesa ne postigne temperaturu od 150 °C. Provjera temperature se vrši beskontaktnim toplomjerom.



Slika 5. Prikaz aparature za utekućenje drva (gledano odozdo prema gore); električni grijač s magnetskom miješalicom, okrugla tikvica sa smjesom, Liebigovo hladilo i hvataljka; sve zajedno smješteno u digestoru

Nakon postizanja željene temperature, uzorak koji je prethodno izvagan na tehničkoj vazi na 20,0 g se preko lijevka ubacuje u tikvicu u kojoj je već zagrijana reakcijska smjesa. Tikvica se ponovno poklopi hladilom i započinje se s mjerenjem vremena. Ovdje valja napomenuti kako se uzorak postavlja u smjesu tek nakon što je smjesa postigla željenu temperaturu. Dok se u nekim drugim istraživanjima uzorak postavlja u nezagrijanu smjesu, tako da je ovaj korak bitan zbog mogućih razlika između istraživanja. Izgled smjese prije dodavanja uzorka drva i nakon dodatka prikazan je na slici 6. Nakon što je prošlo vrijeme zagrijavanja za pojedini uzorak, tikvica se vadi iz aparature i odmah se poklopi staklenim brušenim čepom, te se postavlja na hlađenje u hladnu

vodenu kupku. S ohlađene tikvice se potom skida čep i uzorak se dekantira u novu, čistu i suhu plastičnu bočicu s čepom koja je prethodno označena naljepnicom na kojoj pišu podaci o uzorku.



Slika 6. Na lijevoj slici je prikazana reakcijska smjesa u kojoj nije dodan uzorak drva, a na desno slici je prikaz smjese s uzorkom

Slika uzoraka i označavanja bočica je prikazana na slici 7. Naljepnica sadrži podatke o vrsti drva (hrast lužnjak), o broj uzorka unutar istog vremena utekućenja (1 ili 2), masenom omjeru drva naspram glicerola (1:5), vremenu utekućenja (15, 30 ... min), veličini ispitivanih uzorka (0,5 – 1,0 mm) i temperaturi reakcijske smjese (150 °C).



Slika 7. Uzorci nakon dekantiranja u plastične bočice s čepom i naljepnicom

Kada su se uzorci naknadno koristili za ispitivanje uvijek su prethodno protreseni, kako bi se smjesa izmiješala, kako ne bi zaostao talog na dnu čašice i kako bi se osiguralo da uzorci prilikom vađenja budu jednaki. Za svaki od 16 uzoraka biti će napravljeno po 3 mjerenja svakog parametra, kako bi se osigurala točnost i ujednačenost mjerenja.

4.3. Postupak određivanja gustoće utekućenog drva

Ispitivanje gustoće vršeno je uz pomoć piknometra i prema normi EN 542: 2003. Piknometar je staklena bočica s brušenim čepom koji u sebi sadrži otvor kroz koji prolazi višak tekućine koji je smješten u samu bočicu. Bitan podatak je volumen piknometra pošto je on baždaren na određeni volumen, što znači da unutar njega stane točno određeni volumen tekućine. Također pošto je volumen tekućina ovisan o temperaturi i tlaku, tako je svaki piknometar baždaren pri određenoj temperaturi i tlaku (najčešće su to laboratorijski uvjeti). Piknometar koji je u ovom radu korišten je baždaren na 50 mL (V_{pik}) pri temperaturi od 20 °C i pri atmosferskom tlaku. Za ispitivanje gustoće neophodno je prvo očistiti, posušiti piknometar do konstantne mase i držati ga u eksikatoru prije ispitivanja kako ne bi na sebe vezao vlagu iz zraka. Postupak ispitivanja piknometrom započinje vaganjem praznog piknometra na analitičkoj vazi točnosti $\pm 0,1$ mg (m_{pik}). Nakon čega se u njega doda ispitivana tekućina do propisane razine, te se postavlja posebni čep kroz koji mora minimalna količina tekućine iscuriti van, kako bi se osiguralo da je otvor čepa zapunjen tekućinom. Višak tekućine koji je iscurio van se prebriše i ponovno se važe piknometar zajedno s tekućinom (m_{pik+uz}). Na slici 8 je prikazano mjerenje mase piknometra zajedno s utekućenim drvom.



Slika 8. Mjernje mase piknometra i utekućenog drva na analitičkoj vazi

Gustoća se izračunava prema formuli:

$$\rho = \frac{m_{uz}}{V_{pik}} = \frac{m_{pik+uz} - m_{pik}}{V_{pik}} \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$$

gdje je: ρ – gustoća, g cm^{-3} ; m_{pik+uz} – masa piknometra zajedno s uzorkom, g; m_{pik} – masa praznog piknometra, g; V_{pik} – volumen na koji je piknometar baždaren, mL.

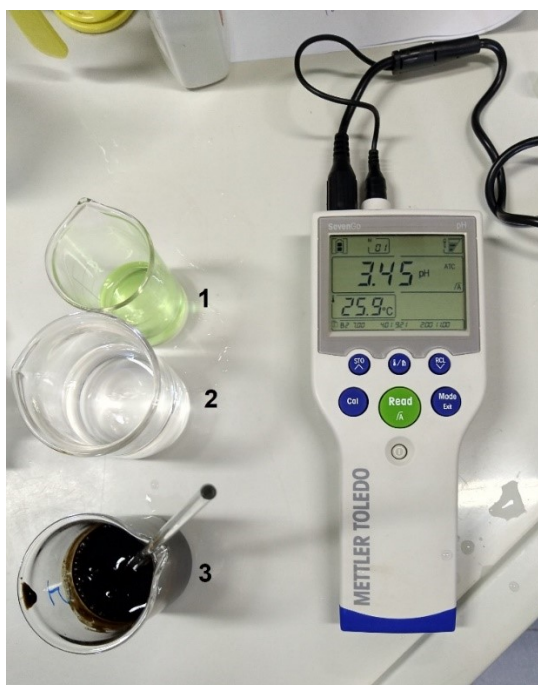
4.4. Postupak određivanja pH vrijednosti utekućenog drva

Vrijednost pH neke otopine ili smjese je parametar koji predstavlja koncentraciju vodikovih iona, odnosno pH vrijednost je:

$$pH = -\log[H^+]$$

gdje je: $[H^+]$ – koncentracija vodikovih iona

Prema tome otopina kod koje je koncentracija vodikovih iona 10^{-7} ima vrijednost pH 7. Za otopine čija je pH vrijednost manja od 7 kažemo da su kisele, a one čija je vrijednost veća od 7 kažemo da su alkalne. Ovo je parametar koji je usko vezan za otvrdnjavanje klasičnih smola na bazi formaldehida jer upravo one otvrdnjavaju u kiselom mediju, odnosno pri visokim koncentracijama vodikovih iona.



Slika 9. Prikaz mjerenja pH vrijednosti; 1 - otopina za baždarenje (pH=7); 2- destilirana voda; 3- utekućeno drvo

Mjerenje je vršeno digitalnim pH metrom „SevenGo pH meter SG2“ proizvođača „Mettler Toledo“, a postupak mjerenja i sam pH metar je prikazan na slici 9. Taj pH metar mjeri vrijednosti u rasponu od 0 do 14 s točnošću od $\pm 0,01$ pH. Proces ispitivanja se započinje uranjanjem elektrode u otopinu za baždarenje čija je pH vrijednost poznata (pH=7). Nakon baždarenja elektroda se uranja u ispitivanu tekućinu i zadrži sve dok uređaj vrši mjerenje. Elektroda se nakon svakog korištenja ispiru destiliranom vodom i ponovno se baždari kako bi se osigurala točnost mjerenih podataka (Jambrečković i Španić, 2016.).

4.5. Postupak gravimetrijskog određivanja suhe tvari utekućenog drva

Petrijev-eva zdjelica koja je čista i posušena do konstantne mase, odnosno dok razlika dva uzastopna mjerenja nije veća od 1 mg, postavlja se u eksikator i vadi se tek netom prije mjerenja mase. Mjerenje mase se vrši na analitičkoj vazi točnosti $\pm 0,1$ mg. Nakon izmjerene mase prazne Petrij-eve zdjelice (m_{pz}) na njoj se važe 1 g uzorka s istom točnošću mjerenja kao prije, taj podatak predstavlja masu uzorka (m_{uz}). Prije postavljanja uzorka na Petrij-eve zdjelice one se s donje strane označuju kako bi se kasnije moglo raspoznati koji je uzorak na zdjelici. Pripremljeni uzorci potom idu na sušenje u uređaj koji može održavati stalnu temperaturu, te se zagrijavanje vrši vrućim zrakom. Uzorci se suše pri temperaturi od $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 24 sata (Slika 10). Nakon prolaska propisanog vremena uzorci se važu zajedno s Petrij-evom zdjelicom, a ukoliko nisu postigli konstantu masu nastavljaju se sušiti, a ukoliko jesu onda je to podatak koji predstavlja masu Petrij-eve zdjelice zajedno s osušenim uzorkom ($m_{pz+s.uz}$). U konačnici se masa suhe tvari računa prema formuli:

$$S.T. = \frac{m_{pz+s.uz} - m_{pz}}{m_{uz}} \cdot 100 [\%]$$

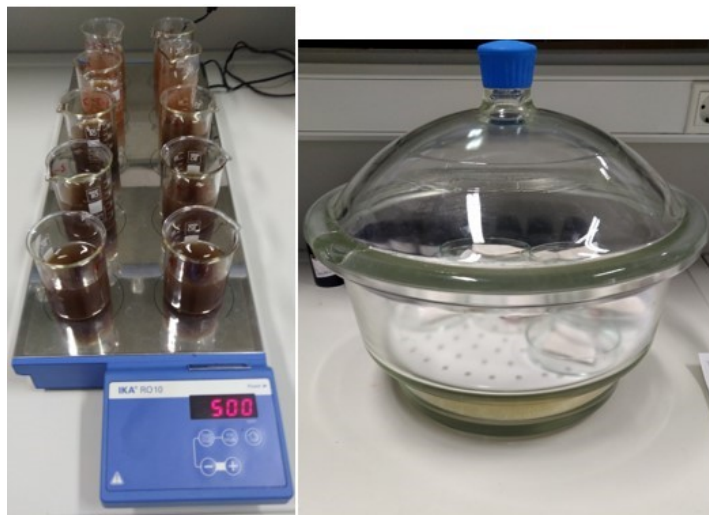
gdje je: S.T. – sadržaj suhe tvari, %; $m_{pz+s.uz}$ – masa Petrij-eve zdjelice zajedno s osušenim uzorkom, g; m_{pz} – masa prazne Petrij-eve zdjelice, g; m_{uz} – masa uzorka prije sušenja, g



Slika 10. Na slici su prikazani uzorci postavljeni na označene Petrij-eve zdjelice i ostavljeni na sušenje pri temperaturi od 150°C na period od 24 h

4.6. Postupak određivanja topljivosti (stupnja utekućenja) utekućenog drva

U čistu i osušenu staklenu čašu volumena 100 mL se važe oko 1 g ispitivanog uzorka s točnošću od $\pm 0,1$ mg (m_{uz}), potom se pipetom baždarenoj na 50 mL u čašu s uzorkom doda destilirana voda. U čašu se stavi i magnet te se čaša postavlja na uređaj koji uz pomoć toga magneta miješa uzorak, takav uzorak se onda miješa 1 sat, slika 11 prikazuje korištenu aparaturu.



Slika 11. Lijevo: Uzorci postavljani na miješanje na magnetsku miješalicu; Desno: eksikator unutar kojeg su filter papiri prije mjerenja njihove mase

Za to vrijeme se izvaže masa filter papira (m_{fp}), filter papir mora biti osušen do konstantne mase pospremljen u eksikator, pošto je papir sam po sebi vrlo higroskopian, što znači da na sebe vrlo lako i brzo veže vlagu iz zraka i na taj način može doći do promjene mase. Izmjereni filter papiri se postavljaju na Petrij-eve zdjelice na kojima je napisan s donje strane broj uzorka, kako bi se naknadno olakšalo praćenje. Nakon što su uzorci miješani, u trajanju od jednog sata, filtriraju se preko filter papira koji je uz pomoć destilirane vode smješten na stakleni lijevak, koji se pak nalazi na Erlenmeyer-ovoj tikvici. Na filter papiru zaostaje neotopljeni dio, dok u Erlenmeyer-ovu tikvicu se ispušta tekući dio. Čaša s uzorkom se u nekoliko navrata ispire destiliranom vodom i prelijeva preko filter papira kako bi se ustvrdilo da je pokupljen sav neotopljeni dio koji se nalazi u čaši. Filter papir s pripadajućom zdjelicom se potom ostavlja na sušenje u trajanju od 24 sata na temperaturi od $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, odnosno do konstantne mase. Na slici 12 je prikazan postupak filtriranja uzorka preko filter papira i izgled posušenog uzorka na filter papiru. Nakon čega se važe masa filter papira zajedno s neotopljenim dijelom uzorka ($m_{fp+s.uz}$). Neotopljeni dio se računa prema formuli:

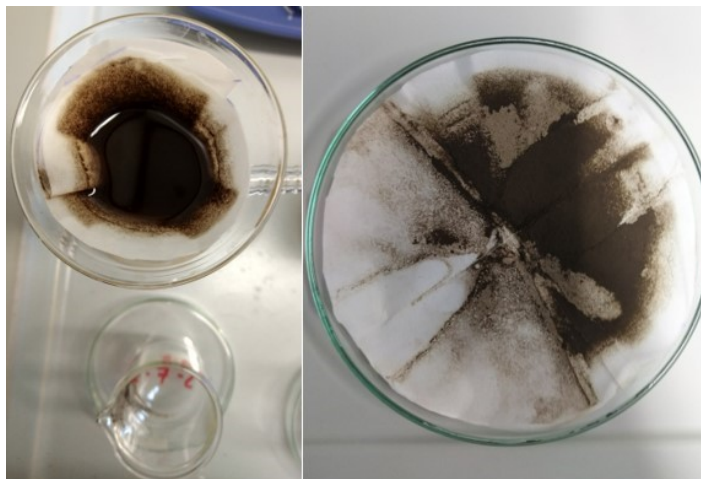
$$N. D. = \frac{m_{fp+s.uz} - m_{fp}}{m_{uz}} \cdot 100 [\%]$$

gdje je: N.D. – neotopljeni dio, %; $m_{fp+s.uz}$ – masa filter papira zajedno s osušenim uzorkom, g; m_{fp} – masa samog filter papira, g; m_{uz} – masa uzorka

Dok se topljivost, koja ujedno predstavlja i stupanj utekućenja, računa prema formuli:

$$S. U. = 100 - \left(\frac{m_{fp+s.uz} - m_{fp}}{m_{uz}} \cdot 100 \right) = 100 - N. D. [\%]$$

gdje je: S.U. – stupanj utekućenja, %



Slika 12. Lijeva slika: proces filtriranja uzoraka preko filter papira i aparatura koja se sastoji od staklenog lijevka, filter papira, Erlenmeyer-ove tikvice, zdjelice i čaše; Desna slika: osušeni filter papir na kojem se nalazi neotopljeni i posušeni dio uzorka

4.7. Postupak određivanja OH broja utekućenog drva

Postupak je određen prema normi ASTM D4274-05.

4.7.1. Korištene kemikalije i priprema otopina

Kemikalije: piridin (destiliran iz ftalnog anhidrida, visoke čistoće, skladišten u tamnoj boci), imidazol (prah), esterifikacijski reagens, otopina fenolftaleinskog indikatora, kalijev hidrogen ftalat (prah namijenjen kao primarni standard), standardizirana otopina natrijevog hidroksida.

- priprema esterifikacijskog reagensa:

Potrebno je izvagati između 111 i 116 g ftalnog anhidrida u tamnu bocu volumena 1 L. Dodati 700 mL piridina u bocu i začepiti je kako bi bilo moguće dobro i dugotrajno je protresti dok se sav anhidrid ne otopi. Potom je potrebno dodati između 16 i 18 g imidazola i lagano promiješati staklenim štapićem. Reagens mora odstajati preko noći prije uporabe. 25 mL ovako pripremljenog reagensa bi trebalo potrošiti između 95 i 100 mL 0,500 N otopine natrijevog hidroksida, i ta otopina služio kao slijepa proba pri postupku određivanja OH broja. Taj postupak će biti razjašnjen unutar poglavlja 4.7.3.

- priprema otopine fenolftaleinskog indikatora:

Potrebno je pripremiti otopinu masene koncentracije 10 g/L, što se čini otapanjem 1 g fenolftaleina u 100 mL piridina.

- priprema standardizirane otopine natrijevog hidroksida (0,5 N):

Usitnjeni prah natrijevog hidrogen ftalata je potrebno osušiti pri 100 °C u trajanju od 1 do 2 sata i postaviti u odmjernu čašicu s čepom, te ostaviti da se ohladi u eksikatoru. Nakon toga je

potrebno izvagati s točnošću od $\pm 0,1$ mg između 4,0 i 4,5 g osušenog natrijevog hidrogen ftalata i prenijeti ga u Erlenmeyer-ovu tikvicu volumena 500 mL. U tikvicu se nakon toga doda 200 mL destilirane vode i začepi se brušenim čepom, kako bi se tikvica nježno promiješala i prah se otopio. Otopini se potom doda fenolftaleinski indikator i titrira se kroz biretu volumena 50 mL, do trenutka kada otopina postane ružičaste boje. Titracija se vrši prethodno pripremljenom otopinom natrijevog hidroskida okvirnog normaliteta 0,5 N, koja je dobivena otapanjem zrna natrijevog hidroksida u odmjernoj tikvici uz dodatak destilirane vode. Normalitet natrijevog hidroksida se zaokružuje na tri decimale i računa se prema formuli:

$$\text{Normalitet} = \frac{W}{V \cdot 0,2042} [N]$$

gdje je: W – masa natrijevog hidrogen ftalata, g; V – volumen natrijevog hidroksida potreban za titraciju otopine natrijevog hidrogen ftalata, mL

4.7.2. Korekcija zbog kiselosti ili lužnatosti ispitivanog uzorka

Potrebno je izvršiti korekciju ukoliko su ispitivani uzorci veoma kiseli ili lužnati i utječu u znatnoj mjeri na pH vrijednost. U praznu Erlenmeyerovu tikvicu volumena 250 mL potrebno je pipetirati 60 mL piridina i 10 mL destilirane vode i k tome dodati par kapljica otopine fenolftaleinskog indikatora. Potom se ta otopina neutralizira natrijevim hidroksidom (oko 0,1 N) ili sumpornom kiselinom (oko 0,1 N). Zatim se u tu tikvicu doda i procijenjena masa uzorka koji će se ispitivati pod točkom 4.7.3. s točnošću od $\pm 0,1$ mg i dobro se promiješa. Ukoliko je nakon dodatka uzorka u otopinu, otopina bezbojna, onda se vrši titracija natrijevim hidroksidom (0,5 N) do trenutka kad se pojavi ružičasto obojenje koje zaostaje bar 15 sekundi. S druge strane ukoliko je nakon dodatka uzorka u otopinu, otopina ružičasta, onda se vrši titracija sumpornom kiselinom (0,5 N) do gubitka boje. Korekcija se računa prema formuli:

$$D = \frac{E \cdot N \cdot 56,1}{m_{uzorka}}$$

gdje je: E – volumen utroška kiseline/lužine, mL; N – normalitet kiseline/lužine, N

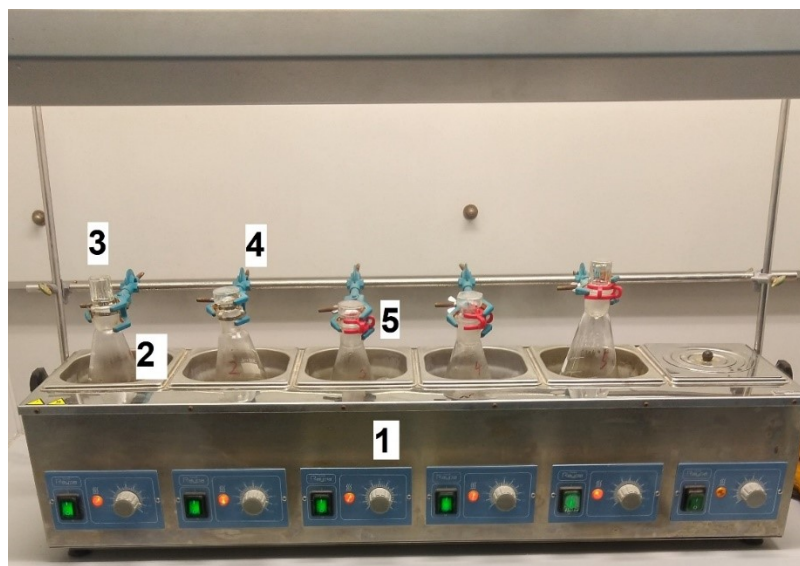
Pošto je prema prethodnim mjerenjima utvrđeno da vrijednost pH utekućenog drva izuzetno niska (izrazito kiselo), bilo je potrebno napraviti nekoliko mjerenja kako bi se ustanovila kako to utječe na postupak ispitivanja. Ustanovljeno je da optimalna količina ispitivanih uzoraka za korištenje u postupku 4.7.3. iznosi između 0,6000 i 0,8000 g, tj. pri tim vrijednostima korekcija OH broja iznosi do 20, što je greška u odnosu na ukupni OH broj uzoraka od 2,2 %. Pri manjim količinama zahtjevno je izvagati točnu masu, a i premala količina rezultira netočnim podacima. Dok je u slučaju uzorka većih od tog, pogotovo većih od 1,5000 g, korekcija OH izrazito velika. Stoga se u daljnjem postupku ciljalo na masu uzorka od 0,6000 do 0,8000 g kako se ne bi trebala provoditi korekcija nakon svakog mjerenja.

4.7.3. Postupak određivanja OH broja

U čiste i suhe Erlenmeyer-ove tikvice volumena 350 mL pipetira se 25 esterifikacijskog reagensa i pripremi se brušeni čep zajedno sa stoperom čija je uloga osigurati da pod stvorenim tlakom u tikvici ne izleti čep. Zatim se u tu tikvicu izvaže uzorak s točnošću od $\pm 0,1$ mg. Potrebna masa uzorka se može izračunati prema formuli ukoliko je poznat okvirno OH broj uzorka:

$$m_{uzorka} = \frac{561}{okvirni\ OH\ broj} [g]$$

Kao što je napomenuto u točki 4.7.2. za ispitivane uzorke je određena optimalna količina uzorka od 0,6000 do 0,8000 g.



Slika 13. Prikaz zagrijavanja uzorka i reagensa; 1 – vodena kupelj s električnim grijačima, 2 – Erlenmeyer-ova tikvica u kojoj je reagens i uzorak, 3 – brušeni čep za zatvaranje tikvice, 4 – metalna hvataljka koja osigurava uronjenost tikvice, 5 – stoper na čepu i na samoj tikvici koji osigurava da tikvica ostane zatvorena, sve zajedno smješteno u digestoru

Tikvice se zatvore potom čepom i stoperom, te se sadržaj tikvice promiješa dok se uzorak ne otopi (ukoliko je potrebno moguće je zagrijati uzorak kako bi se otapanje pospješilo). Zatvorene i osigurane tikvice se potom postavljaju u vruću kupelj na temperaturu od 98 ± 2 °C na period od 15 minuta. Tokom cijelog procesa potrebno je u kupelji održavati razinu vode dovoljnu da dio tikvice u kojoj je uzorak bude potopljen. Na slici 13 je prikazan postupak zagrijavanja i potrebna aparatura.

Kada tikvica odstoji u kupelji 15 minuta onda se vadi na hlađenja. Ohlađenoj tikvici se potom pažljivo vadi stoper i čep, kako bi se otpustio stvoreni pritisak u tikvici. Zatim se u tikvicu pipetira 50 mL piridina i 10 mL destilirane vode i dobro se promiješa. Nakon miješanja od dvije minute u tikvicu se kapaljkom dodaje nekoliko kapi fenolftaleinskog indikatora. Takva otopina se titrira prethodno standardiziranim otopinom natrijevog hidroksida pripremljenu prema postupku 4.7.1. Titracija je gotova kada se otopina oboji ružičasto i dok boja zaostaje barem 15 sekundi.

Cijeli postupak se vrši jednako za slijepu probu kod kojih se dodaje samo esterifikacijski reagens bez dodatka uzroka utekućenog drva, svi daljnji koraci su isti. Utrošak natrijevog hidroksida za slijepu probu mora biti u okviru koji su napisani u 4.7.1.



Slika 14. Postupak titracije; 1 – bureta volumena 50 mL, 2 – odmjerna tikvica sa standardiziranom otopinom natrijevog hidroksida, 3 – slijepa proba u Erlenmeyer-ovoj tikvici nakon završene titracije, 4 – plastična bočica s otopinom iz odmjerne tikvice koja služi za punjenje burete

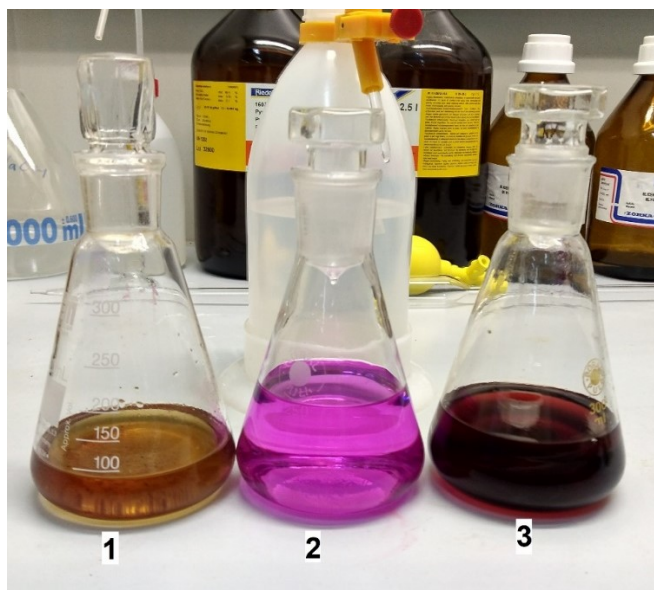
Za svaku standardiziranu otopinu natrijevog hidroksida su izvršene po dvije slijepu probe i utrošak je bio unutar propisanih okvira. Aparatura i izgled titracije su prikazani na slici 14. OH broj se računa prema formuli:

$$OH \text{ broj} = \frac{(B - A)N \cdot 56,1}{m_{uzorka}} \left[\frac{mg KOH}{g_{uzorka}} \right]$$

gdje je: A – utrošak natrijevog hidroksida, mL; B – prosječni utrošak natrijevog hidroksida za slijepu probu, mL; N – normalitet otopine

Ukoliko je potrebna korekcija zbog kiselosti na ovu vrijednost se dodaje vrijednost D iz poglavlja 4.7.2.

Valja napomenuti kako nakon titracije uzorka ne nastane ružičasto obojenje otopine kao što je u slučaju sa slijepom probom, već nastaje tamno crveno obojenje. To je posljedica vjerojatno činjenice da već dodatkom uzorka esterifikacijskom reagensu nastaje tamno smeđe obojenje koje je posljedica boje utekućenog drva. Te su razlike naznačene i vidljive na slici 15. Isto tako je primjetno da što je vrijeme utekućenja drva duže, da je boja otopine reagensa i uzorka drva tamnija, što na kraju dovodi do još tamnije boje tijekom titracije. To pak utječe na točno raspoznavanje završetka reakcije, tj. otežava određivanje kraja postupka titracije.



Slika 15. Prikazuje; 1 - tikvicu s uzorkom prije titracije, 2 – tikvicu bez uzorka (slijepa proba) nakon titracije, 3 – tikvicu s uzorkom nakon titracije

5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I DISKUSIJA

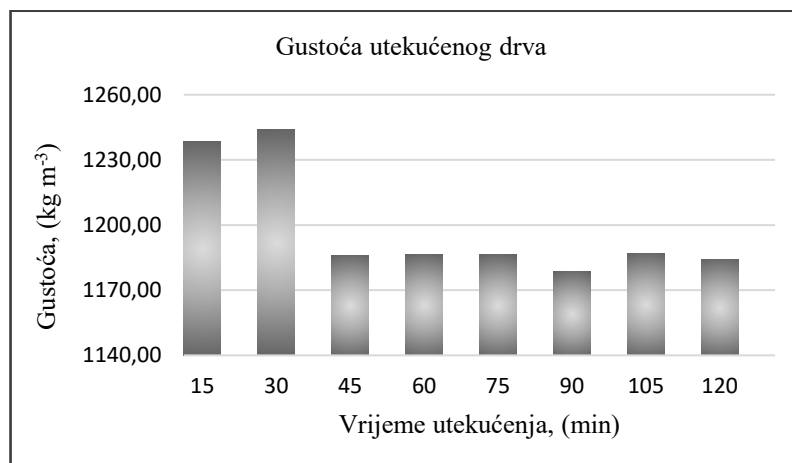
U tablici 7. prikazani su sveukupni zbirni rezultati određivanja svojstava utekućenog drva. U sljedećim podpoglavljima će biti grafički prikazani rezultati za svako pojedino određivano svojstvo i diskusija o rezultatima. Rezultati su prikazani grafički zbog lakšeg uočavanja razlika i praćenja promjena.

Tablica 7. Prikaz zbirnih rezultata određivanja svojstava utekućenog drva

Vrijeme utekućenja [min]	Gustoća [kg m ⁻³]	pH	Suha tvar [%]	Topljivost [%]	OH broj (mg g ⁻¹)
15	1238,53	1,37	37,03	90,50	823,36
30	1243,99	1,45	41,58	90,85	990,74
45	1185,93	1,50	42,50	90,98	985,32
60	1186,46	1,56	41,82	91,17	1017,74
75	1186,21	1,40	42,29	91,39	946,17
90	1178,40	1,45	43,79	91,51	958,96
105	1186,95	1,35	42,60	92,23	988,39
120	1184,19	1,22	42,55	92,68	959,16

Na tablici 7 vidljivo je kako se određivana svojstva mijenjaju kako se mijenja vrijeme utekućenja drva. Jedino kod određivanja topljivosti se može primijetiti ustaljeno ponašanje, tj. kako je veće vrijeme utekućenja time je i veća topljivost utekućenog drva. Nadalje je vidljivo da uzorak kod kojeg je vrijeme utekućenja 15 *min* najčešće odskakće od ostalih rezultata, to se može primijetiti kod podataka za gustoću, suhu tvar i OH broj. Također za vrijeme utekućenja od 30 *min*, podatak o gustoći znatno odstupa od ostalih. Što se tiče pH vrijednosti vidljivo je da se vrijednosti nalaze unutar uskog intervala i mijenjaju se bez jasnog pravila obzirom na vrijeme utekućenja. Zanimljivo je da i najmanja vrijednost kod topljivosti iznosi velikih 90,50 %, što ukazuje da je već nakon 15 *min* stupanj utekućenja visoki. Kod rezultata za suhu tvar i OH broj primjetno je da vrijeme utekućenja od 15 *min* odskakće u velikoj mjeri naspram ostalim uzorcima koji su relativno u uskom rasponu.

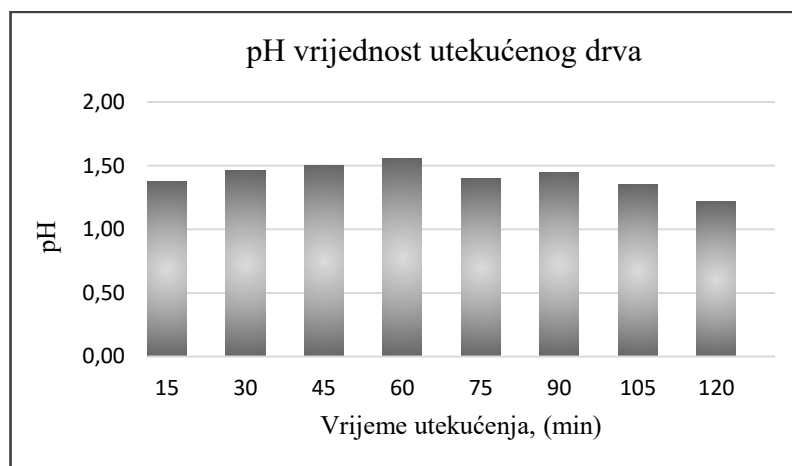
5.1. Određivanje gustoće utekućenog drva



Slika 16. Prikaz promjene gustoće utekućenog drva u odnosu na vrijeme utekućenja

Iz slike 16 je vidljivo da gustoća uzoraka kod kojih je vrijeme utekućenja 15 i 30 min, se znatno razlikuje od ostalih uzoraka. Razlika između najveće i najmanje gustoće kod posljednjih šest uzoraka je svega $8,5 \text{ kg m}^{-3}$ što je u odnosu na srednju vrijednost tih uzoraka odstupanje od 0,7 %. Dok je odstupanje prvih dva uzoraka u odnosu na srednju vrijednost ostalih uzoraka 5,5 %, što je značajno veće odstupanje. Tako prema mjerenjima najveću gustoću ima uzorak kod kojeg je vrijeme utekućenja 30 min i ona iznosi $1244,00 \text{ kg m}^{-3}$, a najmanju ima uzorak kod kojeg je vrijeme utekućenja 90 min kod kojeg gustoća iznosi $1178,40 \text{ kg m}^{-3}$.

5.2. Određivanje pH vrijednosti utekućenog drva

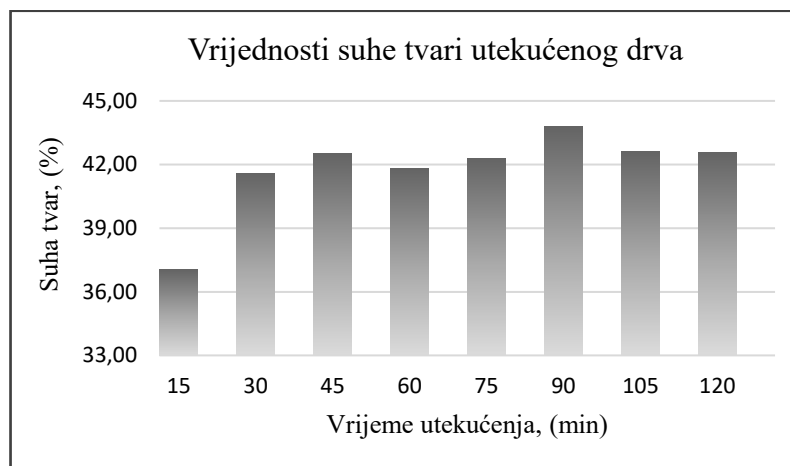


Slika 17. Prikaz promjene pH vrijednosti utekućenog drva u odnosu na vrijeme utekućenja

Slika 17 pokazuje da su pH vrijednosti pojedinih uzoraka približno jednake. Najmanja pH vrijednost, tj. uzorak koji je najviše kiseo, je zabilježena kod uzorka čije je vrijeme utekućenja bilo 120 min i ta vrijednost iznosi 1,22. S druge strane najveća vrijednost pH je zabilježena kod uzorka čije je vrijeme utekućenja 60 min i iznosi 1,56. Dok je prosječna vrijednost svih uzoraka zajedno 1,41. To ukazuje da nema ni jednog uzorka koji značajno odskaače od ostalih i da nema pravila

prema kojem se može ustanoviti da vrijeme utekućenja utječe na značajnoj razini na pH vrijednost utekućenog drva.

5.3. Gravimetrijsko određivanje suhe tvari utekućenog drva



Slika 18. Prikaz promjene vrijednosti suhe tvari utekućenog drva u odnosu na vrijeme utekućenja

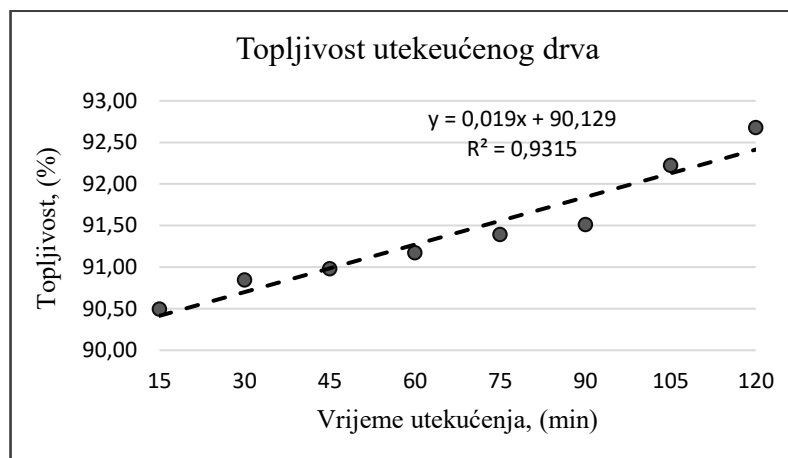
Na slici 18 uočljivo je da uzorak kod kojeg je vrijeme utekućenja 15 min, značajno odstupa od ostalih. Najveća vrijednost je kod uzorka kod kojeg je vrijeme utekućenja 90 min i iznosi 43,79 %, a najniži kod uzorka kod uzorka s najmanjim vremenom utekućenja gdje ona iznosi 37,03 %. Odstupanje prvog uzorka naspram prosječne vrijednosti ostalih uzoraka, koja iznosi 42,45 %, iznosi 12,8 %, što je, kako je i prije napomenuto iz grafikona, značajna razlika. Uzorci, izuzev prvog, imaju približno jednake vrijednosti suhe tvari u rasponu od 41,59 % do 43,79 %.



Slika 19. Na slici je prikazan uzorak za određivanje suhe tvari nakon postupka sušenja

Na slici 19 uočljivo je da je prilikom procesa sušenja došlo do isparavanja hlapivih komponenata, što se može zaključiti po pojavi mjehura na uzorku. Inače je uzorak na dodir potpuno stvrdnut i vezan za staklo, čak je i po osjećaju na dodir veoma sličan staklu. Također uzorak nije topiv u vodi ili polarnim organskim otapalima (poput acetona ili glicerola) i gotovog ga je nemoguće mehanički odvojiti od stakla.

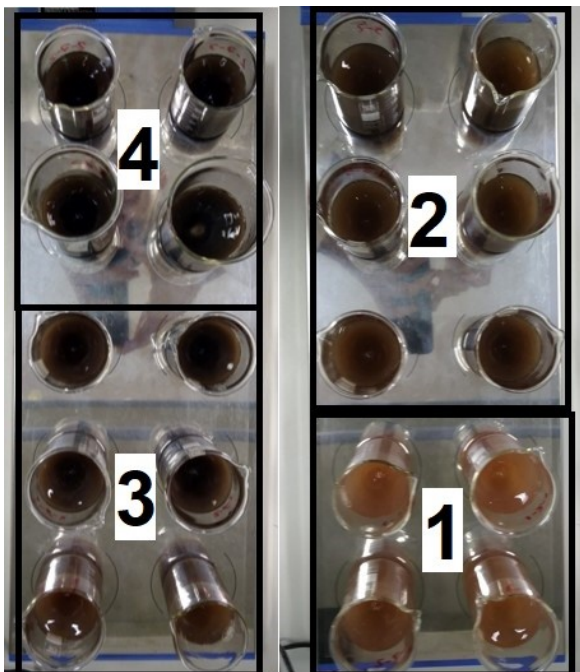
5.4. Određivanje topljivosti utekućenog drva



Slika 20. Prikaz promjene topljivosti (stupnja utekućenja) utekućenog drva u odnosu na vrijeme utekućenja

Na slici 20 može se vidjeti korelacija rezultata određivanja topljivosti naspram promjene vremena utekućenja drva. Linearnom regresijom dobiven je pravac čija je formula prikazana na slici. Jednadžba pravca i njezin izgled ukazuju da se povećanjem vremena utekućenja povećava i topljivost utekućenog drva, također je vidljivo da nagib pravca iznosi 0,019, što se pak može protumačiti kao intezitet promjene topljivosti u odnosu na povećanje vremena utekućenja. Podatak iz jednadžbe o odsječku pravca na osi y se zanemaruje, pošto nema smisla mjeriti vrijeme utekućenja pri 0 min. Nadalje koeficijent korelacije R^2 koji iznosi kako je prikazano na slici 0,9315, govori o pouzdanosti interpolacije podataka između dviju krajnjih točaka, na temelju točaka dobivenih mjerenjem. Smatra se da vrijednost R^2 veća od 0,9 znači da su korišteni podaci veoma točni, pouzdani i da ih određeni pravac dovoljno dobro zastupa. Kao što je prikazano i na grafikonu i određenom samom funkcijom pravca najmanja vrijednost topljivosti je zabilježena kod uzorka koji je najmanje vremena proveo na utekućivanju i iznosi 90,50 %. Suprotno tome najveća je vrijednost topljivosti kod uzorka koje je proveo najviše vremena na utekućivanju i iznosi 92,68 %. Bitno je reći da su vrijednosti veće od 90 % zabilježene već nakon 15 min utekućenja, što znači da je reakcija u početku brza, dok nakon toga je lagani rast vrijednosti.

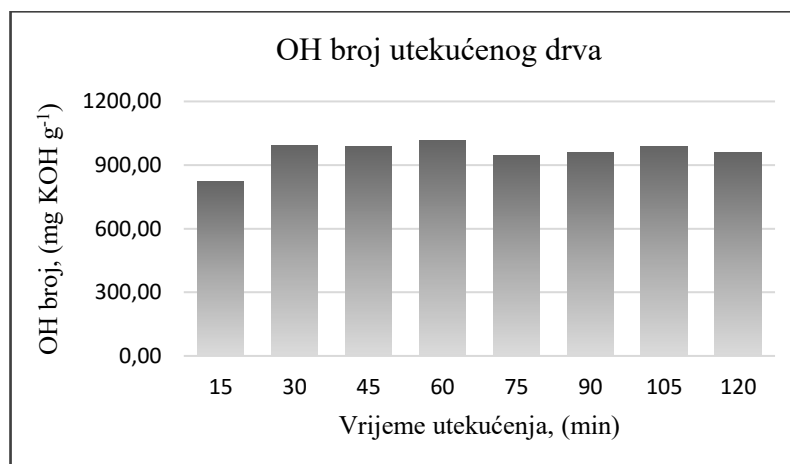
Uspoređujući rezultate s istraživanjem Antonović (2008.) vidljivo da su ovdje znatno niže vrijednosti, to se može pripisati tome što je u istraživanju kao vrsta uzeta toplovina kod koje se pokazalo da ima veće vrijednosti topljivosti nego hrast. Isto vrijedi za istraživanje Antonović i sur. (2020.) gdje su uzorci trave *Miscanthus x giganteus* nakon 120 min pri istim uvjetima imali veću vrijednost topljivosti (98,82 %). Zato su se dobili veoma slični rezultati kao kod istraživanja Antonović i sur. (2019.) gdje je vrijednost topljivosti uzorka hrasta lužnjaka, utekućenog u sličnim uvjetima kao i u ovome istraživanju iznosila oko 92 %.



Slika 21. Prikazuje uzorke prilikom miješanja, za određivanje topljivosti utekućenog drva

Na slici 21 uzorci su naknadno pri obradi slike smješteni u 4 zona koje su brojčano označene kako bi se naznačile razlike. U zoni 1 se nalaze uzorci čije je vrijeme utekućenja iznosilo 15 min, u 2 su uzorci čije je vrijeme utekućenja iznosilo 30 min, u 3 su oni čije je vrijeme utekućenja 90 min, u 4 su oni čije je vrijeme utekućenja 105 min. Ovom slikom se želi ukazati na različitu boju pojedinih uzoraka utekućenog drva. Tako se može vidjeti da uzorci što su više vremena proveli na utekućivanju, time su tamniji. To se može najbolje vidjeti kada se usporede 1 i 4 zone, gdje u 1 su uzorci blijedo narančaste boje, dok su u 4 znatno tamniji, boje crne kave. Vizualno boja može ukazati na stupanj utekućenja, pošto tamniji tonovi mogu naznačiti da je više drva utekućeno tijekom procesa.

5.5. Određivanje OH broja utekućenog drva



Slika 22. Prikaz promjene OH broja utekućenog drva u odnosu na vrijeme utekućenja

Iz slike 22 vidljivo je da su rezultati poprilično jednaki. Može se jedino reći za uzorak kod kojeg je vrijeme utekučenja 15 min da odstupa od ostalih, pošto on ima najmanju vrijednost OH broja koja iznosi 823,37 mg KOH g⁻¹. Dok srednja vrijednost preostalih uzoraka iznosi 978,07 mg KOH g⁻¹ time znači da je odstupanje prvog uzorka od srednje vrijednosti ostalih uzoraka 15,82 %, što ukazuje na poprilično značajno odstupanje. Kada se uspoređuju preostali uzorci nema nekog očitog pravila ponašanja promjene OH broja s vremenom utekučenja drva, pošto rezultati dosta variraju. Ali se može reći da su rezultati približno slični, tj. svi se podaci kreću u rasponu od 946,17 do 1017,74 mg KOH g⁻¹. Što je razlika od 71,57 mg KOH g⁻¹, a to je pak u usporedbi sa srednjom vrijednosti tih 7 podataka odstupanje od 7,31 %, što nije veliko odstupanje, obzirom na osjetljivost ispitivane metode. Može se zamijetiti da je najveća vrijednost OH broja kod uzorka čije je vrijeme utekučenja 60 min, a pri manjim i većim vremenima vrijednost opada. Taj podatak bi mogao značiti da je pri tom vremenu postignut maksimalni OH broj i da nakon tog vremena makromolekule drva stupaju u kondenzacijske reakcije čime se smanjuje vrijednost OH broja.

Uspoređujući rezultate s istraživanjem Antonović (2008.) vidljivo je da hrast lužnjak ima znatno veće vrijednosti OH broja od topolovine, pošto je to glavna razlika između istraživanja. Od ostalih razlika koje bi mogle imati značaj su malo veća količina glicerola u 1 g uzorka utekućenog drva, pošto je u tome istraživanju omjer drva naspram glicerola bio 1:5,62. Razlika je i u tome što je u tome istraživanju uzorak drva dodan u hladnu smjesu reagensa. Nadalje uspoređujući s istraživanjem Antonović i sur. (2020.) vidljivo da utekučenjem drva se dobije i više nego dvostruko veći OH broj nego kada se utekućuje trava pri istim uvjetima utekučenja.

Kada se usporede ovi rezultati s rezultatima istraživanja Antonović i sur. (2019.) vidljivo je da se rezultati razlikuju čak i kada se pogledaju rezultati za hrast lužnjak. Kod rezultata istraživanja ovog rada vrijednost za hrast lužnjak nakon dva sata pri temperaturi od 150 °C dobije se vrijednost OH broja od 959,16 mg KOH/g, a u starijem istraživanju pri istim uvjetima i istom vrstom drva dobivena vrijednost je 744 mg KOH/g. Razlog tome može biti drugačiji omjer drva naspram otapala, pa tako ukoliko je omjer drva prema otapalu u starom istraživanju 1:4 to znači da je u 1 g uzorka utekućenog drva manje glicerola, a kako je ustanovljeno da glicerol u velikoj mjeri pridonosi OH broju, tako je moguće da ukoliko je manje glicerola time je i manji OH broj.

U konačnici uspoređujući podatke s istraživanjem Kunaver i sur. (2010.), unatoč velikim razlikama između parametara utekučenja (poput različita otapala, omjer drva naspram otapalu, vrste drva, vremena zagrijavanja itd.) može se primijetiti da i u tome istraživanju su se dobile velike vrijednosti (oko i preko 1000 mg KOH/g) OH broja pri malim vremenima utekučenja i da su te brojke u usporedbi s drugim istraživanjima znatno veće.

6. ZAKLJUČAK

Utekućeno drvo pripremljeno korištenjem otapala glicerola i katalizatora sumporne kiseline, kod omjera drva naspram otapala od 1:5, pri temperaturi od 150 °C u trajanju od 8 različitih vremena i dodavanju drva u reakcijsku smjesu tek nakon što ona postigne tu temperaturu pokazala su jako dobra određivana svojstva. Uzorci čije je vrijeme utekućenja bilo 15 i 30 *min* pokazala su da imaju nešto slabija svojstva od ostalih, tu se u prvom redu misli na gustoću i suhu tvar, ali još su uvijek to relativno dobra svojstva. Kada se pogleda vrijednost koja je najbitnija, a to je OH broj onda se vidi glavni nedostatak kratkom vremena utekućenja jer pri vremenu od 15 *min* ta vrijednost znatno niža od ostalih. Vrijednost OH broja je bitna jer ukazuje na vrijednost poliola, koji je kasnije u primjeni ključan jer ukazuje na reaktivnost utekućenog drva.

Kada se promatra vrijednost pH nema značajne razlike između vremena utekućenja, tome je razlog vjerojatno to što na pH najviše utječe dodana kiselina (katalizator), a u ovome istraživanju to nije bio zavisni parametar. Vrijednost pH je bitna ukoliko će se to drvo koristiti kao katalizator otvrdnjavanja klasičnih formaldehidnih ljepila koja otvrdnjavaju u kiselom mediju, a pošto su svi ispitivani uzorci pokazali veoma kiselim (sve su vrijednosti manje od 1,60) to znači da nema značajnih razlika u ovome pogledu i da svi mogu poslužiti kao kiseli katalizatori.

Rezultati suhe tvari ukazuju da samo uzorak s vremenom utekućenja od 15 *min* ima znatno manju vrijednost od ostalih. Ova vrijednost ukazuje koliko je nakon utekućenja ostalo tekućih komponenata u smjesi i koliko će ostati utekućenog drva, a koliko će ishlapiti ukoliko se ono zagrijava na visoku temperaturu kao što je u slučaju prešanja ploča od usitnjenog drva.

Što se tiče dobivenih rezultat topljivosti (stupnja utekućenja) oni pokazuju da se već veliki dio drva utekući nakon 15 *min*, to ukazuje na činjenicu da je reakcija utekućenja veoma brza. Pogotovo kada se u slučaju kao u ovome istraživanju drvo doda u već zagrijanu reakcijsku smjesu. Također ovi rezultati pokazuju ukoliko se želi postići visoki stupanj utekućenja (preko 95%) onda hrast lužnjak nije najpogodnija vrsta drva. Jer iako brzo dostigne veliki stupanj utekućenja, nakon toga polako raste ne postičeći veći stupanj utekućenja od 93 %. U tom kontekstu bilo bi bolje odabrati neku drugu vrstu drva poput topolovine ili smrekovine.

Rezultati određivanja OH broja pokazuju da svi uzorci osim onog kod kojeg je vrijeme utekućenja najkraće imaju izuzetno veliku vrijednost. To se može pripisati korištenju glicerola kao otapala koji se u prethodnim istraživanjima pokazao kao otapalo koje u pogledu određivanja OH ima najveće vrijednosti. Također je bitan i omjer drva naspram glicerolu koji je u slučaju ovog istraživanja bio 1:5, time se osigurava da u 1 g utekućenog drva bude više glicerola koji sam po sebi u jednoj molekuli (relativne molekulske mase 92,10 *g/mol*) ima tri hidroski funkcionalne skupine. Time značajno doprinosi vrijednosti OH broja. I bitan parametar koji je zadužen za ovako velike OH brojeve je odabir vrste drva koja se prema prethodnim istraživanjima pokazala da postiže veće vrijednosti OH broja od većine drugih vrsta drva. Najveća je vrijednost zabilježena kod uzorka čije je vrijeme utekućenja bilo 60 *min*, a nakon toga vremena započinje opadanje

vrijednosti OH broja jer makromolekule drva nakon toga vremena započinju rekondenzacijske reakcije kojima se smanjuje vrijednost OH broja.

Od ispitivanih uzorka najpovoljnija polimerna svojstva za daljnju primjenu u različite bioproizvode pokazao se je uzorak kod kojeg je vrijeme utekućenja iznosilo 60 *min*. Pošto za jedno bitno svojstvo, OH broj, ima najveću vrijednost od svih, dok za drugo bitno svojstvo koje je topljivost (stupanj utekućenja) ima veoma visoku vrijednost koja je neznatno manja od najviše vrijednosti. Što se tiče ostalih svojstava, podaci za gustoću i suhu tvar u usporedbi s drugima su neznatno različita. Korištenjem ovako skraćenog vremena utekućenja u industrijskim uvjetima može biti signifikantni benefit jer se umjesto 120 minuta utekućenja to vrijeme može upola skratiti. To smanjenje pak dovodi do značajnih ušteda u vidu potrošnje toplinske energije pogotovo kada se u obzir uzmu velike količine eventualne proizvodnje, pa se tako ista količina utekućenog drva može proizvesti s znatnom manjom potrošnjom. Također benefit koji se ne smije zanemariti je povećanje kapaciteta proizvodnje, jer smanjenje vremena utekućenja znači da se može proizvesti veća količina proizvoda u jedinici vremena, ukoliko za time ima potrebe.

Svojstvo utekućenog drva koje je bitno, iz aspekta proizvodnje utekećnog drva u nekim primjenama, a ovim radom nije istraživano je viskoznost utekućenog drva. Neka istraživanja pokazuju da utekućeno drvo dobiveno otapanjem samo u glicerolu i katalizatoru ima nepogodno visoku viskoznost koja otežava primjenu u industriji smola. Ali također istraživanja napominju da se taj problem može riješiti smjesom otapala koja je sačinjena pretežito od glicerola i u manjem djelu od dietilen glikola, a da zadrže dobra svojstva koja se dobivaju korištenjem glicerola.

Daljnja istraživanja ove tematike bi trebala biti usmjerena prema korištenju nepročišćenog glicerola, koji kako istraživanja pokazuju može čak i poboljšati mehanizme reakcije, a da se pritom dobije na ekonomičnosti procesa i na ekološkoj komponenti pošto je takav glicerol nusprodukt proizvodnje biodizela, a ovime mu se može naći mjesto primjene bez potrebe za purifikacijom. Za budućnost i razvoj ovog materijala zanimljiva su također istraživanja u kojima se biomasa tretira ozonom pri čemu se dobije drvo koje kasnije u procesu proizvodnje može otapati pri znatno manjim omjerima drva naspram otapala. Time se još više može uštedjeti jer su manje potrebe za kupovanjem kemikalijama, koje u proizvodnji predstavljaju trošak.

LITERATURA

1. Alma, M., Yoshioka, M., Yao, Y., & Shiraishi, N. (1995). Preparation of oxalic acid-catalyzed resinified phenolated wood and its characterization.
2. Alma, M.H., Yoshioka, M., Yao, Y. and Shiraishi, N. (1996), Phenolation of wood using oxalic acid as a catalyst: Effects of temperature and hydrochloric acid addition. *J. Appl. Polym. Sci.*, 61: 675-683.
3. Antonović, A. (2008), Istraživanja novih sustava formaldehidnih ljepila za drvene ploče modificiranih s utekućenim drvom, doktorska disertacija, Šumarski fakultet, Zagreb.
4. Antonović, A. (2010.), Interna skripta iz kolegija Kemija drva, Šumarski fakultet
5. Antonović, A., Ištvančić, J., Medved, S., Antolović, S., Stanešić, J., Kukuruzović, J., Đurović, A. & Španić, N. (2019) Influence of Different Wood Species Chemical Composition on the Liquefaction Properties. U: Beljo Lučić, R., Živković, V., Pirc Barčić, A. & Vlaović, Z. (ur.)Implementation of Wood Science to Woodworking Sector.
6. Antonović, A.; Krička, T.; Jurišić, V.; Šafran, B.; Antolović, S.; Stanešić, J.; Ištvančić, J. ; Influence of various polyhydric alcohols on the liquefaction of grass *Miscanthus x giganteus* Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet , Zagreb , Croatia , 55. hrvatski i 15. međunarodni simpozij agronoma, 2020 godine, Vodice, Hrvatska, 16.-21. veljače 2020. Zbornik radova , 2020 , pp. 553-557
7. ASTM Standard D4724-05, 2005. Standard test Method for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols. ASTM International, Pennsylvania, United States of America
8. Emrich, W. (1987.) Handbook of charcoal making: the traditional and industrial methods. United States.
9. EN 542:2003, Adhesives - Determination of density
10. Fengel, D., & Wegener, G. (Eds.). (1989., 2003.). Wood. Berlin, Boston: De Gruyter
11. Gosz, Kamila & Kosmela, Paulina & Hejna, Aleksander & Gajowiec, Grzegorz & Piszczyk, Łukasz. (2018). Biopolyols obtained via microwave-assisted liquefaction of lignin: structure, rheological, physical and thermal properties. *Wood Science and Technology*.
12. Hu S., Li Y. (2014) Polyols nad polyurethane foams from acid-catalyzed biomass liquefaction by crude glycerol: effects of crude glycerol impurities. *J Appl Polym Sci* 131:9054-9062
13. Hon, D.S. (Ed.). (1996). Chemical Modification of Lignocellulosic Materials. New York: Routledge
14. Idris, Aliya & Bader, Bubker & Bulgasem, Bulgasem & Fnaish⁴, Sumaya & Mohamed⁶, Fawzi. (2020). Synthesis and Characterization of Glycerol from Vegetable Oil.
15. ISO 3310-1:2016 Test sieves - Technical requirements and testing - Part 1: Test sieves of metal wire cloth
16. Jambrečković V. i Španić N., Interna skripta iz vježbi kolegija Ploče od usitnjenog drva, Šumarski fakultet
17. Kobayashi, M., Asano, T., Kajiyama, M. et al. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *J Wood Sci* 50, 407–414 (2004)

18. Kobayashi, Masahiko & Asano, Toshiyuki & Kajiyama, Mikio & Tomita, Bunichiro. (2005). Effect of ozone treatment of wood on its liquefaction. *Journal of Wood Science*
19. Kržan, Andrej & Kunaver, Matjaz & Tišler, Vesna. (2005). Wood liquefaction using dibasic organic acids and glycols
20. Kržan, Andrej & Kunaver, Matjaz. (2006). Microwave heating in wood liquefaction. *Journal of Applied Polymer Science*
21. Kukuruzović, J. (2019). Utjecaj kemijskog sastava različitih vrsta drva na polimerna svojstva utekucene biomase (Završni rad)
22. Matjaž Kunaver, Sergej Medved, Nataša Čuk, Edita Jasiukaitytė, Ida Poljanšek, Tatjana Strnad, Application of liquefied wood as a new particle board adhesive system, *Bioresource Technology*, Volume 101, Issue 4, 2010, Pages 1361-1368, ISSN 0960-8524
23. Kurimoto, Y., Doi, S., & Tamura, Y. (1999). Species Effects on Wood-Liquefaction in Polyhydric Alcohols, *Holzforschung*, 53(6), 617-622
24. Quihui Z., Zhao, G. & Chen, J. Effects of inorganic acid catalysts on liquefaction of wood in phenol. *Front. Forest. China* 1, 214 (2006)
25. Sequerios A., Serrano L., Briones R., Labidi J (2013.) Lignin liquefaction under microwave heating. *J Appl Polym Sci* 130:3292-3298
26. Shiraishi, N.; Onodera, S.; Ohtani, M.; Masumoto, T. (1985): Dissolution of etherified or esterified wood into polyhydric alcohols or bisphenol A and their application in preparing wooden polymeric materials. *Mokuzai Gakkaishi* 31 (5): 418-420
27. Shiraishi N. (1997) Liquefaction of Wood and its Applications. In: Prasad P.N., Mark J.E., Kandil S.H., Kafafi Z.H. (eds) *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials*. Springer, Boston, MA.
28. Struna: <http://struna.ihjj.hr/naziv/utekuceno-drvo/39407/#naziv>, datum pristupa: 01.09.2020.
29. Tišler, V. (2002). Utekočinjen les in njegova uporaba. *Les (Ljubljana)*, letnik 54, številka 9, str. 291-284
30. Tohmura, Shin-Ichiro & li, Gaiyun & Qin, Te-Fu. (2005). Preparation and characterization of wood polyalcohol-based isocyanate adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*
31. Xue B.-L., Wen J.-L., Sun R.-C. (2015.) Lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with pulp fiber: synthesis and characterization. *ACS Sustain Chem Eng* 2:1474-1480
32. Yamada, T., Ono, H. Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *J Wood Sci* 47, 458–464 (2001)
33. Yao, Y., Yoshioka, M. and Shiraishi, N. (1996), Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch. *J. Appl. Polym. Sci.*, 60: 1939-1949