

Analiza strukture i svojstva delignificiranih drvnih vlakana nekih listača i četinjača

Žutić, Stipo

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry and Wood Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:280996>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-29**



Repository / Repozitorij:

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



**FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠTA U ZAGREBU
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**ANALIZA STRUKTURE I SVOJSTVA DELIGNIFICIRANIH
VLAKANA NEKIH LISTAČA I ČETINJAČA**

DIPLOMSKI RAD

Diplomski studij: Drvnotehnološki procesi

Predmet: Tehnologija drvnih vlakana i papira

Ispitno povjerenstvo: 1. izv. prof. dr. sc. Nikola Španić

2. prof. dr. sc. Vladimir Jambreko

3. doc. dr. sc. Iva Ištok

Student: Stipo Žutić

JMBAG: 0068234046

Broj indeksa: -

Datum odobrenja teme: 05.05.2023.

Datum predaje rada: 13.09.2023.

Datum obrane rada: 27.09.2023.

Zagreb, rujan 2023.

Dokumentacijska kartica

Naslov	Analiza strukture i svojstava delignificiranih vlakana nekih listača i četinjača
Title	Analysis of the structure and properties of delignified wood fibers of some deciduous and coniferous trees
Autor	Stipo Žutić
Adresa autora	Rumboci 35, Prozor-Rama
Rad izrađen	Fakultet šumarstva i drvne tehnologije
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentor	Izv. prof. dr. sc. Nikola Španić
Izradu rada pomogao	-
Godina objave	2023.
Obujam	28 stranica, 21 slika, 1 tablica, 7 navoda literature
Ključne riječi	Celuloza, delignifikacija, viskozimetrija, stupanj polimerizacije, molekulska masa, duljina vlakanaca
Key words	Cellulose, delignification, viscosimetry, degree of polymerization, molecular weight, fibre length
Sažetak	<p>Proizvodnja papira visoke čvrstoće, visokog stupnja bjeline i dobrih uporabnih svojstava neminovno podrazumijeva kombiniranje celuloznih vlakana različitih dimenzija i oblika. Pri tom se u pravilu kombiniraju kraća i dulja vlakna, dok se sva ostala svojstva papira definiraju dodacima i samim procesom proizvodnje. No, pored dimenzija neka od bitnijih svojstava su i viskozitet otopine celuloze, odnosno njena molekulska masa, te bakrov broj celuloze (mjera degradacije celuloze). Kako u dostupnoj literaturi gotovo da i ne postoje podaci o spomenutim kemijskim karakteristikama u ovom su diplomskom radu utvrđene upravo vrijednosti molekulske mase i bakrova broja drvnih vlakanaca (celuloze) više domaćih vrsta listača i četinjača. Uz to, određen je i prinos vlakanaca i duljina vlakanaca mjerenjem na optičkom mikroskopu.</p>

	IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI	OB FŠDT 05 07
		Revizija: 2
		Datum: 29.04.2021.

„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“.

U Zagrebu, 27.09.2023. godine

vlastoručni potpis

Stipo Žutić

PREDGOVOR

Prije svega želim iskazati zahvalnost mentoru izv. prof. dr. sc. Nikoli Španiću na ukazanom povjerenju, strpljenju, spremnosti na pomoć u svakom trenutku i nadasve na smirenom i jednostavnom pristupu. Također želim se zahvaliti svim profesorima na predivnom petogodišnjem iskustvu, koje bez njihovog traga svakako ne bi bilo moguće. Pored profesora želim se zahvaliti svim kolegama i prijateljima, koji su sa mnom dijelili dobre i loše trenutke tijekom ovih pet godina. Posljednja zahvala ide mojim roditeljima i obitelji, koji su bili neizmjerena podrška tijekom mog studentskog putovanja.

Stipo Žutić

SADRŽAJ

DOKUMENTACIJSKA KARTICA	I
IZJAVA O IZVORNOSTI RADA	II
PREDGOVOR.....	III
SADRŽAJ.....	IV
POPIS SLIKA	VI
POPIS TABLICA	VII
1. UVOD.....	1
2. PRETHODNA ISTRAŽIVANJA.....	2
2.1. Općenito o celulozi	2
2.2. Određivanje molekulske mase celuloze gel permeacijskom kromatografijom (GPC) i viskozimetrijom.....	3
2.3. Analiza celuloze nakon procesa mehaničke rafinacije.....	5
2.4. Svojstva celulozne pulpe i utjecaj na proces i proizvodnju viskoznih i celuloznih etera	6
3. CILJEVI RADA	8
4. MATERIJALI I METODE	9
4.1. Materijali	9
4.2. Metode.....	9
4.2.1. Razvlaknjivanje	9
4.2.2. Određivanje bakrovog (Cu) broja	12
4.2.3. Određivanje stupnja polimerizacije i molekulske mase celuloze	14
4.2.4. Određivanje duljine vlakanaca	14
4.3. Korištena oprema	15
5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA.....	18
5.1. Prinos vlakanaca.....	18
5.2. Mikroskopska analiza duljine vlakanaca	19
5.3. Bakrov broj	21
5.4. Stupanj polimerizacije i molekulska masa.....	22

6. RASPRAVA.....	26
7. ZAKLJUČCI.....	27
8. LITERATURA.....	28

POPIS SLIKA

Slika 1. Prikaz osnovne molekule celuloze.....	2
Slika 2. Rezultati GPC analize tri uzorka celuloze.....	3
Slika 3. Rezultati analize otopina celuloze u kompleksnom bakrovom otapalu i celuloze otopljene u ionskim otapalima	6
Slika 4. Promjene prosječne molekulske mase prilikom korištenja PFI mlina (lijevo); Ovisnost recipročnog stupnja polimerizacije o vremenu rafinacije celuloze korištenjem PFI mlina (desno)	6
Slika 5. Promjene prosječne molekulske mase prilikom korištenja Valley mlina (lijevo); Ovisnost recipročnog stupnja polimerizacije o vremenu rafinacije celuloze korištenjem Valley mlina (desno)	12
Slika 6. Uzorci drva prije tretmana (lijevo) i nakon organosolv postupka (desno).....	10
Slika 7. Smjesa vode i razvlnjenog drva.....	10
Slika 8. Priprema filter papira za umetanje u Büchnerov lijevak.....	11
Slika 9. Mlin za dobivanje vatastog materijala	12
Slika 10. Kemikalije korištene za određivanje bakrovog broja.....	13
Slika 11. Analitička vaga Kern ABT 220-4M i laboratorijski sušionik Memmert UF110.....	15
Slika 12. IKA C-MAG magnetna miješalica i analitički mlin A10.....	16
Slika 13. Termostat, viskozimetar i digitalni mjerač vremena Visco Clock plus	16
Slika 14. ZEISS Axio Zoom.....	17
Slika 15. Prosječni prinos vlakanaca	18
Slika 16 Prosječna duljina vlakanaca ispitanih vrsta drva	19
Slika 17. Prosječna duljina vlakanaca i standardna devijacija (σ).....	20
Slika 18. Mikroskopska snimka vlakanaca jele i trešnje	21
Slika 19. Rezultati određivanja bakrovog broja.....	21
Slika 20. Srednje vrijednosti stupnja polimerizacije (DP)	23
Slika 21. Srednje vrijednosti molekulske mase delignificiranih drvnih vlakana	24

POPIS TABLICA

Tablica 1. Vrste drva korištene za ispitivanje	9
--	---

1. UVOD

Živimo u svijetu gdje smo svakodnevno okruženi papirom. Proizvod od velike povijesne važnosti i duge tradicije proizvodnje. Većini je sam postupak nastajanja papira nepoznat. Pogotovo danas kada smo više okrenuti digitalnim načinima upijanju informacija. Većina istraživanja slične tematike nisu dostupni javnosti te na industrijskom nivou se to smatra poslovnom tajnom. Papir, te papirni proizvodi i mnogo više toga nastaje od dobro poznatog prirodnog materijala celuloze.

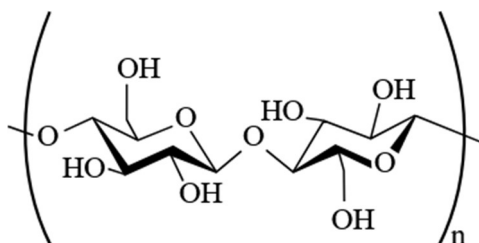
Danas kada su svi okrenuti ekologiji, te održivim materijalima, drveni materijali su jako atraktivni. Posebno celuloza, čije su mogućnosti praktički neograničene. No kao i svaki prirodni materijal drvo je nehomogeno i neizotropno. Tako da ne možemo dobiti uvijek isti materijal. Svaka vrsta drva se ponaša drugačije, te u konačnici daje drugačiji rezultat. Istraživanje celuloze izrazito je bitno, te poznavanje njenog dobivanja sa što manje gubitaka pri tom procesu je ključno.

Prema tome u današnjici znanje za dobivanja vlakana vrijedi puno više, jer broj varijabli koji ulaze u to je velik. Pravilan odabir tih vlakana može donijeti velike prednosti i koristi industriji, ali i znanosti. Manjak standardizacije u ispitivanju također stvara probleme, te nedovoljno javno dostupnih ispitivanja stvara određen prazan prostor. Prema tome ovaj diplomski rad može služiti kao ogledni primjer, koji otvara nova pitanja i zahtjeva nadogradnju na već odrađeno.

2. PRETHODNA ISTRAŽIVANJA

2.1. Općenito o celulozi

Drvo se sastoji od niskomolekularnih te makromolekularnih tvari. Makromolekularne tvari su polisaharidi te lignin. Polisaharidi u drvu su celuloza i hemiceluloza. Lignin se definira kao izuzetno složena amorfna jedinica. Njegova izolacija iz drva je vrlo teška bez djelomične destrukcije. Izolacijom lignina se dobije holoceluloza, koja se sastoji od celuloze (40-45%) te hemiceluloze (15-25%). Hemiceluloza je naziv za veći broj različitih polisaharida prisutnih u drvu izuzev celuloze. To su polisaharidi s nižim stupnjem polimerizacije u odnosu na celulozu. Hemiceluloze imaju znatno kraći molekularni lanac te slabije razgranat u usporedbi s celulozom.



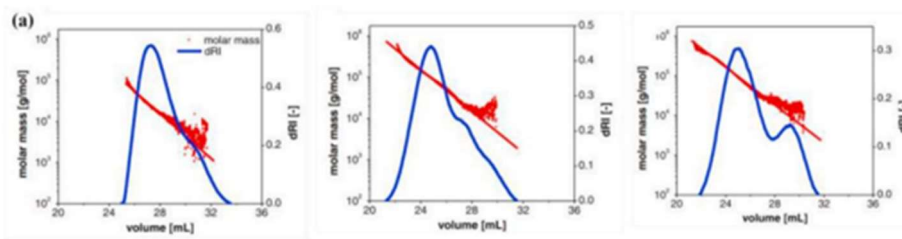
Slika 1. Prikaz osnovne molekule celuloze

Celuloza kao najzastupljenija makromolekularna tvar se definira kao temelj biljnih stanica te se nalazi u sastavu svih biljaka od kompleksnih i visoko razvijenih stabala do primitivnih organizama. Stanična stjenka je većinski građena od celuloze, koja utječe na same karakteristike materijala. Kao materijal celuloza može biti različita ovisno o odnosu celuloze na apsolutnu suhu tvar. Prema tome vlakno pamuka sadrži 95-99 % celuloze u odnosu na apsolutnu suhu tvar, lan 80-90 %, konoplja 65-75 %, juta 60-70 % celuloze (Fengel i Wegener, 1989). Celuloza je polivalentan materijal koji se koristi u različite svrhe i proizvodi se od široko dostupne sirovine, a pretežno se koristi u proizvodnji papira, kartona, vlakana. Povijesno otkriće celuloznog nitrata (celulozni ester) proširilo je korištenje celuloze za proizvodnju eksploziva, zavoja sve do filmske industrije.

Molekula celuloze sastoji se od β -D-glukoze koja je povezana β (1-4) glikozidnim vezama. Struktura molekule je linearna. Sama celuloza je bijela čvrsta vlaknasta tvar bez okusa, mirisa, dobre mehaničke čvrstoće, te nije topljiva u vodi.

2.2. Određivanje molekulske mase celuloze gel permeacijskom kromatografijom (GPC) i viskozimetrijom

Autori Zhou i sur. (2021) su saželi metode određivanja molekulske mase za celulozu te su uz to istražili i mogućnost korištenja ionskih otapala za pripremu celuloze za ispitivanje. Dvije metode koje su istraživali bile su metoda viskozimetrije i metoda gel permeacijske kromatografije (GPC). Metoda viskozimetrije koristi se za dobivanje relativne viskozne molekulske mase preko odnosa intrinzične viskoznosti otopine celuloze i poznate molekulske mase celuloze. Druga metoda tj. GPC metoda određivanja molekularne mase može se vršiti na dva načina. Prvi način je izravno otapanje celuloze u otapalima, a drugi način uvjetuje najprije kemijsku modifikaciju celuloze, te nakon toga otapanje derivata celuloze u otapalima za GPC analizu. Iako je GPC metoda postala univerzalna, različiti protokoli daju rezultate što otežava usporedbu rezultata.

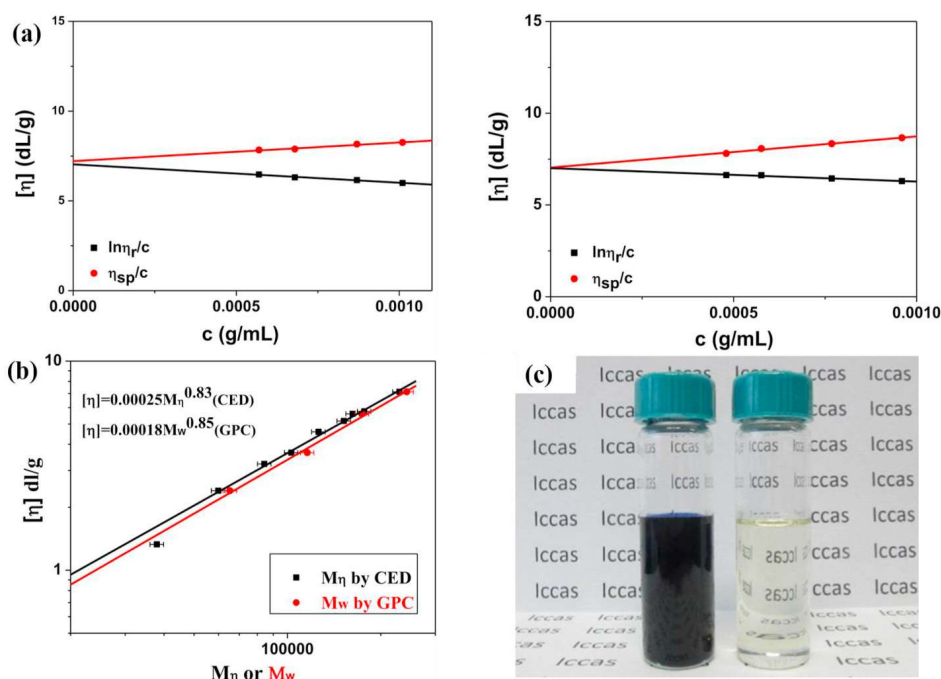


Slika 2. Rezultati GPC analize tri uzorka celuloze (*Izvor: Zhou i sur., 2021*)

Ionske tekućine su organske rastaljene soli, koje se sastoje od iona, a tale se ispod 100 °C. Ova otapala imaju izvrsna svojstva i još su ekološki prihvatljiva za otapanje celuloze. U svom su radu, navedeni autori ispitali djelovanje ionskih otapala prije ispitivanja uzoraka GPC i viskozimetrijskom metodom, nastojeći time ustrojiti i definirati standardizirani način određivanja molekulske mase celuloze. U suštini, autori su svoj laboratorijski rad bazirali na činjenici da je pojava ionskih tekućina omogućila razvoj novih metoda viskozimetrije i GPC metode. Stoga bi viskozimetrija pri kojoj se koriste ionske tekućine kao otapalo trebala imati prednosti kao što su brže i blaže otapanje, manju degradaciju celuloze te visoku stabilnost i prozirnost otopine. S druge strane GPC metode kod kojih se koriste ionske tekućine za rezultat daju brz postupak detekcije i veliku prilagodljivost individualnom uzorku.

Prema očekivanom, rezultati istraživanja potvrdili su ranije navedene pretpostavke, gdje je neupitno utvrđena visoko korelacija vrijednosti molekulske

mase dobivene klasičnom viskozimetrijom (slika 3b) primjenom kompleksnih bakrovih otapala (npr. CED, od engl. cupriethylenediamine) i rezultata dobivenih GPC metodom. Uz to potvrđena je i pretpostavka visoke transparentnosti otopine celuloze u ionskim otapalima (slika 3c), a vrlo slični podaci zabilježeni su i kod usporedbe intrinzične viskoznosti dobivene mjerenjem cilindričnim reometrom i Ubbelohdeovim viskozimetrom (slika 3a).



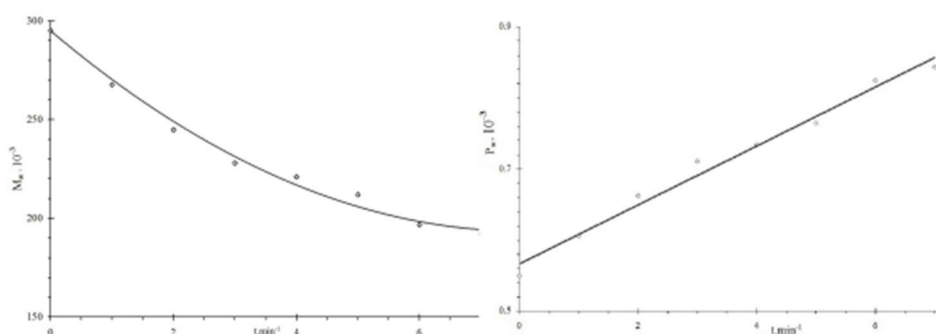
Slika 3. Rezultati analize otopina celuloze u kompleksnom bakrovom otapalu i celuloze otopljene u ionskim otapalima (*Izvor: Zhou i sur., 2021*)

Na osnovi rezultata svojih istraživanja autori Zhou i sur. (2021) zaključili su kako primjena ionskih otapala može (i treba) zamijeniti dosadašnja otapala celuloze na bazi kompleksnih bakrovih soli, budući da se primjenom ionskih otapala postiže ravnomjernije otapanje, veća transparentnost otopine, veća stabilnost otopine, brže otapanje i visoka korelacija sa uobičajeno korištenim metodama. Posebice bi primjena takvih otapala bila poželjna kod viskozimetrije, koja se i inače najčešće koristi u tvorničkim laboratorijima tvrtki koje se bave proizvodnjom i prodajom celuloze. S druge strane primjena ionskih otapala pri GPC metodi svakako pridonosi ponovljivosti i usporedivosti pojedinačnih određivanja molekulske mase celuloze, doprinoseći time razvoju znanosti u području celuloze i njenih derivata.

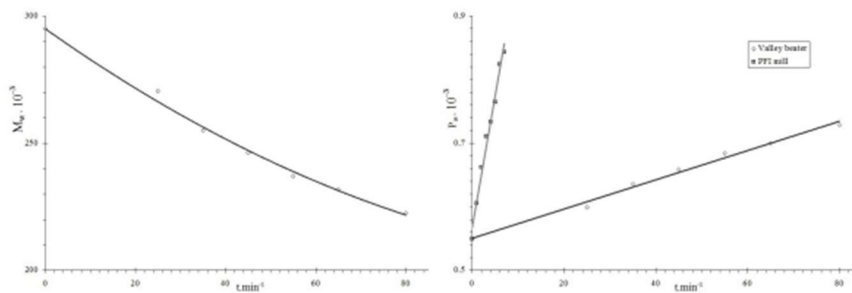
2.3. Analiza celuloze nakon procesa mehaničke rafinacije

U svom radu autori Zawaszki i sur. (2011) analizirali su promjene vrijednosti stupnja polimerizacije celuloze podvrgnute postupku rafinacije primjenom dva tipa mlina rafinatora – klasičnog PFI mlina i Valley beater-a. Svoje ispitivanje proveli su na celulozi dobivenoj iz borovine, a temeljili su ga na pretpostavljenoj vrijednosti stupnja polimerizacije (DP, od engl. degree of polymerization) od 700-200 i dodatnoj pretpostavci da celulozna vlakna čiji DP je niži od 100 imaju nisku mehaničku čvrstoću, dok ona proporcionalno i ubrzano raste s povećanjem DP iznad 100 do 600, nakon čega se rast opet usporava. Priprema uzoraka celuloze na PFI mlinu trajala je 1, 2, 3, 4, 5, 6 i 7 minuta uz konačno razrjeđenje pulpe dodatkom 2,5 l vode. Kod Valley beater-a (Valley mlina) koji je laboratorijski ekvivalent industrijskim mlinovima rafinatorima. Princip rafiniranja zasniva se na mokrom postupku u kojem je 2% disperzija vlakana u vodi mehanički rafinirana kroz određeni vremenski period (25, 35, 45, 55, 65, 80 minuta) nakon kojeg su uzimani manji alikvoti pulpe za analizu. Tako dobiveni uzorci, prema obje metode rafinacije, dalje su pripremljeni za kromatografsku analizu (SEC, od engl. size-exclusion chromatography), odnosno za viskozimetarsku analizu primjenom Ubbelohdeova viskozimetra.

Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 4 i 5, iz kojih je vidljivo da povećanje vremena rafinacije u slučaju oba primijenjena mlina uzrokuje znatan pad vrijednosti molekulske mase, ali i da promjena stupnja polimerizacije ne prati taj trend. Na osnovi toga, autori Zawaszki i sur. (2011) zaključili su da primjena PFI mlina uzrokuje intenzivnije skraćivanje vlakana i stoga je i pad DP veći u odnosu na Valley mlin.



Slika 4. Promjene prosječne molekulske mase prilikom korištenja PFI mlina (lijevo); Ovisnost recipročnog stupnja polimerizacije o vremenu rafinacije celuloze korištenjem PFI mlina (desno) (Izvor: Zawaszki i sur., 2011)



Slika 5. Promjene prosječne molekulske mase prilikom korištenja Valley mlina (lijevo); Ovisnost recipročnog stupnja polimerizacije o vremenu rafinacije celuloze korištenjem Valley mlina (desno) (Izvor: Zawaszki i sur., 2011)

2.4. Svojstva celulozne pulpe i utjecaj na proces i proizvodnju viskoznih i celuloznih etera

U svom doktorskom radu Strunk (2012) ispitaio je fizikalna i mehanička svojstva celulozne pulpe te njihov utjecaj na kvalitetu dobivene viskozne sirovine i celuloznog etera. Uzorci celuloze korišteni u ovom radu dobiveni su neutralno sulfitnim (NSSC) i hladno-alkalnim (CCSC) postupcima, iz različitih vrsta drva i različitog su intrinzičnog viskoziteta. Spomenuti je autor uzorke celuloze analizirao različitim kemijskim i spektrometrijskim metodama i došao do osnovnom zaključka kako su konvencionalne metode za određivanje svojstava celuloze razmjerno spore i da bi stoga češće trebalo analizu raditi upravo različitim vrstama spektrometrije. Posebice se to odnosi na FT-IR analizu (analiza infracrvenom spektrometrijom na principu Fourierove transformacije), odnosno NMR analizu (nuklearna magnetska rezonancija), budući da obje metode podržavaju ispitivanje celuloze u vodenoj suspenziji i u suhom stanju. Uz to, obje su metode vrlo osjetljive i ponovljive, čime se njihov potencijal dodatno širi.

S aspekta procesa i proizvodnje celuloznih etera i viskoze, navedeni autor postavio je pilotnu laboratorijsku liniju za proizvodnju navedenih medija i zaključio da pri proizvodnji viskoze problemi leže u činjenici da tretman celuloze kemikalijama, neminovno uzrokuje stvaranje gela (uslijed bubrenja amorfnih dijelova celuloze), što je s aspekta industrijske proizvodnje velik problem. Naime, velike količine celuloznog gela u jednoj od faza procesa mogu uzrokovati pojavu tzv. uskog grla u proizvodnji, te se stoga ova faza pokušala zaobići filtracijom (kaustičnom apsorpcijom) prije formiranja gela. Upravo u ovoj fazi bitna je analiza FT-IR i NMR metodama, koje na brz način mogu potvrditi konverziju celuloze i omogućiti daljnju nesmetanu

proizvodnju. Na osnovi rezultata sinteze i ispitivanja viskoze i celuloznih etera (FT-IR i NMR metodama) spomenuti autor napravio je i modele za predviđanje događanja u samom procesu konverzije celuloze u konačne proizvode. Usporedbom rezultata predviđanja modelima s rezultatima industrijske proizvodnje viskoze i celuloznih etera zaključio je da razvijeni modeli dobro prate realni scenarij i stoga je mogućnost predviđanja kvalitete konačnog proizvoda dobivenog od celulozne pulpe njihovom primjenom, vrlo velika. Također otvoren je novi put ka ubrzavanju dugotrajnih i skupih procesa analize celuloze u svakoj fazi postupka proizvodnje prvenstveno viskoze, ali i etera. Ipak, treba upozoriti da su modeli primjenjivi samo na vrste drva korištene u ovom istraživanju.

3. CILJEVI RADA

Cilj rada je istražiti utjecaj procesa proizvodnje izbijeljenih celuloznih vlakana organosolv postupkom (primjenom organskog otapala za solubilizaciju lignina i hemiceluloza) na prinos i strukturu vlakana iz odabranih vrsta listača i četinjača.

Ciljevi rada realizirani su kroz naredne faze:

- usitnjavanje odabranih vrsta drva,
- kemijski tretman (organosolv) drva s ciljem dobivanje vlakana,
- određivanje prinosa vlakana,
- određivanje duljine vlakana,
- određivanje bakrovog broja (kemijske degradacije) proizvedene pulpe,
- određivanje intrinzičnog viskoziteta, stupnja polimerizacije i molekulske mase,
- analiza dobivenih rezultata i donošenje zaključaka.

4. MATERIJALI I METODE

4.1. Materijali

Istraživanje je provedeno na deset različitih vrsta drva, koje uključuju listače i četinjače. Svi uzorci pripremljeni su iz koluta visine 5-6 cm, uzetih na prvom trupcu od panja, na visini od 1,3 m od tla. Inicijalno uzorkovanje napravljeno je piljenjem navedenih koluta motornom pilom lančanicom, u skladu s normom TAPPI T 257 cm-12. Tako pripremljeni koluti dopremljeni su u Laboratorij za drvene ploče, Fakulteta šumarstva i drvne tehnologije i ostavljeni da se prirodno prosuše kroz 3 mjeseca. Zatim su koluti raspiljeni za potrebe drugih analiza (nevezano uz ovaj diplomski rad), a iz dijela ne raspiljenih koluta, primjenom ručnog dlijeta pripremljena je veća količina uzoraka za razvlaknjivanje i analizu strukture i svojstava dobivenih drvnih vlakana. Uzorci su bili u formi štapića za šibice, a izrađeni su iz vrsta drva navedenih u tablici 1.

Tablica 1. Vrste drva korištene za ispitivanje

Vrsta drva	Latinski naziv
Javor	<i>Acer platanoides L.</i>
Hrast lužnjak	<i>Quercus robur L.</i>
Smreka	<i>Picea abies</i>
Orah	<i>Juglans regia</i>
Trešnja	<i>Prunus avium</i>
Poljski jasen	<i>Fraxinus angustifolia</i>
Crna joha	<i>Alnus glutinosa</i>
Jela	<i>Abies alba</i>
Bijela topola	<i>Populus alba L.</i>
Divlja kruška	<i>Pyrus pyraeaster L.</i>

4.2. Metode

4.2.1. Razvlaknjivanje

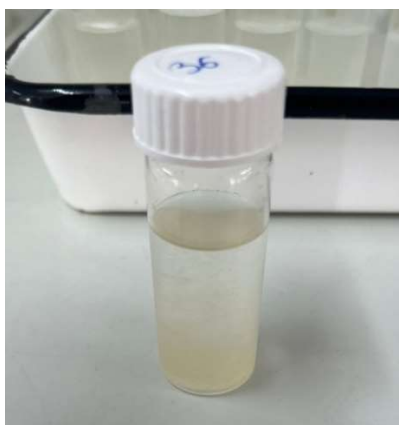
Postupak razvlaknjivanja i izbjeljivanja u industrijskim uvjetima, u pravilu se provodi u odvojenim fazama. Ipak, u ovom je diplomskom radu, organosolv procesom ove su dvije faze odrađene paralelno. Konkretno, ranije opisani uzorci tretirani su (macerirani) korištenjem smjese (1:1, volumni omjer) vodikovog peroksida (30%) i koncentrirane octene kiseline. Pripremljeni uzorci su najprije vagnuti i zatim svaki zasebno stavljeni u staklenu vialu od 30 ml s PE čepom. Za svaku vrstu drva, na isti je način pripremljeno po 5 uzoraka, što je u konačnici bilo 50 razvlaknjenih uzoraka korištenih za utvrđivanje prinosa i duljine vlakana. U staklene se viala zatim pipetom dodalo po 25 ml ranije opisane reakcijske smjese kemikalija. Nakon punjenja

bočica reakcijskom smjesom iste su stavljene u sušionik na temperaturu od 60 °C kroz 48 sati. Po završetku procesa uzorci (štapići) u potpunosti su izgubili svoje obojenje i bili više ili manje potpuno bijele boje (slika 6).



Slika 6. Uzorci drva prije tretmana (lijevo) i nakon organosolv postupka (desno)

Nakon vađenja iz sušionika, reakcijska smjesa je dekantirana i izbijeljeni uzorci isprani su s destiliranom vodom nakon čega je izvršena neutralizacija zaostale octene kiseline s natrijevim karbonatom (Na_2CO_3). Nakon neutralizacije, voda sa suviškom natrijeva karbonata je dekantirana i uzorci su po drugi put isprani s destiliranom vodom. Nakon dekantiranja vode iz drugog ispiranja, u vialu je dodano 20 ml destilirane vode i viala su zatvorene PE čepom. Tako pripremljeni uzorci su zatim razvlaknjeni mehaničkim putem, kroz jednostavnu trešnju viala i njihova sadržaja rukom. U nekoliko slučajeva (orah, topola) ovaj postupak nije rezultirao razbijanjem izbijeljenog drva u individualna vlakna i stoga su u vialu stavljene odmašćene i očišćene staklene kuglice primjena kojih je rezultirala potpunim razvlaknjivanjem (slika 7).



Slika 7. Smjesa vode i razvlanjenog drva

Vakuumskim filtriranjem primjenom Büchnerova lijevka zatim je filtriran sadržaj iz viala preko prethodno osušenog filter papira. Filter papir i vlakna su nakon toga sušeni na temperaturi od 103 ± 2 °C do konstantne mase. Osušeni papiri i vlakna su naposljetku izvagani na analitičkoj vazi s točnošću od 0,1 mg.



Slika 8. Priprema filter papira za umetanje u Büchnerov lijevak

Nakon razvlaknjivanja izračunat je prinos vlakana, za što je prvo potrebno izračunati masu apsolutno suhog uzorka te sadržaj vode uzorka. Prinos vlakana izračunat je prema formulama:

$$V = \frac{b - a}{c} \times 100$$

$$c = m_1 - m_1 \times \left(\frac{w}{100} \right)$$

gdje je:

V – prinos vlakana, %

b – masa osušenog filter papira i uzorka, g

a – masa osušenog filter papira, g

c – masa apsolutno suhog uzorka uzorka, g

m_1 – masa zrakosuhog uzorka, g

w – sadržaj vode uzorka, %

Vlakna za pripremu mikroskopskih uzoraka te uzorci za određivanje molekulske mase pripremljena su na isti način. Manji broj uzoraka pripremljen je za određivanje molekulske mase, a za određivanje Cu broja na isti je način pripremljena veća količina vlakana.

4.2.2. Određivanje bakrovog (Cu) broja

Bakrov broj opisuje vrijednost degradacije celuloze te ovisi o broju reducirajućih skupina u molekuli celuloze. Vrijednost bakrova broja raste smanjenjem stupnja polimerzacije i povećanjem oksidativne razgradnje celuloze. Za ovu su metodu uzorci drvnih vlakana (celuloze) u obliku slabo prešanog kartona su prvo razvlaknjeni pomoću laboratorijskog mlina s metalnom oštricom (slika 9). Cilj je ove faze dobiti polazni materijal u formi vate.



Slika 9. Mlin za dobivanje vatastog materijala

Dobiveni vatasti materijal se zatim razdvojio na dio potreban za određivanje sadržaja suhe tvari, te na dio za određivanje bakrovog broja. Za određivanje bakrovog broja korištena je smjesa Felingove otopine I (bakar(II) sulfat pentahidrat) i Felingove otopine II (smjesa natrijevog hidroksida i kalijevog natrijevog tartarata heksahidrata), pomiješanih u volumnom omjeru 1:1 (slika 10) Takva smjesa zagrijana je do vrenja nakon čega se u istu dodao vatasti materijal i kuhao 3 minute. Nakon 3 minute smjesa iz čaše filtrirana je preko Büchnerova lijevka s filter papirom, a za poboljšavanje filtracije koristila se vakuum pumpa. Filtrirana masa na filter

papiru zatim je isprana s 500 ml vode temperature cca 95 °C, a zatim s 250 ml hladne vode. Ostatak smjese na filter papiru prebacio se u čašu gdje se na smjesu dodalo 25 ml kisele otopine ferisulfata (smjesa željezo(III)-sulfata i sulfatne kiseline), i ta je smjesa opet filtrirana. Druga filtracija vršila se preko dva filter papira (inicijalni + papir za naknadnu filtraciju), nakon čega je sve isprano s dodatnih 25 ml otopine ferisulfata, a potom sa 500 ml vode. Posljednji korak je titracija pripremljenog filtrata s otopinom kalijeva permanganata, koncentracije 0,1 mol/l do prve pojave rozog obojenja.



Slika 10. Kemikalije korištene za određivanje bakrovog broja

Bakrov broj izračunat je primjenom slijedeće formule:

$$\text{Bakrov broj} = \frac{a \times 0,00636 \times 10^4}{g \times b}$$

gdje je:

- a – volumen otopine kalijeva permanganata utrošenog za titraciju, ml
- g – masa uzorka celuloze, g
- b – sadržaj suhe tvari, %

0,00636 – faktor odnosa titrirane otopine kalijeva permanganata i bakra (1 ml otopine KMnO_4 odgovara 0,00636 g Cu)

4.2.3. Određivanje stupnja polimerizacije i molekulske mase celuloze

Dinamički viskozitet i granični viskozitetni broj (η) u otopini baker-etilediamina (CED) određeni su kapilarnom viskozimetrijom, iz kojih su proračunati molekulska masa i stupanj polimerizacije (DP). Mjerenje viskoziteta izvršeno je primjenom Ubbelohdeova viskozimetra uz dodatak SI Analytics Visco Clock plus dodatka, a sve u skladu s normom HRN ISO 5351:2011 (Pulpa – Određivanje graničnoga viskozitetnog broja u otopini bakar-etilendiamina (CED) (ISO 5351:2010)). Ova se metoda zasniva na mjerenju vremena potrebnog za prolaz otopine celuloze u CED kroz kapilaru Ubbelohdeova viskozimetra, točno definiranog promjera i duljine. U ovom slučaju korišten je viskozimetar čija je konstanta k iznosila $0,00487 \text{ mm}^2/\text{s}^2$. Množenjem vremena prolaska kroz kapilaru i konstante viskozimetra proračunat je odnos viskoziteta (η_{ratio}) kojim je prikazan odnos viskoziteta polimera (celuloze) i čistog otapala (CED). Na osnovi te vrijednosti, iz aneksa ranije navedene norme preuzete su vrijednosti umnoška viskoziteta i gustoće ispitivane otopine ($\eta \times \rho$), potrebni za određivanje graničnog viskozitetnog broja (η). Dijeljenjem podataka iz aneksa norme i koncentracije CED (u ovom slučaju $0,0024 \text{ g/mol}$) izračunat je granični viskozitet (η). Prije proračuna stupnja polimerizacije izračunata je vrijednost broja e (potencija) prema formuli:

$$e = \frac{(\ln \eta - \ln K)}{\alpha}$$

gdje su korištene vrijednosti Mark-Houwinkovih koeficijenata bile $1,87 \text{ ml/g}$ (K), odnosno $0,771$ (α), preuzete iz rada autora Łojewski, Zięba i Łojewska (2010). Stupanj polimerizacije izračunat je kao baza prirodnog logaritma ranije proračunate potencije e , a molekulska masa uzoraka (M_w , g/mol) množenjem DP s vrijednosti molekulske mase celuloze (162 g/mol).

4.2.4. Određivanje duljine vlakanaca

Za određivanje duljine vlakanaca pojedine vrste drva korišten je istraživački mikroskop ZEISS Axio Zoom.V16. opremljen digitalnom kamerom i odgovarajućim softverom za analizu slike. Prije mikroskopiranja pripremljeni su privremeni

mikroskopski preparati. Konkretno, iz smjese vlakanaca i vode kapaljkom se na predmetno stakalce stavila određena količina ispitnog uzorka koji se, s ciljem boljeg kontrasta obojio 0,01% otopinom Toluidin plavo bojila u etanolu. S ciljem ubrzanja procesa izrade preparata predmetna stakalca s obojenim uzorkom zatim su stavljena na grijaču ploču, kako bi se ubrzalo isparavanje tekućeg dijela (etanola i vode). Nakon sušenja i hlađenja predmetnih stakalaca na ista su pomoću glicerola zalijepljena pokrivna stakalca. Tako pripremljeni preparati su zatim analizirani pod mikroskopom i za svaku je vrstu izmjerena duljina 30 neoštećenih vlakanaca.

4.3. Korištena oprema

Tijekom ispitivanja uzorci su u svim fazama bili vagani te za to se koristila analitička vaga Kern ABT model 220-4M, maksimalnog kapaciteta 220 grama, rezolucije 0.1 mg te presjeka mjernog područja 8x8 cm (slika 11).



Slika 11. Analitička vaga Kern ABT 220-4M i laboratorijski sušionik Memmert UF110 plus
(Foto: Katalog opreme Šumarskog fakulteta, 2014)

Svi uzorci, te filter papiri sušeni su u laboratorijskom sušioniku proizvođača Memmert, model UF110 plus (slika 11). Tijekom neutralizacije za mjerenje volumena dodane tekućine korištene su staklene menzure. Gotovo svi faze pripreme uzoraka uključivale su njihovo grijanje ili miješanje, te se stoga u tim fazama za obje funkcije koristila laboratorijska magnetska miješalica proizvođača IKA, model C-MAG HS 7s keramičkom površinom, promjenjivog broj okretaja u minuti od 100-1500, i raspona temperature od 50-500 °C (slika 12). Za razvlaknjivanje i općenito usitnjavanje

uzoraka korišten je analitički mlin proizvođača IKA, model A10 opremljen zvjezdastim nožem (slika 12).



Slika 1. IKA C-MAG magnetna miješalica i analitički mlin A10
(Foto: Katalog opreme Šumarskog fakulteta, 2014)

Za mjerenje viskoznosti korišten je stakleni Ubbelohdeov viskozimetar spojen na Visco Clock plus mjerac vremena prolaza proizvođača SI Analytics. S obzirom na to da je kod određivanja viskoziteta s ciljem proračuna molekulske mase, iznimno važno ispitivanje provesti na temperaturi od 25 ± 1 °C, viskozimetar i Visco Clock uronjeni su u akrilnu kupelj u kojoj je voda temperirana primjenom uranjajućeg termostata proizvođača SI Analytics, model CT 72/P (slika 13).



Slika 2. Termostat, viskozimetar i digitalni mjerac vremena Visco Clock plus
(Foto: Žutić, 2023)

Za određivanje duljine vlaknaca, korišten je mikroskop ZEISS Axio Zoom.V16. (slika 14). Ovaj mikroskop omogućuje automatsko uvećanje 16:1, koje se može podešavati. opremljen je objektivom Apo Z 1,5x, s rasponom uvećanja od 10,5-640 puta. Objektiv je osvjetljen LED osvjetljenjem, prolaznim svjetlom, a ostali dijelovi su :polarizacijski filter, mehanički stolić za uzorke dimenzija 150x11 mm, EMS te System control panel mehanizmi za kontrolu sustava i kamera od 5,0 Mpx. Opremljen je adekvatnim Zeiss softverom za kontrolu uređaja i akviziciju i obradu mikroskopskih fotografija.

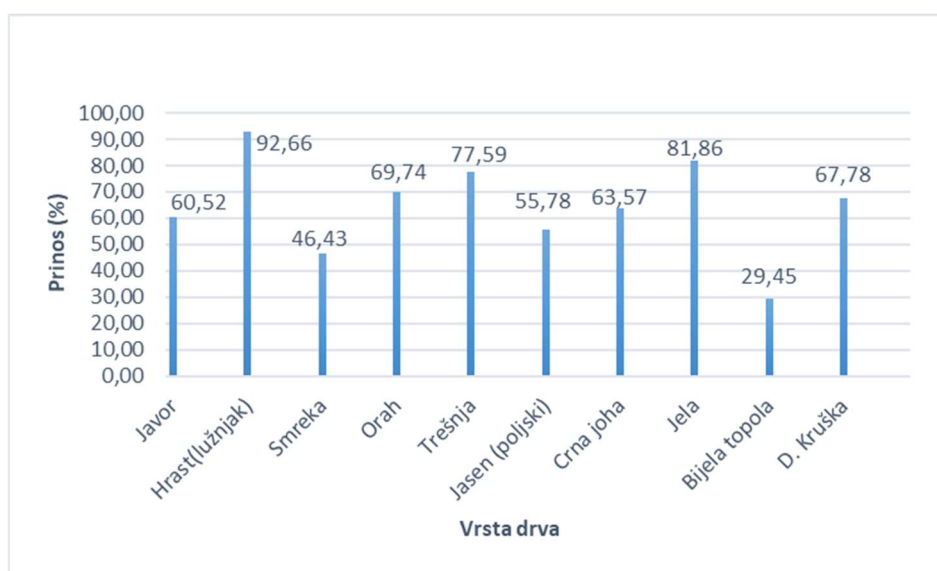


Slika 3. ZEISS Axio Zoom.V16 (Foto: Katalog opreme Šumarskog fakulteta, 2014)

5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

5.1. Prinos vlakana

Rezultati proračuna prinosa vlakana (slika 15) prikazani kao prosjek rezultata pet mjerenja po istoj ispitanoj vrsti sugeriraju da je octena kiselina kao osnovni medij organosolv procesa imala bitno drugačiji efekt na pojedinačne vrste drva. No, velike razlike u prinosu dijelom su i efekt procesa paralelnog izbjeljivanja drva za koje je korišten, iako najjednostavniji anorganski peroksid, vodikov peroksid razmjerno visoke koncentracije (30%). Dodatno, ovaj je efekt sasvim sigurno djelomično povezan i s relativno visokom temperaturom procesa delignifikacije (60 °C), koja je utjecala na disocirajuću konstantu kiselina (pKa) mijenjajući time i njezinu snagu.



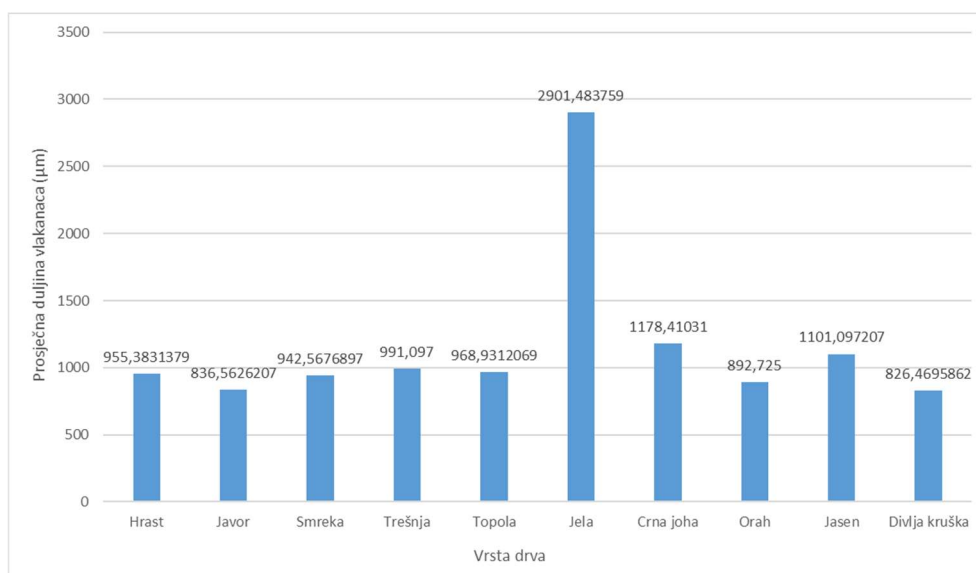
Slika 15. Prosječni prinos vlakana

Prema rezultatima istraživanja prosječnog prinosa vlakana evidentno je da hrast i jela imaju najviši prinos od svih ispitivanih vrsta drva. Hrast ima prinos od 92,66 %, dok jela ima 81,86 %. Trešnja (77,59 %) i orah (69,74 %) također spadaju u vrste drva s izuzetno visokim prinosom. Ostale vrste spadaju u raspon od 46 do 68 % prinosa vlakana, a najniži prinos ima bijela topola sa 20,45 %. Ovakva distribucija podataka govori da je prinos vlakana više efekt strukture i kemizma individualne vrste, nego anatomskoj podjeli vrsta drva na četinjače i listače. Ipak, treba naglasiti da se ovakvi podaci odnose isključivo na organosolv proces delignifikacije, laboratorijski proveden primjenom smjese vodikova peroksida i octene

kiseline. Dakle, metodom koja je pogodna za laboratorijski rad, no nije adekvatna za industrijsko razvlaknjivanje i delignifikaciju drva. Razlog za to je upravo činjenica što je reakciju zakiseljene otopine vodikova peroksida iznimno teško kontrolirati, jer već mala promjena temperature reakcije rezultira bitno drugačijim krajnjim efektom samog procesa, koji se najprije ogleda u smanjenju prinosa vlakana. Čak štoviše, premala kontrola procesa i snage reakcijske smjese može uzrokovati i kompletnu degradaciju drva i transfer celuloze u osnovne šećere.

5.2. Mikroskopska analiza duljine vlakana

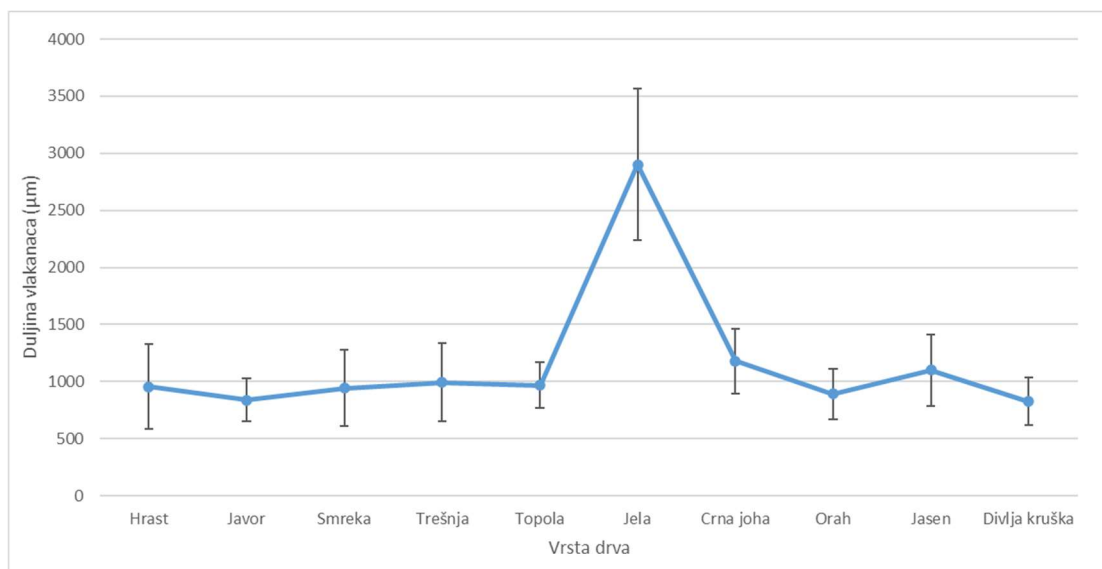
Rezultati mikroskopske analize (slika 16) neminovno prikazuju razlike u duljini vlakana između različitih vrsta drva.



Slika 16. Prosječna duljina vlakana ispitanih vrsta drva

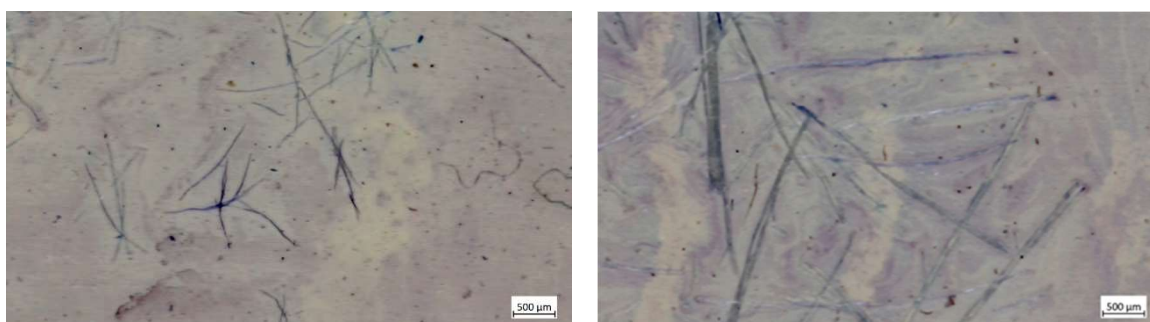
Gledajući prosječnu duljinu vlakana očitije su razlike između različitih vrsta drva. Prvenstveno razlika u duljini vlakana četinjača i listača. Četinjače imaju značajno duža vlakna u prosjeku, posebno jela, ali i smreka. Od listača najduža vlakna imaju joha, jasen i trešnja. Dok javor, kruška i orah u prosjeku imaju najkraća vlakna. Generalno gledano, ovakvi rezultati su i očekivani budući da je anatomska građa drva listača i četinjača bitno drugačija (odnosi duljina traheja i traheida). No, u ovom je slučaju vrlo bitno promotriti i vrijednosti standardne devijacije duljine vlakana za sve ispitivane vrste (slika 17), koja nam govori koliko dobro proračunata srednja vrijednost predstavlja rezultate mjerenja. Ovdje možemo vidjeti

da je devijacija u pravilu dosta niska, izuzev one kod topole i oraha, dviju vrsta drva kod kojih je već u startu bilo problema u samom procesu razvlaknjivanja. Ovakva distribucija podataka sugerira da je korištenje staklenih kuglica u procesu razvlaknjivanja najvjerojatnije uzrokovalo skraćenje vlakana, a koja su u procesu mikroskopiranja obuhvaćana analizom.



Slika 17. Prosječna duljina vlaknaca i standardna devijacija (σ)

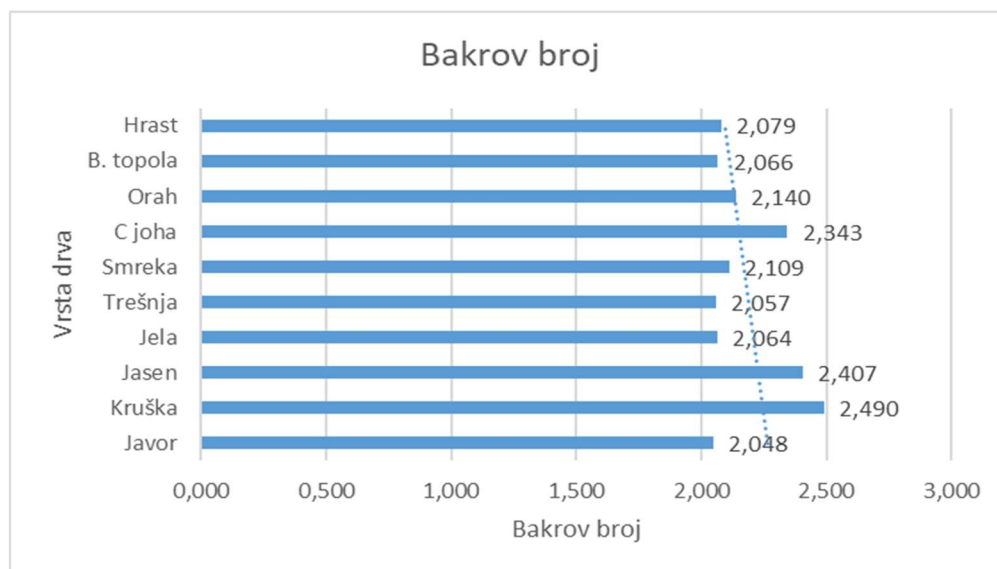
Gledajući vrijednosti standardne devijacije između pojedinih vrsta, Najmanju vrijednost standardne devijacije imaju javor i bijela topola, čije vrijednosti σ iznose 188,37 i 198,44. Najveću standardnu devijaciju imaju smreka i jela. Na slici 18 prikazane su neobrađene mikroskopske snimke vlaknaca trešnje i jele



Slika 18. Mikroskopska snimka vlaknaca jele i trešnje

5.3. Bakrov broj

Rezultati degradacije celuloze, tj bakrovog broja prikazani su na slici 19. Što je viša vrijednost konačnog bakrovog broja, to je stupanj degradacije viši.

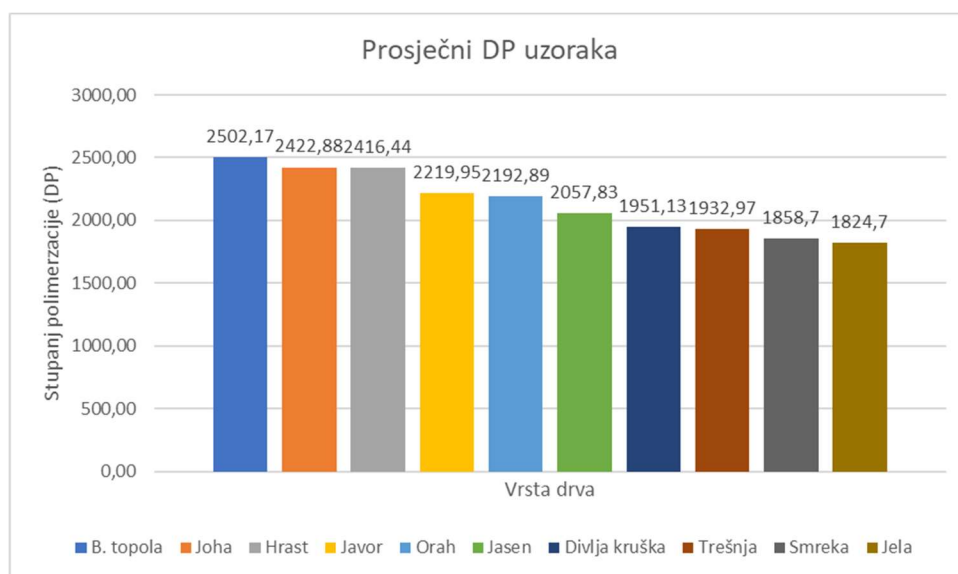


Slika 19. Rezultati određivanja bakrovog broja

Kako se iz prikaza rezultata može vidjeti, vrijednosti bakrovog broja podjednake su za sve ispitivane vrste. Nešto veće vrijednosti zabilježene su za vlakanca (celulozu) dobivena iz divlje kruške, poljskog jasena i crne joha. Za ove se vrste stoga može konstatirati da je proces delignifikacije nešto agresivnije djelovao na reducirajuće skupine unutar molekula celuloze, točnije hemiacetalne hidroksilne i aldehidne skupine. No, ovu bi tvrdnju valjalo još dodatno istražiti (primjerice FT-IR analizom). Bakrov broj je za ostale ispitivane vrste nešto niži, te je stoga i degradacija celuloze (vjerojatno) nešto niža. Pritom najniži stupanj degradacije imaju javor i jela. No sami rezultati rezultata su zanemarivi, jer je razlika praktički minimalna. Naime, gotovo identične vrijednosti bakrovog broja često su dobar pokazatelj pravilne provedbe procesa delignifikacije, ali i potvrda pravilnog vođenja procesa određivanja bakrovog broja. Zanimljivost pri ispitivanju sa potpuno izbjeljenim uzorcima bio je povratak prirodne boje drva. Ta pojava dogodila se kod svih ispitivanih uzoraka, prije ispitivanja bakrovog broja bili su potpuno bijeli, ali tijekom ispitivanja došlo je do vraćanja prirodne boje. To je svakako zanimljiva pojava i svakako bi valjalo ponoviti eksperiment i probati dokučiti o čemu se konkretno radi, jer jednom izdvojen u otopinu reakcijske smjese, lignin se ne može ponovno pojaviti u uzorku.

5.4. Stupanj polimerizacije i molekulska masa

Rezultati određivanja stupnja polimerizacije prikazani su na slici 20. Usporedbom vrijednosti DP za sve vrste možemo vidjeti da su ove vrijednosti relativno gusto distribuirane; od 1824,7 za jelu do 2502,17 za bijelu topolu. Poznato je da su uz stupanj polimerizacije celuloze izravno povezana i njena mehanička svojstva, gdje viši stupanj polimerizacije rezultira boljim svojstvima. S aspekta proizvodnje papira (npr. izolacijskog papira za transformatore) povoljno je da vlakna u startu imaju nešto viši DP, jer se kod samog procesa izrade papira DP neminovno smanjuje. U ovom specifičnom slučaju (ali i u slučaju svih ostalih tipova papira) vrijednost stupnja polimerizacije opada i za vrijeme korištenja papira. Optimalna vrijednost bi stoga, u prethodno navedenom slučaju papira za transformatore bila oko 1100, a minimalna oko 200. Ispod te se granice vrijednosti DP, papiri više ne bi smjeli koristiti jer je procijenjeno da se pri tim vrijednostima vlačna čvrstoća papira smanjuje za nevjerojatnih 60 %, čime papir gubi svoju primarnu funkciju (Duval, 2014). Vodeći se ovim kriterijem, može se zaključiti da sve ispitivane vrste imaju vrlo dobra vlakna sa aspekta njihovog DP i mehaničkih svojstava.



Slika 20. Srednje vrijednosti stupnja polimerizacije (DP)

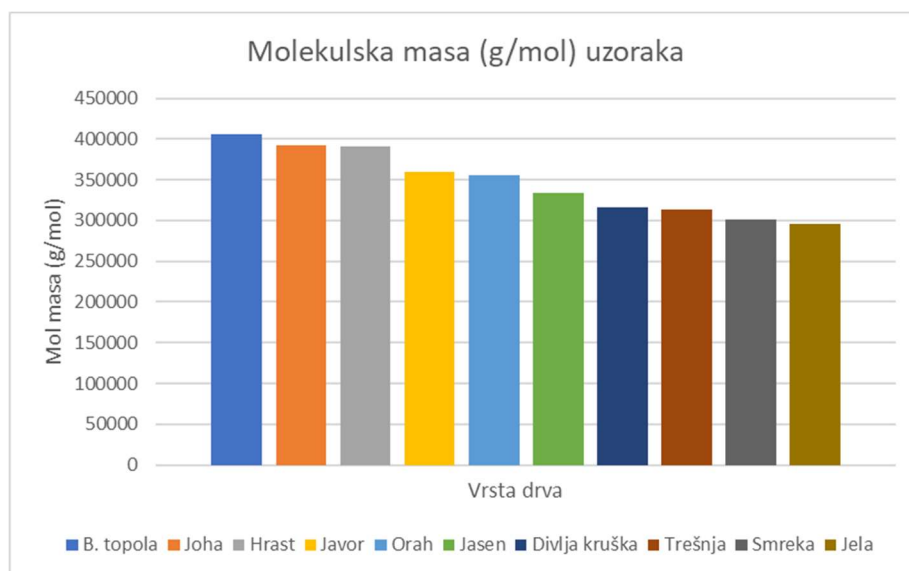
Najviše vrijednosti DP imali su uzorci bijele topole, crne joha i hrasta, što znači da bi ove vrste trebale imati najbolja mehanička svojstva. Srednju skupinu uzoraka čine javor, orah i poljski jasen čije vrijednosti stupnja polimerizacije se nalaze u rasponu od 2000-2250. Uzorci drva listača s najnižim stupnjem polimerizacije su trešnja i

divlja kruška, čiji stupnjevi polimerizacije idu ispod 2000, no najniže vrijednosti imale su smreka i jela. Potonje je svakako vrlo zanimljivo, jer kazuje da su u usporedbi s drugim vrstama iznimno duga vlakanca jele, na makromolekulskom nivou zapravo „najlošija“, a vrlo blizu po vrijednostima DP je i druga ispitivana četinjača (smreka). Jednim dijelom se ovo može pripisati i nešto primitivnijoj anatomskoj građi četinjača u odnosu na listače, koja čini celulozu dostupniju kemikalijama u procesu delignifikacije, što svakako utječe na smanjenje vrijednosti DP.

Usporede li se pak podaci dobiveni za listače na način da ih se podijeli u dvije skupine; meke (bijela topola i crna joha) i tvrde (sve ostale ispitivane vrste drva listača) evidentno je meke vrste imaju viši DP. Hrast je svakako zanimljiva vrsta jer je njegov DP relativno sličan onome mekih listača, a kako je mu i duljina vlakanca tek nešto kraća od vlakanca bijele topole, uz podjednaku vrijednost bakrovog broja hrast postaje vrsta kojoj bi trebalo posvetiti pažnju u budućim istraživanjima njegove primjene za dobivanje vlakanca. Posebice ako se sagleda činjenica da se u hrvatskim drveno prerađivačkim tvrtkama upravo hrast najviše obrađuje i kako je najveći dio drvnog ostatka upravo iz drva hrasta. Takva bi se sirovina svakako mogla iskoristiti za dobivanja vlakana, bilo da se radi o pilanskom ostatku (po npr. Xylon ACL postupku) ili sirovini u obliku piljevine. Usporedbom vrijednosti dobivenih za voćkarice može se primijetiti da je DP vlakanca iz oraha u rangu s vrijednostima dobivenim za vlakanca poljskog jasena i javora, dok su te vrijednosti nešto niže za divlju krušku i trešnju. Pretpostavka ovakve distribucije podataka je da, budući se radi o orahu iz plantažnog uzgoja, poljoprivredni radovi u smislu prihrane stabala uzrokuju uz poticanje rasta stabla, formiranje lanaca celuloze s više uzastopno ponavljajućih jedinica celobioze (duže lance celuloze). Takvo formiranje lanaca celuloze automatski generira i veću vrijednost DP. S druge strane DP vlakanca divlje kruške i trešnje je podjednak, a ove su vrste podjednake i u pogledu ostalih analiziranih svojstava. Ipak, bilo bi zanimljivo ispitati detaljnije i vlakanca drva voćkarica iz plantažnog i prirodnog (individualnog) uzgoja i vidjeti u kojoj mjeri agro zahvati utječu na svojstva celuloze i vlakana općenito. Time bi se potencijalno mogle izraditi smjernice za uzgoj ovih vrsta u kontekstu njihove primjene u tehnologiji celuloze i papira.

Paralelno s izračunom stupnja polimerizacije, proračunata je i molekulska masa pripremljene celuloze.

Kako ovi rezultati u pravilu snažno koreliraju s podacima o DP, distribucija vrijednosti i raspored vrsta identičan je kao i u prethodnom slučaju (slika 21). Vrijednosti molekulske mase kreću se u rasponu od 295000 g/mol do više od 400000 g/mol što je prilično velik raspon vrijednosti.



Slika 21. Srednje vrijednosti molekulske mase delignificiranih drvnih vlakana

Usporedbom između vrsta, dolazi se do zaključka da najveću molekulsku masu ima bijela topola, a najnižu dvije ispitivane vrste drva četinjača. Meke vrste listača općenito imaju visoku molekulsku masu i visoke vrijednosti DP i stoga se upravo ove drvene vrste najčešće i koriste u industrijskoj proizvodnji vlaknaca i papira. Hrast je i u ovom slučaju vrlo visoko pozicioniran i svakako bi ga trebalo dodatno ispitati. Literaturni podaci (Fengel i Wegener, 1989) govore da je prosječna molekulska masa celuloze ovisno o izvoru i metodi pripreme u rasponu od 50000 do 2,5 milijuna g/mol. Stoga se može reći da je molekulska masa ispitanih vrsta u očekivanom, srednjem rasponu. Celuloza visoke molekulske mase često se koristi u industriji kao polimerna komponenta zbog svojih dobrih reoloških i svojstava formiranja pravilne (polu kristalne) strukture. No, detaljnije ispitivanja fenomena povezanog uz otapanje celuloze i njene interakcije s drugim bio molekulama nije moguće ako se radi o celulozi s visokim vrijednostima molekulske mase (npr. one iz pamuka). Stoga bi sva u ovom radu pripremljena vlakanca, točnije celuloza gotovo sigurno mogla poslužiti za sintezu celuloznih bio polimera (celuloznih estera). Posebice ako se sagleda činjenica da visok DP automatski znači i da je osnovni lanac makromolekule celuloze

dugačak, što opet automatski rezultira povećanim brojem aktivnih mjesta (slobodnih hidroksilnih skupina) s kojima kemikalije u procesu esterifikacije mogu reagirati.

6. RASPRAVA

Ovaj diplomski rad bazirao se na ispitivanju svojstava delignificiranih drvnih vlakana različitih vrsta drva, pripremljenih na isti laboratorijski način. Sama delignifikacija provedena je primjenom smjese vodikova peroksida i octene kiseline, dvaju kemikalija koje su neminovno značajno utjecale kako na prinos tako i na degradaciju pripremljenih vlakana. Naime, porastom temperature reakcije promijenila su se i svojstva reaktanata, čime se reakcija delignifikacije značajno ubrzala, ali je proces proveden bez mogućnosti njegove kontrole. Posljedično dio vlakana se skratio, što sugeriraju mikroskopske snimke, ali taj je proces podjednak za sve ispitivane vrste što sugeriraju gotovo identične vrijednosti bakrova broja u svih deset ispitanih slučajeva.

U pogledu stupnja polimerizacije i molekulske mase izolirane celuloze, rezultati su vrlo dobri jer pokazuju da neke od ispitivanih vrsta, a koje nisu komercijalno korištene za proizvodnju celuloze i papira imaju velik potencijal upravo u tom području. Posebice se to odnosi na hrast čija su vlakana relativno duga i čija su makromolekularna svojstva u rangu s onima drvnih vrsta koje se daleko više i češće koriste za proizvodnju celuloze, poput u radu ispitanih mekih vrsta listača i četinjača.

Rezultati provedenog eksperimenta iz područja tehnologije proizvodnje drvnih vlakana pružaju nam nešto detaljniji uvid u sam proces delignifikacije drva, budući da su literaturni podaci na ovu temu vrlo ograničeni. Tvornički laboratoriji analiziraju svaku pojedinu fazu procesa proizvodnje drvnih vlakana (celuloze) potrebnih industriji papira i/ili celuloznih estera, no na žalost do tih je podataka gotovo nemoguće doći. Stoga je najveća vrijednost ovog ispitivanja upravo velik broj međusobno usporedivih podataka o svojstvima vlakana koji pružaju osnovu za daljnje istraživanje na ovu temu. Zanimljivo je i kako rezultati otkrivaju potencijal slabo komercijalno iskorištavanih vrsta drva, šireći time i mogućnosti njihova iskorištenja izvan uobičajenih okvira mehaničke prerade drva. S obzirom na to da su u ovom radu postavljene procedure za određivanje makromolekulskih svojstava celuloze (određivanje DP i molekulske mase), u nekom od narednih istraživanja trebalo bi dobivene rezultate obogatiti onima dobivenim analitičkim metodama, s naglaskom na FT-IR analizu, kao i na analizu površinske morfologije vlakana SEM (skenirajući elektronski mikroskop) i AFM (atomska mikroskopija) metodama.

7. ZAKLJUČCI

Temeljem dobivenih rezultata zaključci ovog diplomskog rada su:

- prinos vlakana pripremljenih na isti način ovise isključivo o pojedinačnoj vrsti drva, te o koncentraciji kemikalija korištenih u procesu organosolv razvlaknjivanja,
- duljina vlakana zavisi o vrsti drva iz koje su pripremljena, no zbog svoje anatomske strukture vrste drva četinjača, očekivano imaju dulja vlakana,
- bakrov broj koji indirektno govori o razini degradacije celuloze nešto je veći u slučaju divlje kruške, poljskog jasena i crne johe što ukazuje na agresivnije djelovanje kemikalija za pripremu vlakana na reducirajuće skupine unutar molekula celuloze,
- delignificirana drvena vlakna ispitivanih vrsta drva imaju vrlo visoke vrijednosti stupnja polimerizacije i stoga je za očekivati da su i njihova mehanička svojstva zadovoljavajuća za primjenu u papirnoj industriji,
- zabilježene relativno visoke vrijednosti molekulske mase osiguravaju to da se vlakna ispitivanih vrsta drva mogu koristiti i u polimernoj tehnologiji, za pripremu bio polimera,
- hrast kao sirovina za proizvodnju vlakana ima izrazito visok potencijal, dok njegova vlakna ni po kojem ispitanom kriteriju na zaostaju puno za onima ostalih, komercijalno češće korištenim vrstama drva listača i četinjača.

8. LITERATURA

1. Duval, M., 2014: Transformers with low degree of polymerisation of paper. Transformers magazine, 1, 3.
2. Fengel, D., Wegener, G., 1989: Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Verlag Kessel, Remagen, Germany.
3. Łojewski, T., Zięba, K., Łojewska, J., 2010: Size exclusion chromatography and viscometry in paper degradation studies. New Mark-Houwink coefficients for cellulose in cupri-ethylenediamine. Journal of Chromatography A, 1217, 6462-6468.
4. Strunk P., 2012: Characterization of cellulose pulps and the influence of their properties on the process and production of viscose and cellulose ethers. Doktorski rad. Department of Chemistry, Umeå University, Sweden.
5. Zawadzki, J., Radomski, A., Drożdżek, M., Zielenkiewicz, T., 2011: Analysis of wood cellulose mechanical degradation during beating proces. Wood Research 56(4): 545-552.
6. Zhou, Y., Zhang, X., Zhang, J., Cheng, Y., Wu, J., Yu, J., Zhang, J., 2021: Molecular weight characterization of cellulose using ionic liquids. Polymer Testing 93, 106985.
7. *** HRN ISO 5351:2011 (Pulpa – Određivanje graničnoga viskozitetnog broja u otopini bakar-etilendiamina (CED))