

Utjecaj dodatka vodene otopine fenola u smjesi s glicerolom na polimerna svojstva utekućenog hrasta lužnjaka (*Quercus robur* L.)

Mikulić Alilović, Ilijana

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:108:330686>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-30**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

PRIJEDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ
DRVNA TEHNOLOGIJA

ILIJANA MIKULIĆ ALILOVIĆ

**Utjecaj dodatka vodene otopine fenola u smjesi s
glicerolom na polimerna svojstva utekućenog hrasta
lužnjaka (*Quercus robur* L.)**

ZAVRŠNI RAD

VINKOVCI, rujan 2024.

PODACI O ZAVRŠNOM RADU

| | |
|--------------------------------|--|
| AUTOR: | ILIJANA MIKULIĆ ALILOVIĆ 19.05.1986. 0010124956 |
| NASLOV: | Utjecaj dodatka vodene otopine fenola u smjesi s glicerolom na polimerna svojstva utekućenog hrasta lužnjaka (<i>Quercus robur L.</i>) |
| STUDIJ: | Prijediplomski stručni studij Drvna tehnologija |
| PREDMET: | Kemija drva |
| MENTOR: | Prof. dr. sc. Alan Antonović |
| IZRADU RADA JE POMAGAO: | Božidar Matin, mag. ing. agr. |
| RAD JE IZRAĐEN: | Sveučilište u Zagrebu Fakultet šumarstva i drvne tehnologije Drvnotehnoški odsjek Zavod za tehnologije materijala |
| AKAD. GOD.: | 2023./2024. |
| DATUM OBRANE: | 25.09.2024. |
| RAD SADRŽI: | Stranica: 37 Slika: 27 Tablica: 3 Navoda literature: 13 |
| SAŽETAK: | <p>U ovom završnom radu istraživana je utjecaj dodatka vodene otopine fenola u smjesi s glicerolom na polimerna svojstva utekućenog drva hrasta lužnjaka (<i>Quercus robur L.</i>) a ona su bila slijedeća: (1) kruti ostatak; (2) stupanj utekućenja; i (3) hidroksilni OH-broj. Utekućenje drva s dodatkom vodene otopine fenola izvršen je u različitim postocima (od 5-50%) metodom kiselih katalizatora pod točno određenim uvjetima. Na temelju dobivenih rezultata određeni su najpovoljniji uvjeti utekućenja u smislu dobivanja najpovoljnijih polimernih svojstava. Cilj ovog završnog rada je bio odrediti i istražiti polimerna svojstva utekućenog drva kao prvog koraka u različitim primjenama istog za poznate bioproizvode.</p> |

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

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

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

U Zagrebu, 18.09.2024. godine


vlastoručni potpis

Ilijana Mikulić Alilović

SADRŽAJ

| | |
|--|-----|
| Podaci o završnom radu | I |
| Izjava o akademskoj čestitosti | II |
| Sadržaj | III |
| Predgovor | V |
| 1. UVOD | 1 |
| 2. CILJEVI RADA | 3 |
| 3. ANALIZA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA | 4 |
| 3.1. Kemijski sastav lignocelulozne biomase drva | 4 |
| 3.1.1. Celuloza | 6 |
| 3.1.2. Lignin | 6 |
| 3.1.3. Hemiceluloza | 7 |
| 3.1.4. Akcesorne tvari | 8 |
| 3.2. Razvoj procesa utekućenja drva | 8 |
| 3.2.1. Povijest utekućenja drva | 9 |
| 3.2.2. Primjene i budući izgledi | 9 |
| 4. MATERIJALI I METODE | 10 |
| 4.1. Hrast lužnjak (<i>Quercus robur</i> L.) | 10 |
| 4.2. Priprema uzoraka | 10 |
| 4.3. Analiza kemijskog sastava biomase | 11 |
| 4.3.1. Udio vlage | 12 |
| 4.3.2. Udio pepela | 12 |
| 4.3.3. Udio ekstraktivnih tvari | 12 |
| 4.3.4. Udio celuloze | 13 |
| 4.3.5. Udio lignina | 14 |
| 4.3.6. Udio hemiceluloze | 14 |
| 4.4. Proces utekućenja | 15 |
| 4.5. Analiza polimernih svojstava utekućenih uzoraka | 15 |
| 4.5.1. Netopljivi ostatak | 16 |

| | |
|---|----|
| 4.5.2. Postotak utekućenja | 16 |
| 4.5.3. Kruta tvar | 17 |
| 4.5.4. Hidroksilni (OH) broj | 17 |
| 5. REZULTATI I DISKUSIJA | 19 |
| 5.1. Kemijski sastav | 19 |
| 5.1.1. Vlaga | 19 |
| 5.1.2. Pepeo (mineralne tvari) | 20 |
| 5.1.3. Ekstraktivne (akcesorne) tvari | 20 |
| 5.1.4. Celuloza | 21 |
| 5.1.5. Lignin | 21 |
| 5.1.6. Hemiceluloza (drvne polioze) | 22 |
| 5.2. Polimerna svojstva | 22 |
| 5.2.1. Polimerna svojstva fenol omjera utekućenja 1:3 | 23 |
| 5.2.2. Polimerna svojstva fenol omjera utekućenja 1:4 | 24 |
| 5.2.3. Polimerna svojstva fenol omjera utekućenja 1:5 | 24 |
| 6. ZAKLJUČAK | 27 |
| 7. LITERATURA | 28 |

Predgovor

Ovaj rad predstavlja istraživanje utjecaja dodatka vodene otopine fenola u različitim postotcima u smjesi s glicerolom metodom kiselih katalizatora na polimerna svojstva utekućenog drva hrasta lužnjaka (*Quercus robur L.*). Na temelju dobivenih rezultata određeni su najpovoljniji uvjeti utekućenja u smislu dobivanja najpovoljnijih polimernih svojstava. Cilj ovog završnog rada je bio odrediti i istražiti polimerna svojstva utekućenog drva kao prvog koraka u različitim primjenama istog za poznate bioproizvode.

Istraživanja u ovom radu izvršena su u Laboratoriju za kemiju lignoceluloznih materijala Zavoda za tehnologije materijala na Fakultetu šumarstva i drvne tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Alana Antonovića. Ovim putem upućujem velike zahvale prof. dr. sc. Alanu Antonoviću i Božidaru Matinu, mag. ing. agr. na svesrdnoj pomoći pri istraživanju i izradi ovoga završnog rada.

Posebnu zahvalu želim iskazati svojoj **obitelji** koja mi je bila velika podrška tijekom studiranja.

Ilijana Mikulić Alilović

1. UVOD

Obnovljivi izvori energije ključni su u prijelazu s fosilnih goriva radi rješavanja klimatskih promjena, smanjenja onečišćenja i poboljšanja energetske sigurnosti. Solarna energija, energija vjetra, hidroelektrana, geotermalna energija i energija biomase pružaju održive alternative koje mogu zadovoljiti globalne energetske potrebe uz minimalan utjecaj na okoliš. Solarna energija koristi sunčevu svjetlost za proizvodnju električne energije i topline, postajući održiva zamjena za fosilna goriva, posebno u sunčanim regijama. Energija vjetra pretvara vjetar u električnu energiju, učinkovito zamjenjujući fosilna goriva u mnogim područjima. Hidroelektrana koristi tekuću vodu, nudeći pouzdanu energiju i stabilnost mreže. Geotermalna energija koristi Zemljinu toplinu, osiguravajući kontinuiranu energiju uz niske emisije. Energija biomase koristi organske materijale za proizvodnju električne energije, topline i biogoriva, ali njezina održivost ovisi o odgovornom odabiru izvora. Prijelaz s fosilnih goriva na obnovljivu energiju zahtijeva značajna ulaganja u infrastrukturu, modernizaciju mreže i skladištenje energije. Politike poput subvencija, poreznih poticaja i cijena ugljika ključne su za ubrzanje ovog pomaka. Uz stalne inovacije, obnovljiva energija može u potpunosti zamijeniti fosilna goriva, što dovodi do održive budućnosti s niskim udjelom ugljika (Ang i sur., 2022).

Drvo je vrlo vrijedan izvor biomase zbog svoje svestranosti i obnovljivosti. Može se koristiti za proizvodnju energije, proizvodnju topline, električne energije i biogoriva kroz procese poput izgaranja, rasplinjavanja i pirolize. Ugljično neutralna svojstva drveta čine ga ekološki prihvatljivom alternativom fosilnim gorivima, pridonoseći smanjenju emisije stakleničkih plinova. Osim toga, drva ima u izobilju i može se sjeći na održiv način, čime se osigurava stalna opskrba. Njegovi nusproizvodi, kao što su drvena sječka, peleti i piljevina, dodatno povećavaju njegovu učinkovitost kao resursa biomase, čineći ga ključnim igračem u prijelazu na održivu energiju (Konstantinavičienė i Vitunskienė, 2023).

Ukupna površina šuma i šumskih zemljišta u Hrvatskoj iznosi 2.759.039 hektara, što čini 49,3% kopnene površine države. Od toga, 2.097.318 hektara je u vlasništvu Republike Hrvatske, dok je 661.721 hektar u privatnom vlasništvu. Većinom državnih šuma upravlja javno poduzeće Hrvatske šume, koje gospodari s 2.024.461 hektarom. Najzastupljenije su bjelogorične šume, posebice hrast i bukva, dok su u planinskim područjima česte crnogorične šume s vrstama poput jele i smreke. Hrvatske šume imaju veliku ekološku, ekonomsku i rekreativnu vrijednost. Osim što su stanište brojnim biljnim i životinjskim vrstama, one igraju ključnu ulogu u očuvanju bioraznolikosti, zaštiti tla i vodnih resursa te ublažavanju klimatskih promjena (Hrvatske šume, 2024).

U zadnje vrijeme, osim već navedenih načina pretvorbe drvene biomase, korištenje drva kao sirovine za utekućenje (proces pretvaranja čvrstog drveta u tekuća goriva ili kemikalije) postalo je sve značajnije zbog sve veće potražnje za obnovljivim izvorima energije i održivim materijalima. Utekućenje drva uključuje procese kao što su piroliza, hidrotermalna obrada i katalitičko tretiranje, kojima se drvena biomasa pretvara u tekuća goriva poput bio-ulja ili kemijskih spojeva za daljnju industrijsku upotrebu. Ovaj pristup smanjuje ovisnost o fosilnim gorivima i pridonosi smanjenju emisije stakleničkih plinova. Drvena biomasa je posebno privlačna jer je obnovljiv izvor energije, široko dostupna i ima nizak sadržaj sumpora, što je

čini ekološki prihvatljivijom. Iako su troškovi i tehnička složenost ovih procesa još uvijek izazov, kontinuirani napredak u tehnologiji utekučenja drva obećava značajan doprinos u prelasku na održivu ekonomiju (Joshi i sur., 2024).

Iz navedenog, osnovni cilj završnog rada je istražiti utjecaj dodatka vodene otopine fenola u smjesi s glicerolom na polimerna svojstva utekućenog drva hrasta lužnjaka (*Quercus robur* L.) u različitim postocima (5-50%) metodom kiselih katalizatora pod točno određenim uvjetima. Na temelju dobivenih rezultata odrediti će se najpovoljniji uvjeti utekučenja s ciljem postizanja optimalnih polimernih svojstava. Cilj ovog završnog rada je bio istražiti i definirati polimerna svojstva utekućenog drva hrasta lužnjaka kao prvog koraka u razvoju primjena ovog materijala za različite bioproizvode.

2. CILJEVI RADA

U ovom radu istraživana su polimerna svojstva utekućenog drva hrasta lužnjaka (*Quercus robur* L.) kao osnovnog koraka prema različitim primjenama istog za različite bioproizvode. Istraživanjem je određen i grupni kemijski sastav standardnim analizama određivanja glavnih komponenata drva (udio vlage, pepeo, akcesorne tvari, lignocelulozni sastav).

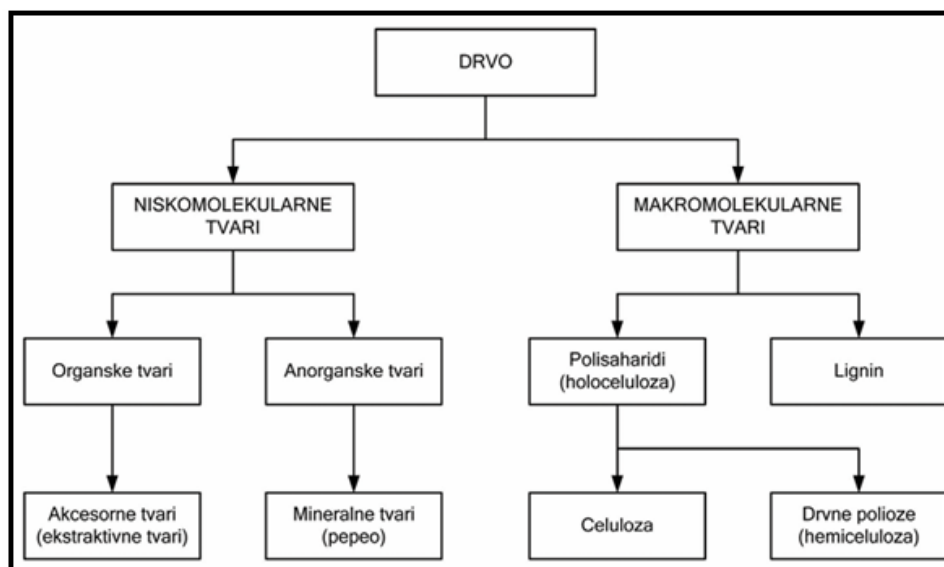
Osnovni ciljevi rada su:

- prikupiti i pripremiti uzorke drva hrasta lužnjaka za analizu kemijskog sastava i proces utekućenja (sušenje, usitnjavanje, prosijavanje, odabir uzoraka),
- analiza kemijskog sastava uzoraka drva hrasta lužnjaka,
- utekućiti uzorke drva hrasta lužnjaka u smjesi otapala glicerola i vodene otopine fenola u različitim postotcima te u pet različitih omjera otapala i količine uzorka (1:1, 1:2, 1:3, 1:4 i 1:5) prema parametrima iz prethodnih znanstvenih istraživanja,
- nakon utekućenja iz uzoraka odrediti polimerna svojstva: postotak utekućenja, netopivi dio, kruti ostatak i OH broj,
- na temelju rezultata istraživanja definirati najoptimalnije uvjete utekućenja koji rezultiraju najpovoljnijim polimernim svojstvima.

3. ANALIZA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

3.1. Kemijski sastav lignocelulozne biomase drva

Drvo je najbolje definirati kao trodimenzionalni biopolimerni kompozit koji se sastoji od međusobno povezane mreže celuloze, hemiceluloze i lignina s malim količinama ekstraktivnih i anorganskih tvari (Slika 1).



Slika 1. Grupni kemijski sastav drva (prema Antonović i sur., 2021)

Glavni kemijski sastojak drveta je voda, ali na bazi suhe mase, sve stijenke stanica drva sastoje se prvenstveno od polimera na bazi šećera (ugljikohidrati, 65-75%) u kombinaciji s ligninom. Sve u svemu, suho drvo ima elementarni sastav od oko 50% ugljika, 6% vodika, 44% kisika i tragove anorganskih komponenti. Jednostavne kemijske analize mogu se koristiti za razlikovanje tvrdog drva (kritosjemenjače) i mekog drva (golosjemenjače), ali takve se metode ne mogu koristiti za identifikaciju pojedinačnih vrsta drveća, jer postoje velike razlike unutar svake vrste i velike sličnosti među vrstama. Šumska biomasa u prosjeku sadrži od 40-50% celuloze, 15-25% hemiceluloze i 20-30% lignina (Antonović, 2007; Schutyser i sur., 2017).

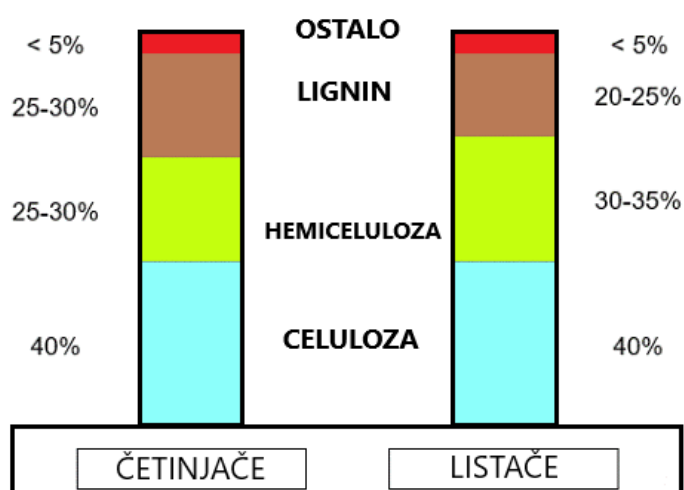
Kemijski sastav drva varira ovisno o vrsti drveta i uvjetima u kojima je raslo, ali u osnovi, drvo se sastoji od nekoliko ključnih komponenata:

- Celuloza: oko 40-50% drva čini celuloza, koja je polisaharid i osnovni građevni blok za strukturalne komponente drva. Celuloza je odgovorna za čvrstoću i fleksibilnost drva,
- Lignin: oko 20-30% drva čini lignin, složena organska kemijska tvar koja pruža čvrstoću i otpornost drvu. Lignin djeluje kao vezivna tvar koja ojačava strukturalne komponente drva,

- Hemiceluloza: oko 15-25% drva čini hemiceluloza, koja je također polisaharid, ali je manje složena od celuloze. Pomaže u povezivanju celuloznih vlakana i utječu na fleksibilnost i otpornost drva,
- Akcesorne tvari: oko 1-5% drva čine ekstrakti, koji uključuju smole, eterična ulja, tanine i druge tvari koje mogu varirati ovisno o vrsti drveta. Ove tvari mogu utjecati na boju, miris i otpornost drva,
- Minerali: drvo može sadržavati male količine minerala, poput kalcija, kalija, magnezija i drugih elemenata, koji su prisutni u tragovima i često ovise o uvjetima rasta u tlu,
- Voda: drvo sadrži različite količine vode, koja je važna za njegove fizičke osobine i ponašanje u različitim uslovima. Voda u drvetu može biti u obliku slobodne vode u porama ili vezane vode u strukturi ćelija.

Za primjer, u pšeničnoj slami (50%) i travama (35–50%) prevladava hemiceluloza, dok je sadržaj lignina u travama manji (10–30%). Svaka od ovih komponenti ima važnu ulogu u karakteristikama drva, uključujući njegovu čvrstoću, izdržljivost, boju, kemijsku otpornost i mikrobnu degradaciju (Antonović, 2007; Iqbal i sur., 2011).

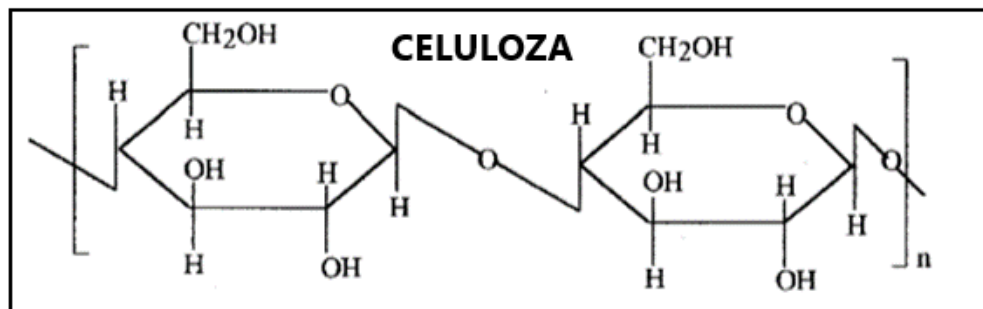
Udio lignina u četinjačama obično se kreće između 25% i 30%, dok kod listača ovaj udio iznosi između 20% i 25%, izraženo na apsolutno suhi uzorak. Udio hemiceluloze u drvetu četinjača kreće se između 25% i 30%, dok kod listača varira od 30% do 35%, također izraženo kao postotak na apsolutno suhi uzorak. Ostali sastavni dijelovi, koji su uglavnom akcesorne tvari, obično čine oko 5% sadržaja drva, izraženo na apsolutno suhi uzorak (Slika 2)(Pettersen, 1984).



Slika 2. Prosječni kemijski sastav četinjača i listača (prema Pettersen, 1984)

3.1.1. Celuloza

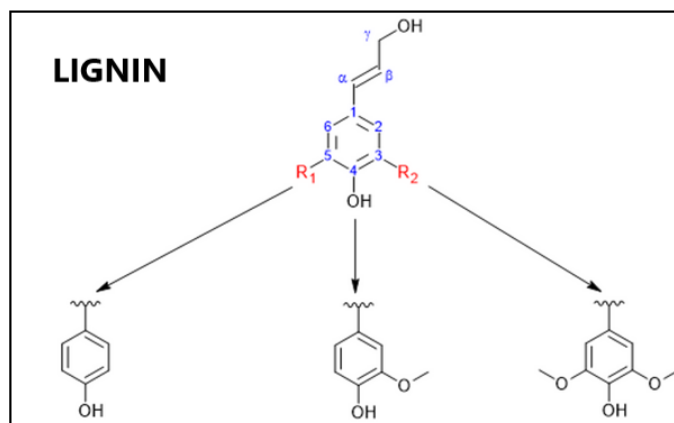
Celuloza ($C_6H_{10}O_5$)_n (Slika 4) je jedan od najrasprostranjenijih organskih polimera na našem planetu. Ona je ključna strukturna komponenta primarne stanične stijenke zelenih biljaka, raznih vrsta algi i oomiceta. Kao polisaharid, celuloza se sastoji od linearnog lanca koji može sadržavati nekoliko stotina do nekoliko tisuća β(1 → 4)-povezanih d-glukoznih jedinica. Postoji niz metoda za ekstrakciju celuloze, uključujući oksidaciju, eterifikaciju i esterifikaciju, koje omogućuju pretvorbu pripremljene celuloze u različite celulozne derivate. Zbog svoje netoksičnosti, biorazgradivosti i visoke tlačne i vlačne čvrstoće, celuloza se široko koristi u različitim industrijama, uključujući nanotehnologiju, farmaceutsku industriju, prehrambenu industriju, kozmetičku industriju, tekstilnu i papirnu industriju te u sustavima za isporuku lijekova za liječenje raka i drugih bolesti. Mikrokristalna celuloza je jedan od najčešće korištenih derivata celuloze, posebno u prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Ona se koristi kao ekscipijent zbog svojih svojstava vezivanja i tabletiranja, koja uključuju plastičnost i kohezivnost u vlažnom stanju. Oko 33% ukupne biljne tvari čini celuloza (sadržaj celuloze u pamuku je 90%, a u drvu 40–50%). Ljudi mogu probaviti celulozu u određenoj mjeri (npr. vanjska ljuska kukuruza) i služi kao hidrofilno sredstvo prilikom poremećaja probave (Gupta i sur., 2019).



Slika 4. Kemijska struktura celuloze (Prema Ghanbarzadeh i Almasi, 2013)

3.1.2. Lignin

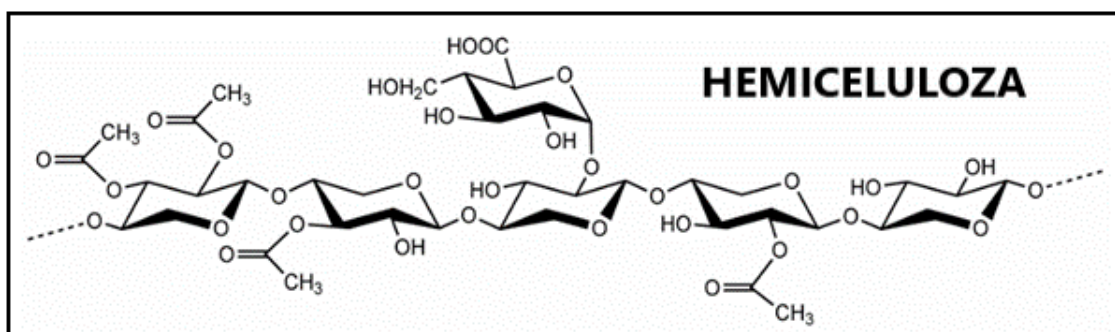
Lignin je aromatski biopolimer koji se sastoji od fenilpropanskih jedinica. To je amorfni, trodimenzionalni polimer koji ima strukturu jedinica fenilpropana. U svom prirodnom, nerafiniranom obliku, molekularna struktura lignina varira ovisno o izvoru i toliko je složena da nikada nije u potpunosti opisana. Lignin se uglavnom sastoji od koniferil alkohola, p-kumaril alkohola i sinapil alkohola. Udio različitih monolignola je različit u svakoj biljci. Ovisi o biljnoj vrsti i geografskom položaju biljke. Na primjer, crnogorične vrste drva sadrže pretežno koniferilne alkohole u odnosu na sinapilne alkohole, dok je kod vrsta tvrdog drva udio ove dvije komponente gotovo jednak. Jedinice koje nastaju iz monolignola koji su vezani na polimer lignina nazivaju se gvajacilne, siringilne i p-hidroksifenilne jedinice. Ključne biološke funkcije lignina u staničnoj stijenci uključuju mehaničku čvrstoću, zaštitu od napada mikroba i stvaranje tkiva za transport vode, hranjivih tvari i metaboličkih proizvoda (Nadányi i sur., 2022).



Slika 5. Kemijska struktura lignina (Prema Nadányi i sur., 2022)

3.1.3. Hemiceluloza

Hemiceluloza je važna komponenta stanične stijenke biljaka, koja zajedno s celulozom i ligninom čini strukturni kostur biljaka. Hemiceluloza je heterogeni polisaharid sastavljen od različitih šećera poput ksiloze, manoze, galaktoze, ramnoze i arabinoze, dok se celuloza sastoji isključivo od glukoze. Hemiceluloza ima složeniju strukturu, ali je u usporedbi s celulozom manje organizirana i amorfna, što ju čini lakše razgradivom. Ova biopolimerna tvar igra ključnu ulogu u međusobnom povezivanju mikrofibrila celuloze i lignina, dajući staničnoj stijenci biljke dodatnu čvrstoću i fleksibilnost. Hemiceluloza pomaže u zadržavanju vode i regulaciji rasta biljaka, ali i olakšava pristup enzimima koji razgrađuju staničnu stijenku tijekom procesa rasta i obnove tkiva. Industrijski, hemiceluloza se koristi u raznim područjima, uključujući proizvodnju papira, bioetanola i drugih biogoriva, kao i u prehrambenoj industriji kao zgušnjivač i stabilizator. Razgradnja hemiceluloze važan je korak u procesu dobivanja biogoriva iz lignoceluloznih biomasa, kao što su drvni i poljoprivredni ostaci (Slika 6). Proučavanje hemiceluloze također je važno zbog njezina potencijala u smanjenju otpada i poboljšanju održive proizvodnje. S obzirom da se hemiceluloza može dobiti iz obnovljivih izvora, ona ima značajnu ulogu u budućem razvoju ekološki prihvatljivih tehnologija.



Slika 6. Kemijska struktura hemiceluloze (Prema Hu i sur., 2020)

3.1.4. Akcesorne tvari

Akcesorne tvari, poznate i kao ekstraktivne tvari zbog načina njihove izolacije ekstrakcijom, obuhvaćaju širok spektar kemijskih spojeva akumuliranih u određenim tkivima drva, poput srži, unutar staničnih šupljina (npr. smolni kanali kod četinjača) te u nekim slučajevima kao rezervni materijal u živom dijelu drva. Sastav ovih tvari značajno varira između različitih vrsta drva, a njihov ukupni sadržaj ovisi o uvjetima rasta određene vrste. Iako akcesorne tvari čine samo mali dio drva, pokrivaju širok raspon kemijskih komponenti. Mogu se izolirati iz drva pomoću otapala poput vode, metilen klorida, alkohola, toluena, heksana i sl. Akcesorne tvari imaju različite funkcije, uključujući posredovanje u metabolizmu, skladištenje energije te obranu protiv mikroba i insekata. Razvrstavaju se u nekoliko glavnih skupina: alifatske i alicikličke spojeve (terpeni i terpenoidi, uključujući smolne kiseline i steroide), estere masnih kiselina (masti i voskovi), masne kiseline i alkohole te alkane; fenolne spojeve (jednostavni fenoli, stilbeni, lignani, izoflavoni i izoflavonoidi, kondenzirajući i hidrolizirajući tanini, flavonoidi); te ostale spojeve (šećeri, ciklotoli, tropoloni, aminokiseline, alkaloidi, kumarini i kinoni) (N'Guessan i sur., 2023).

3.2. Razvoj procesa utekućenja drva

Utekućenje drva je kemijski proces u kojem se čvrsto drvo pretvara u tekući ili polutekući oblik, proizvodeći bio-ulja i druge organske spojeve. Ova se pretvorba događa razgradnjom složenih polimera drva - prvenstveno celuloze, hemiceluloze i lignina - u jednostavnije molekule pod kontroliranim uvjetima temperature i tlaka te u prisutnosti kemijskih otapala ili katalizatora. U ovom procesu drvo se obično izlaže visokim temperaturama (obično između 200 °C i 400 °C) i tlaku u prisutnosti otapala poput fenola, glicerina ili alkohola. Tijekom ove obrade polimerne komponente drva se razgrađuju i pretvaraju u manje molekule, što rezultira tekućim proizvodom. Ovo bio-ulje može se dalje prerađivati u goriva, kemikalije i smole te predstavlja obnovljivu alternativu proizvodima na bazi nafte (Barnés i sur., 2017).

Postoje dvije glavne metode utekućenja drva:

- izravno: uključuje pretvaranje drva izravno u bioulje pomoću otapala i topline. Ovaj proces može biti katalitički ili nekatalitički, ovisno o tome koristi li se katalizator za ubrzavanje kemijskih reakcija,
- neizravno: u ovom procesu drvo se najprije rasplinjava kako bi se proizveo sintetički plin (mješavina ugljikovog monoksida i vodika), koji se zatim pretvara u tekuće ugljikovodike kroz procese kao što je Fischer-Tropsch sinteza.

U ovisnosti o otapalu utekućenje možemo podijeliti na:

- utekućenje polihidričnim alkoholima (etilen glikol, glicerol, dietilen glikol, polietilen glikol, dipropilen glikol),
- utekućenje fenolima.

3.2.1. Povijest utekućenja drva

Koncept pretvaranja drva u tekuće proizvode istražuje se više od jednog stoljeća. Rana istraživanja u 19. i ranom 20. stoljeću bila su usredotočena na pirolizu i rasplinjavanje drva, postavljajući temelje za moderne procese utekućenja drva. U 1920-im i 1930-im godinama u Njemačkoj je razvijen Fischer-Tropschov proces kao metoda pretvaranja ugljena i biomase, uključujući drvo, u tekuće ugljikovodike. Iako su se ti rani eksperimenti usredotočili prvenstveno na ugljen, utjecali su na kasniji rad na utekućenju biomase. Naftna kriza 1970-ih ponovno je potaknula interes za alternativne izvore energije, uključujući utekućenje drva i druge biomase. Tijekom tog razdoblja postignut je značajan napredak u razumijevanju kemije razgradnje drva i u razvoju učinkovitih procesa za proizvodnju bio-ulja.

Posljednjih desetljeća, ukapljivanje drva je privuklo pozornost kao dio širih napora na obnovljivoj energiji i održivim materijalima. Napredak u zelenoj kemiji, katalizi i procesnom inženjerstvu poboljšao je učinkovitost i skalabilnost utekućenja drva. Danas je to obećavajući izvor ne samo za obnovljiva goriva, već i za proizvodnju biokemikalija, smola i drugih materijala koji se tradicionalno oslanjaju na fosilna goriva (Shafizadeh i Chin, 1977; Piskorz i sur., 1989; Bridgwater, 1994; Demirbaş, 2000; Peleteiro i sur., 2015).

3.2.2. Primjene i budući izgledi

Utekućenje drva ima potencijalnu primjenu u raznim industrijama. Proizvedena bio-ulja mogu se preraditi u transportna goriva, koja su obnovljiva alternativa benzinu i dizelu. Osim toga, ova se bio-ulja mogu koristiti za proizvodnju kemikalija i materijala kao što su fenolne smole, ljepila i plastika, pridonoseći održivijem i kružnom gospodarstvu. Istraživanja koja su u tijeku usmjerena su na poboljšanje učinkovitosti i isplativosti procesa utekućenja drva, kao i na istraživanje upotrebe različitih vrsta biomase. Dok se svijet kreće prema budućnosti s niskom razinom ugljika, utekućenje drva moglo bi igrati ključnu ulogu u smanjenju ovisnosti o fosilnim gorivima i promicanju korištenja obnovljivih izvora (Lin i sur., 1994; Yao i sur., 2008; Kunaver i sur., 2010; Wang i sur., 2014; Xie i sur., 2018).

4. MATERIJALI I METODE

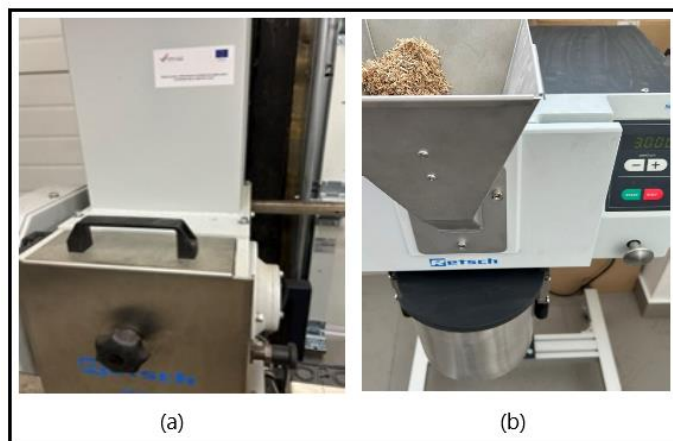
U istraživanju polimernih svojstava vodene otopine fenola u smjesi s glicerolom korištena je biomasa drva hrasta lužnjaka (*Quercus robur L.*). Trupci hrasta podrijetlom su iz šumskog područja Spačva u Vukovarsko-srijemskoj županiji, dok su sami uzorci prikupljeni u drvoprerađivačkom poduzeću Bjelin d.o.o. iz Otoka.

4.1. Hrast lužnjak (*Quercus robur L.*)

Hrast lužnjak (*Quercus robur L.*) rasprostranjena je vrsta drveća koja se može naći diljem Europe, Kavkaza i dijelova Azije. Ovo listopadno drvo najbolje uspijeva na dubokim, ilovastim ili pjeskovitim tlima koja su plodna i pretežno vlažna, često s visokom razinom podzemne vode. Hrast lužnjak formira čiste šume, kao i mješovite sastojine s grabom, jasenom i drugim vrstama. Hrastovo drvo poznato je po svojoj čvrstoći, otpornosti i izdržljivosti. Sadrži organske spojeve, tzv. ekstraktive, te anorganske spojeve, poput soli i oksida. Ovi organski ekstrakti, koji se mogu ekstrahirati različitim otapalima, utječu na prirodnu otpornost i boju drva, ali ponekad mogu utjecati i na površinsku obradu. Zbog svoje tvrdoće i izdržljivosti, hrastovo drvo omiljeno je u cijelom svijetu za izradu parketa, namještaja, stolarije, željezničkih pragova, brodova, mostova i mnogih drugih proizvoda. Korijenov sustav hrasta vrlo je razvijen, s korijenjem koje prodire nekoliko metara duboko u tlo i široko se širi (Bacs i Ashley, 2021).

4.2. Priprema uzoraka

Za uzorkovanje je korištena ispitna metoda T257 (TAPPI). Uzorci su uzeti odmah nakon sječe stabla na visini od 2 metra, pri čemu se vodilo računa da kolutovi budu debljine između 5 i 15 centimetara. Uzorci su zatim sušeni na zraku na sobnoj temperaturi dva tjedna, nakon čega je kora odvojena od bjeljike i srži, a za istraživanje je korištena mješavina bjeljike i srži. Uzorci su usitnjeni mlinom sjekačem (Slika 7a) pomoću sita s okruglim otvorima od 10,0 mm. Daljnje mljevenje provedeno je rotirajućim mlinom čekićarom (Slika 7b) pomoću sita s trapeznim otvorima 1,0 mm.



Slika 7 Mlinovi: (a) sjekač, (b) čekićar

Nakon mljevenja, uzorci su prosijani pomoću sitotresilice (Slika 8) na kojoj su se nalazila sita različitih veličina oka.

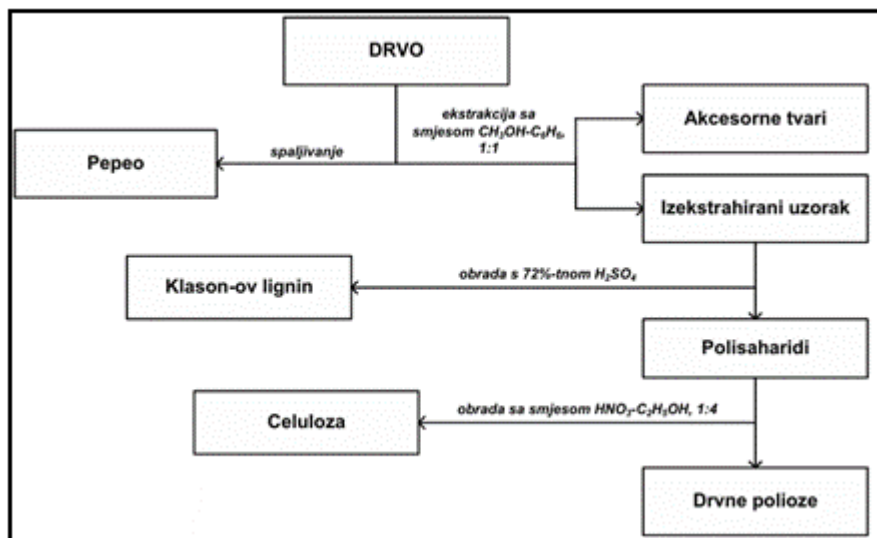


Slika 8. Sitotresilica

Nakon mljevenja i prosijavanja, čestice veličine između 0,50 i 1,00 mm odabrane su za daljnju analizu, jer su prethodne studije preporučile ovaj raspon veličina kao idealan za izolaciju kemijskog sastava. Pet manjih uzoraka uzeto je iz zemlje i prosijanih uzoraka. Sve kemijske analize i postupci utekučenja provedeni su u tri ponavljanja kako bi se zagarantirala pouzdanost rezultata, a rezultati su prikazani korištenjem njihovih srednjih vrijednosti.

4.3. Analiza kemijskog sastava biomase

Analize udjela vlage i pepela te udjela lignoceluloznog sastava biomase hrasta (ekstraktivi, celuloza, lignin i hemiceluloza) provedene su prema standardnim metodama (Slika 9) te na temelju prethodnih istraživanja (Antonović i sur., 2019; Jovičić i sur., 2022; Matin i sur., 2024).



Slika 9. Shematski prikaz analiza drva

4.3.1. Udio vlage

Udio vlage (HRN EN ISO 18134-2:2017) određen je tako da se u staklenu posudicu sa poklopcem odvagne oko 1 g uzorka nakon čega se posudica s uzorkom stavlja u laboratorijski sušionik na temperaturi 103 ± 2 °C u trajanju od 4 sata. Nakon proteka vremena posudice s uzorcima se izvade i stave u eksikator na hlađenje. Uzorak se važe te se ponovno vraća u sušionik, a postupak se ponavlja do konstantne mase uzorka. Udio vlage (W) izračuna se prema formuli:

$$W = \frac{b - a}{b} \times 100 \text{ (\%)}$$

gdje je: b – masa uzorka prije sušenja (g), a – masa uzorka nakon sušenja (g).

4.3.2. Udio pepela

Udio pepela (P) (HRN EN ISO 18122:2015) određen je na način da se u suhi porculanski lončić odvagne 3 g uzorka te se uzorak s posudicom tada stavlja u mufolnu peć gdje se žari na temperaturi od 575 ± 25 °C tijekom 5.5 sati. Nakon toga lončići se stavljaju u eksikator na hlađenje te se zatim izvažu. Udio pepela izračuna se prema formuli:

$$P = \frac{a}{b} \times 100 \text{ (\%)}$$

gdje je: a – masa pepela (g), b – masa apsolutno suhog uzorka (g).

4.3.3. Udio ekstraktivnih tvari

Udio ekstraktivnih tvari (AT) (TAPPI T 204) određen je na način (Slika 10) da se u prethodno izvagani celulozni tuljac doda između 10 i 30 g usitnjenog uzorka drva. Potom se uzorak ekstrahira u Soxhletovoj aparaturi gdje se ekstraktivne tvari iz uzorka otapaju koristeći smjesu otapala benzen-metanol u omjeru 1:1 na način da se para otapala hladi u hladilu, prelazi natrag u tekuće stanje i ponovo otapa uzorak, te se ovaj proces ponavlja u trajanju od 8 sati. Nakon završetka procesa, tikvica s ekstrahiranim uzorkom se suši u sušioniku na temperaturi od 80 °C, hladi u eksikatoru te se zatim važe kako bi se odredila masa uzorka.



Slika 10. Proces ekstrakcije uzoraka

Udio ekstraktivnih tvari izračunava se prema formuli:

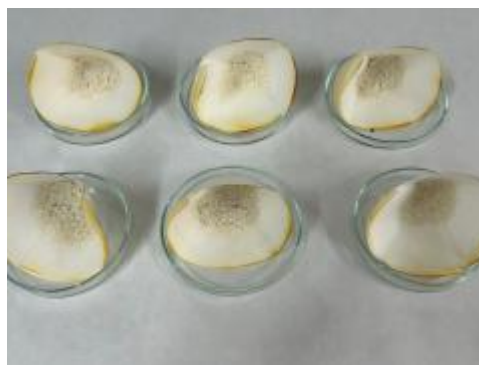
$$AT = \frac{b - a}{c} \times 100 \text{ (\%)}$$

gdje je: = a – masa prazne tikvice (g), b – masa tikvice s osušenim ekstraktivnim tvarima (g), c – masa apsolutno suhog uzorka (g).

Iz ekstrahiranih uzoraka određen je postotni udio lignina (Klasonov lignin) koristeći 72% sumpornu kiselinu (H₂SO₄). Polisaharid, poput celuloze, određen je primjenom smjese dušične kiseline (HNO₃) i etanola (C₂H₅OH) u volumnom omjeru 1:4. Osim toga, iz ekstrahiranog uzorka određene su drvene polioze (hemiceluloza).

4.3.4. Udio celuloze

Udio celuloze (C) određen je odvagom 1 g prethodno ekstrahiranog uzorka u suhu i čistu tikvicu u koju se zatim dodaje 25 mL smjese otapala dušične kiseline (HNO₃) i etanola (C₂H₅OH) u volumnom omjeru 1:4 te se zatim tikvica postavlja na zagrijanu vodenu kupelj gdje se uzorak izbjeljuje dekantiranjem otapala svakih sat vremena do potpuno izbjeljenog uzorka. Izbjeljeni uzorak se zatim filtrira kroz prethodno izvagani filter papir te se suši u sušioniku na temperaturi od 80 °C. Osušeni uzorak (Slika 11) se nakon toga hladi u eksikatoru te se važe zajedno s filter papirom.



Slika 11. Uzorci celuloze

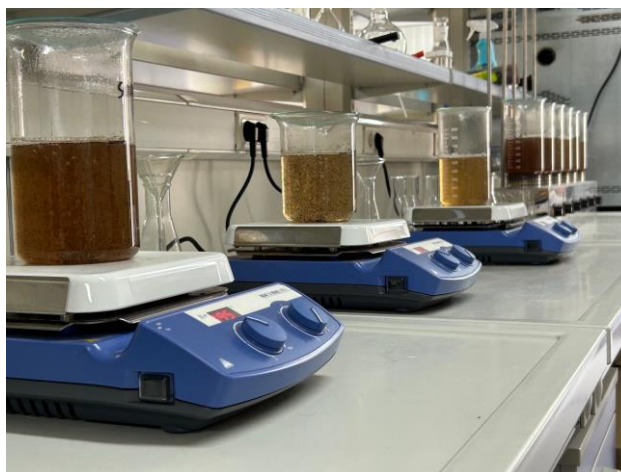
Udio celuloze izračunat je prema formuli:

$$C = \frac{b - a}{c} \times 100 \text{ (\%)}$$

gdje je: a – masa filter papira (g), b – masa filter papira s celulozom (g), c – masa apsolutno suhog uzorka (g).

4.3.5. Udio lignina

Udio lignina (L) određen je odvagom 1 g ekstrahiranog uzorka staklenu čašu zapremnine 800 mL u koju se zatim pipetira 15 mL 72% sulfatne kiseline te ostavi stajati 2.5 sata na sobnoj temperaturi. Nakon 2.5 sata dodaje se 560 mL destilirane vode te kuha 4 sata u čaši pokrivenoj satnim staklom (uz održavanje volumena vode) (Slika 12). Nakon isteka vremena kuhanja sadržaj čaše se profiltrira kroz prethodno odvagnuti filter papir, ispere destiliranom vodom i suši u sušioniku na temperaturi od 105 ± 3 °C do konstantne mase.



Slika 12. Postupak određivanja lignina

Udio lignina (L) određen je prema formuli:

$$L = \frac{b - a}{c} \times 100 \text{ (\%)}$$

gdje je: a – masa filter papira (g), b – masa filter papira s ligninom (g), c – masa apsolutno suhog uzorka (g).

4.3.6. Udio hemiceluloze

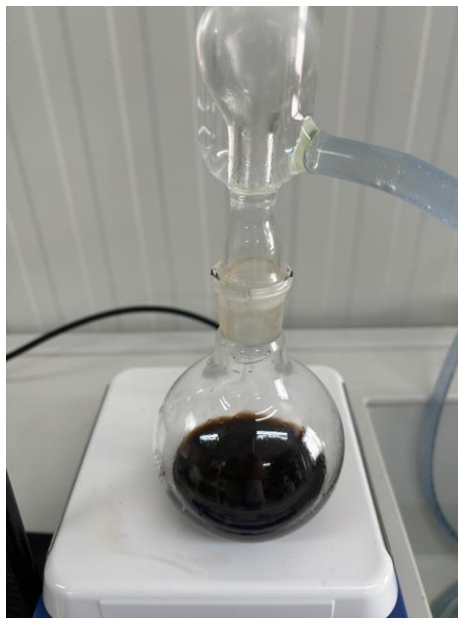
Udio hemiceluloze (HC) nije određen određenom analizom već je određen računski na temelju udjela ostalih elemenata u uzorku i to prema formuli:

$$HC = 100 - (\%P + \%AT + \%C + \%L) \text{ (\%)}$$

4.4. Proces utekućenja

Usitnjeni i prosijani uzorci biomase hrasta lužnjaka veličine između 0.5 i 1.00 mm korišteni su kao sirovina za utekućenje. Kao reagens utekućenja korišten je polihidrični alkohol glicerol u koji je dodavana 8% otopina fenola u destiliranoj vodi u deset različitih postotaka (5-50%).

Sam proces utekućenja započeo je dodavanjem 100 g glicerola ($C_3H_8O_3$), 3% tj. 3 g sumporne kiseline (98% H_2SO_4) koja je služila kao kiseli katalizator te određenog postotka 8% vodene otopine fenola u tikvicu s ravnim dnom zapremnine 500 mL. Tikvica s magnetom je zatim postavljena na magnetnu miješalicu s grijačem dok joj je na vrh stavljeno hladilo. Otapalo je zatim zagrijavano dok nije doseglo temperaturu od 150 °C, a nakon što je postiglo predviđenu temperaturu, u tikvicu je dodana određena količina uzorka drva. Količina korištenog uzorka varirala je ovisno o omjeru mase uzorka i smjese otapala (1:3, 1:4 i 1:5) i kretala se između 20 i 33 g. Reakcijska smjesa je zatim utekućivana na 150 °C tijekom 120 minuta (Slika 13), dok je temperatura otapala kontinuirano praćena.



Slika 13. Proces utekućenja

Nakon završetka procesa utekućenja, utekućeni uzorci stavljeni su u plastične čaše radi daljnjeg određivanja kemijskog sastava utekućenih uzoraka hrasta lužnjaka (netopljivi dio, postotak utekućenja, kruta tvar i OH broj).

4.5. Analiza polimernih svojstava utekućenih uzoraka

Analize polimernih svojstava utekućenih uzoraka hrasta lužnjaka (netopljivi ostatak, postotak utekućenja, kruta tvar i OH broj) provedene su prema standardnim metodama te na temelju prethodnih istraživanja (Antonović i sur., 2019; Jovičić i sur., 2022; Matin i sur., 2024).

4.5.1. Netopljivi ostatak

Netopljivi ostatak (NO) utekućenog drva odnosi se na frakciju biomase koja nije otopljena tijekom procesa utekućenja i ostaje kao čvrsti ostatak. Utekućeni uzorci hrasta otopljeni su mješavinom otapala 1,4-dioksana i vode (8/2) te je otopina temeljito miješana na magnetskoj miješalici 60 minuta i zatim filtrirana kroz B2 filter od staklenih vlakana. Filtrirana otopina je isprana nekoliko puta dok nije dobiven bezbojni filtrat. Dobiveni produkt netopljiv u dioksanu zatim je sušen u laboratorijskoj sušilici na 105 °C dok nije postignuta konstantna masa. Zatim je izmjerena masa netopljivog ostatka kako bi se odredio njegov postotak u odnosu na početnu masu utekućenog uzorka. Postotak netopljivog ostatka izračunat je prema formuli:

$$\text{Netopljivi ostatak (NO)} = \frac{[m(fp + su) - m(fp)]}{m(u)} \times 100 \quad (\%)$$

gdje je: $m(fp+su)$ – masa filter papira i suhog uzorka, $m(fp)$ – masa filter papira, $m(u)$ – masa uzorka.

4.5.2. Postotak utekućenja

Postotak utekućenja (PU) je mjera koja opisuje količinu biomase koja je pretvorena u tekući oblik tijekom procesa utekućenja. 1 g utekućenog uzorka odvaži se u suhu čašu s točnošću od $\pm 0,1$ mg, zatim se u čašu doda 100 mL destilirane vode i magnet. Čaša se stavi na magnetsku miješalicu s deset položaja i miješa 30 minuta (Slika 14). Tijekom miješanja uzoraka izvaže se masa filter papira prethodno osušenog i ohlađenog u eksikatoru. Uzorci, miješani 30 minuta, zatim se filtriraju kroz filter papir postavljen u stakleni lijevak postavljen na Erlenmeyerovu tikvicu. Neotopljeni dio ostaje na filter papiru, dok se tekući dio odvodi u Erlenmeyerovu tikvicu. Zatim se filter papir suši 24 sata na temperaturi od $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, tj. dok se ne postigne konstantna masa.



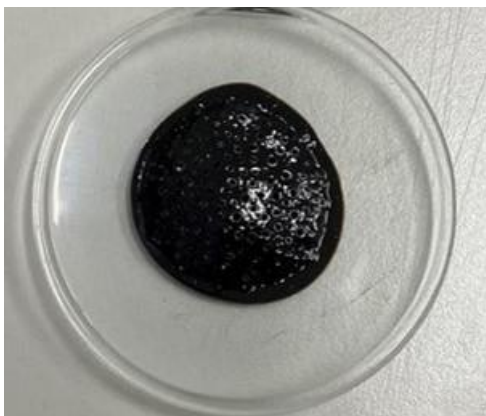
Slika 14. Određivanje postotka utekućenja

Postotak utekućenja je tada izračunat prema sljedećoj formuli:

$$\text{Postotak utekućenja (PU)} = 100 - \text{Netopljivi ostatak (NO)} \quad (\%)$$

4.5.3. Kruta tvar

Kruta tvar (KT) utekućenog drva odnosi se na količinu krute tvari prisutne u tekućem proizvodu nakon termokemijskog procesa utekućenja drvene biomase. Postotak krute tvari (Slika 15) određen je vaganjem praznog satnog stakla i 1 g uzorka. Ti su uzorci zatim sušeni u sušioniku na temperaturi od 150 ± 2 °C tijekom 24 sata, ohlađeni u eksikatoru i zatim ponovno izvagani zajedno sa satnim staklom.



Slika 15. Kruta tvar

Postotak krute tvari određen je prema slijedećoj formuli:

$$\text{Kruta tvar (KT)} = \frac{[m(ss + su) - m(ss)]}{m(u)} \times 100 \quad (\%)$$

gdje je: $m(ss+su)$ – masa satnog stakalca I suhog uzorka, $m(ss)$ – masa satnog stakalca, $m(u)$ – masa uzorka.

4.5.4. Hidroksilni (OH) broj

Hidroksilni broj (OH) definiran je kao količina kalijevog hidroksida (KOH) u miligramima potrebna za neutralizaciju hidroksilnih skupina u jednom gramu uzorka i mjera je sadržaja hidroksilne skupine (–OH) u kemijskog spoj. Izražava se u mg KOH/g. U kontekstu biomase i biogoriva, OH broj je važan za procjenu reaktivnosti materijala, posebno u procesima kao što su proizvodnja polimera, ljepila i smola. Visok OH broj može ukazivati na visok sadržaj reaktivnih hidroksilnih skupina, koje su važne za procese polimerizacije (Antonović i sur., 2019).

Postupak određivanja hidroksilnog broja započeo je dodavanjem 0.51 do 0.56 g uzorka u čašu, u koju je zatim dodano 25 mL reagensa za esterifikaciju. Potom je čaša s uzorkom stavljena na vodenu kupelj i zagrijavana 5 do 10 minuta, odnosno dok se uzorak nije odvojio od dna čaše. Uzorak je zatim stavljen u vodenu kupelj na temperaturi od 98 ± 2 °C na 15 minuta, s dovoljno visokom razinom vode da potopi dio čaše u kojem se nalazi uzorak. Nakon vodene kupelji, čaše s uzorcima su ohlađene. Zatim je 50 mL piridina i 10 mL vruće destilirane vode pipetirano u čašu koja je sadržavala uzorak i u nju je stavljen magnet. Čaša je postavljena na magnetsku miješalicu na kojoj se uz pomoć magneta miješao uzorak, a u čašu je postavljen pH

metar. Zbog toga su se umjesto tikvica koristile čaše s poklopcem. Ovako pripremljeni uzorci titrirani su do točke ekvivalencije s prethodno standardiziranom 0,5 M otopinom kalijevo­g hidroksida (Slika 16).



Slika 16. Određivanje OH broja

Hidroksilni (OH) broj određen je prema formuli:

$$OH \text{ broj} = \frac{(B - A) \times N \times 56,1}{m} \times 100 \quad (\%)$$

gdje je: B – utrošak KOH (g), A – utrošak KOH za slijepu probu, N – molaritet otopine, m – masa uzorka.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

Na temelju primijenjenih metoda i provedenih istraživanja biomase hrasta i utekućenih uzoraka dobiveni su slijedeći rezultati:

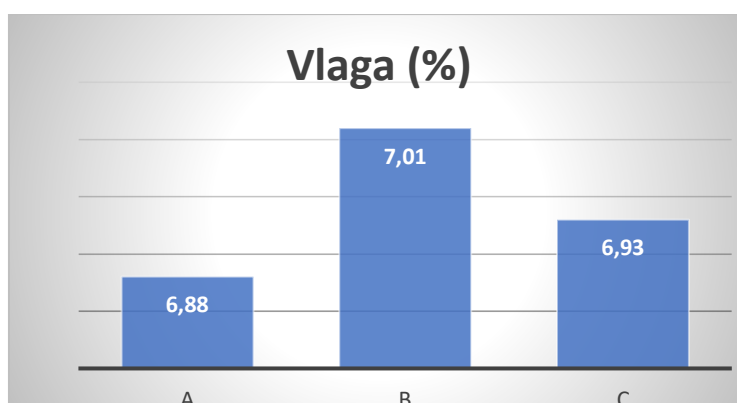
5.1. Kemijski sastav

Tablica 1. Grupni kemijski sastav biomase drva hrasta (%)

| | Uzorak | | | Srednja vrijednost |
|--------------------|--------|-------|-------|--------------------|
| | A | B | C | |
| Vlaga | 6.88 | 7.01 | 6.93 | 6.94 |
| Pepeo | 0.31 | 0.30 | 0.31 | 0.31 |
| Ekstraktivne tvari | 7.89 | 8.05 | 7.91 | 7.95 |
| Celuloza | 49.21 | 49.09 | 49.54 | 49.28 |
| Lignin | 29.58 | 29.31 | 29.46 | 29.45 |
| Hemiceluloza | 14.92 | 15.05 | 14.69 | 14.89 |

5.1.1. Vlaga

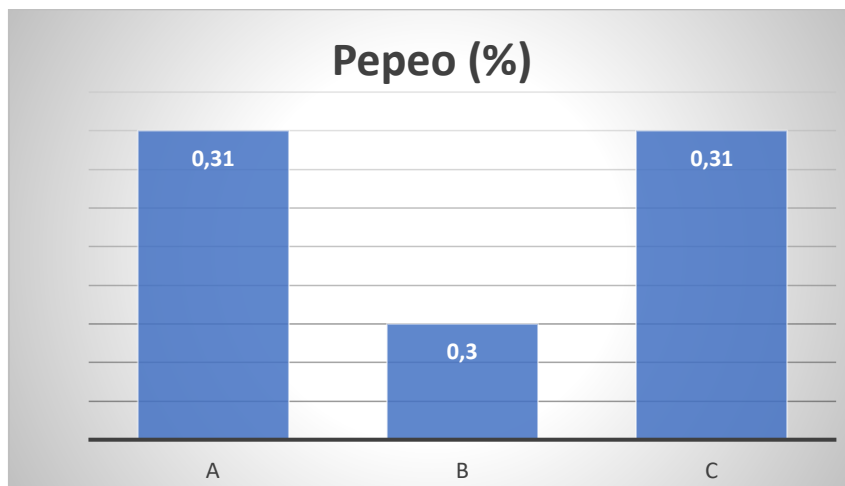
Na slici 17. prikazan je udio vlage u analiziranim uzorcima biomase hrasta. Iz grafikona je vidljivo kako je uzorak B imao nešto veći udio vlage, dok su ostala dva imala neznatnu razliku.



Slika 17. Udio vlage

5.1.2. Pepeo (mineralne tvari)

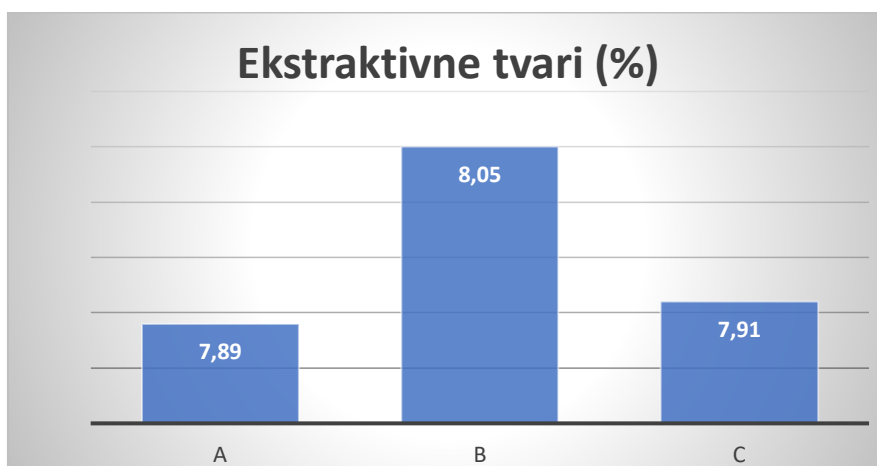
Udio pepela u analiziranim uzorcima biomase hrasta prikazan je na slici 18. Iz grafikona je vidljivo kako između uzoraka gotovo da i ne postoji razlika.



Slika 18. Udio pepela

5.1.3. Ekstraktivne (akcesorne) tvari

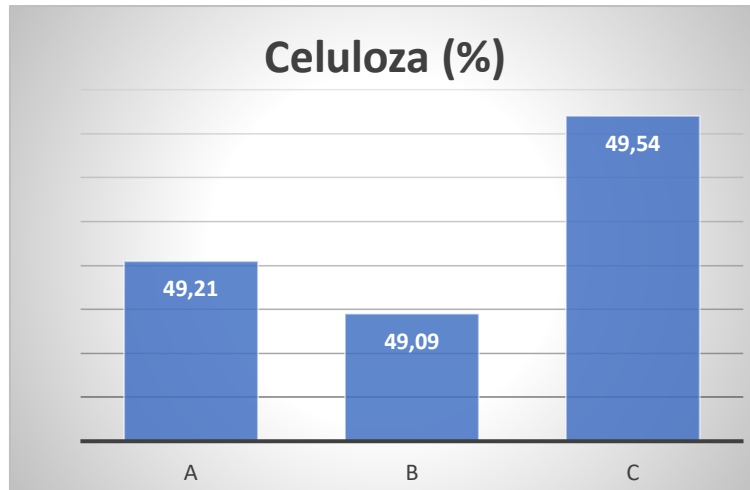
Na slici 19. prikazan je udio ekstraktivnih tvari u analiziranim uzorcima biomase hrasta. Iz grafikona je vidljivo kako je uzorak B imao nešto veći udio vlage, dok su ostala dva uzorka imala gotovo identičnu vrijednost.



Slika 19. Udio ekstraktivnih tvari

5.1.4. Celuloza

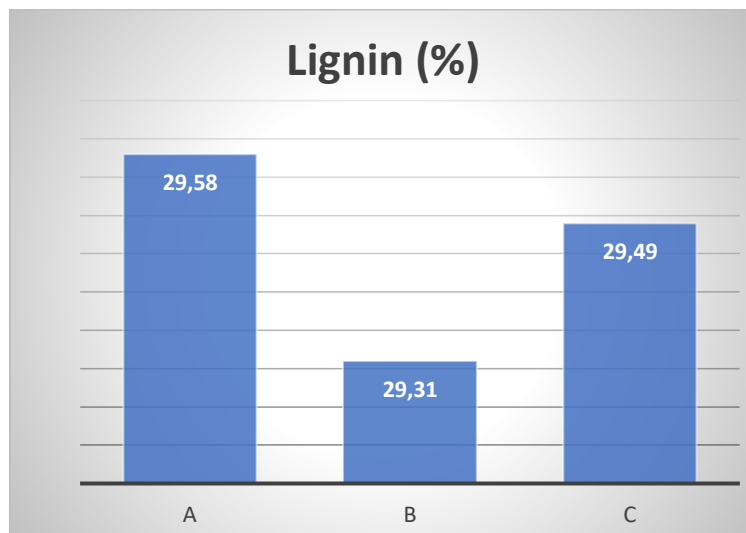
Udio celuloze u analiziranim uzorcima biomase hrasta prikazan je na slici 20. Iz grafikona je vidljivo kako je treći uzorak imao najveći udio celuloze od 49.54% dok je drugi uzorak imao najmanji ali je razlika zanemariva.



Slika 20. Udio celuloze

5.1.5. Lignin

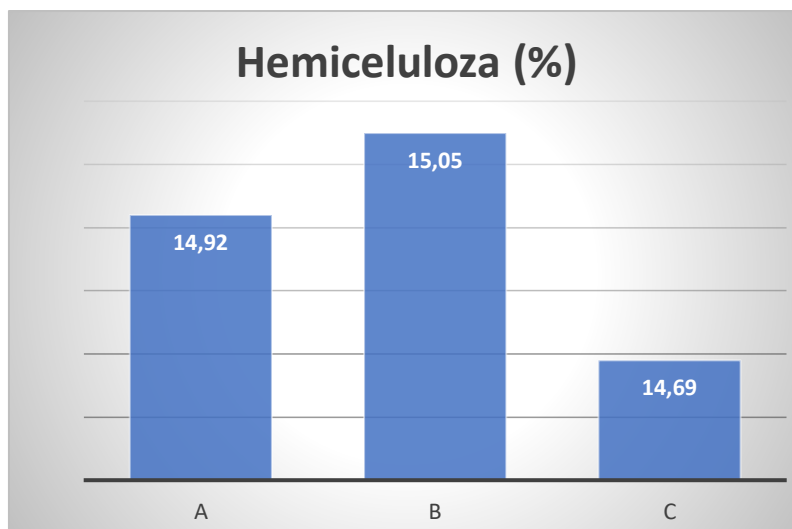
Na slici 21. prikazan je udio lignina u analiziranim uzorcima biomase hrasta. Iz grafikona je vidljivo kako se udio lignina kretao između 29.11 i 29.75% koliko je zabilježeno kod uzorka B, međutim razlike kod uzoraka gotovo da i ne postoje.



Slika 21. Udio lignin

5.1.6. Hemiceluloza (drvene polioze)

Udio hemiceluloze u analiziranim uzorcima biomase hrasta prikazan je na slici 22. Iz grafikona je vidljivo kako je drugi uzorak imao najveći udio hemiceluloze od 15.05% što je i razumljivo zbog nešto manjeg udjela celuloze i lignina.



Slika 22. Udio hemiceluloze

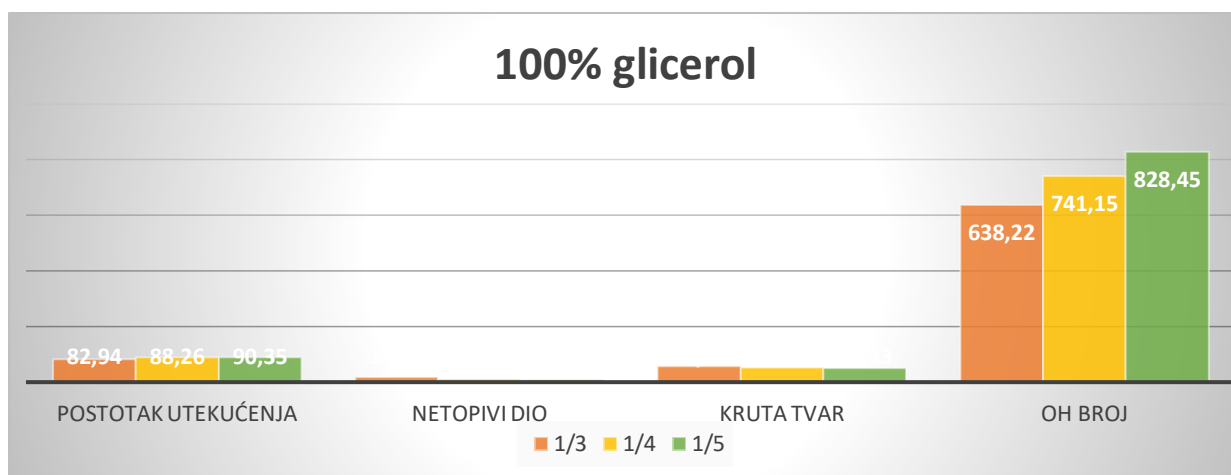
5.2. Polimerna svojstva

Kako bi se na kraju mogao donijeti zaključak o rezultatima utekućenja biomase hrasta s 8% otopinom fenola u destiliranoj vodi napravljen je kontrolni uzorak gdje je biomasa hrasta utekućena u tri različita omjera utekućenja koristeći samo glicerol i sumpornu kiselinu (Tablica 2).

Tablica 2. Polimerna svojstva utekućenih uzoraka (100% glicerol)

| | Polimerna svojstva | | | |
|-----|-------------------------|------------------------|----------------|--------------------|
| | Postotak utekućenja (%) | Netopljivi ostatak (%) | Kruta tvar (%) | OH broj (mg KOH/g) |
| 1:3 | 82.94 | 17.06 | 56.41 | 638.22 |
| 1:4 | 88.26 | 11.74 | 52.61 | 741.15 |
| 1:5 | 90.35 | 9.65 | 50.43 | 828.45 |

Iz Slike 23 vidljivo je kako je najveći postotak utekućenja od 90.35% i OH broj od 828.45 mg KOH/g bio kod omjera utekućenja 1:5, dok je omjer 1:3 imao najveći postotak netopljivog dijela te krute tvari.



Slika 23. Utekućenje 100% glicerol

5.2.1. Polimerna svojstva fenol omjera utekućenja 1:3

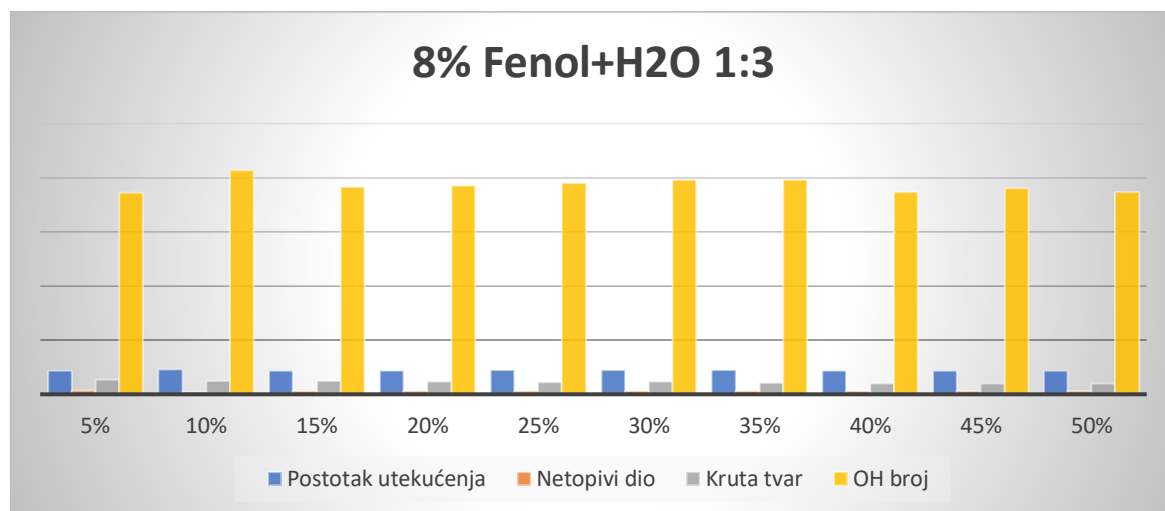
U Tablici 3 navedena su polimerna svojstva utekućenih uzoraka drva hrsta gdje je otapalo bilo mješavina glicerola i 8% vodene otopine fenola s omjerom utekućenja 1:3.

Tablica 3. Polimerna svojstva utekućenih uzoraka omjera utekućenja 1:3

| 8% otopina fenola u H ₂ O | Polimerna svojstva (1:3) | | | |
|--------------------------------------|--------------------------|------------------------|----------------|--------------------|
| | Postotak utekućenja (%) | Netopljivi ostatak (%) | Kruta tvar (%) | OH broj (mg KOH/g) |
| 5% | 87.18 | 12.82 | 54.33 | 745.66 |
| 10% | 90.93 | 9.07 | 49.21 | 826.58 |
| 15% | 88.11 | 11.89 | 49.35 | 765.48 |
| 20% | 88.33 | 11.67 | 46.58 | 769.75 |
| 25% | 88.76 | 11.24 | 43.42 | 779.88 |
| 30% | 89.37 | 10.63 | 45.84 | 791.44 |
| 35% | 89.13 | 10.87 | 42.83 | 791.12 |
| 40% | 87.98 | 12.02 | 40.25 | 747.18 |
| 45% | 88.01 | 11.99 | 41.01 | 761.99 |
| 50% | 87.76 | 12.24 | 39.27 | 746.98 |
| Srednja vrijednost | 88.56 | 11.44 | 45.21 | 772.61 |

Rezultati utekućenja omjera 1:3 pokazuju kako je najbolji postotak utekućenja između 88.33 i 90.93% postignut dodavanjem 20 do 35% 8% vodene otopine fenola u glicerol. Također,

ti postotci dali su i najveće vrijednosti OH brojeva koji su se kretali između 769.75 i 826.58 mg KOH/g (Tablica 3).



Slika 24. Utekućenje 8% Fenol+H2O 1:3

5.2.2. Polimerna svojstva fenol omjera utekućenja 1:4

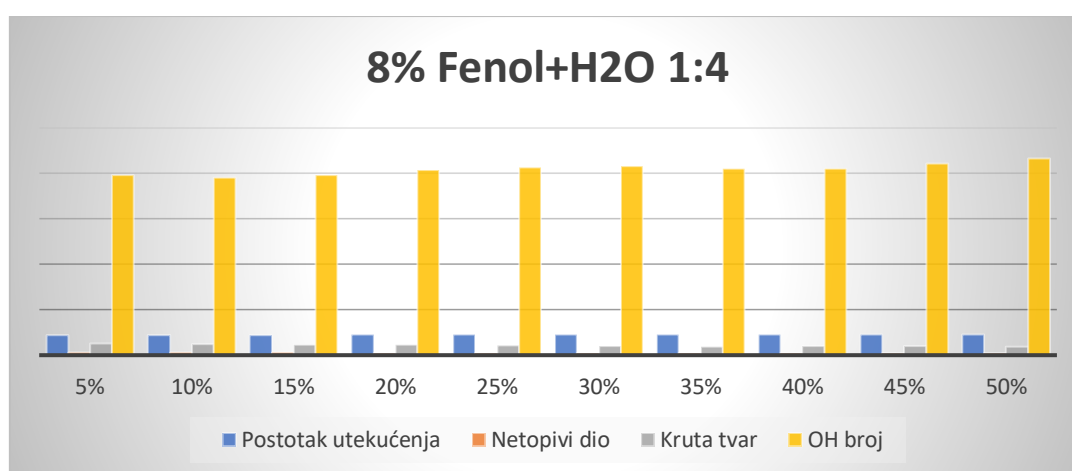
U Tablici 4 navedena su polimerna svojstva utekućenih uzoraka drva hrsta gdje je otapalo bilo mješavina glicerola i 8% vodene otopine fenola s omjerom utekućenja 1:4.

Tablica 4. Polimerna svojstva utekućenih uzoraka omjera utekućenja 1:4

| 8% otopina fenola u H ₂ O | Polimerna svojstva (1:4) | | | |
|--------------------------------------|--------------------------|------------------------|----------------|--------------------|
| | Postotak utekućenja (%) | Netopljivi ostatak (%) | Kruta tvar (%) | OH broj (mg KOH/g) |
| 5% | 89.16 | 10.84 | 52.61 | 791.45 |
| 10% | 88.73 | 11.27 | 48.22 | 780.14 |
| 15% | 89.17 | 10.83 | 45.68 | 793.87 |
| 20% | 90.02 | 9.98 | 45.71 | 814.63 |
| 25% | 90.49 | 9.51 | 42.85 | 826.19 |
| 30% | 90.83 | 9.17 | 41.26 | 831.68 |
| 35% | 90.33 | 9.67 | 38.09 | 820.11 |

| | | | | |
|---------------------------|--------------|-------------|--------------|---------------|
| 40% | 90.28 | 9.72 | 39.22 | 819.87 |
| 45% | 90.99 | 9.01 | 38.92 | 844.33 |
| 50% | 91.23 | 8.77 | 38.45 | 866.71 |
| Srednja vrijednost | 90.12 | 9.88 | 43.10 | 818.90 |

Iz Tablice 4 vidljivo je kako je kod utekućenja omjera 1:4 najbolji postotak utekućenja postignut dodavanjem 20 do 50% 8% vodene otopine fenola u glicerol te se kretao između 90.02 i 91.23% te su sukladno s time imali i najveće OH brojeve, od 814.63 do 866.71 mg KOH/g.



Slika 25. Utekućenje 8% Fenol+H2O 1:4

5.2.3. Polimerna svojstva fenol omjera utekućenja 1:5

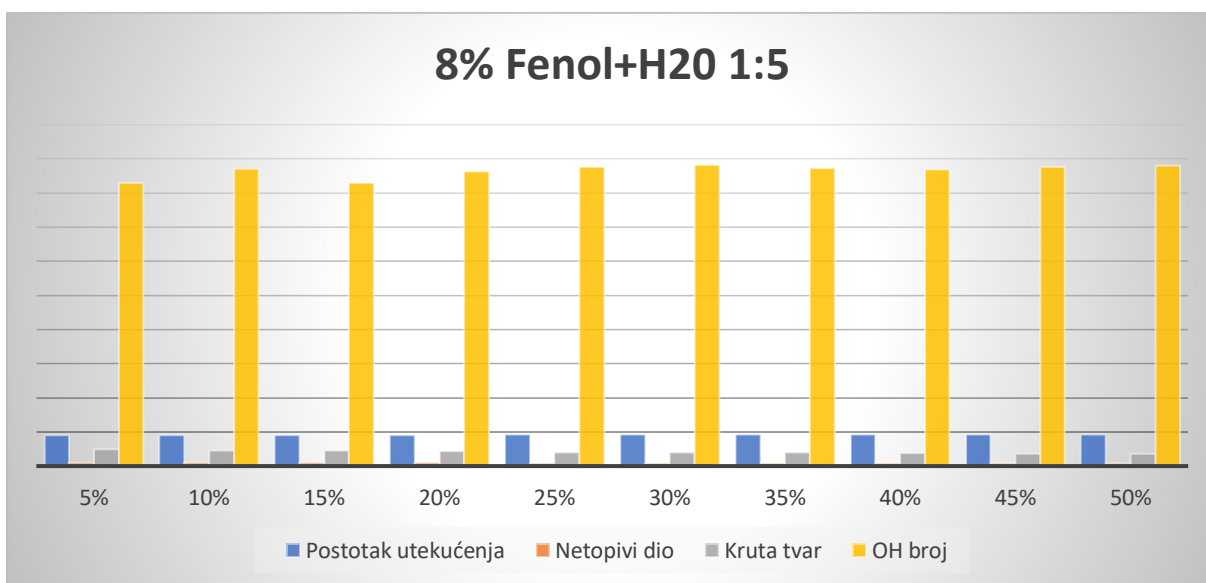
U Tablici 5 navedena su polimerna svojstva utekućenih uzoraka drva hrsta gdje je otapalo bilo mješavina glicerola i 8% vodene otopine fenola s omjerom utekućenja 1:5.

Tablica 5. Polimerna svojstva utekućenih uzoraka omjera utekućenja 1:5

| 8% otopina fenola u H ₂ O | Polimerna svojstva (1:5) | | | |
|--------------------------------------|--------------------------|------------------------|----------------|--------------------|
| | Postotak utekućenja (%) | Netopljivi ostatak (%) | Kruta tvar (%) | OH broj (mg KOH/g) |
| 5% | 90.59 | 9.41 | 49.87 | 828.65 |
| 10% | 91.17 | 8.83 | 46.29 | 869.88 |

| | | | | |
|---------------------------|--------------|-------------|--------------|---------------|
| 15% | 90.63 | 9.37 | 45.86 | 829.98 |
| 20% | 91.02 | 8.98 | 43.92 | 863.31 |
| 25% | 92.16 | 7.84 | 40.32 | 875.99 |
| 30% | 92.61 | 7.39 | 39.81 | 881.55 |
| 35% | 92.02 | 7.98 | 38.84 | 872.50 |
| 40% | 91.82 | 8.18 | 38.22 | 868.77 |
| 45% | 92.30 | 7.70 | 36.05 | 876.74 |
| 50% | 92.54 | 7.46 | 36.10 | 879.85 |
| Srednja vrijednost | 91.69 | 8.31 | 41.53 | 864.72 |

Iz rezultata utekučenja omjera 1:5 (Tablica 5) može se uočiti kako je najbolji postotak utekučenja od 92.02 do 92.61% postignut dodavanjem 25 do 50% 8% vodene otopine fenola u glicerol. Međutim, gledajući sve rezultate utekučenja omjera 1:5 može se zaključiti kako kod njih gotovo da in ema velikih razlika is vi su dali velike vrijednosti OH broja pa je najveća vrijednost iznosila 881.55 mg KOH/g.



Slika 26. Utekućenje 8% Fenol+H2O 1:5

6. ZAKLJUČAK

Utekućenje uzoraka biomase hrasta lužnjaka provedeno je sa smjesom otapala polihidričnog alkohola glicerola, 8% vodene otopine fenola u deset različitih postotaka (5-50%) te dodatkom 3% sumporne kiseline (H_2SO_4) kao kiselinskim katalizatorom. Proces utekućenja je proveden u točno određenim uvjetima gdje je temperature iznosila konstantnih 150 °C u trajanju od 120 minuta. Također, utekućenje je provedeno u tri različita omjera otapala naspram količine biomase i to 1:3, 1:4 i 1:5. Na temelju plana istraživanja, dobivenim rezultatima i postavljanim ciljevima istraživanja mogu se donijeti slijedeći zaključci:

- najbolje rezultate utekućenja, gledajući postotak utekućenja kao i vrijednosti OH-broja, pokazuju omjer utekućenja 1:5 s dodavanjem između 25 i 50% 8% vodene otopine fenola što je rezultiralo boljim utekućenjem biomase hrasta u samome otapalu,
- OH broj kao najvažniji parametar utekućenja, gledajući daljnju primjenu utekućenih uzoraka, najveće vrijednosti imao je kod omjera utekućenja 1:5 te se kretao između 828.65 i 881.55 mg KOH/g ali se ne smije zanemariti i omjer 1:4 koji je dao nešto slabije vrijednosti ali još uvijek jednako visoke,
- postotak netopljivog ostatka od 11.44% bio je najveći kod omjera 1:3, dok je kod omjera 1:5 iznosio 8.31%. Iz dobivenih rezultata također se može zaključiti kako s povećanjem postotka dodane 8% vodene otopine fenola u glicerol dolazi do smanjenja postotka netopljivog ostatka kod dva omjera utekućenja (1:4 i 1:5) dok je kod omjera 1:3 taj postotak ujednačen,
- uspoređujući rezultate kontrolnog utekućenja, gdje je kao otapalo korišten 100% glicerol u tri različita omjera, s utekućenjem gdje je dodavano deset različitih postotaka 8% vode otopine fenola, vidljivo je da je kod svih omjera utekućenja s fenolom došlo do poboljšanja rezultata utekućenja. Svi omjeri su imali veći postotak utekućenja, manji postotak netopljivog ostatka i krute tvari te veće vrijednosti OH broja.

Navedeno istraživanje nudi nova razmišljanja o mogućnostima korištenja i primjene utekućene biomase drva hrasta lužnjaka dodatkom vodene otopine fenola u glicerol te kao takvo može znanstvenicima poslužiti kao referenca u daljnjem razvoju ekološki prihvatljivih proizvoda, tj. onih proizvoda koji bi mogli zamijeniti proizvode na bazi fosilnih goriva.

7. LITERATURA

1. Ang, T. Z., Salem, M., Kamarol, M., Das, H. S., Nazari, M. A., & Prabakaran, N. (2022). A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions. *Energy Strategy Reviews*, 43, 100939.
2. Antonović A., Jambrekić V., Pervan S., Ištvančić J., Moro M., Zule J. (2007). Utjecaj lokaliteta uzorkovanja na grupni kemijski sastav bijeli bukovine (*Fagus sylvatica* L.). *Drvena industrija*. 58(3): 119-125.
3. Antonović, A., Barčić, D., Ištvančić, J., Lozančić, M. (2021). Utjecaj šumskih požara na kemijski sastav kore drva crnoga bora (*Pinus nigra* Arn.). *Vatrogastvo i upravljanje požarima*, 11(2), 5-28.
4. Antonović, A.; Ištvančić, J.; Medved, S.; Antolović, S.; Stanešić, J.; Kukuruzović, J.; Đurović, A.; Španić, N. Influence of Different Wood Specie Chemical Composition on the Liquefaction Properties. *30th International Conference on Wood Science and Technology 2019*, 25.
5. Backs, J.R.; Ashley, M.V. *Quercus* genetics: insights into the past, present, and future of oaks. *Forests* 2021, 12(12), 1628. <https://doi.org/10.3390/f12121628>
6. Barnés, M. C., de Visser, M. M., Van Rossum, G., Kersten, S. R. A., & Lange, J. P. (2017). Liquefaction of wood and its model components. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 125, 136-143.
7. Bridgwater, A. V. (1994). "Catalysis in thermal biomass conversion." *Applied Catalysis A: General*, 116(1-2), 5-47.
8. Demirbaş, A. (2000). "Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass." *Energy Conversion and Management*, 41(6), 633-646.
9. Ghanbarzadeh, B., & Almasi, H. (2013). Biodegradable polymers. *Biodegradation-life of science*, 141-185.
10. Gupta, P. K., Raghunath, S. S., Prasanna, D. V., Venkat, P., Shree, V., Chithanathan, C., ... & Geetha, K. (2019). An update on overview of cellulose, its structure and applications. *Cellulose*, 201(9), 84727.
11. HRN EN ISO 18122:2015 Čvrsta biogoriva -- Određivanje udjela pepela (ISO 18122:2015; EN ISO 18122:2015)
12. HRN EN ISO 18134-2:2017 Čvrsta biogoriva -- Određivanje udjela vlage -- Metoda sušionika -- 2. dio: Ukupna vlaga --Pojednostavljena metoda (ISO 18134-2:2017; EN ISO 18134-2:2017)
13. <https://www.hrsume.hr/sume/sume-u-hrvatskoj/> (PRISTUPLJENO 30.08.2024.)
14. Hu, L., Fang, X., Du, M., Luo, F., & Guo, S. (2020). Hemicellulose-based polymers processing and application. *American Journal of Plant Sciences*, 11(12), 2066-2079.

15. Iqbal H.M.N., Ahmed I., Zia M.A., Irfan M. (2011). Purification and characterization of the kinetic parameters of cellulase produced from wheat straw by *Trichoderma viride* under SSF and its detergent compatibility. *Advances in Bioscience and Biotechnolog.* 2(3): 149-156.
16. Joshi, N. C., Sinha, S., Bhatnagar, P., Nath, Y., Negi, B., Kumar, V., & Gururani, P. (2024). A concise review on waste biomass valorization through thermochemical conversion. *Current Research in Microbial Sciences*, 100237.
17. Jovičić, N., Antonović, A., Matin, A., Antolović, S., Kalambura, S., & Krička, T. (2022). Biomass valorization of walnut shell for liquefaction efficiency. *Energies*, 15(2), 495.
18. Konstantinavičienė, J., & Vitunskienė, V. (2023). Definition and Classification of Potential of Forest Wood Biomass in Terms of Sustainable Development: A Review. *Sustainability*, 15(12), 9311.
19. Kunaver, M., Medved, S., & Čuk, N. (2010). "Application of liquefied wood as a new particleboard adhesive system." *Bioresource Technology*, 101(4), 1361-1368.
20. Lin, L., Yoshioka, M., & Yao, Y. (1994). "Liquefaction of wood in the presence of phenol using hydrochloric acid as a catalyst." *Journal of Applied Polymer Science*, 52(2), 1629-1636.
21. Matin, B., Jovičić, N., Krička, T., Jurišić, V., Matin, A., Grubor, M., Bilandžija, N.; Đurović, A.; Antonović, A. (2024). Comparison of the physico-chemical properties of liquefied biomass from oak (*Quercus robur* L.) and walnut shell (*Juglans regia* L.) for the production of biocomposites. In *59. hrvatski i 19. međunarodni Simpozij agronoma* (pp. 489-493).
22. Nadányi, R., Ház, A., Lisý, A., Jablonský, M., Šurina, I., Majová, V., & Baco, A. (2022). Lignin modifications, applications, and possible market prices. *Energies*, 15(18), 6520.
23. Nadányi, R., Ház, A., Lisý, A., Jablonský, M., Šurina, I., Majová, V., & Baco, A. (2022). Lignin modifications, applications, and possible market prices. *Energies*, 15(18), 6520.
24. N'Guessan, J. L. L., Niamké, B. F., Yao, N. G. J. C., & Amusant, N. (2023). Wood extractives: Main families, functional properties, fields of application and interest of wood waste. *Forest Products Journal*, 73(3), 194-208.
25. Peleteiro, S., Rivas, S., Alonso, J. L., Santos, V., Parajó, J. C., & Garrote, G. (2015). "Liquefaction of wood in the presence of glycols and sulfuric acid." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(8), 1515-1523.
26. Pettersen, R. C. (1984). The chemical composition of wood. *The chemistry of solid wood*, 207, 57-126.
27. Piskorz, J., Majerski, P., Radlein, D., Scott, D. S., & Czernik, S. (1989). "Flash pyrolysis of biomass residues in a free-fall reactor." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 16(2), 127-142.

28. Schutyser, W., Renders, T., Van den Bossche, G., Van den Bosch, S., Koelewijn, S. F., Ennaert, T., & Sels, B. F. (2017). Catalysis in lignocellulosic biorefineries: the case of lignin conversion. *Nanotechnology in Catalysis: Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection*, 537-584.
29. Shafizadeh, F., & Chin, P. P. S. (1977). "Thermal degradation of wood." *Wood Science and Technology*, 11(3), 218-236.
30. TAPPI T 204, 2007 Edition, 2017 - Solvent extractives of wood and pulp, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI).
31. TAPPI T 257 2014 Edition, 2021 - Sampling and preparing wood for analysis, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI).
32. Wang, Z., Yuan, Z., & Li, X. (2014). "Preparation of phenol-formaldehyde resin with liquefied wood." *Journal of Applied Polymer Science*, 131(18), 40843.
33. Xie, J., Shi, J., Chen, L., & Wang, S. (2018). "Utilization of liquefied wood for preparation of rigid polyurethane foam composites." *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 38(2), 93-101.
34. Yao, Y., Li, X., Shi, X., & Wang, H. (2008). "Preparation of polyurethane foams using liquefied corn stover with crude glycerol." *Bioresource Technology*, 99(7), 2184-2189.