

1. UVOD

1.1. DRVO KAO SIROVINA

Lignocelulozni materijali su vrlo važni prirodni obnovljivi izvori sirovine. Drvo, kao dominantan izvor, je najčešće korišten materijal izmeđ u svih inženjerskih materijala. Kao posljedica, zauzima mjesto velike važnosti u globalnoj slici dostupnog sirovinskog potencijala. Zbog stalnog povećanja potreba za drvom, kao i nove restrikcije na drvene proizvode, potreba za drvnim proizvodima s poboljšanim svojstvima i karakteristikama je veća nego ikad prije u povijesti.

Primarna proizvodnja biomase, koja je usko definirana kao materijali koji dolaze izvorno od biljaka, je oko 172 milijuna tona na godinu na površini od kojih je oko 82% postoje ih lignoceluloznih materijala u šumama. Drvo je prema tome vrlo važna komponenta. Ostali lignocelulozni materijal uključuje agrokulturni otpad, vodene biljke, trave i ostale biljne tvari. Ovi materijali su jedinstveni u svojim kemijskim sastavima kao i u svojim kemijskim, fizikalnim i mehaničkim svojstvima.

Kao prirodni proizvod biološkog porijekla, lignocelulozni materijali su karakterizirani visokim stupnjem raznovrsnosti i varijabilnosti u njihovim svojstvima. Dostupni su u različitim oblicima, daju osjećaj „topline” na dodir i imaju prijatnu pojavu, koje ne pružaju ostali nedrvni inženjerski materijali. činjenica da je drvo vrsto i lako se prerađuje s niskom potrošnjom energije, još k tome lagane težine tvori ga idealnim materijalom za gradnju. Atraktivne boje i različite teksture drva, kao i njegova jednostavna sječka i proizvodnja su odgovorni za njegovu nenadmašnu ljepotu i široku uporabu u namještaju. Nadalje za drvo, kao i ostali lignocelulozni vlaknasti materijali su također izolatori topline i elektriciteta, pokazuju malu termalnu kontrakciju i ekspanziju i imaju dobra akustična svojstva. Omjer izmeđ u vrstoće i težine je vrlo visok za lignocelulozna vlakna kada ih usporedimo s gotovo bilo kojim vlaknom. Ova dana svojstva drva, lignoceluloze su prihvatljivije u usporedbi s ostalim proizvodima.

Drvo i od njega sačinjeni proizvodi, kao što su furnirske ploče, iverice, vlaknatice i OSB mogu biti izdržljive kada se koriste ili instaliraju pod pravilnim uvjetima. Usprkos njegovim pouzdano izvrsnim karakteristikama, lignocelulozni materijali imaju neke probleme. Većina lignoceluloznih materijala su relativno higroskopna. Oni će primiti ili otpustiti vlagu ovisno o temperaturi i relativnoj vlažnosti okolne atmosfere. Drvo uteže kako gubi vlagu ispod točke zasićenosti vlaknaca, odnosno obrnuto bubri dobivanjem vlage. Ova dimenzionalna

nestabilnost je svakako negativna pojava u iskorištenju drva za mnoge proizvode. Zapaljivost drva je također negativno svojstvo drva. Drvo i proizvodi na bazi drva su također osjetljivi na utjecaj atmosferilija, u kojima sunce, vlaga i onečišćenje zraka mogu inicirati diskoloraciju, pojavu pukotina i površinsku detoraciju. Biološki imbenici jasno napadaju drvo te stvaraju mrlje, trulež te ga omekšavaju. Ovakva detoracija mogu stvoriti gljive, marinski štetnici, različiti kukci koji buše drvo, čak i bakterija koja uzrokuje detoraciju u trupcima koji se skladište u vodi. Proizvodi dobiveni iz lignoceluloznih materijala, izuzev drva, također pokazuju više ili manje identiteta svojstva. S obzirom na iskorištenje ovih obnovljivih izvora u konkurentnom svijetu koje vodi najbolje karakteristike, poboljšanje ovih neatraktivnih svojstava je imperativ. S obzirom da su ove promjene kemijske, moguće je ova nepoželjna svojstva drva eliminirati, izbjeći ili ih čak povećati modificiranjem temeljne kemije lignoceluloznih polimera.

Nadalje, drvo ima ograničenu termoplastičnost. Iako se može savijati pod parom i kemijskim postupkom, drvo obično izgori prije nego što se omekša ili postane dovoljno plastičan za vruće lijevanje u kalupe ili ekstruziju. Ove dvije tehnike su važne smjerovi za oblikovanje materijala u vrlo brzom proizvodnji kompozita, pa su prema tome ključni za cjenovno djelotvoran proboj lignoceluloznog materijala na tržište kompozita. Kemijska modifikacija drva pruža na in poboljšanja njegove termoplastičnosti.

Jasno je da postupci za kemijsku modifikaciju drva i ostalih lignoceluloznih materijala nude velike i različite mogućnosti za proizvodnju novih generacija proizvoda s izuzetnim karakteristikama i kvalitetom koji se mogu nadmetati s termoplastičnim i kompozitnim materijalima na bazi vlakana. Zanimanje o kemijskim modifikacijama lignoceluloznog materijala je evidentno u znanstvenoj literaturi zadnjih 25 godina, te su istraživači diljem svijeta prepoznali potencijal kemijske modifikacije i njene upotrebe na proizvodima dobivenih iz biobaznih materijala (Antonovi, 2008).

1.2. KEMIJSKI SASTAV DRVA

Drvo je kao i svi biljni materijali, kompleks različitih kemijskih tvari. Pojam "kompleks" zna i da nije poznato kako su pojedine tvari drva povezane međusobno u staničnim stijenkama te da li su te veze kemijskog (kovalentne veze) ili fizikalnog (molekularne veze) karaktera. Poznavanje kemijskog sastava drva važno je za znanstvena istraživanja drva kao prirodne tvari, za biokemiju i fiziologiju drva, a isto tako za tehnološku preradu i obradu drva, što naročito dolazi do izražaja kod kemijske prerade, površinske obrade, zaštite drva i sličnih postupaka. U posljednjim desetljećima drvo se posebice promatra kao perspektivna sirovina za kemijsku industriju, što je i dalo novi zamah u istraživanju kemije drva i njegovih osnovnih sastojaka (Antonovi, 2008).

Poznavanje kemijskog sastava drva važno je za znanstvena istraživanja drva kao prirodne tvari, za biokemiju i fiziologiju drva, a isto tako za tehnološku preradu i obradu drva, što naročito dolazi do izražaja kod kemijske prerade, površinske obrade, zaštite drva i sličnih postupaka.

Prije istraživanja bilo kojeg materijala, vrlo je važno znati ponešto o njegovoj općenitoj prirodi i sastavu. Metode koje se mogu primijeniti za izolaciju (odvajanje) komponenta drva i za analize moraju se prihvatiti s razumijevanjem ponašanja komponenta i efekata ostalih komponenta koji mogu utjecati na željenu pripremu ili analitički postupak. Iako su u literaturama prikazane različite sheme izolacije pojedinih komponenta drva, ne postoji niti jedna metoda koja dozvoljava kompletnu i kvantitativnu izolaciju svih drvnih komponenta.

1.2.1. Elementarni sastav drva

Općenito je poznato da se rast stabla odvija pod kontrolom reakcije fotosinteze, koja uključuje reakcije proizvode i različite ugljikohidrate iz ugljikovog dioksida i vode uz prisutnost klorofila i Sunčevog svjetla. To znači da je elementarni sastav drva sastavljen iz elemenata ugljika (C), vodika (H) i kisika (O), a apsolutna suha tvar raznih vrsta drva pokazuje male razlike u elementarnom sastavu. Također je poznato da u elementarni sastav drva ulazi i dušik (N), no on se zbog svog relativno malog udjela niti ne uračunava u ukupni elementarni sastav (za različite vrste drva varira između 0.10-0.17%).

Tablica 1. Prosječan elementarni sastav u a.s. drvu

<i>Element</i>	<i>%</i>
C	49.5
H	6.3
O	44.2

Tablica 2. Elementarni sastav raznih vrsta drva u apsolutno suhom stanju

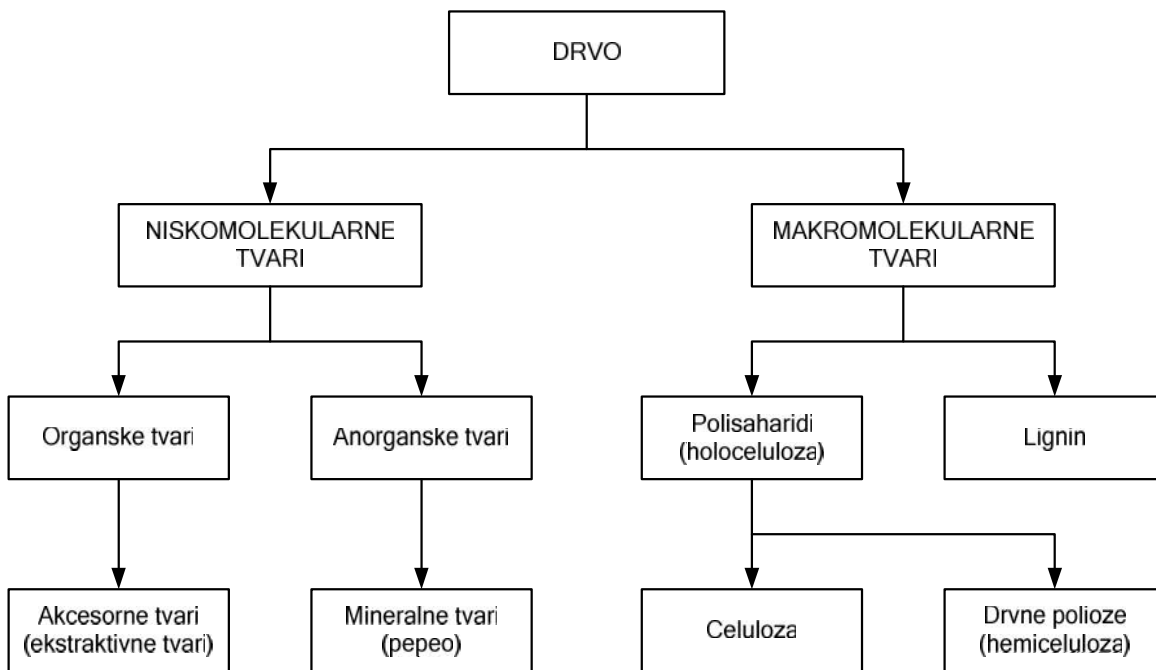
<i>Vrsta drva</i>	<i>C %</i>	<i>H %</i>	<i>O %</i>
Bukovina	48.5	6.3	45.2
Hrastovina	49.4	6.1	44.5
Topolovina	49.7	6.3	44.0
Brezovina	48.6	6.4	45.0
Jasenovina	49.4	6.1	44.5
Lipovina	49.4	6.9	43.7
Brijestovina	50.2	6.4	43.4
Javorovina	49.8	6.3	43.9
Smrekovina	49.6	6.4	44.0
Borovina	49.9	6.3	43.8
Ariševina	50.1	6.3	43.6
Jelovina	50.0	6.4	43.6

1.2.2. Grupni kemijski sastav drva

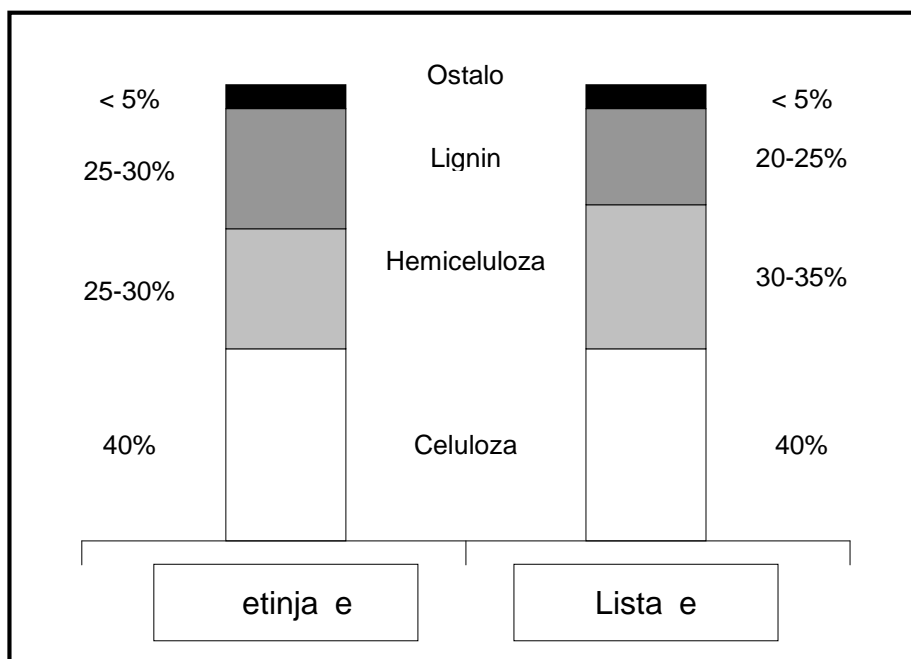
Što se tiče kemijskih sastavnih dijelova drva, mora se napraviti razlika između glavnih makromolekularnih tvari stani ne stijenke kao što su celuloza, drvene polioze (hemiceluloza) i lignin, koji su prisutni u svim vrstama drva, i sporednih akcesornih tvari ili ekstraktivnog materijala drva (tvari niske molekularne težine) kao što su ekstraktivne i mineralne tvari, neke organske tvari topljive u vodi i anorganske tvari, koje su općenito više vezane za određene vrste drva (slika 1). Općeniti kemijski sastav debla drva razlikuje se u nekim dijelovima od ostalih makroskopskih dijelova stabla. S druge strane, poznato je da postoje neke promjenljivosti kemijskog sastava unutar istog stabla, pogotovo u radijalnom smjeru, kao i razlike između normalnog i reakcijskog drva.

I kod četinjača i listača, sadržaj celuloze je više ili manje isti (40-45% na apsolutno suhu tvar), ali četinjača u pravilu sadrže manje hemiceluloze a više lignina. Sadržaj hemiceluloze u četinjača je između 25-30%, a kod listača 30-35%, a sadržaj lignina četinjača se uglavnom kreće od 25-30%, dok se sadržaj lignina u listača kreće između 20-25% na apsolutno suhu tvar. Akcesorne tvari

u drvu uobičajeno imaju vrijednosti oko 5% gledano na apsolutno suhi uzorak (sl. 2).



Slika 1. Općenita shema grupnog kemijskog sastava drva (prema Fengelu i Wegeneru, 1989)



Slika 2. Prosječni kemijski sastav etinja i lista

Tablica 3. Maseni udjeli kemijskih komponenata u apsolutno suhom drvu u postotcima

Vrsta drva	Celuloza	Lignin	Drvne polioze		Akcesorne tvari	Pepeo
			Pentozani	Heksozani		
Bor	42,0	29,5	10,8	12,8	4,4	0,5
Smreka	46,0	30,0	7,0	13,0	3,3	0,7
Bukva	45,4	22,7	24,3	4,3	2,4	0,9
Topola	47,4	22,5	22,7	2,6	4,0	0,8
Breza	42,0	25,3	23,7	4,6	3,7	0,7

Navedeni podaci o kemijskom sastavu različitih vrsta drva samo su orijentacijske vrijednosti jer je drvo po sastavu heterogeno. Sastav drva i u iste drvne vrste ovisi o klimatskim uvjetima rasta, pa čak i o mjestu na stablu s kojega smo uzeli uzorak za analizu. Osim toga, dobivene analitičke vrijednosti ovise i o tome kojim se kemijskim postupkom dotični spoj određivao.

1.2.2.1. Niskomolekularne tvari

Osim sastavnih dijelova stanične stijenke drva (celuloze, hemiceluloza i lignin) postoje i brojne komponente koje se nazivaju niskomolekularne tvari drva, i po svojoj niskoj molekularnoj masi spadaju u težinsko niskomolekularne tvari. Prema definiciji, pod niskomolekularnim ili sličnim tvarima drva općenito se smatra da su to tvari koje ne tvore dio lignocelulozne stanične stijenke, ali se nalaze u lumenima stanica, u međuprostoru stanične stijenke ili u unutarstaničnim šupljinama kao što su smolni kanali drva. Iako ove komponente sudjeluju samo s nekoliko postotaka na drvnu masu, oni imaju veliki utjecaj na svojstva i kvalitetu drva. Neke komponente, kao što su određeni metalni ioni, su vrlo bitne za živo stablo i njegovo funkcioniranje.

Niskomolekularne tvari, spadaju u vrlo različite grupe kemijskog sastava, i zbog toga je vrlo teško pronaći jasnu i potpuno razumljivu ali opsežnu klasifikaciju sustava. Jednostavna klasifikacija može se napraviti podjelom na:

- ☞ organske tvari ⇒ koje se uobičajeno nazivaju akcesorne ili ekstraktivne tvari, i
- ☞ anorganske tvari ⇒ koje dobijemo kao pepeo (mineralne tvari).

Organske ili akcesorne tvari

Akcesorne tvari, koje još zbog načina njihove izolacije nazivamo i ekstraktivne tvari, uključuju veliki broj različitih kemijskih tvari, koje su akumulirane

u određenim tkivima drva, kao što su srž, unutarstani ne šupljine (smolni kanali i etinja) i u nekim slučajevima rezervni materijal u živom dijelu drva (bijel). Ove tvari možemo podijeliti na:

1. alifatske i alicikličke spojeve: terpeni i terpenoidi (uključujući i smolne kiseline i steroide), esteri masnih kiselina (masti i voskovi), masne kiseline i alkoholi, alkani,
2. fenolne spojeve: jednostavni fenoli, stilbeni, lignani, izoflavoni i izoflavonidi, kondenzirani tanini, flavonoidi, hidroliziraju i tanini,
3. ostale spojeve: šećeri, ciklotoli, tropoloni, amino kiseline, alkaloidi, kumarini, kinoni.

Anorganske ili mineralne tvari

Sokovi koji se nalaze u drvu iznose oko 4% od njegove ukupne mase, a to su otopine minerala čiji sastav ovisi o tlu na kojem stablo raste, odnosno od mineralnih tvari koje se nalaze u tlu (tablica 4). Mineralne tvari koje su unijete iz tla u drvo kretanjem vode, podižu se kanalima drva u lišće.

Tablica 4. Prosječan sadržaj elemenata u suhoj tvari etinja i lista

Granica ppm	Elementi															
400-1000	K	Ca														
100-400	Mg	P														
10-100	F	Na	Si	S	Mn	Fe	Zn	Ba								
1-10	B	Al	Ti	Cu	Ge	Se	Rb	Sr	Y	Nb	Ru	Pd	Cd	Te	Pt	
0.1-1	Cr	Ni	Br	Rh	Ag	Sn	Cs	Ta	Os							
< 0.1	Li	Sc	V	Co	Ga	As	Zr	Mo	In	Sb	I	Hf	W	Re	Ir	
	Au	Hg	Pb	Bi												

U drvim iz umjerenih zona, elementi osim ugljika, vodika, kisika i dušika tvore između 0.1-0.5% suhe tvari drva, gdje oni iz tropskih i subtropskih područja tvore čak do 5%. U praksi, ukupni sadržaj anorganskih tvari drva se mjeri kao pepeo, čiji se ostatak dobije spaljivanjem organske tvari uzorka drva na visokim temperaturama. Pepeo sadrži uglavnom različite metalne okside, te su prosječne vrijednosti za sadržaj pepela komercijalnih vrsta etinja i lista općenito u granicama između 0.3-1.5% suhe tvari drva. Također postoji i znatna ovisnost

sadržaja i sastava pepela o uvjetima prirodnog okoliša pod kojima raste stablo s jedne strane i smještaju unutar drva s druge strane.

Glavni sastojci pepela su elementi kao što su kalij, kalcij i magnezij, koji tvore oko 80% ukupnog anorganskog elementarnog sadržaja etinja a i lista a. Osim njih tu su još i natrij, aluminij i željezo. Svi ovi elementi dolaze vezani u obliku karbonata, fosfata, silikata i sulfata. Također, u pepelu drva nalaze se u tragovima mangan, olovo, cink, bakar, kobalt, nikal, torij i drugi.

Pepeo drva je naročito bogat kalcijem koji čini 50-75% ukupne mase pepela iskazan kao CaO, kalijem koji čini 10-30% iskazan kao K₂O, magnezija 5-10% i aluminija, željeza i natrija od 1-2%. Silicij, fosfor i sulfati su sastavni dijelovi svakog pepela, ali je njihova količina različita za svaki dio drva. Pepeo kore sadrži više fosfora od pepela bijeli, a pepeo bijeli više od pepela srži.

1.2.2.2. Makromolekularne tvari

Kako smo već prije spomenuli, makromolekularne tvari su temeljni kemijski sastavni dijelovi stanične stijenke drva, koje uključuju polisaharide celulozu i drvene polioze, te lignin.

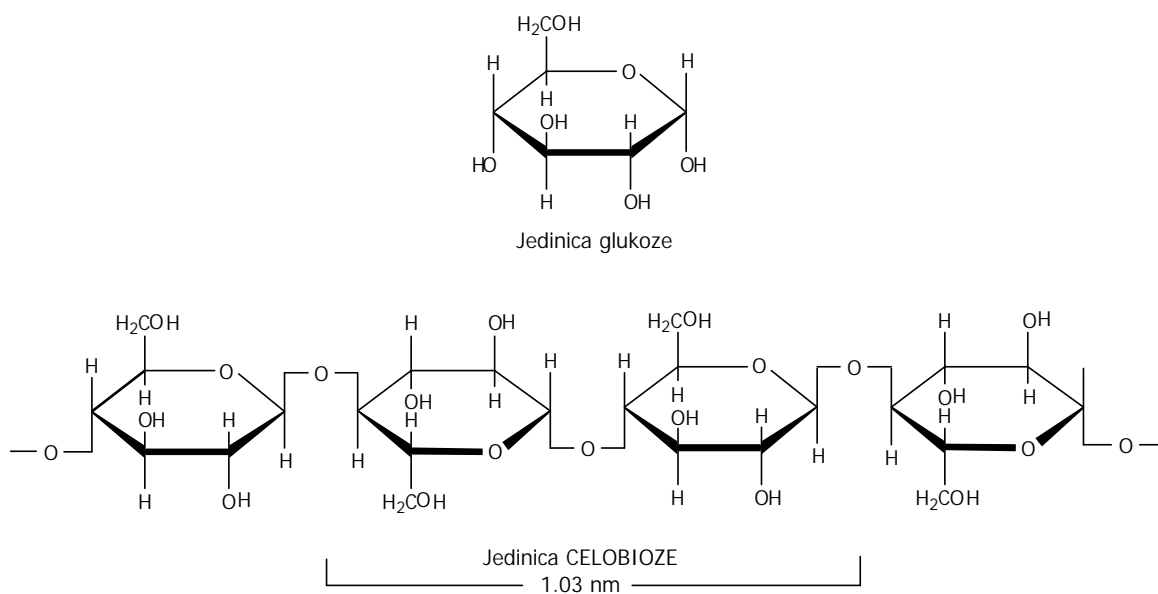
Celuloza

Celuloza je glavna komponenta drva, tvore i oko jedne polovine svih komponenata bilo u etinja ama bilo u lista ama. Može se ukratko definirati kao linearan težinski visoko molekularan polimer građen isključivo od jedinica -D-glukoze. Zbog svojih kemijskih i fizičkih svojstava, kao i zbog njene nadmolekularne strukture, celuloza može u potpunosti ispunjavati svoju funkciju kao glavne strukturne komponente stanične stijenke biljaka.

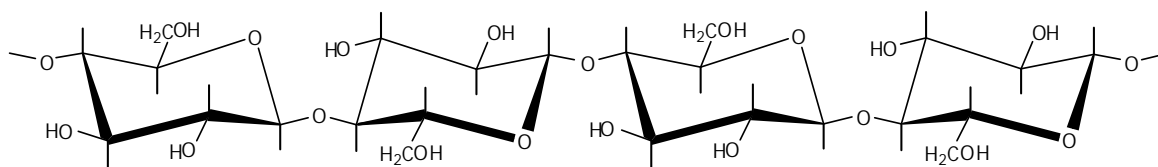
Celuloza je osnovni strukturni temelj biljnih stanica, te je kao takva najvažnija prirodna tvar koju proizvode živi organizmi. U biosferi se 27·10¹⁰ t ugljika nalazi u živim organizmima, od toga se 99% odnosi na biljke. U celulozi se nalazi 40% ukupnog ugljika biljaka (u ligninu 30%, u ostalim polisaharidima 26%) što odgovara količini oko 26,5·10¹⁰ t celuloze u svim biljkama. Distribuirana je u svim biljkama od visoko razvijenih stabala pa sve do primitivnih organizama, kao što su morske trave, jednostanični organizmi i bakterije. Najviše celuloza u prirodi je vlakno pamuka, koje sadrže 95-99% celuloze iskazano na apsolutno suhu tvar, lan sadrži 80-90% celuloze, konoplja 65-75%, juta 60-70% i ramija oko 85% celuloze.

Celuloza, kao glavni građevni element drva, tvori oko 40% suhe tvari u većini vrsta drva (i u četinjačama i u listnačama), te je predominantno smještena u sekundarnoj staničnoj stijenci.

Celuloza sadrži jedinice β -D-glukopiranoze koje su tako povezane da tvore molekularni lanac. Prema tome, celuloza se može opisati kao linearno polimerni glukan s jednolikom strukturom lanca. Jedinice su međusobno povezane β -(1-4)-glikozidnim vezama. Dvije susjedne jedinice glukoze povezane su međusobno eliminacijom jedne molekule vode između njihovih hidroksilnih grupa na ugljiku 1 i ugljiku 4. β -pozicija OH-grupe na C1 zaokrenuta je za 180° na slijede u jedinicu glukoze oko C1-C4 osi prstena piranoze (slika 3). Ponavljajuća jedinica celuloznog lanca se naziva **celobiozna jedinica** (osnovna građevna jedinica je zapravo disaharid) s dužinom od 1,03 nm (slika 4). Kao rezultat, linearni celulozni lanac je žilav i ravan u usporedbi s heličnom tvorevinom frakcije α -vezane amilaze škroba.



Slika 3. Kemijska formula glukoze i celuloznog lanca (centralni dio i završeci molekula)



Slika 4. Stereo-kemijska formula celuloze

Lignin

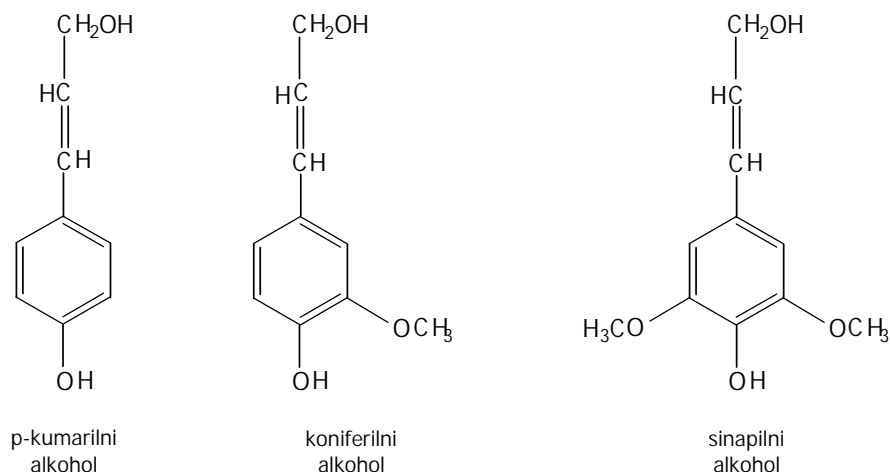
Lignin je treća velika komponenta stanične stijenke drva (20-40%), smješten je u staničnoj stijenci i srednjoj lameli kao obložna tvar, slijede i tvorbu polisaharida, a služi kao cement između drvnih vlakana, kao sredstvo ukrivanja unutar vlakana, kao brana enzimskoj razgradnji stanične stijenke, te je njegova fizikalna uloga ojačanje drvene strukture što relativno usko deblo može nositi cijelo stablo koje je često više i od 100 m. Kemijska je i morfološka komponenta staničnih ćelija viših biljaka, gdje izgrađuje provodno stanično je specijalizirano za provod tekućine, nosilac je mehaničkih svojstava, tj. na sebe prima sva statička i dinamička naprezanja koja se u drvu javljaju, a ima i obrambenu ulogu prilikom zarađivanja ozljeda mehaničkog podrijetla na stablima (naime, u stanicama se taloži lignin, lignificirane stanice počinju lučiti pluto, a zatim se formira kalogen koji obnavlja peridermu).

Lignini su amorfne trodimenzionalne mreže polimera fenilpropanskih jedinica s mnogo različitih kemijskih veza između monomera koji dovode do složene strukture koja se može objasniti samo u kontekstu i rasprostranjenosti različitih veza. Ova slučajna struktura nastaje iz enzimatski iniciranog slobodnog radikala polimerizacije ligninskih prethodnika u p-hidroksicinamil alkoholne oblike. U četinjačima (koniferima), glavni lignin stvara se iz koniferilnog alkohola (3-metoksi-4-hidroksi-cinamil alkohol), a u listovima, glavni siringilni lignini stvaraju se iz koniferilnog alkohola i sinapilnog alkohola (3,5-dimetoksi-4-hidroksicinamil alkohol) (slika 5).

Prema tome, lignini četinjača i listova razlikuju se po sadržaju metoksila, ali treba napomenuti da ove grupe nedozvoljavaju potencijalna reaktivna mjesta i smanjuju sposobnost vezivanja.

Najvažniji tipovi vezivanja strukturnih jedinica u molekuli lignina su β -O-4 veza kao najučestalija a za njom slijede β -5, 5-5, β -1 i α -O-4 veze.

Aromatski i fenolni karakter lignina debla ovisi o svom izvorniku, kao i o metoksilnom sadržaju. Više od dvije trećine fenilpropanskih jedinica u ligninu su vezane ugljik-kisik (eterskim) vezama, dok su ostale ugljik-ugljik veze. Ovo objašnjava utvrđene uvjete potrebne za njegovu depolimerizaciju i nesposobnost postizanja vraćanja u prvobitne monomere. Različiti tipovi funkcionalnih grupa su prisutne i u aromatskom prstenu i u bočnom lancu propana, utječu i na svojstva i reaktivnost lignina.



Slika 5. Osnovne građevne jedinice lignina (tzv. prethodnici lignina)

Drvne polioze (hemiceluloza)

Uz celulozu, u drvu kao i u ostalim biljnim tkivima je prisutan veliki broj različitih polisaharida koji se nazivaju polioze ili hemiceluloze, a nazivaju se još i nisko molekularne celuloze. Sadržaj hemiceluloza se kreće između 20-35% od ukupne mase drva, a uglavnom se nalaze u primarnim i sekundarnim staničnim stijenkama, te se nalaze u izrazito malim količinama i u središnjoj lameli stanica drva. Danas je poznato da hemiceluloza pripada grupi heterogenih polisaharida koji se stvaraju kroz biosintetske puteve različite nego celuloza, te je poznato da celuloza pripada grupi homopolisaharida, a hemiceluloza heteropolisaharidima. Da bi se izbjegle zabune u ovom radu necelulozne polisaharide ćemo nazivati polioze.

Drvne polioze se razlikuju od celuloze po sastavu različitih jedinica šećera, po mnogo kraćem molekulskom lancu i po granjanju lanca molekula. Jedinice šećera (anhidro-šećeri) koji tvore polioze mogu se podijeliti na grupe kao što su pentoze, heksoze, heksouronske kiseline i deoksi-heksoze. Glavni lanac polioza može sadržavati samo jednu jedinicu (homopolimer), npr. ksilani, ili dvije ili više jedinica (heteropolimer), npr. glukomanani. Neke od ovih jedinica su uvijek ili ponekad bočne grupe glavnog lanca, npr. 4-O-metilglukuronska kiselina, galaktoza, itd.

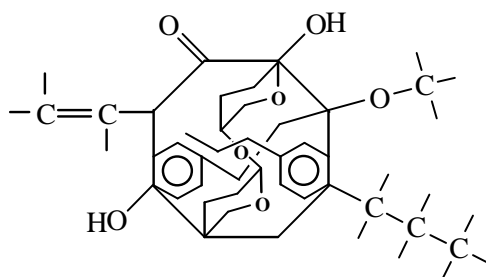
Klasificirana podjela polioza je na heksozane, pentozane i poliuronide. Ovo je dosta gruba podjela koja ne uzima u obzir da su jedinice šećera iz različitih grupa pomiješane u većini polioza. Druga podjela koja je bazirana na ponašanju u vezama prema odvajanju od celuloze dijeli na polioze koje se mogu ekstrahirati iz holoceluloze i nazivaju se necelulozni glikozani i na ostatak koji se naziva

celulozni glikozani, koji se dalje dijele na celulozne i neglukozne celulozne glikozane. Klasifikacija prema glavnim komponentama polioza pokazala se korisnom do danas, a u tom sustavu polioze se dijele na ksilane, manane, galaktane, itd.

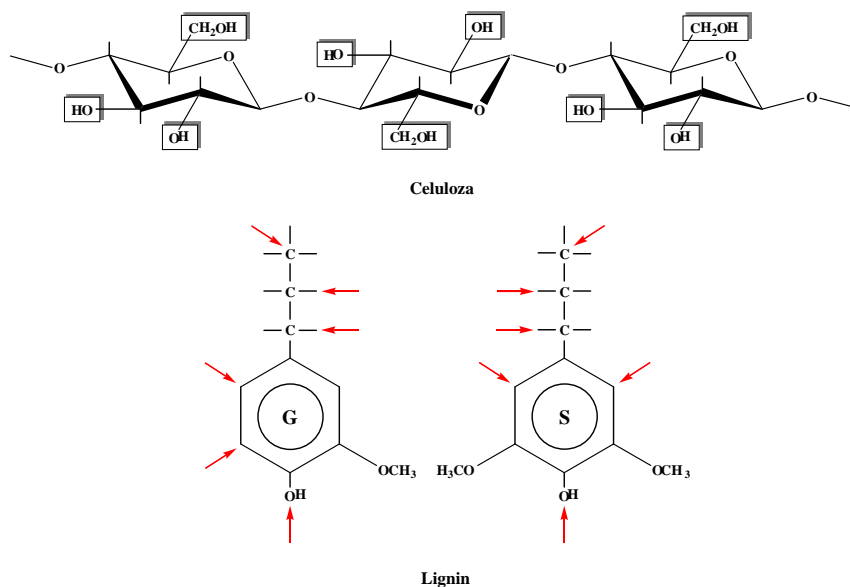
Drvne polioze se razlikuju od celuloze po sastavu različitih jedinica šećera, po mnogobrojnim molekulskim lancima i po granjanju lanca molekula. Jedinice šećera (anhidrošećeri) koji tvore polioze mogu se podijeliti na grupe kao što su pentoze, heksoze, heksouronske kiseline i deoksi-heksoze (slika 6). Glavni lanac polioza može sadržavati samo jednu jedinicu (homopolimer), npr. ksilani, ili dvije ili više jedinica (heteropolimer), npr. glukomanani. Neke od ovih jedinica su uvijek ili ponekad bočne grupe glavnog lanca, npr. 4-O-metilglukuronska kiselina, galaktoza, itd.

1.2.3. Kemijske karakteristike i reaktivnost drva

Kao što smo naveli prije, lignocelulozni materijali sadrže celulozu, hemicelulozu i lignin. Ovi polimeri posjeduju mnoge aktivne funkcionalne grupe koje dopuštaju reakciju. U kratko, potencijalna mjesta za kemijske reakcije u lignoceluloznim materijalima, celulozi i ligninu su općenito prikazana na slici 6 i 7. Ova reakcijska mjesta ili funkcionalne grupe su primarni i sekundarni hidroksili, karbonili, karboksili (ester), ugljik-ugljik, eter i acetalne veze. Etilenske i grupe koje sadrže sumpor se mogu također pronaći u ligninu. Virtualno svaki tip reagenata sposobnih za reagiranje s ovim funkcionalnim grupama se mogu primjeniti na drvo, a vezano za to literatura je puna primjera. Uz to, bazirano na različitim funkcionalnim grupama drva, eterifikaciji, esterifikaciji, alkilaciji, hidroksialkilaciji, cjepljena kopolimerizaciji, umrežavanju i oksidaciji su primjenjene na temelju kojih je dobivena serija proizvoda s mnogim primjenama.



Slika 6. Pojednostavljena ilustracija funkcionalnih grupa u lignoceluloznim materijalima



Slika 7. Potencijalna mjesta za kemijske reakcije u celulozi i ligninu

Mnogi proizvodi s industrijskom vrijednoš u su proizvedeni iz drva i lignoceluloznih materijala. Optimalni uvjeti za reakciju je dobro utvr eno na temelju znanstvenih ili industrijskih istraživanja. Me utim, za iskorištavanje ove temeljne kemije za redizajn drvnih proizvoda ili lignoceluloznih materijala s superiornijim svojstvima e biti glavni cilj kemijske modifikacije drva u 21. stolje u.

2. CILJ RADA

Termin drvna biomasa odnosi se na ostatke u drvnoj industriji i reciklirano drvo. Pod pojmom ostatak u drvnoj industriji mislimo na ostatke nastale obradom drva kao što su piljevina i iverje ali također i na ostatke od drvno-kompozitnih materijala sa većinskim udjelom drva. U reciklirano drvo svrstavamo korištene proizvode od drva ili drvno-kompozitnih materijala sa većinskim udjelom drva. Kako bi se osigurala neškodljiva uporaba otpadnog drva, potrebno je pridržavati se određenih zakona i normi, pri čemu treba naglasiti različitost istih kod uporabe u proizvodnji kompozitnih materijala od onih kod uporabe za energiju. Bitan imbenik za ekološki prihvatljivo korištenje drvne biomase, a pogotovo recikliranog drva, je analiza prisutnost teških metala (elemenata u tragovima). Najvažniji kriterij za uporabu otpadnog drva, a pogotovo upotrebljenog drva je ispitivanje kemijskog sastava na teške elemente kao što su arsen (As), olovo (Pb), kadmij (Cd), krom (Cr), živa (Hg), na klor (Cl) i fluor (F), te na pentaklorfenil i poliklorirane bifenile.

Cilj ovoga završnog rada bio je odrediti koncentracije nekih teških metala, a naglasak je stavljen na kadmij (Cd), olovo (Pb), Krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni) i kobalt (Co) koji se nalaze u drvnoj biomasi koja se upotrebljava za izradu peleta. Za provjeru sadržaja teških metala koristili smo se CEN/TS 15297:2006 normom koja koristi FAAS (flame atomic absorption spectrometry). Na temelju dobivenih rezultata izvršila se kategorizacija drvne biomase kao sirovine za izradu peleta.

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Zbog konstantnog povećanja potrošnje i ograničenih izvora fosilnih goriva te njihovog štetnog utjecaja na okoliš i fluktuacija njihovih cijena traži se alternativni izvor energije i stoga se sve više treba orijentirati na proizvodnju energije od lignoceluloznih materijala i postizanje njihove ekološke prihvatljivosti i cijene.

Drvo kao lignocelulozna biomasa je jedno od najvrijednijih materijala široke primjene zbog svojih izvanrednih karakteristika kao što su visoka gustoća, mala masa, dobra izolacija, dostupnost, itd. Velika potrošnja drva uzrokuje povećanje količine drvene biomase. Oporaba te drvene mase može pridonijeti smanjenju emisije CO₂ u atmosferu. Također, upotreba drvnih ostataka bi pridonijela smanjenju potrošnje fosilnih goriva, minimalizaciji odlaganja otpada i redukciji ovisnosti o uvozu goriva. Dok je rasla potrošnja ogrjevnog drva, korištenje otpadne biomase je bilo zanemareno. Ovo je djelomično uzrokovano zbog miješanja drvnog ostatka s ostalim otpadom, nemogućnosti za razvrstavanje što inhibira reciklažu nepraktičnom. Ipak, sagorjevanje drvnih ostataka predstavlja rizik za okoliš zbog svog kemijskog sastava i prisutnosti organskih aditiva koji mogu rezultirati oslobađanjem toksičnih spojeva u različitim koncentracijama. Također, industrijski drveni otpad može biti kontaminiran s nekoliko elemenata u tragovima što može biti uzrokovano utjecajem okoliša, prijašnjim nanošenjem tvari za bojanje drva ili bojanja, nekim tehnološkim procesima, koje pri izgaranju na visokim temperaturama budu otpušteni u zrak i tako zagađuju atmosferu. Nadalje, te iste tvari otopljene u vodi mogu zagađiti tlo i onečišćati podzemne vode ako se skladište na otvorenom prostoru.

Podjela drvnog otpada:

1. kemijski netretirano otpadno drvo lista i gredica, sa ili bez kore, ili kora iz industrijskih operacija,
2. kemijski tretirano otpadno drvo, vlakna i drvni sastojci, sa ili bez kore ili kora iz industrijskih operacija,
3. njihove mješavine.

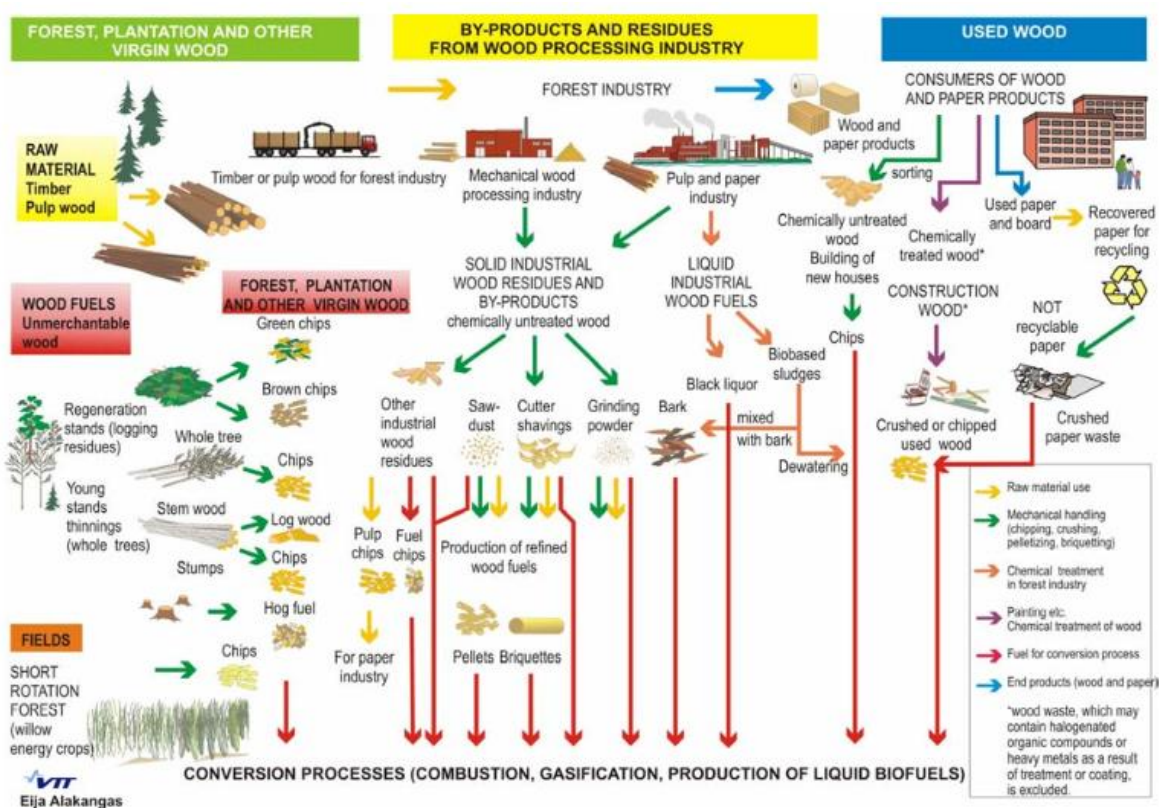
Podjela recikliranog drvnog otpada:

1. kemijski netretirano drvo, sa ili bez kore ili kora,
2. kemijski tretirano drvo, sa ili bez kore, ili kora,

3. njihove mješavine.

Uz to što se drveni otpad može koristiti kao materijal za biogorivo, tako se može koristiti za izradu ploča na bazi drva, kao podloga na podu za domaće životinje i kao vanjska i unutarnja dekoracija.

Proces stvaranja peleta iz biomase uključuje povećanje mase i energije tvrdi s malom volumnom gustoćom materijalima kao što je piljevina. Ovaj proces smanjuje cijenu koštanja prijevoza i omogućuje lakšu manipulaciju materijalom uz smanjeno stvaranje prašine. Generalno, kvaliteta peleta ovisi o kemijskim, mehaničkim, i fizičkim biomase u smislu termičke iskoristivosti. Neki od ovih parametara su ovisni o drvnj sirovini kao materijalu a neki o kvaliteti proizvodnog procesa.

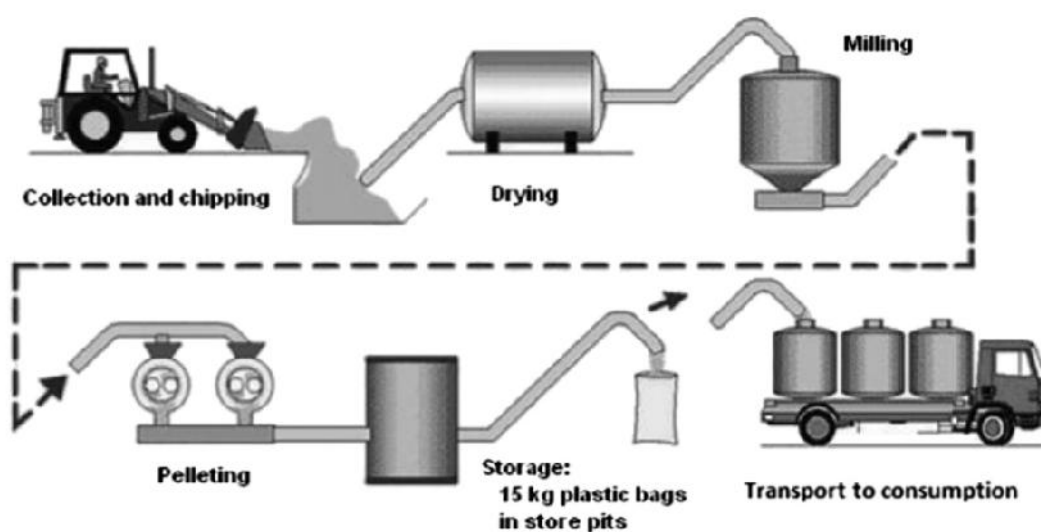


Slika 8. Klasifikacija drvene biomase (Izvor: EUBIONETIII - Alakangas, E.: Classification of biomass origin in European solid biofuels standards)

Osim energetske vrijednosti peleta krajnjim korisnicima su važne dvije stvari: (1) emisije koje nastaju izgaranjem peleta, te (2) upotreba peleta u kotlovima i peima. Zbog toga su mnoge države u europskoj razvile standarde za kvalitetu, skladištenje, transport i sagorijevanje prešanog biogoriva. To uključuje parametre i smjernice koje se sastoje od: masene i volumne gustoće, sadržaja vlage, tvrdoće,

broju estica, veličini estica, kemijskom sastavu, sastavu pepela, i ogrjevnosti. Odrеdne europske zemlje su razvile standarde koji specificiraju kontrolne parametre i smjernice sa osvrtom na garanciju efektivnog i ekološki prihvatljivog sagorijevanja peleta. Također su uzete u obzir i smjernice European Standard Committee CEN/TC 335 prešana biogoriva.

Ponašanje drvnog otpada kao goriva je slično onom ogrjevnom drvu. Industrijsko otpadno drvo je često suho i tako ima veću kalorijsku vrijednost od često korištenog ogrjevnog drva. Ali industrijsko otpadno drvo može sadržavati neistovjetne tvari koje mogu ubrzati nastajanje taloga i korozije u kotlovima. Također, prisutnost pepela može imati značajne učinke.



Slika 9. Prikaz postupka proizvodnje peleta (Izvor: Zamorano et al., 2011)

Kontaminacija industrijskog otpadnog drva se može podijeliti u dvije skupine: kemijsko i mehaničko. Kemijske onečislenje je manje-više trajno adhezirano u drvu i gotovo nemoguće za ukloniti dok je mehaničko moguće odstraniti. Metode za utvrđivanje neistovjetnosti je potrebno za postavljanje i popravljavanje kvalitete proizvoda. Nažalost konzervirano drvo nije jedini izvor neistovjetnosti. Ono se u obliku metala i organskih molekula pojavljuje u sastavu boja, lakova i politura.

Da bi se prije prijelaza neistovjetnosti u proizvode od otpadnog drva nadgledaju se sljedeći parametri:

1. teški metali kao arsen, kadmij, krom, bakar, živa, nikal, olovo, talij i cink,
2. policiklički aromatski ugljikovodici,
3. halogeni elementi,
4. pentaklorofenoli,

5. poliklorirani bifenili,
6. nestabilni organski spojevi.

Za dobivanje potrebnih podataka o kemijskom sastavu otpadnog drva i njegovom zadovoljavanju kvalitativnih kriterija koriste se raznolike metode detekcije. Dali je neka ne isto a rizik ili ne odre uje se po njenom kemijskom sastavu, njenoj koncentraciji u mediju (zrak, voda, hrana) i njenoj konzumaciji. U obzir se mora uzeti na in konzumacije i prag tolerancije (koli inu koju ovjek može podnijeti). Dakle, razli iti proizvodi nose razli ite rizike.

Otpadno drvo kao biogorivo ima razli ite rizike s obzirom na njegov na in pripreme i upotrebe. Jedan od rizika je drvo tretirano otrovnim tvarima u svrhu o uvanja. To drvo pri preradi za biogorivo može otpuštati odre enu koli inu prašine koja obi no sadrži višu koncentraciju otrovnih tvari nego izvorno otpadno drvo. Prašina se može progutati ili inhalirati od strane radnika ili se može pustiti u atmosferu zrakom. Ukupan rizik ovisi o koncentraciji otrovnih tvari i vremenu izloženosti. Bez pravilne zaštite od prašine ovo može postati jedan od glavnih poslovnih rizika za radnike.

Drugi rizik koji postoji je mobilizacija otrovnih tvari izgaranjem. estice koje se oslobaaju pridonose prašini. Oksidi metala osloboeni izgaranjem ne predstavljaju problem u bolje opremljenim tvornicama zbog njihovih filtera. Izgaranja u privatnim ku anstvima bi mogla pridonijeti op em zaga enju metalima i ona su nepoželjna, ak i ako su koncentracije otrova niske.

Bitan imbenik za ekološki prihvatljivo korištenje drvne biomase, a pogotovo recikliranog drva, je analiza prisutnost teških metala (elemenata u tragovima). U ovom radu se naglasak stavlja na kadmij (Cd), olovo (Pb), Krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni) i kobalt (Co) koji se nalaze u drvnoj biomasi koja se upotrebljava za izradu peleta. Za provjeru sadržaja teških metala koristi se CEN/TS 15297:2006 standard koji koristi FAAS (flame atomic absorption spectrometry). Na temelju dobivenih rezultata izvršila se kategorizacija drvne biomase kao sirovine za izradu peleta.

4. MATERIJALI I METODE

U ovom završnom radu su se kemijskom analizom određivala sadržaj i koncentracija kadmija (Cd), olova (Pb), kroma (Cr), bakra (Cu), nikla (Ni) i kobalta (Co) u otpadnom drvu koji bi se mogao koristiti za izradu peleta po CEN/TS 15297:2006 standardu koriste i atomsku apsorpcijsku spektroskopiju. Odabrani elementi imaju određenu granicu emisije prema Europskoj direktivi. Nadalje, širok spektar teških elemenata se može pronaći u različitim drvnim otpacima.

U tablici 1. predstavljena su 15 uzoraka otpadnog industrijskog drva na kojem je izvršena analiza sadržaja ili koncentracije teških metala. Uzorci su dobiveni na različitim odlagalištima otpadnog drva proizvođača ili dobavljača. Kako je prikazano u tablici, uzorci industrijskog otpadnog drva izvorno su dobiveni iz industrije željeznih pragova i telefonskih stupova, industrije ploštastog materijala od drva (vlaknatice, MDF) i industrije građevinskog drva (dovratnici, unutarnja vrata, prozori, prozorske klupice, krovni prozora).

Tablica 5. Različiti uzorci dobiveni iz industrijskog drvnog otpada za analizu teških elemenata

Br.	Naziv uzorka	Skraćenica	Karakteristike uzorka
1	Željezni ki prag	ŽP-H-NT	Hrastovina, kemijski netretirano
2	Željezni ki prag	ŽP-H-T	Hrastovina, kemijski tretirano s kreozotnim uljem
3	Željezni ki prag	ŽP-B-NT	Bukovina, kemijski netretirano
4	Željezni ki prag	ŽP-B-T	Bukovina, kemijski tretirano s kreozotnim uljem
5	Telefonski stup	TS	Jelovina, kemijski tretirano
6	Iverica furnirana	IT-F	Troslojna, oplemenjena s hrastovim i trešnjinim furnirom, furniri lakirani
7	Iverica furnirana	IT-FL	Troslojna, oplemenjena s hrastovim furnirom, lajsne
8	Iverica oplemenjena	IT-O	Troslojna, oplemenjena s folijom i melaminskim laminatom, obrubljena ABS (akrilonitril butadien stiren)
9	Zidna obloga	ZO-MDF	MDF (srednje gusta vlaknatica), oplemenjena folijom
10	Zidna obloga	ZO	Smrekovina i jelovina, lakirano
11	Unutarnji dovratnik	DV	Hrastovina, premazano akrilnom bojom
12	Unutrašnja sobna vrata s lajsnama	SV-L	Hrastovina, premazana močilom i lakirana
13	Doprozornik	DP	Jelovina i smrekovina, premazana lazuzrom i lakirana
14	Prozor + klupica	P-PK	Jelovina i smrekovina, premazana akrilnom bojom
15	Krovni prozor + doprozornik	KP-DP	Jelovina i smrekovina, premazana lazuzrom

4.1. Priprema uzoraka otpadnog drva

Cilj veine postupaka uzorkovanja je da se dobiju uzorci koji e predstavljati cijelu populaciju objekta istraživanja, gdje e tada dobiveni rezultati analiza biti istovjetni za tu populaciju. Za postupak uzorkovanja koristili smo CEN TS 14778:2005 ispitnu metodu - Metode uzorkovanja (Methods for sampling). Ova ispitna metoda prigodna je za uzorkovanje otpadnog drva za sve kemijske analize, a dani postupak opisuje uzorkovanje u svim oblicima drva, kao što su trupci, sjeke ili drvena prašina.

Odabir uzoraka temeljio se je na "vjerovatnom planu uzorkovanja", koji zahtjeva da standardna devijacija mjerenja svojstava objekta istraživanja mora biti poznata iz prijašnjih istraživanja. Prema njemu se može izračunati broj poduzoraka potrebnih da bi unutar definiranog stupnja vjerovatnosti osigurali srednju vrijednost kvalitetnih uzoraka unutar određenih granica za pojam određivanja.

Usitnjavanje i prosijavanje uzoraka

Uzorci drva se usitnjuju u svrhu postizanja potpune penetracije otapala u uzorak i da bi se osigurala jednostojnost reakcija za svrhe kemijskih analiza.

Za postupak usitnjavanja i prosijavanja uzoraka koristili smo CEN TS 14780:2005 ispitnu metodu - Metode za pripremu uzoraka (Methods for sample preparation). Ova metoda opisuje nam i određivanje sadržaja vode u uzorcima drva.

Na žalost, ne postoji niti jedna metoda usitnjavanja drva u kojoj ne dolazi do razgradnje barem jednog malog dijela polisaharida, ali se ono može svesti na minimalne razmjere. To znači da treba izbjegavati uređaje za usitnjavanje koji tijekom postupka daju visoke temperature, kao i one koji pak daju prejakou sitnjene estice (fine estice i prašina prema DIN klasifikaciji).

Kemijske analize drva i drvnog materijala ovise najprije o prethodnoj pripremi uzorka. Kod usitnjavanja drva, da bi postigli optimalnu pripremu uzorka, moramo uzeti u obzir veliki broj parametara: svojstva materijala, ulazna veličina i količina uzorka, vrijeme usitnjavanja (mljevenja), te željenu krajnju veličinu estica uzorka, svojstvo abrazivnosti mljevenih dijelova, itd.

Usitnjavanje uzoraka drva napravili smo uz pomoć mlina za usitnjavanje Fritsch – Pulverisette 19 (snaga 2 kW, brzina rotora 2800 rpm, izlazna granulacija 0,09-6 mm),



Osušene uzorke smo prosijali pomoću laboratorijske elektromagnetske tresilice sita Cisa RP.08 (frekvencija trešnje 6 kHz – srednje snage, vibracijska amplituda 1.5mm, vrijeme trešnje = 30 min). Veličina standardiziranih sita (ISO – 3310.1) na određene dimenzije tako da su nam estice svih uzoraka uniformne, tj. jednolike u dimenzijama svih estica jednoga uzorka. Treba napomenuti da nema općenitog pravila za određivanje najbolje dimenzije estica drva kod kemijskih analiza ali uobičajeno se koriste uzorci koje imaju dimenzije estica između 0.05-0.4 mm, a ove frakcije predstavljaju 90–95% originalnog uzorka.

4.2. Određivanje sadržaja vode

Kod uzimanja uzorka za analizu, također se uzima dio istog uzorka za određivanje sadržaja vode u uzorku. Za određivanje sadržaja vode u uzorcima drva koristi se infracrveni analizator vlažnosti. Analizator vlažnosti se koristi za brzo i pouzdano određivanje vlažnosti u uzorcima upotrebom termogravimetrijske metode. U klasičnom grijanju u sušioniku, strujanje toplog zraka grije uzorak izvana prema unutra, pri čemu se gubi efikasnost tijekom sušenja, jer kako vlaga isparuje, hladi površinu uzorka. Usporedno tome, IR zrake prodiru u uzorak bez zapreka, odnosno ulaskom u unutrašnjost uzorka, dolazi do pretvaranja estice uzorka u toplinsku energiju, koja stimulira isparavanje vlage tijekom sušenja.

Također, jedna od velikih prednosti ovakvih uređaja je brzo vrijeme analize i visoka ponovljivost. Analizatorom vlažnosti sadržaj vode u uzorku drva odredimo direktnim očitavanjem s digitalnog prikaza na samom uređaju.

4.3. Digestija uzoraka

Digestija uzoraka i analiza koncentracije teških metala se vršila po CENT/TS 15297:2006 standardu koristeći atomsku apsorpcijsku spektrometriju. Volumen i tip reagensa za digestiju uzoraka je malo izmjenjena u odnosu na spomenuti standard zbog AAS-a i njegove specifične procedure digestije. Za digestiju uzoraka, 0,25 g uzorka piljevine stavi se u teflonski spremnik zajedno sa 4 ml dušične kiseline (HNO_3 , 65 % w/w, $\rho = 1,40 \text{ g/ml}$), 3 ml sumporne kiseline (H_2SO_4 , 98 % w/w, $\rho = 1,83 \text{ g/ml}$) i 3 ml hidrofluorne kiseline (HF, 40 % w/w, $\rho = 1,13 \text{ g/ml}$). Nakon toga, spremnik se zatvori i stavi u mikrovalni digestor (pećnica) sa regulatorom temperature. Mikrovalni program za digestiju uzoraka je bio u 6 koraka: (1) 2 min na 180°C , snaga 250 W; (2) 1 min na 180°C , snaga 0W; (3) 6 min na 200°C , snaga 250 W; (4) 5min na 400°C , snaga 220 W; (5) 6 min na 650°C , snaga 230 W; i (6) 3 min ventiliranja. Digestirani uzorak je zatim razrijeđen s destiliranom vodom u 50 ml plastičnoj odmjernoj tikvici, te su teški metali određeni na FAAS. Za svaki uzorak se je napravilo 5 digestija.

4.4. Analiza teških elemenata

Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) je najčešće korištena tehnika u određivanju koncentracije metala u uzorcima, te se koristi u analizi koncentracija više od 60 različitih metala u otopini. AAS koristi plamenu ili grafitnu pećicu da atomizira tekući uzorak (FAAS). Zraka svjetlosti, dobivena šupljom katodnom lampom, je fokusirana kroz plamen na detektor pozicioniran nasuprot izvora svjetlosti. Tip šuplje katodne lampe ovisi o metalu koji želimo analizirati, i emitira svjetlost određenog dijela spektra i energije. Elektroni atoma u plamenu se podižu u višu orbitalu i apsorbiraju ovu energiju. Sadržaj energije je specifičan za određenu elektronsku tranziciju u elementu. S obzirom da je otpuštena energija lampe poznata, te se količina snimljena na detektoru može izmjeriti, moguće je izračunati koliko se je tranzicija desilo. S obzirom da je signal postignut, on je proporcionalan koncentraciji elementa koji se mjeri.

Uzorci su analizirani korištenjem Perkin-Elmer AAnalyst 200 atomskim absorpcijskim spektrofotometrom (FAAS) u serijama i kontroliranim uz pomoć WinLab 32 programom. Analize su kalibrirane korištenjem serije referentnih otopina za svaki teški metal, a slijepa proba je bila 1% HNO₃.

4.5. Statistička analiza

Značajna razlika u koncentraciji teških metala u različitim uzorcima je analizirana sa STATISTICA programom (StatSoft, Inc. 2007). Statistička značajnost je definirana na $p < 0.05$.

5. REZULTATI

Tablica 2. prikazuje sadržaj teških elemenata u izvornom drvu (lista e i etinja e) u njihovom prirodnom stanju. U tablici se vidi da je koncentracija raznih teških metala kod lista a i etinja a apsolutno jednaka.

Tablica 6. Tipične vrijednosti teških metala u izvornim drvnim vrstama, sa ili bez značajne količine kore, lišća i iglica (CEN TS 14961:2005)

Element	Jedinica	etinja e		Lista e	
		Tipične vrijednosti	Tipična varijacija	Tipične vrijednosti	Tipična varijacija
As	mg/kg	< 0,1	< 0,1 to 1,0	< 0,1	< 0,1 to 1,0
Cd	mg/kg	0,10	< 0,05 to 0,50	0,10	< 0,05 to 0,50
Cr	mg/kg	1,0	0,2 to 10,0	1,0	0,2 to 10,0
Cu	mg/kg	2,0	0,5 to 10,0	2,0	0,5 to 10,0
Hg	mg/kg	0,02	< 0,02 to 0,05	0,02	< 0,02 to 0,05
Ni	mg/kg	0,5	< 0,1 to 10,0	0,5	< 0,1 to 10,0
Pb	mg/kg	2,0	< 0,5 to 10,0	2,0	< 0,5 to 10,0
V	mg/kg	< 2	< 2	< 2	< 2
Zn	mg/kg	10	5 to 100	10	5 to 100

Koncentracije teških metala (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Co) su izmjerene u usitnjenim uzorcima industrijskog otpadnog drva i rezultati su dati u tablici 3. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost 5 mjerenja za svaki uzorak i za svaki teški element.

Ako usporedimo sve uzorke za svaki teški metal vidjet ćemo da među njima nema značajne razlike u koncentraciji Cd, Ni, Pb i Co. Značajne razlike su vidljive za koncentracije Cr i Cu u telefonskim stupovima kada se usporede sa ostalim uzorcima industrijskog otpadnog drva. Ova se razlika direktno povezuje sa otpadnim drvom kod kojega se koristilo neorgansko zaštitno sredstvo na bazi bakra, kao što je CCA (bakar-krom-arsen) i CCB (bakar-krom-brom). Otpadno drvo tretirano premazima na bazi bakra se klasificira kao opasno drvo na kraju svog uporabnog vijeka i strogo je potrebno posebno zbrinjavanje tog drva. Za ostalo drvo nikakve značajne razlike nisu uočene u koncentraciji Cr i Cu.

CEN TS 14961:2005 norma daje nam primjere mogućih uzroka za devijantne nivoe koncentracija teških metala u otpadnom drvu. U slučaju kada je povećana koncentracija arsena u otpadnom drvu mogući uzroci su boja, za povećanu koncentraciju kadija mogući uzroci su boja ili plastika, za visoku koncentraciju nikla

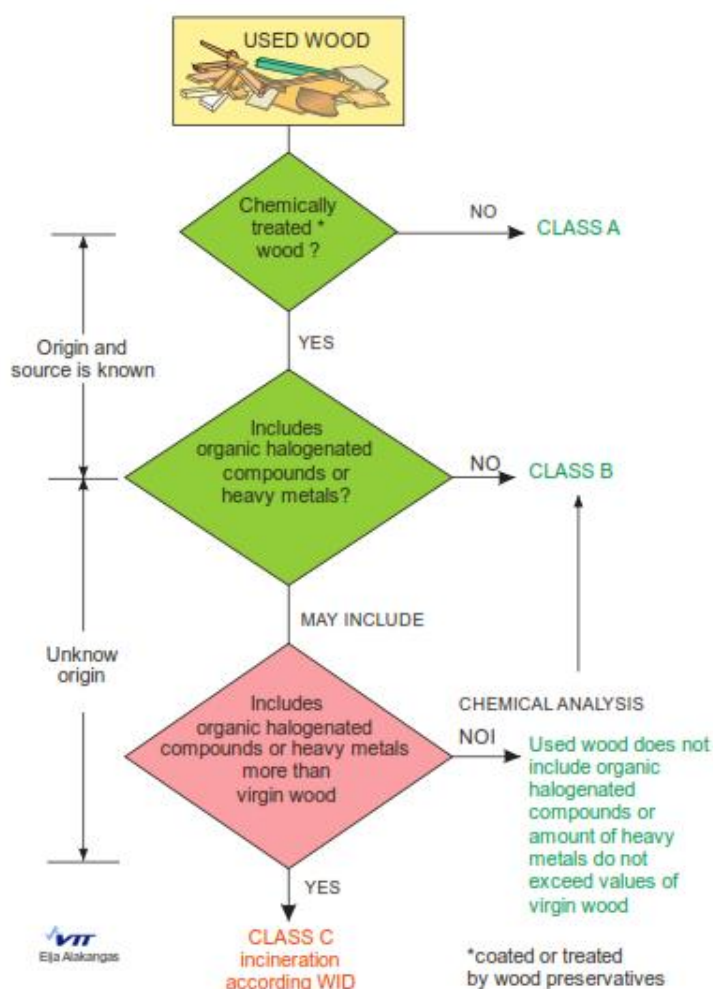
možu i uzroci su radni strojevi i mineralna ulja, visoka količina olova može biti uzrokovana zagađenjem okoliša (gust promet), bojom ili plastikom. Nadalje, u istom standardu su nabrojeni i primjeri posljedica korištenja zagađenog otpadnog drva. Mehanički zagađenje otpadnog drva je očit u povećanoj koncentraciji Fe, Cr i Ni zbog alata za obradu i strojeva. Zbog izloženosti gustom prometu povećana je koncentracija Pb i Zn. Dok recimo boje mogu povećati koncentraciju Pb, Ti i Zn ovisno o pigmentu u boji. Također, plastika kao razni laminate također mogu povećati sadržaj metala kao Cd, Pb i Zn ovisno o sadržaju aditiva u plastici. Prezervacija iz industrijskog otpadnog drva je sigurno povećala sadržaj As, B, Cl, Cr, Cu, F, P ili Zn, ovisno o tipu prezervativne kemikalije.

Tablica 7. Sadržaji teških metala uzoraka dobivenih iz industrijskog otpadnog drva (prema Tab. 1)

Br.	Naziv uzorka skr.	Sadržaj teških metala (mg/kg suhog uzorka)					
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Co
1	ŽP-H-NT	40,33	6,60	3,04	141,78	189,75	111,61
2	ŽP-H-T	41,09	8,13	3,19	143,23	196,30	112,50
3	ŽP-B-NT	39,80	9,85	3,69	141,80	184,46	109,30
4	ŽP-B-T	40,56	11,61	3,94	141,27	199,55	107,39
5	TS	41,00	2.668,24	1.521,63	144,19	179,77	110,50
6	IT-F	40,88	9,03	4,32	145,59	177,91	104,32
7	IT-FL	41,13	7,02	4,16	146,12	167,00	102,69
8	IT-O	41,74	10,56	4,94	149,21	165,98	102,81
9	ZO-MDF	42,46	15,71	7,26	151,13	166,11	100,68
10	ZO	41,97	9,97	3,43	149,41	162,45	100,20
11	DV	48,81	19,02	4,14	152,51	165,56	97,65
12	SV-L	42,42	11,83	4,10	151,59	172,88	95,80
13	DP	41,66	13,79	4,75	150,55	158,52	108,85
14	P-PK	42,61	16,08	5,35	154,69	159,46	102,05
15	KP-DP	41,69	21,10	3,67	150,89	148,13	92,31

6. DISKUSIJA

Ne industrijska upotreba zna i korištenje industrijskog drvnog otpada kao goriva za kućanstva i manje komercijalne i javne zgrade. U standardima proizvoda sva svojstva i normative su spojeni i takvi su u tri klase A1, A2 i B klasu drvnih peleta. Svojstva klase A1 za predstavlja izvorno kemijski netretiranog izvornog drva s niskim udjelom pepela, dušika i klora. Gorivo sa malo povišenim udjelom pepela, dušika i/ili klora spada u kategoriju A2. U kategoriju B spada kemijski tretirano otpadno drvo ali se strogo nadzire sadržaj istih. Nekoliko država je klasificiralo otpadno drvo puno detaljnije. Alakangas (2009) kao rezultat istraživanja predlaže klasifikaciju u A, B, C i D kategorije. I ta podjela je potkrepljena stvarnim primjerima primjene tog drva. Slika 3 prikazuje kako se može odrediti klasa otpadnog drva.



Slika 10. Dijagram toka kako odrediti različito industrijsko otpadno drvo kategorizirati (Izvor: EUBIONETIII - Alakangas, E.: Classification of biomass origin in European solid biofuels standards)

Industrijsko otpadno drvo je podijeljeno u 4 različite kategorije; A, B, C i D. Klase A i B su klasificirane pod CEN TS 14961-1, klasa C pod CEN TS 15359.

Definicija klasa je:

- ✓ klasa A – izvorno drvo, samo mehanički obrađeno, kemijski netretirani nusprodukti ili ostaci od drvne industrije, kemijski netretirano upotrebjeno drvo; klasifikacija po CEN TS 14961-1; ne primjenjuje se niti jedna direktiva o sagorjevanju otpada,
- ✓ klasa B – premazano, lakirano ili drugačije kemijski tretirano, gdje premazi ne sadrže halogene organske spojeve (npr. PVC), kemijski tretirani nusprodukti i ostaci iz drvne industrije, kemijski tretirano korišteno drvo
- ✓ klasa C – halogenirani organski spojevi (npr. PVC u premazima): teško je odrediti porijeklo tog materijala, u ovu kategoriju uglavnom spada otpadno drvo iz graditeljstva, klasificiran po CEN 15359; za gorivo proizvedeno od drva C klase primjenjuje se direktiva o recikliranom gorivu i sagorjevanju otpada,
- ✓ klasa D – konzervacijski tretirano drvo kao željeznički pragovi, električni i telefonski stupovi, drvo D klase je otrovno drvo.

Jedan od najboljih sistema za klasificiranje otpadnog drva je tzv. Njemački sustav (German Ordinance of the Management of Waste Wood, 2002). U ovom sustavu se otpadno drvo kategorizira u 4 različite klase ovisno o razini zagađenosti:

- ✓ otpadno drvo kategorije A I – otpadno drvo u svom prirodnom stanju ili samo mehanički obrađeno,
- ✓ otpadno drvo kategorije A II – ljepljeno, bojano, premazano, lakirano ili drugačije tretirano drvo bez halogeniranih organskih spojeva u premazu, te nema
- ✓ otpadno drvo kategorije A III – otpadno drvo sa halogeniranim organskim spojevima u premazu ali bez konzervacijskih sastojaka
- ✓ otpadno drvo kategorije A IV – otpadno drvo tretirano sa konzervacijskim sastojcima kao što su željeznički pragovi, električni i telefonski stupovi, i sva ostala kemijski tretirano otpadno drvo koje se ne može svrstati u jedno od prve 3 kategorije, osim drva koje sadrži poliklorirane bifenile

Za svaku klasu postoji polje primjene (tablica 4).

Tablica 8. Metode za recikliranje otpadnog drva

Metoda recikliranja	Dopuštene kategorije otpadnog drva				Određeni zahtjevi
	A I	A II	A III	A IV	
Prerada otpadnog drva u drvnu sječku za proizvodnju i dobivenih drvnih proizvoda	Da	Da	(Da)	-	Prerada otpadnog drva iz kategorije A III je dozvoljena ako su lakovi i premazi bili u potpunosti odstranjeni predtretiranjem ili su bili u potpunosti odstranjeni tijekom prerade
Proizvodnja sintetičkog plina za daljnju kemijsku uporabu	Da	Da	Da	Da	Recikliranje je dopušteno samo u postrojenjima licenciranim za ovu uporabu pod člankom 4. zakona Savezne imisijske kontrole
Proizvodnja i aktivnog ugljena/industrijski ugljen	Da	Da	Da	Da	Recikliranje je dopušteno samo u postrojenjima licenciranim za ovu uporabu pod člankom 4. zakona Savezne imisijske kontrole

Na temelju navedene klasifikacije (CEN TS 14961-1 i Njemačkog sistema) I rezultata analize sadržaja teških metala možemo kategorizirati otpadno drvo za upotrebu u proizvodnji peleta (tablica 5).

Tablica 9. Kategorizacija industrijskog otpadnog drva za proizvodnju peleta prema CEN TS 14961-1 i Njemačkom sustavu klasifikacije

Br.	Naziv uzorka	Skr.	CEN TS 14961	Njemački sustav	Moguća proizvodnja peleta
1	Željezni ki prag	ŽP-H-NT	D	A IV	Ne
2	Željezni ki prag	ŽP-H-T	D	A IV	Ne
3	Željezni ki prag	ŽP-B-NT	D	A IV	Ne
4	Željezni ki prag	ŽP-B-T	D	A IV	Ne
5	Telefonski stup	TS	D	A IV	Ne
6	Iverica furnirana	IT-F	B	A II	Da (klasa B) / Ne
7	Iverica furnirana	IT-FL	B	A II	Da (klasa B) / Ne
8	Iverica oplemenjena	IT-O	B	A II	Da (klasa B) / Ne
9	Zidna obloga	ZO-MDF	B	A II	Da (klasa B) / Ne
10	Zidna obloga	ZO	B	A II	Da (klasa B) / Ne
11	Unutarnji dovratnik	DV	B	A II	Da (klasa B) / Ne
12	Unutrašnja sobna vrata s lajsnama	SV-L	B	A II	Ne
13	Doprozornik	DP	C	A IV	Ne
14	Prozor + klupica	P-PK	C	A IV	Ne
15	Krovni prozor + doprozornik	KP-DP	C	A IV	Ne

Iz tablice 5 možemo zaključiti da većina uzoraka zbog povećane koncentracije teških metala ne može biti korištena u proizvodnji peleta. Od svih analiziranih uzoraka možemo izdvojiti proizvode iz pločastih materijala (vlaknastice, MDF) i drvo u građevini za unutarnju upotrebu. Navedeno drvo se nalazi u B kategoriji po CEN TS 14961-1 ili u klasi A II po njemačkom sustavu, koji dozvoljava upotrebu ovog drva u proizvodnji peleta. Uz ovakvu klasifikaciju potrebno je i odrediti i ostala fizička, mehanička i kemijska svojstva.

7. ZAKLJUČAK

Dio drvenastog materijala pod naslovom industrijsko otpadno drvo opravdano može biti klasificirana kao biomasa. Industrijsko otpadno drvo ili uporabljeni drveni proizvodi mogu ući u drugi životni ciklus, posebno kroz reciklirani materijal i ponovnu obradu, ali i kad se ovaj materijal koristi kao izvor energije. Postoji nekoliko mogućih upotreba industrijskog otpadnog drva kao što su: kao ponovna upotreba u materijalima, recikliranje u ploče i keramiku, proizvodnju energije, proizvodnja malih ili životinjskih postelja, celuloze i papira. Međutim, proizvodnja energije i recikliranje su indetificirane kao dvije od najvažnijih iskorištenja i konkurenata za uporabljeno drvo.

Odgovarajućim izborom za reciklirano iskorištavanje industrijskog otpadnog drva može se postići da se radi samostalno. Sada bi se trebali rezultati i uinkovitost ponovno pregledati, te poteškoće ili problemi trebaju biti izvađeni. Potrebno je definirati utjecaj mogućih emisija na energetska iskorištavanja industrijskog otpadnog drva. To je korisno za kategorizaciju, kao i za identifikaciju i karakterizaciju emisija. S ekološkog gledišta, rizici od sagorijevanja industrijskog otpadnog drva su zagađenje zraka iz dimnih plinova ili ispiranje opasnih tvari iz pepela nakon deponiranja.

Drugi važan aspekt na koji se mora obratiti su pitanja vezana za zdravlje. To je uglavnom prašina koja uzrokuje probleme, pogotovo ako su opasne tvari prisutne. Bez obzira što je negativan utjecaj zagađenja, da li tehnički, ekološki, ili se odnosi na zdravlje, karakterizacija industrijskog otpadnog drva uključuje i emisija u kojima je od najveće važnosti. Karakterizacija može pružiti informacije potrebne za donošenje odluka i planiranje aktivnosti. Kada se otpadno drvo adekvatno okarakterizira, onda bi trebalo biti moguće planirati odgovarajuće postupke sortiranja i osiguranja kvalitete. Neka emisija ili nedrvene komponente, kao što su plastika, metal, beton, gips, staklo koji povećavaju stupanj emisija industrijskog otpadnog drva, moguće je i vrlo lako mehanički ih odstraniti. Pretpostavlja se da pažljivim i selektivnim odstranjenjem, kao i sortiranje nastalog otpadnog drva, većina nedrvenih spojeva uspješno se može odvojiti od stvarnog drveta. Analize razvrstanih frakcija pokazuju da otpadno drvo sadrži oko 1% nedrvenih tvari, uglavnom plastične i metalne spojeve, staklo, prljavštine, betona, cigle i gipsa. Iako se udio nedrvenih komponenti čini relativno malen, u inak spaljivanja velike količine nerazvrstanog industrijskog otpadnog drva

neizbježno će izazvati probleme. Na primjer, metalni predmeti od cinka, mjedi i aluminijski, mogu izazvati primarne otvore zraka. Visoka razina klorida, s povezanom korozijom, ukazuju na prisustvo PVC ostataka u gorivu. Drugi su više ili manje trajno pri vršenja na drva, kao boje, lakovi, premazi, konzervansi, ljepljiva i time praktički nemoguće ih je odvojiti od drvnog materijala.

Nadalje, važno je kontrolirati prirodu i količinu emisije koja se stvara za vrijeme izgaranja otpadnog industrijskog drva. Ovo inače ne predstavlja problem u velikim tvornicama koje imaju djelotvorne sustave za pročišćavanje, već izgaranje u malim kućanskim pećima. S druge strane pepeo sadrži ostatke izgorjenog drva. Stoga postoji mogućnost visoke koncentracije teških metala i neizgorjenih ili oksidiranih zagađivača. Ekološki rizik predstavlja i recikliranje pepela u velikim tvornicama kao gnojiva.

Trebao bi se uvesti unificirani klasifikacijski sustav u EU kako bi se smanjio i izbjegao rizik od neželjene emisije zagađivača u okoliš a samim time i utjecaja na ljudsko zdravlje. Nadalje, razumna potrošnja drva se treba stimulirati jer zbog povećane potrošnje drva povećava se i industrijski drveni otpad.

Jedan od najvažnijih zadataka u budućnosti mora biti bolje prikupljanje podataka zajedno sa razvojem i utvrđivanjem boljih sustava upravljanja. Također kemijski sastav raznog industrijskog drvnog otpada je premalo zastupljen u literaturama, a to se pogotovo odnosi na koncentraciju teških metala, na temelju kojeg bi se kategoriziralo za daljnju upotrebu. I konačno, bolje statističko praćenje industrijskog otpadnog drva bi se trebalo provoditi u svakoj zemlji, pogotovo u EU, time bi se povećao interes za ulaganja u ovaj materijal.

6. LITERATURA

1. Antonovi A. (2004): Spektrofotometrijska analiza lignina bukovine, Magistarski rad, Zagreb,
2. Antonovi , A. (2008): **Kemija drva – Dio I.** Interna skripta, Sveu ilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, 1-88,
3. Antonovi , A. (2008): **Kemija drva – Dio II.** Interna skripta, Sveu ilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, 1-36,
4. Browning, B.L. (1967): Methods of Wood Chemistry 1. i 2 dio, New York – London – Sidney,
5. Fengel, D.; Wegener, G. (1989): Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Kessel Verlag, Remagen,
6. Hagglund, E. (1939): Holzchemie, Leipezig,
7. Kurschner, K. (1966): Chemie des Holzes, Berlin,
8. Nikitin, N.I. (1955): Die chemie des Holzes, Berlin,
9. Opa i , I.; Serti , V. (1989): Kemijski sastav nekih doma ih vrsta drva,
10. Sandermann, W. (1956): Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes, Leipezig,
11. Sandermann, W. (1963): Chemische Holz Verwertung, Munchen – Basel – Wien,
12. Seifert, K. (1960): Angewandte Chemie und Physikochemie der Holztechnik, Leipezig,
13. Sieber, R. (1943): Die cemisch – technischen Untersuchungs Methoden der Zellstoff und Papier Industrie, Berlin,
14. Sokele, B. (1970): Mikroskopska i kemijska ispitivanja srži i bijeli bukve, CPG,
15. Sokele, B. (1970): Specifi nost gra e i kemizam tenzijskog drva, CPG, str. 15
16. Sokele, B.; Mušovi , S. (1970): Mikroskopsko i kemijsko ispitivanje tenzijskog drva bukve,
17. Sokele, B. (1971): Kemija drva, Sarajevo,
18. TAPPI (1997): Test Method T 204 cm-97 – Solvent Extractives of Wood and Pulp. TAPPI,
19. TAPPI (1997): Test Method T 264 cm-97 – Preparation of Wood for Chemical Analysis. TAPPI,
20. TAPPI (2002): Test Method T 257 cm-02 – Sampling and Preparing Wood for Analysis. TAPPI,

21. TAPPI (2002): Test Method T 223 cm-01 – Pentosans in wood and pulp. TAPPI,
22. Who, E. (1995): Sampling of Plant Material for Chemical Analysis. Science of the Total Environment, 176 (1-3), 15-24.
23. Alakangas, E. (2009): Fuel specifications and classes - Introduction to Task IV and feedback from industry and classification of used wood in fuel specification and classes (EN 14961) multipart standard, Final conference - BioNormII, Pre-normative research on solid biofuels for improved European standards, 4th november 2009, Leipzig, Germany, pp. 71-80,
24. Antonovi , A.; Jambrekovi , V.; Ištvan , J.; Špani , N. (2011): Zbrinjavanje uporabljene drva i njegova daljnja primjena. Zbrinjavanje otpada - norme, novosti i praksa. Hrvatska udruga za zdravo radno mjesto, Zagreb, pp. 25-29,
25. Antonovi , A.; Jambrekovi , V.; Kljak, J.; Špani , N.; Medved, S. (2010): Influence of urea-formaldehyde resin modification with liquefied wood on particleboard properties. Drvna industrija 61 (1), pp. 5-14,
26. CEN TS 14961: 2005 - Solid biofuels - Fuel specifications and classes,
27. CEN TS 14961:2010 - Solid biofuels - Fuel specifications and classes, Part 1 - General requirements,
28. CEN TS 15297: 2006 - Solid biofuels - Determination of minor elements,
29. Cheng, J. (2009): Biomass to renewable energy processes. CRC press, 517 pages,
30. Gann, M., Leitgeb, P., Fürhapper, C. (2005): Analytical characterisation and toxicological evaluation of particle boards made of recovered wood. In: Proceedings of the 2nd European COST E31 2005 conference Management of recovered wood - Strategies towards a higher technical, economical and environmental standard in Europe. Bordeaux, pp. 193-214,
31. García-Maraver, A.G., Popov, V., Zamorano, M. (2011): A review of European standards for pellet quality. Renewable energy 36, pp. 3537-3540,
32. German Ordinance of the Management of Waste Wood (2002). Ordinance on the requirements pertaining to the recovery and disposal of waste wood (Waste Wood Ordinance) - Altholzverordnung - AltholzV, 31 p.
33. Irle, M. (2006): Recycling of wood in Europe. Quality and contamination control. In: Proceedings of 5th European wood-based panel symposium (http://en.wikipedia.org/wiki/main_page).

34. Merl, A.D., Humar, M., Okstad, T., Picardo, V., Ribeiro, V., Steirer, F. (2007): Amounts of recovered wood in Cost E31 countries and Europe. 3rd European COST E31 conference Management of recovered wood: Reaching a higher technical, economic and environmental standard in Europe, Klagenfurt, Austria, pp. 79-116,
35. Risovi , S., uki , I., Vu kovi , K. (2008): Energy analysis of pellets made of wood residues. Croat. J. For. Eng. 29, pp 95-108,
36. Skodras, G., Grammelis, P., Kakaras, E., Sakellariopoulos, G.P. (2004): Evaluation of the environmental impact of waste wood co-utilisation for energy production, Energy 29, pp. 2181–2193,
37. Zamorano, M., Popov, V., Rodríguez, M.L., García-Maraver, A. (2011): A comparative study of quality properties of pelletized agricultural and forestry lopping residues. Renewable Energy 36, pp. 3133-3140,
38. Vogt, M., Schulz, A. (2005): Findings of a field trial on sampling of recovered wood chips and recommendations for a future sampling strategy. In: Proceedings of the 2nd European COST E31 2005 conference Management of recovered wood - Strategies towards a higher technical, economical and environmental standard in Europe. Bordeaux, pp. 184-192.