

# Funkcionalizacija celuloze

---

**Budimir, Martina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:837753>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-27**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I  
TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

MARTINA BUDIMIR

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I  
TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

MARTINA BUDIMIR

FUNKCIONALIZACIJA CELULOZE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Elvira Vidović
2. prof. dr. sc. Emi Govorčin-Bajsić
3. izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

U Zagrebu, rujan 2018.

*Zahvale:*

*Zahvaljujem se svojim prijateljima koji su mi bili potpora tijekom studiranja u svim trenucima, uvijek puni razumijevanja. Bez vas studentsko doba bi mi bilo svakako dosadnije i teže.*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima, pogotovo što su mi ovih pet godina bili financijska podrška.*

*Zahvaljujem se mag. ing. cheming. Roku Blažicu na izdvojenom trudu i vremenu.*

*Zahvaljujem se i prof. dr. sc. Elviri Vidović na pruženoj mogućnosti da unaprijedim svoje znanje radeći na ovom diplomskom radu.*

## **Sažetak**

Celuloza posjeduje tri hidroksilne skupine na svakom glukopiranoznom prstenu na kojima se u povoljnim uvjetima može odviti kemijska reakcija. Naime, intramolekulske i intermolekulske vodikove veze treba dovesti do pucanja, što može omogućiti otapanje celuloze i vođenje željene reakcije. Celuloza je u ovome radu funkcionalizirana s oleinskom kiselinom u homogenim i heterogenim uvjetima, uz promjenjive omjere reaktanata. Za postizanje homogenih uvjeta kao otapalo celuloze korišten je *N,N*-dimetilacetamid i litijev klorid.

FTIR karakterizacijom je potvrđena esterifikacija, a TGA karakterizacijom je utvrđeno da se termička stabilnost više smanjuje graftiranjem oleinskom kiselinom u heterogenim uvjetima. Pokazano je da uzorci bubre u kloroformu i DMAc/LiCl-u. Adsorpcija dieselskog goriva je graftiranjem oleinske kiseline poboljšana, bez obzira na način dobivanja uzoraka.

## **Ključne riječi:**

Celuloza, oleinska kiselina, graftiranje, posipni sorbens

## **Abstract**

Cellulose has a pyranose ring containing three hydroxyl groups, enabling chemical reactions in favorable conditions. Intramolecular and intermolecular hydrogen bonds have to break to enable dissolving of cellulose and conducting of desirable chemical reactions. In this research cellulose was functionalized with oleic acid in homogeneous and heterogeneous conditions, with varying reactant ratios. To achieve homogeneous conditions, cellulose was dissolved using *N,N*-dimethylacetamid and lythium chloride.

FTIR characterization confirmed esterification reaction and TGA characterization determined that thermic stability of cellulose becomes worse by oleic acid grafting in heterogeneous conditions. All of the samples displayed swelling in chloroform and DMAc/LiCl. Apsorption of diesel fuel was improved by oleic acid grafting.

## **Keywords:**

Cellulose, oleic acid, grafting, spill sorbents

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b>	<b>8</b>
<b>2. OPĆI DIO</b>	<b>11</b>
2.1. CELULOZA	11
2.2. FUNKCIONALIZACIJA CELULOZE	12
2.2.1. VIŠE MASNE KISELINE	15
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	<b>18</b>
3.1. MATERIJALI	18
3.2. REAKCIJA U HOMOGENIM UVJETIMA	18
3.2.1. SINTEZA KLORIDA OLEINSKE KISELINE	18
3.2.2. PROČIŠĆAVANJE DIMETILFORMAMIDA	19
3.2.3. SUŠENJE PIRIDINA	20
3.3. OTAPANJE CELULOZE	20
3.3.1. REAKCIJA CELULOZE I KLORIDA OLEINSKE KISELINE	21
3.4. REAKCIJA U HETEROGENIM UVJETIMA	22
3.4.1. REAKCIJA CELULOZE I KLORIDA OLEINSKE KISELINE	22
3.5. KARAKTERIZACIJA	24
3.5.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FTIR)	24
3.5.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)	24
3.5.3. BUBRENJE	24
3.5.4. APSORPCIJA	25

<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b>	<b>26</b>
<b>4.1 ISPITIVANJE TOPLJIVOSTI FUNKCIONALIZIRANE CELULOZE</b>	<b>26</b>
<b>4.2. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FTIR)</b>	<b>27</b>
4.2.1. KLORID OLEINSKE KISELINE	27
4.2.2. FUNKCIONALIZIRANA CELULOZA DOBIVENA U HOMOGENIM UVJETIMA	29
4.2.3. FUNKCIONALIZIRANA CELULOZA DOBIVENA U HETEROGENIM UVJETIMA	34
<b>4.3. TGA</b>	<b>38</b>
4.3.1. KLORID OLEINSKE KISELINE	38
4.3.2. FUNKCIONALIZIRANA CELULOZA DOBIVENA U HOMOGENIM UVJETIMA	40
4.3.3. FUNKCIONALIZIRANA CELULOZA DOBIVENA U HETEROGENIM UVJETIMA	42
<b>4.4. BUBRENJE</b>	<b>45</b>
<b>4.5. APSORPCIJA</b>	<b>49</b>
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	<b>55</b>
<b>6. LITERATURA</b>	<b>57</b>
<b>7. ŽIVOTOPIS</b>	<b>60</b>



## 1. UVOD

Celuloza je prirodni polimer koji služi izgradnji zidova staničnih stijenki raznih biljaka, gljiva, bakterija, čak i životinja. Godišnja proizvodnja celuloze se konstantno povećava, što ne predstavlja problem s obzirom na to da se dobiva iz prirodnih, obnovljivih izvora. Svoja dobra mehanička svojstva duguje strukturi, koju čini veliki niz glukopiranoznih prstenova međusobno povezanih  $\beta$ -1,4-glikozidnim vezama (Slika 1). Tako nastaju celulozni nanofibrili, čijim povezivanjem nastaju mikrofibrili, koji dalje tvore celulozna vlakna. Čak i nanoceluloza (kristalna faza celuloznih nanofibrila) ima dobra mehanička i druga svojstva. Zato se provode postupci izdvanja nanoceluloze, koja se zatim koristi uglavnom kao aditiv kompozitnim materijalima, u proizvodnji filmova i slično [1].

Celuloza posjeduje tri hidroksilne skupine na svakom glukopiranoznom prstenu na kojima može doći do reakcije. Od te tri hidroksilne skupine, dvije su skupine sekundarnog alkohola te jedna primarnog alkohola. Kemijske reakcije na hidroksilnim skupinama celuloze su otežane, a razlog tome su intramolekulske i intermolekulske vodikove veze, koje onemogućavaju otapanje celuloze u vodi i većini organskih otapala. U tom slučaju sustav je heterogen, a iskoristivost reakcije u takvom sustavu nije velika. Najpovoljnija iskoristivost reakcije je u homogenom sustavu. Dakle, celulozu je potrebno otopiti da se dobije što veći stupanj supstitucije. Funkcionalizacija hidroksilnih skupina se uglavnom odvija njihovom oksidacijom do ketona, aldehida ili derivata karboksilnih kiselina. Dobiveni spojevi mogu dalje reagirati tako da se na kraju uvede željena funkcijska skupina koju nije moguće izravno uvesti na glukopiranozni prsten.

Zadnjih desetljeća se pojavila ideja funkcionalizacije celuloznih materijala. Što se celuloze tiče, tri su grupe spojeva: i) kombinacije drva i plastike, ii) polimerne mješavine ispredene u vlakna, te iii) materijali s celulozom ili njenim derivatima inkorporiranim na mikrorazini. Treća skupina se dalje dijeli na 1) čiste graft-kopolimere, 2) mješljive ili kompatibilne mješavine celuloze i sintetičkih polimera, 3) interpenetrirajuće mreže celuloza-polimer, 4) fibrilarni kompoziti s bakterijskom celulozom, 5) biokompatibilne mješavine poliestera i celuloze (ili derivata celuloze) te 6) polimerne matice ojačane celuloznim mikrofibrilima [2]. Skupine pod i) te ii) su najviše istraživane te se najviše proizvode industrijski, dok se skupina iii) tek u zadnja dva desetljeća počinje više istraživati. Razlog je što ovakav pristup nudi mogućnost za poboljšanje svojstava kompozita modifikacijom

kemijske strukture. U zadnje vrijeme se graftiranje celuloze počinje provoditi i anorganskim spojevima. Većinom se koriste slojevite gline, metalni oksidi, silicijev dioksid, zeoliti i apatiti [2].

Za industrijsku proizvodnju najvažniji derivati celuloze su celulozni esteri. Naime, primjena im se nalazi u proizvodima koji uključuju lakove i premaze, ambalažne materijale, plastične materijale za izradu pripreme, optička i klasična vlakna, podloge za vremensko otpuštanje tvari, membrane, itd. Svojstva ovih proizvoda se jako lako reguliraju kontrolom vrste i broja supstituenata. Ova vrsta funkcionalizirane celuloze uz poboljšanje obradljivosti i mehaničkih svojstava (krutost), omogućava i poboljšanje toplinskih svojstava materijala što dodatno širi mogućnosti upotrebe celuloze [2].

U ovom radu je provedena modifikacija celuloze višim masnim kiselinama. Može se provesti u homogenim i heterogenim uvjetima. Homogeni uvjeti se postižu otapanjem celuloze u pogodnom otapalu, dok u heterogenim uvjetima celuloza nije otopljena. Reakcije u heterogenim uvjetima se provode kad nije poželjno da dođe do skraćivanja celuloznih vlakana. Ova modifikacija može biti provedena potpuno ili djelomično, ovisno o stupnju supstitucije. U većini objavljenih istraživanja je funkcionalizacija u homogenim i heterogenim uvjetima provedena potpuno. Mali dio istraživanja je proveden o djelomičnoj funkcionalizaciji u heterogenim uvjetima, kad je stupanj supstitucije niži od maksimalnog ( $DS < 3$ ) [3] [4]. U ovom radu su ispitani uzorci dobiveni u homogenim i heterogenim uvjetima da se procjeni da li vrsta sustava (homogeni/heterogeni) utječe na produkt i njegova svojstva.

Celuloza pokazuje neka svojstva koja mogu uzrokovati probleme kod obrade ili primjene ovog materijala, kao što su: hidrofilnost, kiralnost i kemijska reaktivnost zbog prisustva hidroksilnih skupina [5]. Više masne kiseline su izrazito hidrofobne tvari i posjeduju relativno nisku površinsku energiju. Iz toga proizlaze i tri najbitnija razloga modifikacije celuloze višim masnim kiselinama: 1) smanjenje hidrofilnosti celuloznih vlakana, 2) sniženje površinske energije celuloznih vlakana (poboljšanje kompatibilnosti s nepolarnim polimernim maticama) i 3) dobivanje termoplastične površine celuloznog materijala (poboljšanje obradivosti kompozitnih materijala) [6].

Celuloza u zadnje vrijeme privlače pozornost u istraživanjima prirodnih biorazgradivih apsorbentna ulja. Derivati celuloze su još zanimljiviji za to područje istraživanja, jer se jednostavnom kemijskom modifikacijom celuloznih vlakana može povećati hidrofobnost. To

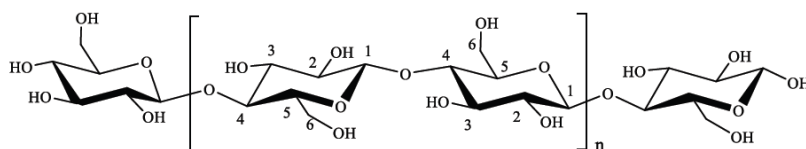
znači da se svojstvo celuloze i celuloznih derivata kao sorbena uljnih onečišćenja može jednostavno kontrolirati [7; 8]. U ovom radu je ispitana mogućnost apsorpcije dieselskog goriva pomoću celuloze na koju je graftirana oleinska kiselina.

U ovom radu je pripravljena celuloza funkcionalizirana višom masnom kiselinom – oleinskom kiselinom u homogenim i heterogenim uvjetima. Uzorci su pripremljeni i s različitim količinama reaktanata:  $n(-\text{OH})_{\text{celuloze}}:n(\text{klorid oleinske kiseline}) = 1:1, 2:1, 3:1$ . Provedena je analiza infracrvenom spektroskopijom (FTIR-ATR) da se potvrdi da je došlo do željene reakcije i termogravimetrijska analiza (TGA) kao uvid u toplinska svojstva.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. CELULOZA

Celuloza je linearni polisaharid sastavljen od monomera anhidroglukozne jedinice (*D*-glukoze), međusobno povezanih  $\beta$ -1,4-glikozidnim vezama [9]. Vlakena celuloze sadrže 300-1700 u slučaju drvene pulpe, a 800-10000 u slučaju pamuka i drugih izvora (ovisno o postupku obrade) anhidroglukoznih jedinica [10].



Slika 1. Prikaz kemijske strukture molekule celuloze [10]

Duga molekula celuloze tvori zavojnicu, a snop zavojnica se paralelno niže pomoću vodikovih veza tvoreći lance fibrila. Ti najmanji fibrili su celulozni nanofibrili, širine 3-5 nm i duljine nekoliko mikrometara. Međusobno se povezuju vodikovim vezama tvoreći još veću zavojnicu [1; 11]. Njihovim povezivanjem nastaju mikrofibrili, veličine čestica 50-180  $\mu$ m [12]. Mikrofibrili tvore agregate celuloznih vlakana strukture rozete promjera oko 30  $\mu$ m [11].

Svaka anhidroglukozna jedinica celuloze sadrži u svojoj strukturi tri hidroksilne skupine, koje mogu tvoriti vodikove veze s drugim molekulama celuloze. Određena istraživanja su pokazala da se hidroksilna skupina na C6 ugljikovu atomu vezanom na glukopiranozni prsten funkcionalizira deseterostruko brže nego ostale hidroksi-skupine [13], a skupina na C2 dvostruko brže nego na C3 položaju [14]. Hidroksilne skupine na ugljikovim atomima C2 i C3 su sekundarne, a na C6 ugljikovu atomu se nalazi primarna hidroksilna skupina [5]. Celulozni lanci povezani vodikovim vezama imaju dobra mehanička svojstva, ali vodikove veze utječu na reaktivnost hidroksilnih skupina celuloze. Najveći utjecaj vodikovih veza je na hidroksilnoj skupini na C3, jer se preko vodikovih veza ova skupina veže s kisikom unutar glukopiranoznog prstena. Zato je pucanje vodikovih veza pomoću odgovarajućeg otapala, uz stupanj kristalnosti, odlučujući faktor za dostupnost hidroksilnih skupina za

funkcionalizaciju celuloze. Važnu ulogu ima i vrsta otapala. Na primjer, pokazano je da u se alkalnom mediju funkcionalizacija eterifikacijom odvija primarno na C2, zatim na C6 pa na C3 hidroksilnoj skupini. Kad se u istom mediju provodi reakcija esterifikacije, ta reakcija se preferirano primarno odvija na hidroksilnoj skupini na C6 ugljikovu atomu [15].

Izvori celuloze su celulozni materijali iz prirode: pamuk, konoplja, lan, pšenična slama, palma, itd. Ovi materijali pronalaze svoju upotrebu u kompozitima za različite namjene, kao ojačavala, punila, itd. Od celuloze se dobivaju i različiti celulozni esteri i eteri, a može se izvlačiti u filmove, koristiti u obliku vlakana različite duljine molekula ili u obliku gela. Celuloza i njeni derivati se koriste za premaze, laminate, apsorpcijske medije, membrane, optičke filmove te kao aditiv građevnim materijalima, kozmetici, hrani i u farmaceutskoj industriji [11].

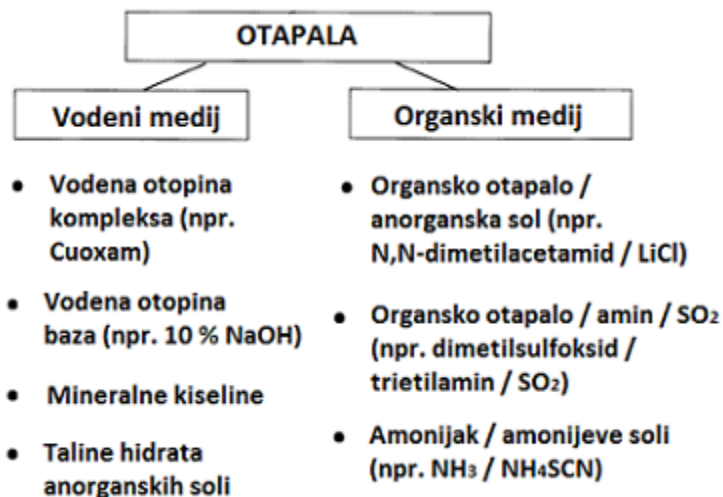
Svojstva celuloze primarno ovise o prisustvu intermolekulskih sila, duljini lanca i raspodjeli duljine lanaca te rasporedu funkcionalnih skupina u lancu. Celuloza se od sintetskih polimera razlikuje zbog velike krutosti lanaca i biorazgradivošću [5].

Mikroceluloza je derivat celuloze dobiven fizikalnim postupcima. Raznim mehaničkim postupcima obrađuju se vlakna celuloze te odvajaju individualni mikrofibrili – mikroceluloza. Postupci koji se koriste u industriji su visokotlačna homogenizacija, kriadrobljenje i/ili mljevenje. Mikroceluloza se koristi uglavnom u farmaceutskoj industriji kao punilo te u proizvodnji hrane za poboljšanje teksture. Koristi se ponekad kao aditiv u proizvodnji papira i kompozita [11].

## **2.2. FUNKCIONALIZACIJA CELULOZE**

Netopivost celuloze u vodi i većini organskih otapala je razlog zašto se većina industrijskih procesa u kojima je potrebna celuloza provodi u čvrstome ili gel stanju. To su heterogeni uvjeti u kojima je povećana stabilnost hidroksilnih skupina celuloze prema raznim reagensima [6]. Najnoviji postupci heterogene funkcionalizacije se provode tako da se od karboksilne kiseline koju se želi esterificirati na celulozu prvo pripravi anhidrid te kiseline, koji reagira s celulozom. Počinju se koristiti i katalizatori (titanijevi (IV) alkoksidi) uz odgovarajuće otapalo (najčešće *N,N*-dimetilacetamid). Postoje i metode esterifikacije kloridom karboksilne kiseline pri povišenoj temperaturi pod vakuumom (za uklanjanje klorovodične kiseline koja pritom nastaje) i uz piridin ili 1,4-dioksan. Celuloza može biti i

suspendirana u DMF-u ili piridinu uz dodatak klorida sulfonske kiseline za aktivaciju celuloze [16]. Na slici 2 prikazana su najčešća otapala celuloze.

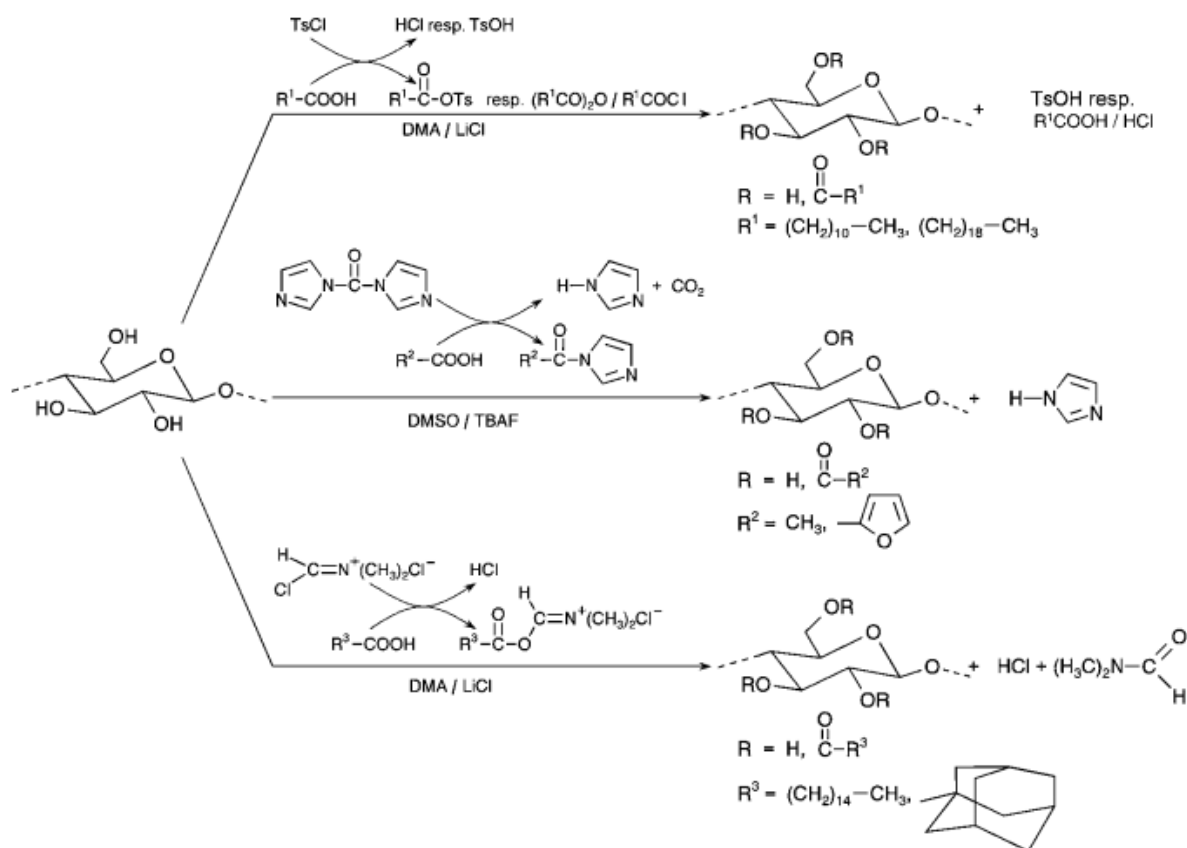


Slika 2. Klasifikacija odgovarajućih otapala celuloze, ujedno i medija za reakcije funkcionalizacije [16]

U heterogenim uvjetima dolazi do problema degradacije nastalog produkta. Naime, aktivnost i dostupnost hidroksilnih skupina ovisi o mogućnosti pucanja međumolekulskih vodikovih veza i o interakcijama s medijem u kojemu se reakcija provodi. Najprikladnijim se pokazala uporaba polarnog organskog otapala i soli alkalijskih metala (litij ili natrij), stoga je ta kombinacija i korištena u ovom radu.

Kontrolom aktivacije celuloze moguće je ciljano sintetizirati funkcionaliziranu celulozu željenog stupnja supstitucije i željenih svojstava. To se postiže korištenjem određenih otapala – homogenim postupcima, najčešće otopina LiCl u dimetilacetamidu (DMAc/LiCl). Tako dolazi do pucanja vodikovih veza između celuloznih lanaca i molekula je pristupačnija za reakciju. Međutim, da bi se izbjegla hidroliza nastale veze potrebna je inertna atmosfera. Homogene uvjete može se postići i drugim otapalima, poput tetrabutylamonijeva fluorida trihidrata u dimetilsulfoksidu (DMSO/TBAF) (organski medij), Schweizerova reagensa ([Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][OH]<sub>2</sub>) (vodeni medij) i mnogih drugih [5; 17]. Nekad se koristi i toluen kao medij i otapalo, ali je pokazano da nastali produkt ima nizak stupanj supstitucije (uglavnom niži od 1) u usporedbi s produktom dobivenim u DMF-u u istim uvjetima reakcije i s istim

koncentracijama reaktanata. Zato se koristi samo u slučajevima kad je takav stupanj supstitucije poželjan [6]. Na slici 3 prikazane su kemijske reakcije i utjecaji na strukturu produkta s obzirom na korišteno otapalo.



Slika 3. Prikaz kemijskih reakcija esterifikacije aktivacijom uz tosilchlorid, N,N'-karbonildiimidazol i imidium klorid [5]

Funkcionalizacija se provodi reakcijom hidroksilnih skupina celuloze, na primjer esterifikacija, eterifikacija, reakcije slobodnih radikala, reakcije intermolekulskog povezivanja i slično. Esteri celuloze i anorganskih te organskih kiselina su prvi kemijski modificirani materijali. Danas od svih vrsta estera se industrijski proizvode esteri koji na sebi imaju vezane acetate, nitate te kombinirane estere acetata i propionata, acetata i ftalata te acetata i butirata. Industrijski najbitniji celulozni ester je celulozni acetat [15]. Jedna ili sve hidroksilne skupine anhidroglukoze jedinice (AGU) su zamijenjene acetatnim ionom [9]. Jedan od načina dobivanja je reakcija celuloze i anhidrida octene kiseline uz katalizator. Produkt se pročisti i

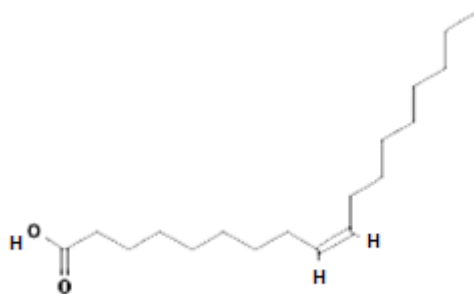
suši, nakon čega se otapa u acetonu i izvlači u niti kroz ekstruder. Aceton isparava i lako se regenerira, a zaostaje suhi produkt celuloznog acetata. Može se dobiti i dodavanjem octene kiseline u nabubrenu celuloznu pulpu, nakon čega slijedi esterifikacija sulfatnom kiselinom i anhidridom octene kiseline. Produkt se također izvlači u niti. Niti se mogu rezati u vlakna tražene duljine ili namotavati. Od njega se može izraditi i tkanina ili laminati. Koristi se čak u proizvodnji odjeće za razne namjene [18]. Ovaj materijal je neškodljiv za okoliš kao i celuloza. Koristi se u tekstilnoj industriji, aeronautici, u lakovima i premazima te biomedicini [18]. Česta je i primjena u materijalima za fotografije i vrpce za snimanje te kao adheziv. Praktičan je za izradu plastičnih kalupa za lijevanje i ekstruziju [19]. Celulozni acetat može bubriti i tvori gelove, iz kojih se može izvlačiti u filmove. Od njega se mogu proizvesti i membrane. Čak se zadnjih godina razvijaju nosači od celuloznog acetata kao matrica za rast stanica kože, u svrhu liječenja opekline kože na velikoj površini kože [20].

### **2.2.1. VIŠE MASNE KISELINE**

Više masne kiseline su karboksilne kiseline s većim brojem ugljikovih atoma u ugljikovodičnom lancu molekule (8-22 C atoma). Ovisno o prisustvu dvostrukih ili trostrukih veza u ugljikovodičnom lancu, mogu biti zasićene (nema prisutnih dvostrukih veza) i nezasićene (prisutne su dvostruke ili trostruke veze). U prirodi su najrasprostranjenije više masne kiseline sa 16 i 18 ugljikovih atoma u ugljikovodičnom lancu, a mogu se naći u biljnim i životinjskim mastima. U prirodi uglavnom ne postoje samostalno, već u međusobnoj kombinaciji više različitih viših masnih kiselina. Industrijski se koriste kao aditivi hrani, za proizvodnju raznih kozmetičkih i farmaceutskih pripravaka te peradarskoj i mesnoj industriji [21].

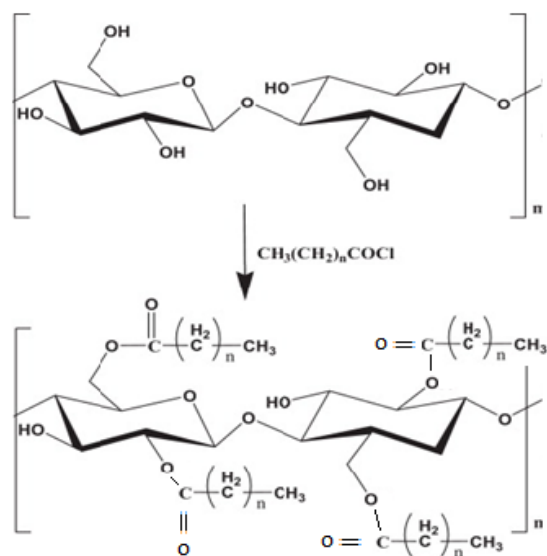
Oleinska kiselina je nezasićena masna kiselina s 18 ugljikovih atoma, ujedno i najrasprostranjenija masna kiselina u prirodi. Ima široku upotrebu, u proizvodnji losiona i sapuna, kao surfaktant, farmaceutsko otapalo, aditiv hrani, herbicid i fungicid. Vrelište joj je na 360 °C, a talište na 13,4 °C. Netopljiva je u vodi, ali topljiva kloroformu, alkoholima i eteru [22]. Na slici 4 je prikazana kemijska struktura oleinske kiseline.





Slika 4. Struktura oleinske kiseline [22]

Više masne kiseline i celuloza su biorazgradivi materijali kojih na Zemlji ima u izobilju. Primjer kemijske reakcije graftiranja celuloze oleinskom kiselinom je prikazan na slici 5. Nastali produkt je ester, a stupanj supstitucije ovisi o uvjetima reakcije. Esterska veza je podložna hidrolizi u raznim biološkim uvjetima pa je i dobiveni ester biorazgradiv, zbog čega raste broj istraživanja primjene materijala dobivenog reakcijom viših masnih kiselina. S obzirom na povećanu svjetsku potražnju za polimerima u razne svrhe, biorazgradivi polimeri su jako poželjni zbog povoljnijeg utjecaja na okoliš i ljude [23]. Oleinska kiselina, kao nezasićena viša masna kiselina, posjeduje svojstva različita od zasićenih viših masnih kiselina. Zato je primjena estera oleinske kiseline i celuloze jako široka. Može se koristiti kao sorbens, biorazgradivi ambalažni materijal, aditiv polimerima, aditiv kompozitima, nosač za vremensko otpuštanje farmaceutika, aditiv kozmetičkim pripravcima, itd. [23].



Slika 5. Primjer kemijske reakcije dobivanja estera celuloze i viših masnih kiselina (stupanj supstitucije varira ovisno o uvjetima esterifikacije).  $n$  je broj ugljikovih atoma u lancu

Celuloza i oleinska kiselina se mogu koristiti kao sredstva za apsorpciju ulja i nafte. Celuloza funkcionalizirana višim masnim kiselinama se može koristiti za istu namjenu. Zato je celuloza na koju je grafitirana oleinska kiselina vrijedan biorazgradivi spoj za apsorpciju prolivenih ulja ili nafte u prirodi. Nafta koja se prolije u prirodu uglavnom prolazi razne promjene – fotokemijsku oksidaciju, disperziju, mikrobiološku razgradnju, apsorpciju na razne materijale i slično. Derivati celuloze su odličan izbor jer kao sorbensi smanjuju utjecaj prolivenog ulja ili nafte na morske i obalne organizme i vegetaciju. Celuloza grafitirana višim masnim kiselinama se može upotrijebiti u tim slučajevima i kod nafte koja je prošla navedene promjene. Biorazgradivost je dodatna pogodnost jer nakon životnog vijeka kao sorbensa celuloza grafitirana višim masnim kiselinama se može lako razgraditi [24].

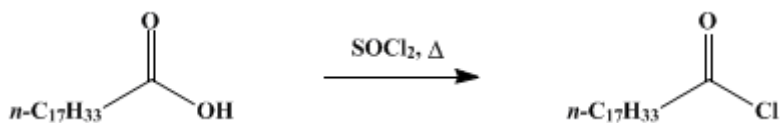
### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

- Mikroceluloza
- *N,N*-dimetilacetamid, Honeywell, ACS
- Oleinska kiselina, Fisher, ACS
- Tionil klorid, Acros Organics, ACS
- Litijev klorid, Acros Organics, ACS
- Kalcijev klorid dehidrirani, J. T. Baker
- Kloroform, stabiliziran amilenom, Lach-ner, p.a.
- Metanol, Sigma-Aldrich, ACS
- Aceton, Grammol, tehnički

#### 3.2. Reakcija u homogenim uvjetima

##### 3.2.1. Sinteza klorida oleinske kiseline



Slika 6. Kemijska reakcija dobivanja klorida oleinske kiseline [25]

Sinteza klorida oleinske kiseline provedena je reakcijom oleinske kiseline i tionil klorida u tikvici s okruglim dnom. Najprije je tionil klorid dodan u suvišku, ukupno 30 ml, u tikvicu (slika 7). U lijevak za dokapavanje je izvagano 30 g oleinske kiseline. Tikvica s tionil kloridom je spuštена u uljnu kupelj zagrijanu na temperaturu od 80 °C. Oleinska kiselina je dokapavana lagano tijekom 15 minuta, a kad je dokapana sva oleinska kiselina, reakcija se vodila još 35 minuta (ukupno 50 minuta) [25; 26]. Nastala klorovodična kiselina kao nusprodukt je neutralizirana tako da je iz hladila odvođena u otopinu natrijeva hidroksida. Kad je reakcija završila, zaostali tionil klorid je uklonjen destilacijom pod sniženim tlakom.



Slika 7. Aparatura za dobivanje klorida oleinske kiseline (izvor: vlastita fotografija autora)

### 3.2.2. Pročišćavanje dimetilformamida

Sušenje DMF-a se provodi jer je to higroskopna tvar. DMF je organsko otapalo korišteno kao medij za reakciju funkcionalizacije. Tijekom vođenja reakcije funkcionalizacije u sustavu ne smije biti prisutna voda, da se izbjegne nepoželjna reakcija s kloridom oleinske kiseline.

Za proces pročišćavanja DMF-a je odabrana vakuum destilacija, a zagrijavanje tikvice korištena je pješčana kupelj. Tlak u sustavu je snižen vakuum pumpom u svrhu snižavanja vrelišta DMF-a, koje je sniženo na 110 °C [27]. U tikvicu za skupljanje destilata su stavljena molekulska sita ( $d = 4 \text{ \AA}$ ) u svrhu skupljanja molekula vode iz destilata. Ista molekulska sita su postavljena u bocu za pohranjivanje destilata i na otvoru ulaza zraka u bocu (slika 8) [27]. Dodatna cjevčica stegnuta Hoffmanovom stezaljkom služi za uzimanje DMF-a špricom bez ulaska zraka (vlage) u bocu.



Slika 8. Aparatura za pročišćavanje DMF-a (lijevo) i boca za pohranu destilata (desno) (izvor: vlastite fotografije)

### 3.2.3. Sušenje piridina

Piridin je također higroskopna tvar, pa zahtjeva pročišćavanje. To je provedeno destilacijom pri sniženom tlaku uz KOH. Piridin je stavljen u tikvicu s okruglim dnom s jednim grlom, zajedno s kalijevim hidroksidom. U tikvicu za sakupljanje destilata ubačena su molekulska sita ( $d = 4 \text{ \AA}$ ). Provedena je destilacija pod sniženim tlakom pri  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 3 sata. Zbog kancerogenosti piridina tijekom rukovanja je bilo potrebno nositi masku s filterom i zaštitne rukavice.

### 3.3. Otapanje celuloze

Celuloza je osušena pod vakuumom uz  $\text{CaCl}_2$  tijekom 2 sata na  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  i nakon sušenja pohranjena u eksikator s  $\text{CaCl}_2$ . Postupak vaganja celuloze (kasnije i ostalih potrebnih tvari) je proveden u posebnom *glove box* prostoru ispunjenu dušikom (slika 9, desno). Tako je spriječeno da se na celulozu veže vlaga iz zraka.

Korištena je tikvica s okruglim dnom (slika 9, lijevo), u koju je propušten dušik te potom ubačena celuloza i DMAc. Koncentracija celuloze iznosi  $\gamma = 20,00 \text{ g/L}$ . proces otapanja celuloze proveden je uz jako miješanje magnetskom miješalicom pri temperaturi od  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom dva sata. Nakon toga sustav je ohlađen na  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  te je dodan LiCl

( $w = 6,7$  mas.%) pa piridin ( $w = 3$  mas. %). Miješanje je nastavljeno još 90 minuta, nakon čega je sustav ohlađen na sobnu temperaturu i otopina se razbistrila. Naime, ako je celuloza otopljena, hlađenjem na sobnu temperaturu se dobije bistra otopina, a ako nije u tikvici bi zaostao sediment.



Slika 9. Aparatura potrebna za otapanje celuloze (lijevo) te prostor za vaganje celuloze u inertnoj atmosferi (desno) (izvor: vlastite fotografije autora)

### 3.3.1. Reakcija celuloze i klorida oleinske kiseline

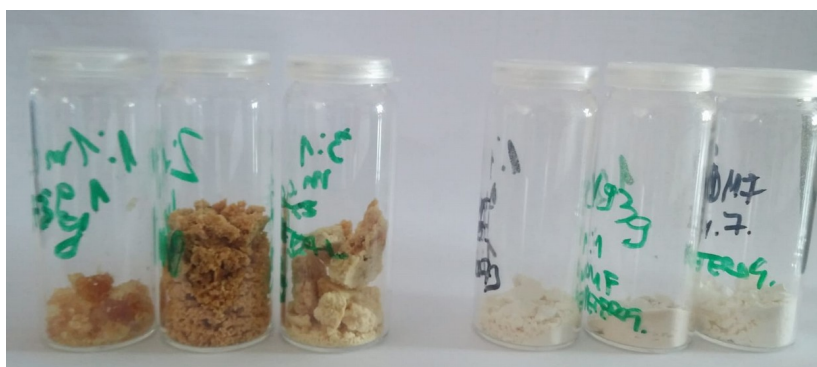
U tikvicu s okruglim dnom u otopinu celuloze u DMAc/LiCl-u i piridinu dodan je klorid oleinske kiseline pomoću lijevka za dokapavanje. Klorid oleinske kiseline dokapavan je tijekom 15 minuta. Reakcija je vođena 3 sata pri 80 °C u uljnoj kupelji uz miješanje na magnetnoj miješalici. Funkcionalizacija celuloze kloridom oleinske kiseline je provedena uz promjenjive omjere reaktanata:  $n(-OH)_{\text{celuloze}}:n(\text{klorid oleinske kiseline}) = 1:1, 2:1, 3:1$ . Razlog tome je da se vidi promjena stupnja supstitucije kad jedna molekula klorida oleinske kiseline

reagira s jednom, dvije pa tri hidroksilne skupine u glukopiranoznom prstenu. Na kraju reakcije tikvica je ohlađena na sobnu temperaturu, a nastali produkt pretaložen u metanolu. Ispiranje produkta je provedeno tri puta s obrocima od 50 ml metanola. Nakon što se talog sedimentirao metanol je dekantiran, a ostatak stavljen na sušenje tijekom 24 sata na 70 °C.

### 3.4. Reakcija u heterogenim uvjetima

#### 3.4.1. Reakcija celuloze i klorida oleinske kiseline

Reakcije su provedene u tikvici s okruglim dnom u uljnoj kupelji pri temperaturi od 115°C i atmosferskom tlaku. U tikvicu je stavljen 1 g celuloze i 50 ml DMF-a ( $\gamma(\text{celuloze}) = 20,00 \text{ g/L}$ ). Funkcionalizacija celuloze kloridom oleinske kiseline u heterogenim uvjetima je provedena tri puta, uz promjenjive omjere reaktanata:  $n(-\text{OH})_{\text{celuloze}}:n(\text{klorid oleinske kiseline}) = 1:1, 2:1 \text{ i } 3:1$ . Dodan je i piridin,  $n(-\text{OH})_{\text{celuloze}}:n(\text{piridina}) = 1:1$ , koji služi kao elektron-donor. Reakcija je vođena 3 sata. Nakon toga produkt je filtriran Buchnerovim lijevkom preko vakuum sisaljke i ispran s 50 ml DMF-a i dva obroka po 50 ml metanola. Nakon sušenja su uzorci još jednom isprani, s dva obroka kloroforma, da se ukloni zaostalo otapalo.



Slika 10. Dobiveni uzorci funkcionalizirane celuloze, lijevo u homogenim uvjetima, desno u heterogenim uvjetima. Omjeri reaktanata s lijeva na desno za obje vrste uzoraka:



**Tablica 1. Vrijednosti masa reaktanata za pojedine uzorke funkcionalizirane celuloze**

$n(-OH)_{\text{celuloze}} :$ $n(\text{klorid oleinske}$ $\text{kiseline})$	Homogeni uvjeti		Heterogeni uvjeti	
	$m(\text{celuloze}) / \text{g}$	$m(\text{klorid oleinske}$ $\text{kiseline}) / \text{g}$	$m(\text{celuloze}) / \text{g}$	$m(\text{klorid oleinske}$ $\text{kiseline}) / \text{g}$
<b>1:1</b>	1,0000	1,8649	0,9998	1,8564
<b>2:1</b>	0,9894	3,6782	1,0013	3,7109
<b>3:1</b>	0,9923	5,5280	1,0007	5,5721



## 3.5. KARAKTERIZACIJA

### 3.5.1. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Provedena je analiza FTIR-om (ATR – prigušena totalna refleksija), na uređaju Perkin Elmer Spectrum One, raspona valnih brojeva 650 -4000  $\text{cm}^{-1}$ , s korakom 4  $\text{cm}^{-1}$ . Analizirani su uzorci oleinske kiseline, klorida oleinske kiseline, celuloze te funkcionalizirane celuloze.

### 3.5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Toplinska postojanost dobivenih uzoraka ispitana je termogravimetrijskom analizom – TGA na uređaju TA Instruments Q500. Mjerenje je provedeno u struji dušika s protokom od 60 mL/min i brzini zagrijavanja od 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Mjerenje je za sve uzorke provedeno u temperaturnom području od 25  $^{\circ}\text{C}$  do 600  $^{\circ}\text{C}$ . Masa uzoraka bila je 10-14 mg. Analizirani su uzorci oleinske kiseline, klorida oleinske kiseline, celuloze te funkcionalizirane celuloze.

### 3.5.3. Bubrenje

Ispitano je bubrenje celuloze i uzoraka celuloze dobivenih u homogenim uvjetima u dva otapala pri sobnoj temperaturi. Naime, celuloza može bubriti u otapalima s kojima može tvoriti vodikove veze (npr. DMF, DMAc, DMSO, voda) [1]. Za ispitna otapala su uzeti kloroform i otopina LiCl u DMAc-u ( $w = 6,7$  mas. %). Uzorci su postavljeni u metalne mrežaste nosače i postavljeni u pripremljene otopine. Mjerena je masa uzoraka u ovisnosti o vremenu. Ravnotežna vrijednost nabubrenosti uzorka ( $B(t)$ ) u zadanom vremenu, koja predstavlja masu uzorka zajedno s masom otapala koje je prodrlo u uzorak, je izračunata putem jednadžbe (1):

$$B(t) = \frac{\text{početna masa uzorka} - \text{masa u vremenu mjerenja}}{\text{početna masa uzorka}} = \frac{m_0 - m(t)}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Celuloza je za mjerenje bubrenja i apsorpcije pripremljena tako da je zagrijana na 80  $^{\circ}\text{C}$  u DMAc-u ( $\gamma = 20$  g/L). Dodano je i 6,7 mas. % LiCl-a, a otapanje je trajalo 3 sata.

Nakon toga je otopina ohlađena na sobnu temperaturu te se razbistrila. Otopina celuloze je pretaložena s tri obroka metanola i osušena u sušioniku. Nakon što se ohladila na sobnu temperaturu je postavljena u mrežaste metalne nosače kao i uzorci funkcionalizirane celuloze.

#### 3.5.4. Apsorpcija

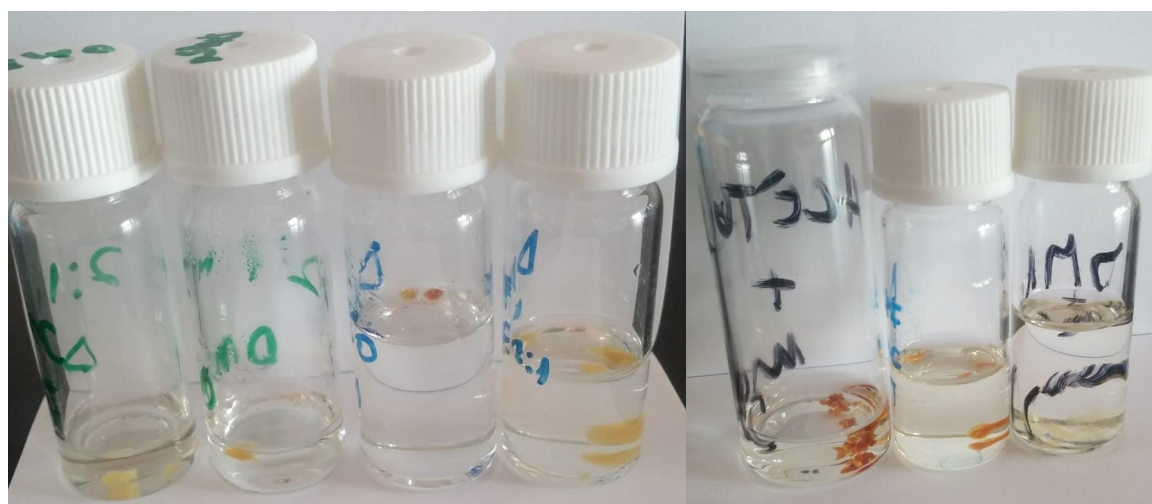
Za celulozu i uzorke celuloze dobivene u homogenim uvjetima ispitano je svojstvo apsorpcije dieselskog goriva pri sobnoj temperaturi. Celuloza te modificirana celuloza su već u brojnim istraživanjima ispitivani kao mogući apsorbeni kod prolijevanja nafte i raznih uljnih tekućina u prirodne vode [8; 28; 7]. Pripravljene su dvije vrste suspenzije, omjera  $w(\text{dieselskog goriva}) : w(\text{vode}) = 0,8:0,2$  i  $0,2:0,8$ . Svaki od uzoraka je postavljen u mrežasti metalni nosač i postavljen u pripremljenu otopinu. Mjerena je masa uzoraka u ovisnosti o vremenu. Ravnotežna vrijednost apsorbiranog dieselskog goriva ( $\alpha$ ) u zadanom vremenu je izračunata putem jednadžbe (2):

$$\alpha = \frac{\text{početna masa uzorka} - \text{masa u vremenu } t}{\text{početna masa uzorka}} = \frac{m_0 - m(t)}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 Ispitivanje topljivosti funkcionalizirane celuloze

Ispitivanje topljivosti uzoraka funkcionalizirane celuloze provedeno je u nizu otapala (DMF, DMAc, aceton, metanol, kloroform, dimetilsulfoksid) kako bi se istražilo da li je došlo do umrežavanja uzoraka prilikom funkcionalizacije celuloze s kloridom oleinske kiseline. Na slici 11 prikazani su uzorci s omjerom reaktanata  $n(-OH)_{\text{celuloze}} : n(\text{klorid oleinske kiseline}) = 2:1$  te uzorak s omjerom reaktanata  $n(-OH)_{\text{celuloze}} : n(\text{klorid oleinske kiseline}) = 1:1$  u nizu otapala nakon što su otapani 24 sata. Vidljivo je da nakon 24 h nije došlo do otapanja uzoraka što upućuje na to da je vjerojatno došlo do umreživanja prilikom reakcije funkcionalizacije. S obzirom na to da uzorke nije bilo moguće otopiti onemogućena je karakterizacija 1H-NMR spektroskopijom, kojim bi se dobio uvid u stupanj supstitucije celuloze u ovisnosti o omjeru reaktanata.

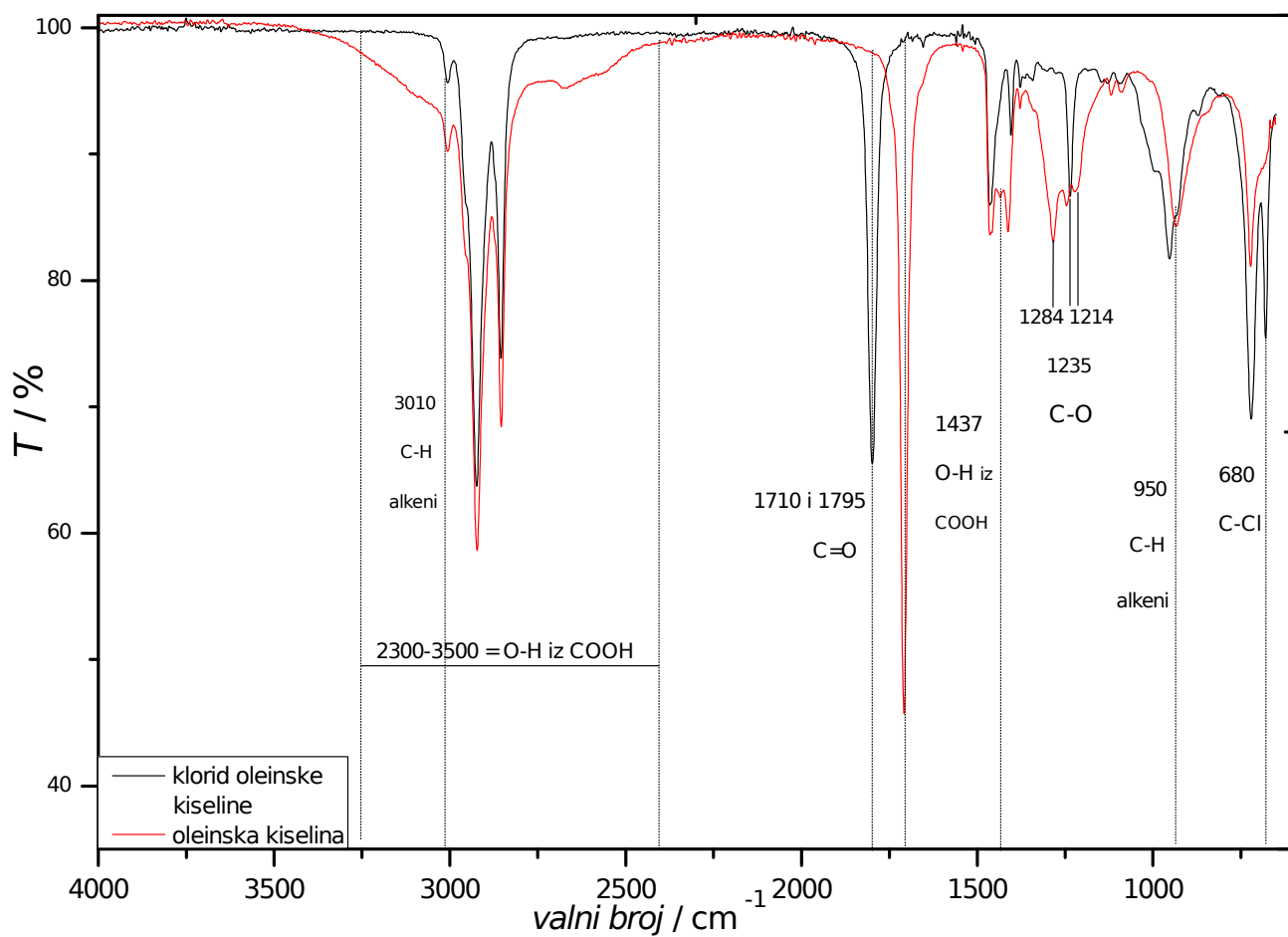


Slika 11. Uzorak s omjerom reaktanata  $n(-OH)_{\text{celuloze}} : n(\text{klorid oleinske kiseline}) = 2:1$  u dimetilacetamidu, dimetilsulfoksidu, kloroformu i dimetilformamidu (lijevo) te celuloze  $n(-OH)_{\text{celuloze}} : n(\text{klorid oleinske kiseline}) = 1:1$  u acetonu, toluenu i dimetilformamidu (desno)

## 4.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

### 4.2.1. Klorid oleinske kiseline

Na slici 12 prikazani su rezultati FTIR analize oleinske kiseline i dobivenog klorida oleinske kiseline. Tablica 3 i tablica 3 sadrže podatke o vibracijama kemijskih veza karakterističnih kod oleinske kiseline i klorida oleinske kiseline.



Slika 12. Usporedba rezultata FTIR analize oleinske kiseline i klorida oleinske kiseline

**Tablica 2.** Prikaz valnih brojeva koji ukazuju na vibraciju određenih kemijskih veza, prisutnih kod oleinske kiseline [29; 30]

valni broj / $\text{cm}^{-1}$	vibracija pripadajuće veze
2300-3500	O-H
3009, 721	C-H istezanje alkena
1710	C=O
1437	O-H
1284, 1214	C-O

**Tablica 3.** Prikaz valnih brojeva koji ukazuju na vibraciju određenih kemijskih veza, prisutnih kod klorida oleinske kiseline [30; 29]

valni broj / $\text{cm}^{-1}$	vibracija pripadajuće veze
3000-2560	O-H
3009, 721	C-H istezanje alkena
1795	C=O
1235	C-O
680	C-Cl

Kod rezultata FTIR analize oleinske kiseline (tablica 2) vidi se široka vrpca na području od 2300 do 3500  $\text{cm}^{-1}$  koja potječe od hidroksilne skupine iz karboksilne kiseline. Nakon kloriranja se ta vrpca suzila (Tablica 3). Ova promjena ukazuje da hidroksilna skupina karboksilne kiseline više nije prisutna u kloridu oleinske kiseline. To je i predviđeno, s obzirom na strukturu produkta. Također, vrpca na 1437  $\text{cm}^{-1}$  potječe od vibracija veze O-H iz karboksilne skupine, a kod uzorka klorida oleinske kiseline taj signal više nije prisutan [30].

Signal na 1710  $\text{cm}^{-1}$  kod oleinske kiseline pripada C=O vezi. Kod oleinske kiseline signali s 1284 i 1214  $\text{cm}^{-1}$  potječu od C-O veze iz karboksilne kiseline. Prisutan je i signal pri 1235  $\text{cm}^{-1}$  zbog istezanja veze C-O prisutne u karboksilnim kiselinama. Ta vrpca ponekad dolazi u paru s drugom vrpcom u blizini, što i jest slučaj kod ispitivane oleinske kiseline. Prisutan je i signal na 950  $\text{cm}^{-1}$  koji potječe od C-H istezanja s drugog ugljikova atoma oleinske kiseline. Na 3009 i 721  $\text{cm}^{-1}$  su prisutni signali koji potječu od C-H istezanja kod alkena [30; 29].

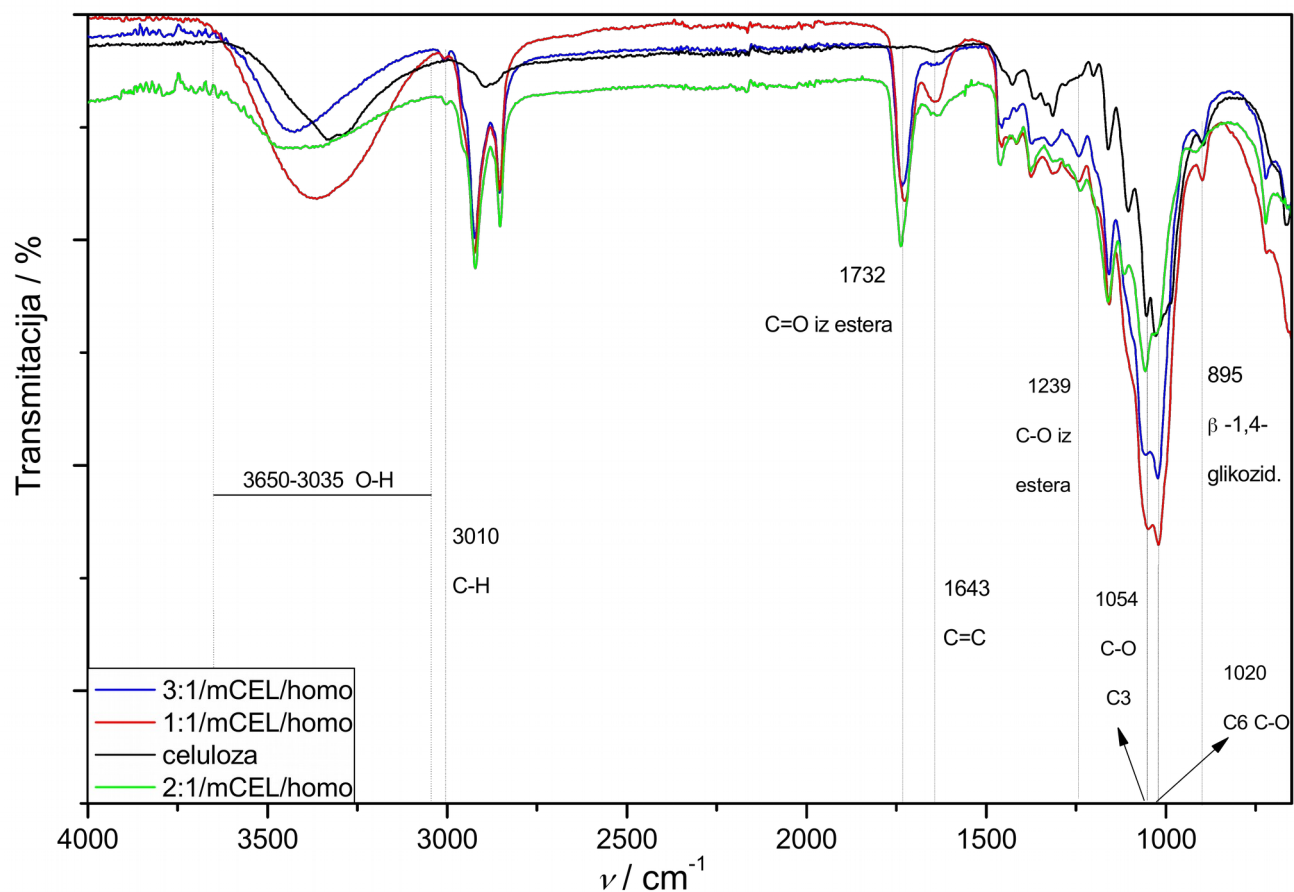
Kao i kod oleinske kiseline, kod uzorka klorida oleinske kiseline je prisutan signal na 950  $\text{cm}^{-1}$  koji potječe od C-H istezanja s drugog ugljikova atoma oleinske kiseline. Također,

na 3009 i 721  $\text{cm}^{-1}$  su prisutni signali C-H istezanja kod alkena, kao i kod oleinske kiseline [30]. Signali C-O veze iz karboksilne kiseline nisu prisutni, što upućuje da je došlo do kemijske reakcije. Nakon kloriranja dolazi do pomaka signala C=O veze s 1710 na 1795  $\text{cm}^{-1}$ , zbog utjecaja elektronegativnijeg klora. Također, izražen je signal na valnom broju 680  $\text{cm}^{-1}$  koji potječe od vibracija veze C-Cl (tablice 2 i 3) [29; 30]. To ukazuje da je kloriranje oleinske kiseline u provedeno uspješno [29].

#### **4.2.2. Funkcionalizirana celuloza dobivena u homogenim uvjetima**

Na slici 13 Slika 12 prikazani su infracrveni spektri čiste celuloze te celuloze funkcionalizirane u homogenim uvjetima. U Tablica 4 dane su vrijednosti o vibracijama kemijskih veza karakteristične za funkcionaliziranu celulozu.

Estersku vezu se pomoću FTIR analize može detektirati uočavanjem vrpce C=O veze u području valnih brojeva 1750-1735  $\text{cm}^{-1}$ . Važno je uočiti i C-O vezu u području 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$ , koja se pojavljuje u paru, gdje je jedan signal posljedica utjecaja karbonilne skupine na C-O vezu (uglavnom na 1200-1163  $\text{cm}^{-1}$ ) te jedan signal uslijed utjecaja alkilne skupine (1164-1031  $\text{cm}^{-1}$ ). Očekuje se uočiti i signal na 3100  $\text{cm}^{-1}$  koji potječe od C-H veze iz graftirane oleinske kiseline [30].



Slika 13. Usporedba rezultata FTIR analize uzoraka *1:1/mCEL/homo*, *2:1/mCEL/homo* te *3:1/mCEL/homo*, dobivenih u homogenim uvjetima

Uzorak *1:1/mCEL/homo* je celuloza modificirana oleinskom kiselinom uz omjer hidroksilne skupine na jednoj AGU jedinici i klorida oleinske kiseline (OC)  $n(\text{OH})_{\text{AGU}}: n(\text{OC})$

= 1:1. Uzorak 2:1/mCEL/homo je celuloza modificirana oleinskom kiselinom uz omjer  $n(\text{OH})_{\text{AGU}}: n(\text{OC}) = 2:1$ , dok je uzorak 3:1/mCEL/homo celuloza modificirana oleinskom kiselinom uz omjer  $n(\text{OH})_{\text{AGU}}: n(\text{OC}) = 3:1$ . Ovi uzorci su dobiveni tako da je celuloza najprije otopljena u DMAc-u i LiCl-u, nakon čega je funkcionalizirana. Dakle, reakcije su provedene u homogenim uvjetima.

**Tablica 4.** Prikaz valnih brojeva koji ukazuju na vibraciju određenih kemijskih veza kod analize uzoraka 1:1/mCEL/homo, 2:1/mCEL/homo te 3:1/mCEL/homo [29] [31]

1:1/mCEL/homo		2:1/mCEL/homo		3:1/mCEL/homo	
valni broj / cm <sup>-1</sup>	veza	valni broj / cm <sup>-1</sup>	veza	valni broj / cm <sup>-1</sup>	veza
3100-3500	O-H	3035-3650	O-H	3035-3550	O-H
3010	C-H	1734	C=O iz estera	3010	C-H
1738	C=O iz estera	1644	C=C	1738	C=O iz estera
1638	C=C	1415	O-H iz karboksilne skupine	1239	C-O iz estera
1239	C-O iz estera	1239	C-O iz estera	1023	C6 primarni alkohol, C-O veza
1020	C6 primarni alkohol, C-O veza	1021	C6 primarni alkohol, C-O veza	1055	C3 sekundarni alkohol, C-O veza
1050	C3 sekundarni alkohol, C-O veza	1054	C3 sekundarni alkohol, C-O veza	895	$\beta$ -1,4- glikozidna veza
895	$\beta$ -1,4- glikozidna veza	895	$\beta$ -1,4- glikozidna veza		

Iz Tablica 4 4 vidljivo je da celuloza ima široku vrpce 2980-3450 cm<sup>-1</sup>, koja potječe od O-H veze [29; 32]. Inače je signal hidroksilne skupine na 3700-3600 cm<sup>-1</sup>, ali u prisustvu vodikovih veza ta se vrijednost pomiče na oko 3500-2500 cm<sup>-1</sup> [29]. Kod uzoraka 2:1/mCEL/homo i 3:1/mCEL/homo je došlo do navedenog pomaka i sužavanja navedene vrpce. Sadrži i signale na 1107 i 1048 cm<sup>-1</sup> koji potječu od C-OH veze iz sekundarnih i

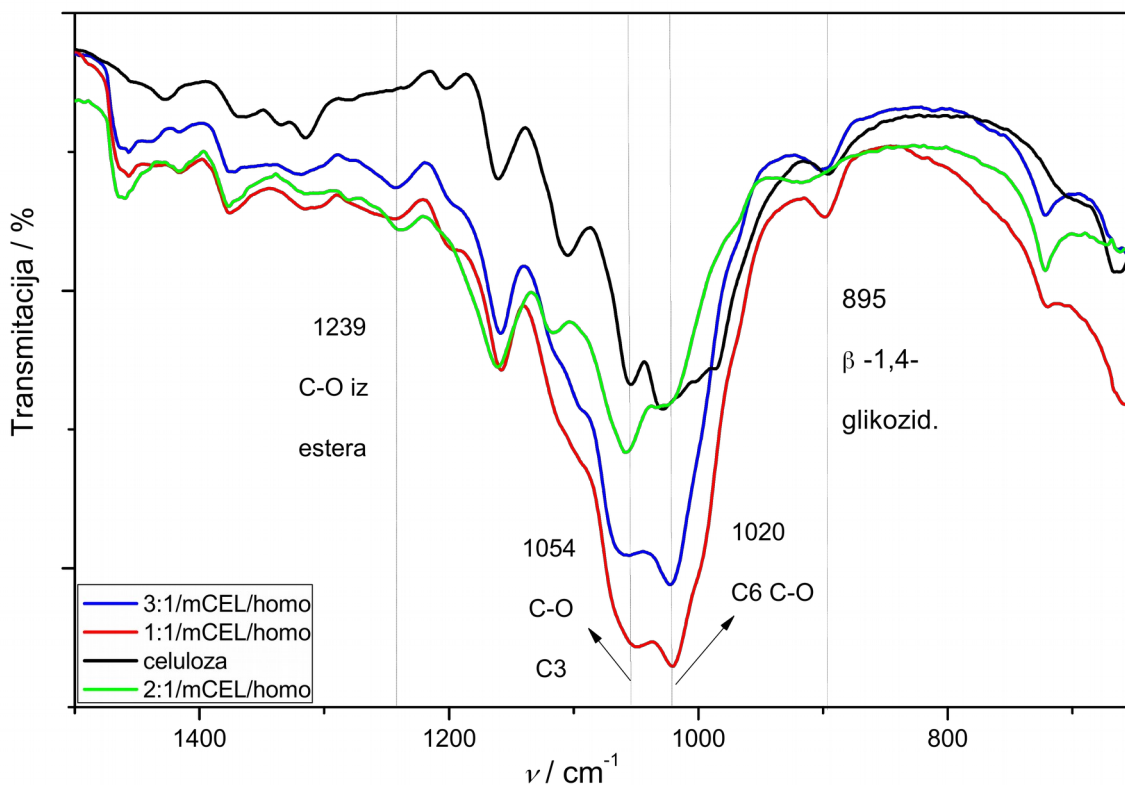


primarnih alkohola (32). Jedan od karakterističnih signala celuloze je svakako na  $895\text{ cm}^{-1}$ , vibracija  $\beta$ -1,4 glikozidne veze između pojedinih anhidroglukoznih jedinica [32].

S obzirom na literaturne podatke vibracija veza i iz tablice 4, kod uzorka *1:1/mCEL/homo* jasno je da je signal C=C veze prisutan na  $1640\text{ cm}^{-1}$  (ovaj signal inače se nalazi na  $1667\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$  [30]), ali je prisutna i esterska veza na  $1741$  i  $1239\text{ cm}^{-1}$  [30; 29]. prisutni su i signali na  $1054$  te  $1021\text{ cm}^{-1}$ , koji potječu od sekundarnih, odnosno primarnih alkohola [37]. To su signali inače prisutni kod celuloze, na C2 i C3 ugljikovu atomu, odnosno na C6 ugljikovu atomu. Također, vrpca O-H skupine oko  $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  je prisutna i nakon funkcionalizacije. To upućuje da funkcionalizacijom celuloze nije postignut najveći mogući stupanj supstitucije.

Kod uzoraka *2:1/mCEL/homo* i *3:1/mCEL/homo* su prisutni slični signali kao kod uzorka *1:1/mCEL/homo*. Uzorci *1:1/mCEL/homo* i *3:1/mCEL/homo* pokazuju i vrpca na  $3010\text{ cm}^{-1}$  koja je posljedica vibracije C-H veze iz alkena, što je očekivano obzirom na to da je dvostruka C=C veza prisutna u oleinskoj kiselini. Sva tri uzorka tako sadrže signale C-O i C=O veza iz esterske veze i karakteristični signal  $\beta$ -1,4 glikozidne veze.

Što se tiče preferencije reakcije s obzirom na poziciju hidroksilne veze unutar AGU, postoje neke razlike. Naime, signal na  $1107\text{ cm}^{-1}$  (primarni alkoholi) je jasno vidljiv i izražen kod celuloze, dok je kod uzorka funkcionalizirane celuloze *1:1/mCEL/homo* i *3:1/mCEL/homo* prisutan kao rame na signalu veće transmitancije. Ta promjena ukazuje da je došlo do promjene na C6 ugljikovu atomu. Moguća promjena je modifikacija ili samo pucanje intermolekulskih vodikovih veza. Signal na  $1054\text{ cm}^{-1}$  (sekundarni alkoholi) je kod svih uzoraka jasno vidljiv i izražen. Ovaj dio spektra je uvećan na slici 14.



Slika 14. Uvećana usporedba rezultata FTIR analize uzoraka *1:1/mCEL/homo*, *2:1/mCEL/homo* te *3:1/mCEL/homo*, dobivenih u homogenim uvjetima, dio spektra valnih brojeva raspona 2100-700  $\text{cm}^{-1}$

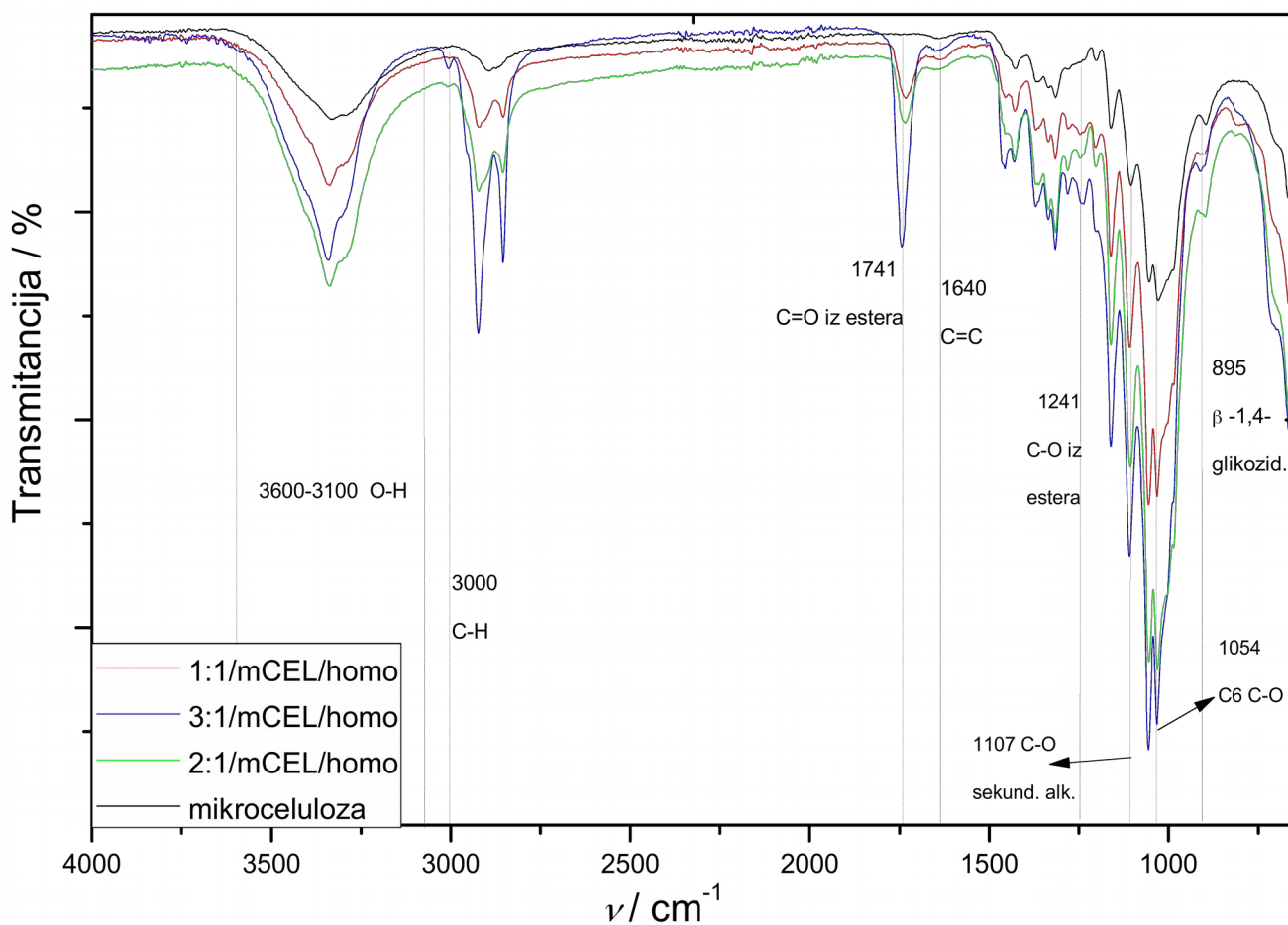
S uvećanog infracrvenog spektra vidljivo je da kod uzoraka celuloze te uzoraka *1:1/mCEL/homo* i *3:1/mCEL/homo* signal pri oko 1054  $\text{cm}^{-1}$  ima veći intenzitet u odnosu na signal pri oko 1020  $\text{cm}^{-1}$ . Nasuprot tome, kod uzorka *2:1/mCEL/homo* signal pri oko 1054  $\text{cm}^{-1}$  ima manji intenzitet u odnosu na signal pri oko 1020  $\text{cm}^{-1}$ . S obzirom na to da se signal pri oko 1020  $\text{cm}^{-1}$  odnosi na vibracije povezane s C6 ugljikovim atomom može se pretpostaviti da je došlo do značajnije supstitucije na OH skupini C6 ugljikova atoma kod uzorka.

### 4.2.3. Funkcionalizirana celuloza dobivena u heterogenim uvjetima

Na slici 15 prikazani su rezultati FTIR analize funkcionalizirane celuloze dobivene u heterogenim uvjetima. Tablica 5 5 sadrži podatke o vibracijama kemijskih veza prisutnih kod funkcionalizirane celuloze.

Rezultati FTIR analize funkcionalizirane celuloze dobivene u heterogenim uvjetima.

Unatoč nižem stupnju supstitucije, potrebno je uočiti estersku vezu kao potvrdu kemijske reakcije. Esterska veza karakteristična je po signalu C=O veze u području valnih brojeva 1750-1735  $\text{cm}^{-1}$  te C-O veze u području 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Signal C-O veze se pojavljuje u paru. Naime, jedan signal potječe od utjecaja karbonilne skupine na C-O vezu (1200-1163  $\text{cm}^{-1}$ ) i drugi signal kao posljedica utjecaja alkilne skupine (1164-1031  $\text{cm}^{-1}$ ). Treba biti prisutan i signal na 3100  $\text{cm}^{-1}$  od C-H veze iz graftirane oleinske kiseline [30].



Slika 15. Usporedba rezultata FTIR analize uzoraka *1:1/mCEL/heterogeni*, *2:1/mCEL/heterogeni* te *3:1/mCEL/heterogeni*, za heterogene uvjete

Uzorci *1:1/mCEL/heterogeni*, *2:1/mCEL/heterogeni* i *3:1/mCEL/heterogeni* su uzorci celuloze modificirane oleinskom kiselinom uz omjer hidroksilne skupine na jednoj AGU jedinici i oleinske kiseline (OC) redom:  $n(\text{OH})_{\text{AGU}} : n(\text{OC}) = 1:1$ ;  $2:1$  i  $3:1$ . Svi uzorci su dobiveni u heterogenim uvjetima, bez otapanja celuloze.

Tablica 5. Prikaz valnih brojeva koji ukazuju na vibraciju određenih kemijskih veza kod uzoraka *1:1/mCEL/heterogeni*, *2:1/mCEL/heterogeni* te *3:1/mCEL/heterogeni* [29; 31]

1:1/mCEL		2:1/mCEL		3:1/mCEL	
valni broj / cm <sup>-1</sup>	veza	valni broj / cm <sup>-1</sup>	veza	valni broj / cm <sup>-1</sup>	veza
3100-3500	O-H	3100-3500	O-H	3100-3500	O-H
1732	C=O iz estera	1736	C=O iz estera	3000	C-H
1635	C=C	1639	C=C	1743	C=O iz estera
1243	C-O iz estera	1239	C-O iz estera	1641	C=C
1023	C6 primarni alkohol, C-O veza	1023	C6 primarni alkohol, C-O veza	1237	C-O iz estera
1055	C3 sekundarni alkohol, C-O veza	1054	C3 sekundarni alkohol, C-O veza	1023	C6 primarni alkohol, C-O veza
895	$\beta$ -1,4- glikozidna veza	897	$\beta$ -1,4- glikozidna veza	1055	C3 sekundarni alkohol, C-O veza
				895	$\beta$ -1,4- glikozidna veza

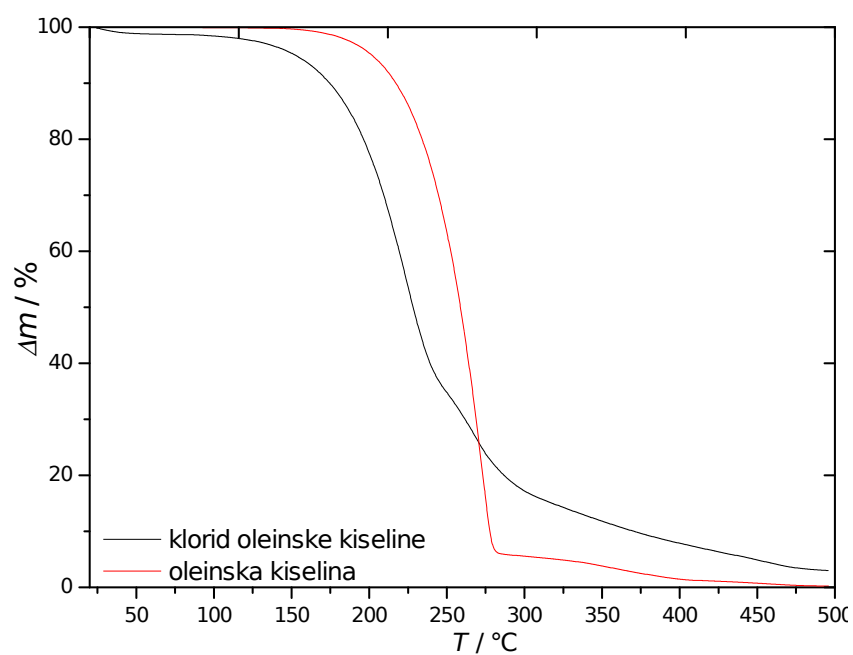
Karakteristični signal celuloze (Tablica 5 5) je prisutan kod svih uzoraka na  $895\text{ cm}^{-1}$  ( $\beta$ -1,4 glikozidna veza), kao i karakteristična široka O-H vrpca od  $3100$  do  $3500\text{ cm}^{-1}$  [32]. Važno je za naglasiti da je inače signal hidroksilne skupine prisutan na  $3700$ - $3600\text{ cm}^{-1}$ , ali u prisustvu vodikovih veza se pomiče na oko  $3500$ - $2500\text{ cm}^{-1}$  [29]. Kod svih uzoraka dobivenih u heterogenim uvjetima ova vrpca se lagano promijenila s obzirom na celulozu, jer položaj maksimuma vrpce pomaknut lagano prema većim valnim brojevima, a jasnije se i vide dva različita signala unutar te široke vrpce. S obzirom na to da se funkcionalizacija odvija samo na površini celuloze, vrpca pri  $3100$ - $3500$  vezana uz OH skupinu prisutna je i nakon funkcionalizacije s kloridom oleinske kiseline.

Kod svih uzoraka su prisutni signali za veze C=O i C-O iz estera na valnim brojevima  $1730 - 1750\text{ cm}^{-1}$  za C=O i  $1300 - 1100\text{ cm}^{-1}$  za C-O iz esterske veze [29; 30], koji nisu prisutni kod uzorka celuloze korištene za funkcionalizaciju. Vidljiv je signal i C=C veze na oko  $1640$  kod svih uzoraka, kojeg također nema kod celuloze [29]. Taj signal se često pojavljuje kod analiza na uređaju koji je korišten, pa ne mora značiti da je sigurno znak C=C veze. Osim signala pri  $1640\text{ cm}^{-1}$ , signal pri  $3000\text{ cm}^{-1}$  također upućuje na prisutnost dvostruke veze, s obzirom na to da se navedena vrpca pripisuje C-H vibracijama u alkenima. Također, iz infracrvenog spektra vidljivo je da su signal vezani uz  $\text{CH}_2$  vibracije pri  $2923$  i  $2854$  znatno izraženiji u uzorcima modificirane celuloze u odnosu na čistu celulozu. Na temelju svega navedenog može se zaključiti da je uistinu došlo do funkcionalizacije celuloze.

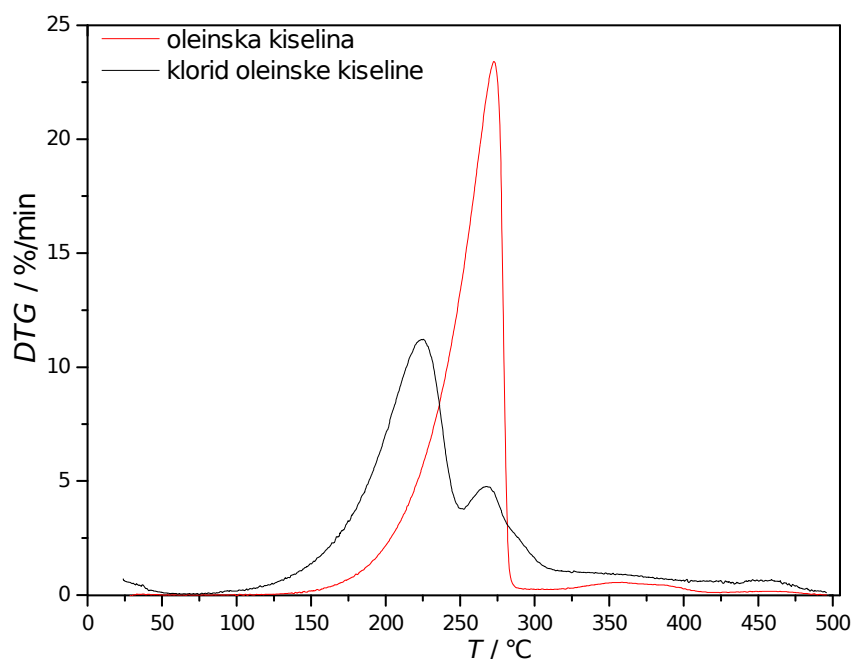
## 4.3. TGA

### 4.3.1. Klorid oleinske kiseline

Na slikama 16 i 17 prikazani su rezultati termogravimetrijske analize klorida oleinske kiseline te čiste oleinske kiseline.



Slika 16. Grafički prikaz termičke razgradnje oleinske kiseline i klorida oleinske kiseline u dušikovoj atmosferi



Slika 17. DTG krivulja oleinske kiseline i klorida oleinske kiseline u dušikovoj atmosferi

Termogravimetrijskom analizom je ispitana toplinska stabilnost oleinske kiseline i klorida oleinske kiseline. Na slici 16 i slici 17 prikazane su TGA i DTG krivulje za oleinsku kiselinu i klorid oleinske kiseline (*dalje u tekstu* OC). U tTablica 6 dane su vrijednosti temperature pri gubitku 5 % i 50 % mase uzorka i ostatak pri temperaturi od 600 °C.

**Tablica 6.** Rezultati termogravimetrijske analize oleinske kiseline i klorida oleinske kiseline

UZORAK	$T, ^\circ\text{C} (\Delta m = 5 \%)$	$T, ^\circ\text{C} (\Delta m = 50 \%)$	$\Delta m, \% (\text{kraj})$
<b>Oleinska kiselina</b>	201,72	258,81	0,2792
<b>Klorid oleinske kiseline</b>	159,62	234,49	3,013

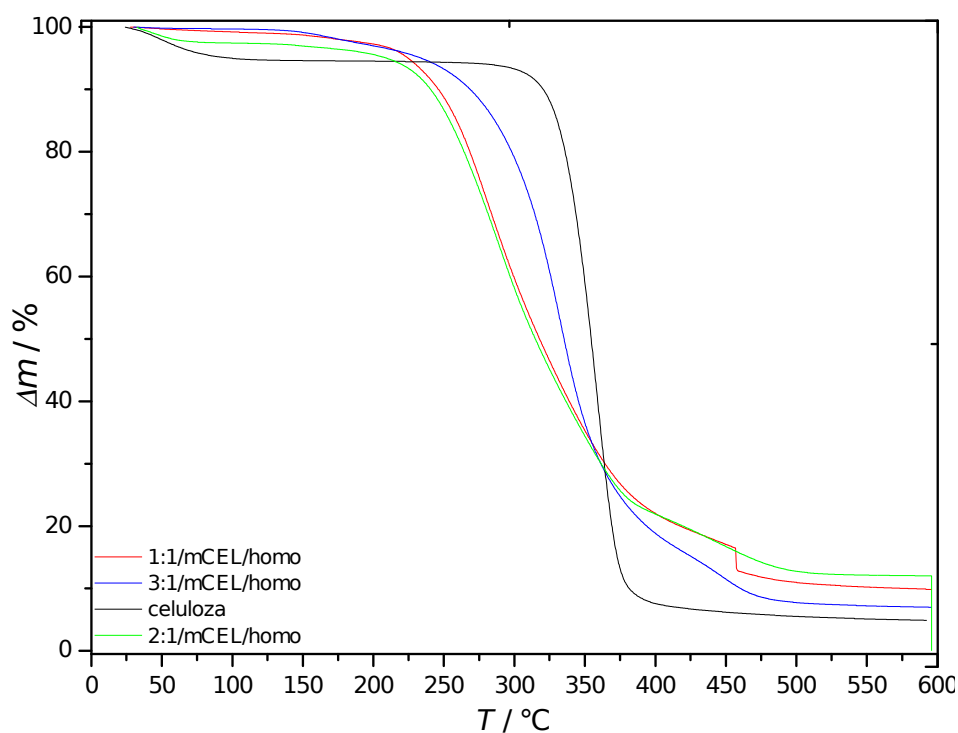
Iz slike 16 i slike 17 vidljivo je da se termička razgradnja oleinske kiseline odvija u jednom stupnju, dok se termička razgradnja klorida oleinske kiseline odvija u dva stupnja. Oleinska kiselina razgradnju započinje na 140 °C, dok prvi stupanj razgradnje klorida oleinske kiseline započinje na 90 °C. Kod klorida oleinske kiseline početak drugog stupnja je pri 251 °C, a završava na 309 °C. Termička razgradnja oleinske kiseline završava na 281 °C.

Iz rezultata TGA vidi se da je razlika u temperaturi početka razgradnje i temperaturi 50 %-tnog raspada različita kod ovih uzoraka. Kloriranjem se, dakle, toplinska stabilnost oleinske kiseline smanjila.

#### 4.3.2. Funkcionalizirana celuloza dobivena u homogenim uvjetima

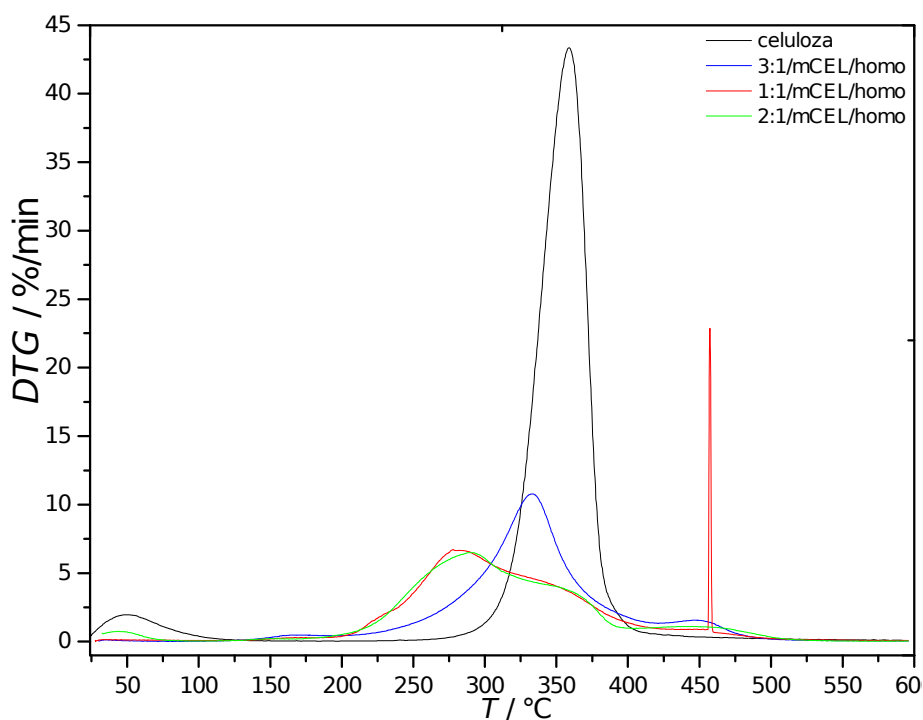
S obzirom na to da su dobiveni uzorci najvjerojatnije umreženi, to bi moglo utjecati na toplinska svojstva dobivene funkcionalizirane celuloze.

Na slici 18 i slici 19 su prikazani rezultati termogravimetrijske analize funkcionalizirane celuloze dobivene u homogenim uvjetima.



Slika 18. Grafički prikaz termičke razgradnje funkcionalizirane celuloze dobivene u homogenim uvjetima





Slika 19. DTG krivulja funkcionalizirane celuloze dobivene u homogenim uvjetima

Iz slike 18 i slike 19 vidi se da se raspad celuloze odvio u jednom stupnju. Termička razgradnja celuloze se odvija od 255 do 493 °C. Čista celuloza na sebi ima vezanu vodu, koju gubi od početka mjerenja do 105 °C, uz gubitak mase od 5,32 %.

Raspad svih uzoraka funkcionalizirane celuloze odvio u dva stupnja. U temperaturnom intervalu od 205 do 415 °C započinje prvi stupanj razgradnje, koji odgovara vrijednostima razgradnje oleinske kiseline, prikazanima na slici 16 i slici 17. Drugi stupanj razgradnje, 415 – 490 °C upućuje na razgradnju celuloze (slika 18). Kod uzorka funkcionalizirane celuloze *1:1/mCEL/homo* prisutan je signal nagle promjene mase na 457 °C te uski izraženi signal na DTG krivulji, što je najvjerojatnije posljedica pada dijela uzorka s posudice. Prije prvog stupnja razgradnje funkcionalizirane celuloze prisutan je i signal u rasponu 139 – 200 °C koji upućuje na to da je u uzorku zaostalo otapalo, dimetilacetamid, kojemu je vrelište na 165 °C.

U Tablica 8 su navedene temperature pri gubitku 5 % i 50 % mase uzorka i ostatak pri temperaturi od 600 °C.

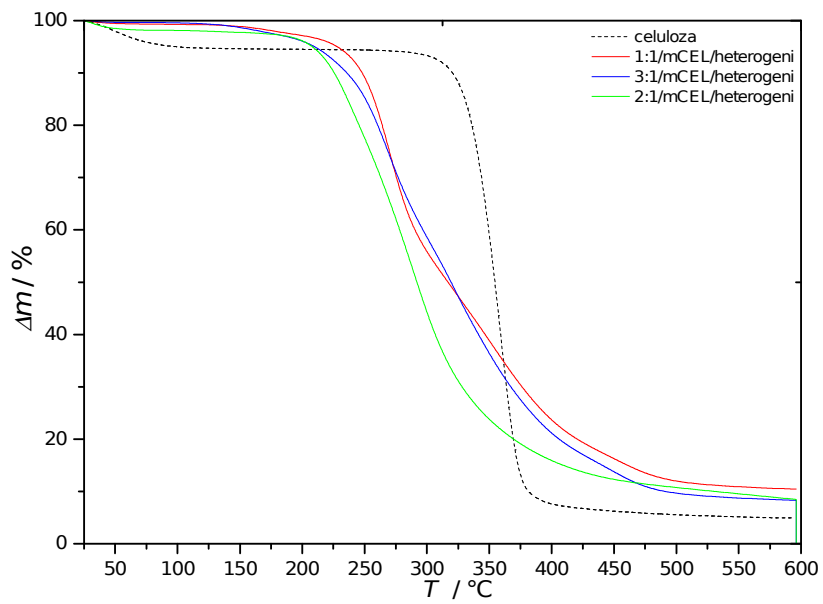
**Tablica 7.** Rezultati termogravimetrijske analize celuloze i celuloze funkcionalizirane u homogenim uvjetima

UZORAK	$T, ^\circ\text{C} (\Delta m = 5 \%)$	$T, ^\circ\text{C} (\Delta m = 50 \%)$	$\Delta m, \% (\text{kraj})$
<b>celuloza</b>	321,39	359,27	4,912
$n(\text{OH})_{\text{AGU}}: n(\text{OC})=1:1$	228,98	329,79	9,871
$n(\text{OH})_{\text{AGU}}: n(\text{OC})=2:1$	230,51	331,05	12,00
$n(\text{OH})_{\text{AGU}}: n(\text{OC})=3:1$	233,86	335,25	7,005

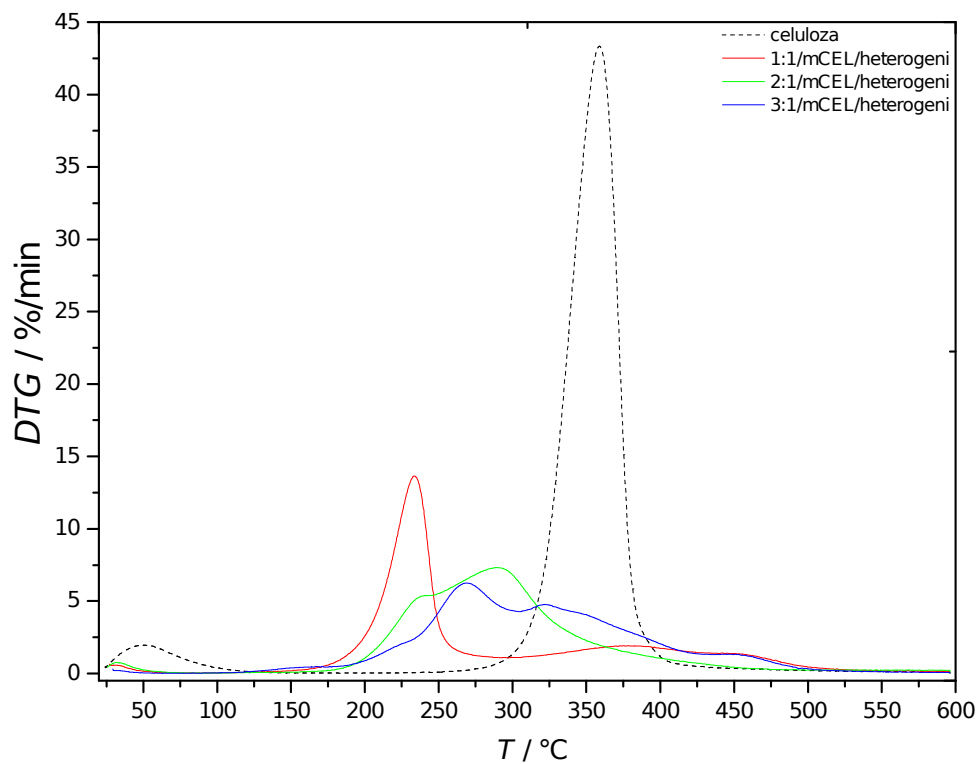
Usporedbom temperatura pri gubitku 5 % i 50 % mase uzoraka iz Tablica 7 vidi se da je funkcionalizacijom oleinskom kiselinom termička stabilnost celuloze smanjena. Smanjenje toplinske stabilnosti je najveće kod uzorka dobivenog s najmanjim udjelom klorida oleinske kiseline kao reaktanta  $n(\text{OH})_{\text{AGU}}: n(\text{OC}) = 1:1$ . Iz TGA krivulja oleinske kiseline i klorida oleinske kiseline vidljivo je da njihova razgradnja počinje kod otprilike 160 °C. Prema tome, očekivano je da će uzorci s većim udjelom supstitucije imati i manju toplinsku stabilnost. Nasuprot tome, vidljivo je da uzorka 3:1/mCEL/homo, kod kojeg je za funkcionalizaciju korištena najveća količina OC, ima i najveću toplinsku stabilnost. S obzirom na to da je utvrđeno da su uzorci umreženi, može se pretpostaviti da osim količine supstituirane oleinske kiseline na toplinska svojstva sintetiziranih uzoraka utjecaj ima i umreženje uzoraka.

#### 4.3.3. Funkcionalizirana celuloza dobivena u heterogenim uvjetima

Na s slici 20 i slici 21 prikazani su rezultati termogravimetrijske analize funkcionalizirane celuloze dobivene u homogenim uvjetima.



Slika 20. Grafički prikaz termičke razgradnje funkcionalizirane celuloze dobivene u heterogenim uvjetima



Slika 21. DTG krivulja funkcionalizirane celuloze dobivene u heterogenim uvjetima

Iz sskikle 20 i slike 21 vidi se da se raspad uzorka *1:1/mCEL/heterogeni* odvio u dva stupnja. Prvi stupanj se odvija u temperaturnom rasponu 130 – 295 °C, što se poklapa s razgradnjom oleinske kiseline. Drugi stupanj ovija se u temperaturnom rasponu 306 – 530 °C, što odgovara raspadu celuloze. Raspad uzorka *2:1/mCEL/heterogeni* odvio se u dva stupnja, u temperaturnom intervalu od 151 do 249 °C te od 250 do 480 °C, što odgovara razgradnji oleinske kiseline pa razgradnji celuloze. Raspad uzorka *3:1/mCEL/heterogeni* odvio se u dva stupnja. Prvi stupanj je u temperaturnom rasponu od 187 do 304 °C, koji odgovara vrijednostima razgradnje oleinske kiseline, prikazanima na Slika 16 i sSlika 17. Drugi stupanj razgradnje, 304 – 495 °C upućuje na razgradnju celuloze. Također, prisutan je i signal na DTG krivulji u temperaturnom rasponu 108 – 181 °C, za koji se može pretpostaviti da potječe od zaostalog otapala – DMAc. U Tablica 8 Tablica 6 su navedene temperature pri gubitku 5 % i 50 % mase uzorka i ostatak pri temperaturi od 600 °C.

**Tablica 8.** Rezultati termogravimetrijske analize celuloze i celuloze funkcionalizirane u heterogenim uvjetima

UZORAK	$T, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta m = 5 \%$ )	$T, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta m = 50 \%$ )	$\Delta m, \%$ (kraj)
<b>celuloza</b>	321,39	359,27	4,912
<b><math>n(\text{OH})_{\text{AGU}}: n(\text{OC})=1:1</math></b>	200,89	317,37	1,675
<b><math>n(\text{OH})_{\text{AGU}}: n(\text{OC})=2:1</math></b>	216,49	301,73	8,478
<b><math>n(\text{OH})_{\text{AGU}}: n(\text{OC})=3:1</math></b>	212,76	330,85	8,317

Uspoređivanjem temperatura pri gubitku 5 % i 50 % mase iz tablice 8 vidi se da je funkcionalizacijom celuloze oleinskom kiselinom u heterogenim uvjetima termička stabilnost pri 5 % gubitka mase funkcionalizirane celuloze smanjena. Pri gubitku 50 % mase uzorka također se vidi smanjenje termičke stabilnosti. Smanjenje toplinske stabilnosti je najizraženije kod uzorka dobivenog s udjelom reaktanata ( $n(\text{OH})_{\text{AGU}}: n(\text{OC}) = 1:1$ ).

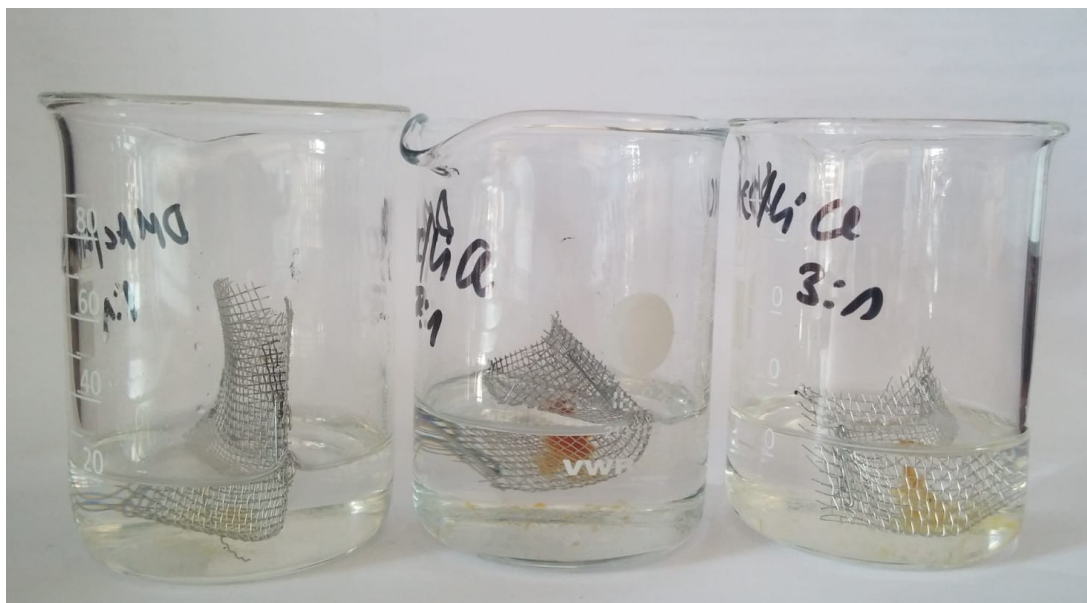
#### 4.4. Bubrenje

Prema Flory-jevoj teoriji bubrenja, na bubrenje utječu poroznost uzorka, afinitet prema otapalu te gustoća umreženja. Tijekom bubrenja nastaje gel stanje, u kojem su prisutni dijelovi umreženog polimera u masi polimera i rubni lanci koji se mogu otopiti. Tijekom procesa bubrenja ti rubni lanci se odvajaju iz nastale gel-strukture i tako otapaju u otapalu. To su uglavnom kraći lanci koji prije otapanja pridonose bubrenju [33]. Ranije je iznesena pretpostavka da je kod dobivenih uzoraka celuloze grafitrane oleinskom kiselinom došlo do umreženja.

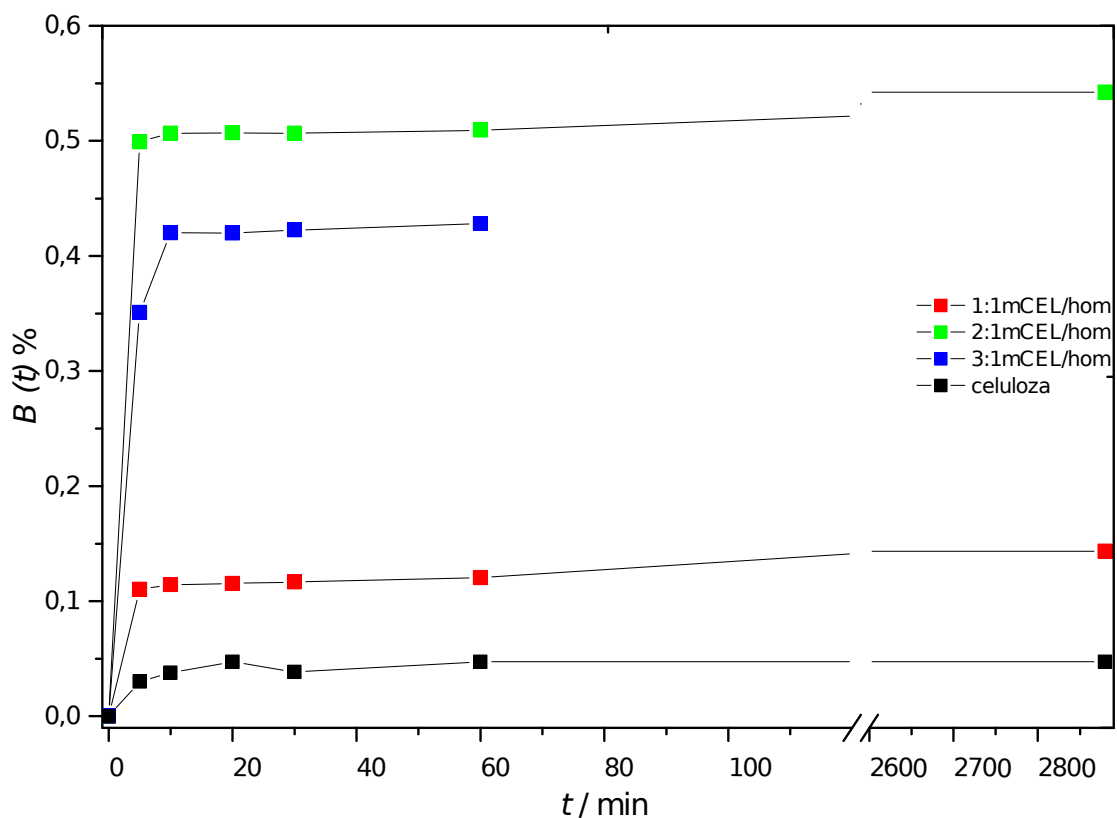
Na slikama 22 i 23 prikazani su uzorci funkcionalizirane celuloze tijekom ispitivanja bubrenja u metalnim mrežastim nosačima u kloroformu i DMAc/LiCl sustavu. Uzorak *3:1/mCEL/homo* se 3 sata nakon početka bubrenja raspao na manje dijelove. Zbog toga se mjerenje promjene mase tog uzorka nije moglo nastaviti.



Slika 22. S lijeva na desno uzorci *1:1/mCEL/hom*, *2:1/mCEL/hom* te *3:1/mCEL/hom* i celuloza u metalnim mrežastim nosačima tijekom bubrenja u kloroformu



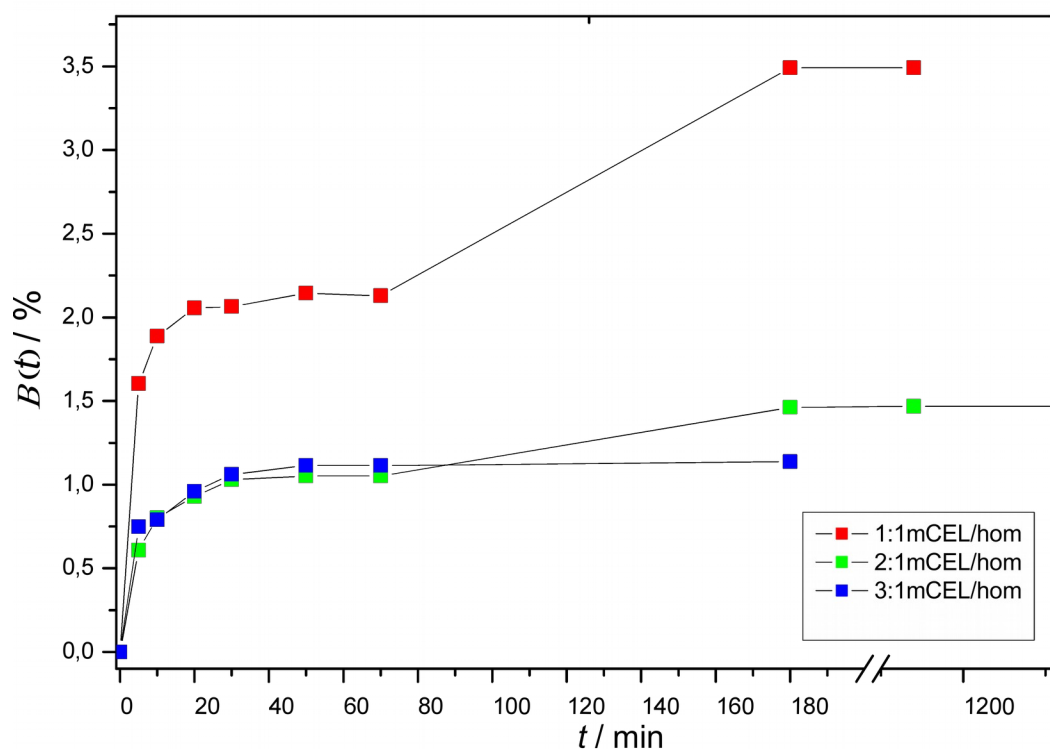
Slika 23. Uzorci s lijeva na desno 1:1/mCEL/hom, 2:1/mCEL/hom te 3:1/mCEL/hom i celuloza u metalnim mrežastim nosačima tijekom ispitivanja bubrenja u sustavu DMAc/LiCl



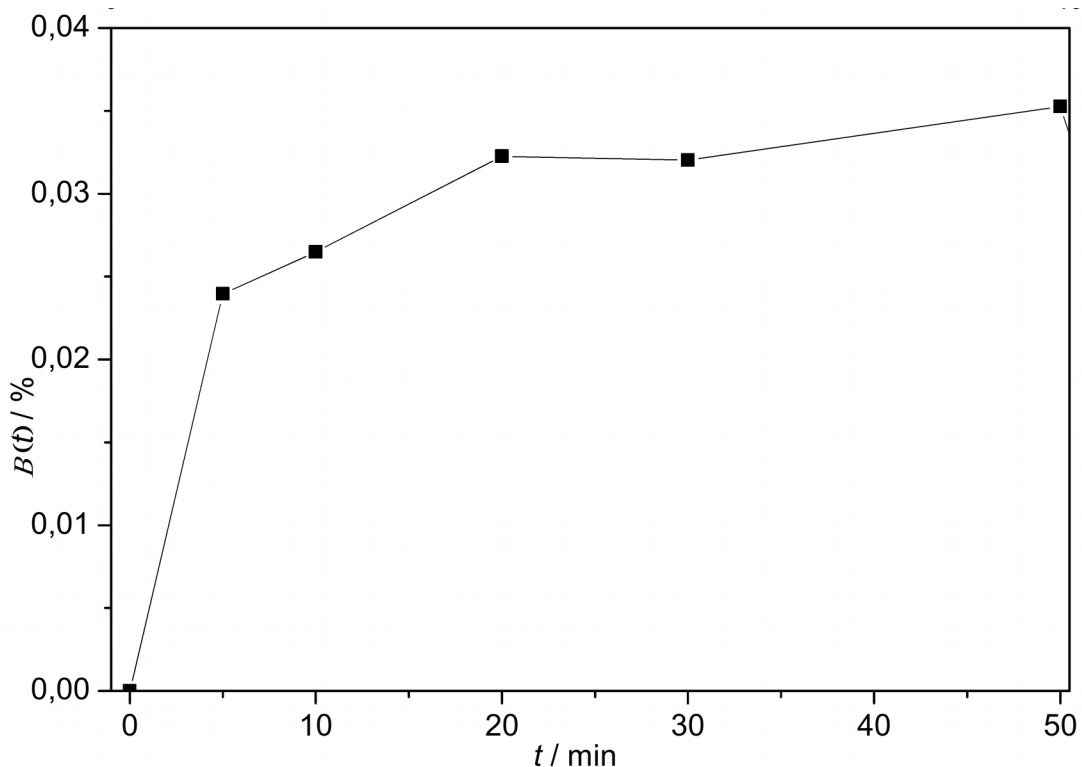
Slika 24. Bubrenje celuloze i funkcionalizirane celuloze u kloroformu

Slika 24 prikazuje stupanj bubrenja u odnosu na vrijeme za uzorke celuloze i celuloze funkcionalizirane oleinskom kiselinom dobivenih u homogenim uvjetima u kloroformu.

Uzorak *3:1/mCEL/hom* se tijekom mjerenja raspao na manje djelove pa nakon 24 sata više nije bilo moguće mjeriti promjenu mase. Najveće ravnotežne vrijednosti bubrenja  $B(t)$  su kod svih uzoraka postignute nakon 50 minuta. Uzorak *2:1/mCEL/hom* je tijekom cijelog ispitivanja pokazao najveće ravnotežne vrijednosti bubrenja. Celuloza je od svih ispitanih uzoraka najmanje bubrila u kloroformu. Celuloza je polarni organski polimer, a kloroform slabo polarno otapalo, pa je ovakav rezultat očekivan. Oleinska kiselina koja je graftirana na celulozu je slabo polarna, kao i kloroform. Zbog toga se očekuje da uzorci koji imaju manji stupanj supstitucije (time i manje vezane oleinske kiseline), imaju i manji stupanj bubrenja. U rezultatima se vidi da je uzorak s najmanje oleinske kiseline (*1:1/mCEL/hom*) najmanje nabubrio. Taj uzorak je od ispitivanih uzoraka najbliži celulozi – prisutne su male razlike u stupnju bubrenja. Očekivana je veća razlika s obzirom na promjenu polarosti celuloze. Kod ostala dva uzorka vidi se nepravilnost u trendu bubrenja s obzirom na udjele reaktanata. Očekivano je da će kod uzorka sintetiziranog s najvećom količinom OC (*3:1/mCEL/homo*) biti postignut i najveći stupanj supstitucije.



Slika 25. Bubrenje funkcionalizirane celuloze u sustavu DMAc/LiCl



Slika 26. Bubrenje celuloze u otapalu DMAc/LiCl

Slika 25 prikazuje stupanj bubrenja u odnosu na vrijeme uzoraka celuloze funkcionalizirane oleinskom kiselinom dobivenih u homogenim uvjetima u sustavu DMAc/LiCl. Slika 26 prikazuje rezultate bubrenja funkcionalizirane celuloze. Uzorak *3:1/mCEL/hom* se i sustavu DMA/LiCl nakon 3 sata bubrenja raspao na sitne dijelove i prošao u otopinu pa nije bilo moguće dalje mjeriti promjenu mase. Celuloza se nakon 50 minuta počela otapati, a nakon zadnjeg mjerenja nakon 70 minuta se i potpuno otopila u otapalu DMAc/LiCl. To je bilo i očekivano s obzirom na to da je DMAc/LiCl jedno od poznatih otapala celuloze, koje je i korišteno u ovom radu za otapanje celuloze. Također, DMAc je izrazito polarno otapalo. Zato se očekuje da polarna celuloza koja je funkcionalizirana s većom količinom slabo polarne oleinske kiseline u ovom otapalu pokazuje slabije bubrenje. Takvi rezultati su i zabilježeni. Uzorak celuloze je pokazao izuzetno slab stupanj bubrenja, najvjerojatnije jer je već na samom početku ispitivanja započelo otapanje celuloze. Uzorak celuloze *1:1/mCEL/hom* je pokazao najviše ravnotežne vrijednosti bubrenja  $B(t)$  dok je kod uzoraka *3:1/mCEL/hom* i *2:1/mCEL/hom* zabilježen sličan stupanj bubrenja. Vidljivo je da je u DMAc/LiCl zabilježen suprotan trend u ravnotežnom stupnju bubrenja, u



odnosu na trend u kloroformu, što ukazuje na to da je stupanj supstitucije u uzorku *1:1/mCEL/hom* najniži, a najviši kod uzorka *2:1/mCEL/hom*.

Uzorci funkcionalizirane celuloze dobiveni u heterogenim uvjetima su bili u praškastom obliku. Da bi bilo moguće ispitati bubrenje, uzorci su tabletirani. Čisata celuloza je također praškasta jer nije prethodno otapana, pa je i ona tabletirana. Zatim su uzorci bubrenji na identičan način kao i uzorci sintetizirani u homogenim uvjeta. Međutim, kod samog mjerenja u slučaju svih uzoraka došlo je do raspada uzoraka već nakon pet minuta u kloroformu te nakon prve minute u DMAc/LiCl sustavu. Uzorci su bili relativno porozni, što je svakako utjecalo. Odmah po stavljanju u kloroform jasno je bilo vidljivo da je došlo do bubrenja uzoraka. Međutim, mjerenje promjene mase nije bilo moguće. Kloroform je slabo polaran pa je zato u njemu raspad polarne celuloze i funkcionalizirane celuloze bio malo sporiji nego u polarnom sustavu DMAc/LiCl.

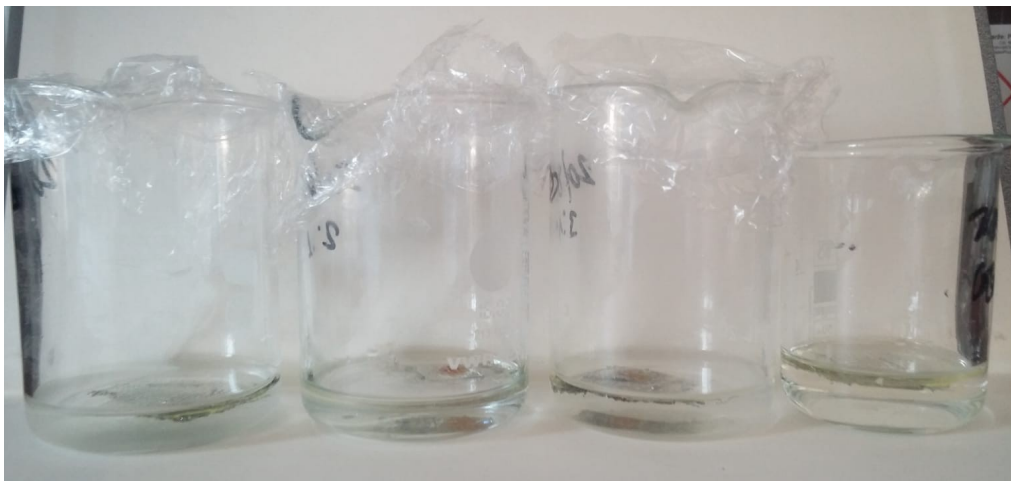
#### 4.5. Apsorpcija

Apsorpcija nafte i naftnih derivata ovisi o količini i duljini lanaca prisutnih u ispitivanom sustavu, ali i o poroznosti i mikrostrukturniapsorbensa [34]. Dieselsko gorivo se sastoji od ugljikovodika čija se duljina lanca kreće između 15 i 25 ugljikovih atoma [35].

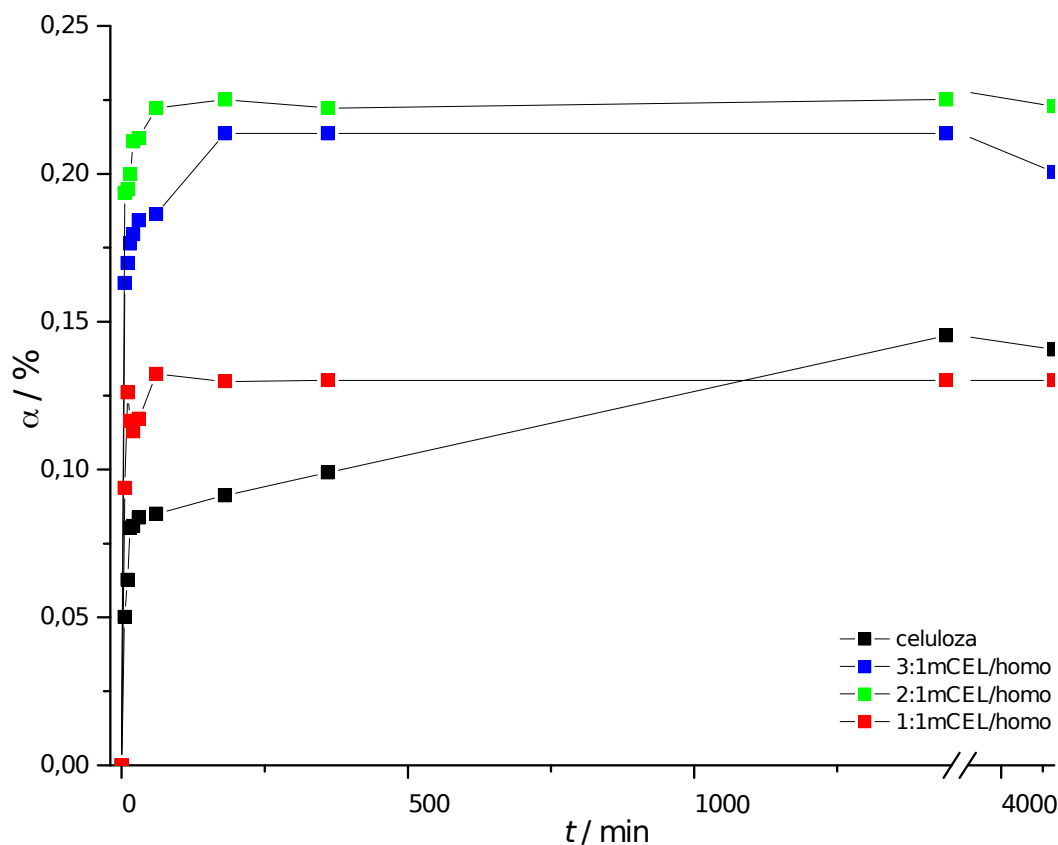
Na slikama 27 i 28 su uzorci celuloze grafitirane oleinskom kiselinom tijekom ispitivanja apsorpcije dieselskog goriva u metalnim mrežastim nosačima s omjerima  $w(\text{dieselsko gorivo}) : w(\text{voda}) = 0,2:0,8$  i  $w(\text{dieselsko gorivo}):w(\text{voda}) = 0,8:0,2$ .



Slika 27. Uzorci s lijeva na desno  $1:1/mCEL/hom$ ,  $2:1/mCEL/hom$  te  $3:1/mCEL/hom$  i celuloza u metalnim mrežastim nosačima tijekom ispitivanja apsorpcije u suspenziji dieselskog goriva i vode,  $w(\text{dieselsko gorivo}) : w(\text{voda}) = 0,8:0,2$

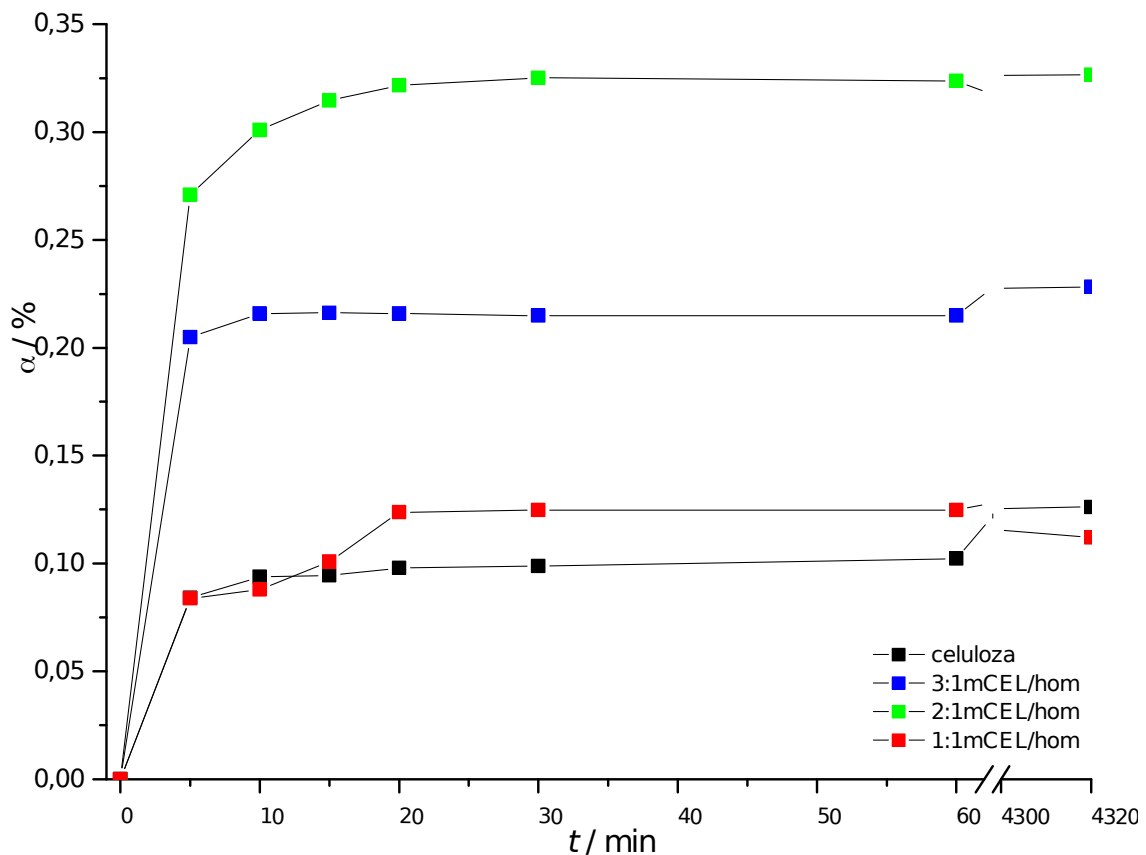


Slika 28. Uzorci s lijeva na desno  $1:1/mCEL/hom$ ,  $2:1/mCEL/hom$  te  $3:1/mCEL/hom$  i celuloza (desno) u metalnim mrežastim nosačima tijekom ispitivanja asorpcije u suspenziji dieselskog goriva i vode,  $w(\text{dieselsko gorivo}) : w(\text{voda}) = 0,2:0,8$



Slika 29. Ravnotežna vrijednost apsorbiranog dieselskog goriva ( $\alpha$ ) u ovisnosti o vremenu u sustavu  $w(\text{dieselsko gorivo}) : w(\text{voda}) = 0,8:0,2$  za čistu celulozu te uzorke  $1:1/mCEL/hom$ ,  $2:1/mCEL/hom$  te  $3:1/mCEL/hom$

Na slici 29 prikazana je ravnotežna vrijednost apsorbiranog dieselskog goriva u odnosu na vrijeme uzoraka celuloze i celuloze funkcionalizirane oleinskom kiselinom u suspenziji dieselskog goriva i vode omjera  $w(\text{dieselskog goriva}):w(\text{vode}) = 0,8:0,2$ . Najveću ravnotežnu vrijednost apsorbiranog dieselskog goriva ima uzorak  $2:1/mCEL/homo$ . Celuloza i uzorak  $3:1/mCEL/homo$  su nakon dva dana pokazali smanjenje ravnotežne vrijednosti apsorbiranog dieselskog goriva. Može se pretpostaviti da je usred bubrenja došlo do gubitka dijela uzorka što je dovelo do blagog smanjenja stupnja bubrenja. Maksimalna apsorpcija je kod svih uzoraka postignuta nakon tri sata. Dieselsko gorivo je smjesa nepolarnih ugljikovodika, zbog čega povećanjem udjela nepolarne oleinske kiseline mora doći do porasta stupnja bubrenja. Također, voda kao polarno otapalo bi bila zaslužna za izraženije bubrenje celuloze, a slabije izraženo bubrenje funkcionalizirane celuloze. Zabilježen je porast stupnja bubrenja, ali ne puno veći od stupnja bubrenja celuloze. Takvi rezultati ukazuju da je stupanj supstitucije niži od maksimalnoga.

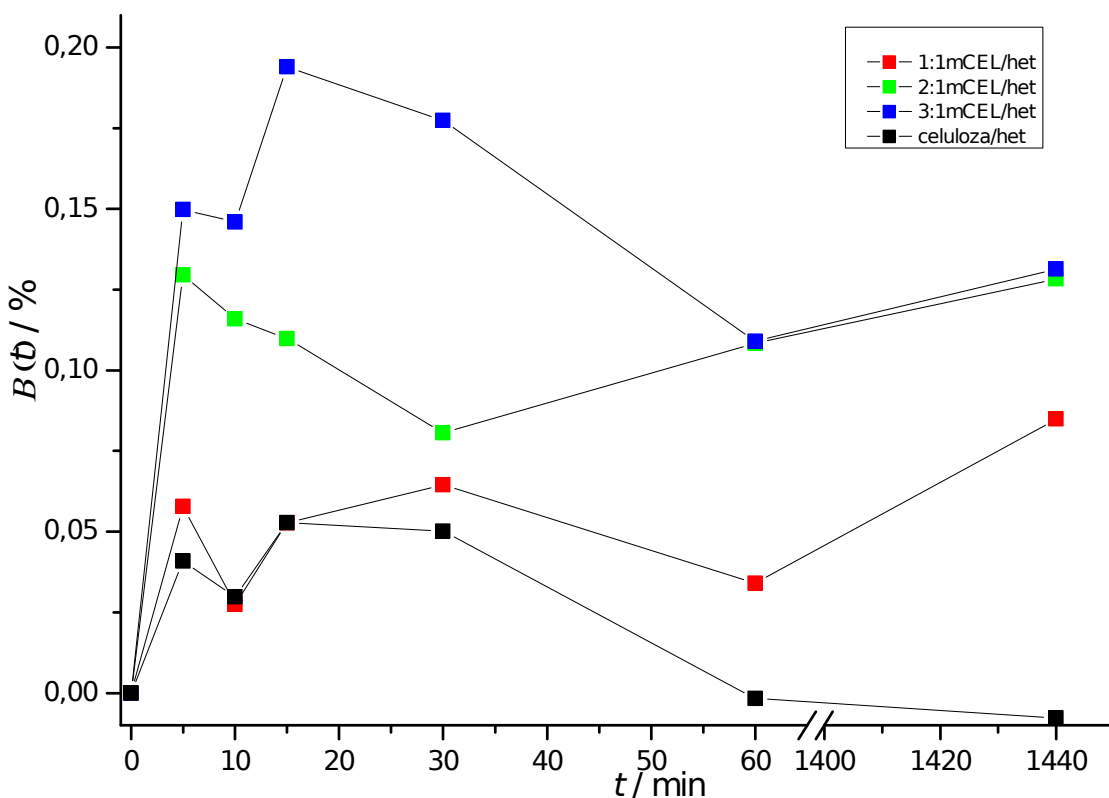


Slika 30. Ravnotežna vrijednost apsorbiranog dieselskog goriva ( $\alpha$ ) u ovisnosti o vremenu u sustavu  $w(\text{dieselsko gorivo}) : w(\text{voda}) = 0,2:0,8$  za uzorke  $1:1/mCEL/hom$ ,  $2:1/mCEL/hom$ ,  $3:1/mCEL/hom$  i celulozu

Na slici 30 prikazana je promjena mase u odnosu na vrijeme uzoraka celuloze i celuloze funkcionalizirane oleinskom kiselinom u suspenziji nafte i vode omjera  $w(\text{dieselskog goriva}) : w(\text{vode}) = 0,2:0,8$ . Uzorak  $1:1/mCEL/hom$  se nakon dva dana je počeo lagano otapati. Uzorak  $2:1/mCEL/hom$  je pokazao najveću ravnotežnu vrijednost apsorbiranog dieselskog goriva  $\alpha$ . Nakon 30 minuta je postignut i maksimum apsorpcije je kod tog uzorka. Ostali uzorci maksimum apsorpcije pokazuju nakon tri sata.

Kod oba sustava jasno je vidljivo da uzorak  $2:1/mCEL/hom$  pokazuje najbolje apsorpciju. Ravnotežne vrijednosti apsorpcije dieselskog goriva tog uzorka su tijekom cijelog mjerenja veće od ostalih uzoraka. Maksimum apsorpcije u sustavu  $w(\text{dieselsko gorivo}):w(\text{voda}) = 0,8:0,2$  se postiže nakon tri sata, a u sustavu  $w(\text{dieselsko gorivo}) : w(\text{voda})$

= 0,2:0,8 nakon 30 minuta. Dieselsko gorivo je smjesa nepolarnih ugljikovodika pa bi povećanjem udjela nepolarne oleinske kiseline trebalo doći do porasta stupnja bubrenja. Porast ravnotežnog stupnja bubrenja i jest zabilježen s porastom udjela grafitirane oleinske kiseline. Taj porast nije iznimno veći od celuloze, što ukazuje da je stupanj supstitucije niži od maksimalnoga. Na to utjecalo i umreženje polimera. Na temelju toga se može zaključiti da je celuloza grafitirana oleinskom kiselinom s omjerima reaktanata  $n(\text{OH})_{\text{AGU}} : n(\text{OC}) = 2:1$  najbolji izbor kao apsorbens dieselskog goriva u vodi neovisno o udjelu nafte u vodi. Optimalno vrijeme apsorpcije dieselskog goriva u vodi uzoraka za udjele približne  $w(\text{dieselsko gorivo}) : w(\text{voda}) = 0,2:0,8$  iznosi 30 minuta, a za sustav  $w(\text{dieselsko gorivo}):w(\text{voda}) = 0,8:0,2$  iznosi tri sata, nakon čega se sorbens može ukloniti.



Slika 31. Ravnotežna vrijednost apsorbiranog dieselskog goriva ( $\alpha$ ) u ovisnosti o vremenu u sustavu  $w(\text{dieselsko gorivo}) : w(\text{voda}) = 0,8:0,2$  za uzorke  $1:1/m\text{CEL}/\text{het}$ ,  $2:1/m\text{CEL}/\text{het}$ ,  $3:1/m\text{CEL}/\text{het}$  i celulozu

Slika 31 prikazuje promjenu mase u ovisnosti o vremenu za uzorke celuloze i funkcionalizirane celuloze u suspenziji nafte i vode omjera  $w(\text{dieselskog goriva}) : w(\text{vode}) = 0,8:0,2$ . Uzorak *1:1/mCEL/hom* je pokazao bubrenje najbližije bubrenju celuloze. Prisutan je pravilni trend rasta ravnotežnog stupnja bubrenja kod svih uzoraka. Uzorak *3:1/mCEL/hom* je pokazao najveću ravnotežnu vrijednost apsorbiranog dieselskog goriva  $\alpha$ , nakon 15 minuta. Ipak, rezultati bubrenja svih uzoraka su iznimno slični bubrenju celuloze. Celuloza kao polarna tvar slabo bubri u slabo polarnom dieselskom gorivu. Zbog toga se može pretpostaviti da je stupanj supstitucije svih uzoraka funkcionalizirane celuloze iznimno nizak. Usporedbom s rezultatima uzoraka dobivenih u homogenim uvjetima, razlika u stupnju supstitucije je još jasnija. Ovi rezultati su i očekivani, s obzirom na to da je kod uzoraka iz heterogenih uvjeta funkcionalizirana samo površina celuloznih vlakana.

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju FTIR analize pokazano je da je uspješno sintetiziran klorid oleinske kiseline. Svi karakteristični signali koji su bili očekivani u slučaju uspješne esterifikacije (C=O, C-O, C-H veza) su prisutni uz signale karakteristične za celulozu (primarni i sekundarni alkoholi). Time je potvrđena struktura funkcionalizirane celuloze. Prisustvo signala vezanog uz OH skupine ( $3100-3500\text{ cm}^{-1}$ ) je ukazalo da je stupanj supstitucije niži od maksimalnoga bez obzira na omjer reaktanata.

Ispitana je topljivost dobivenih uzoraka funkcionalizirane celuloze u nizu organskih otapala (DMF, DMAc, aceton, metanol, kloroform, dimetilsulfoksid). Uzorci su biti netopljivi u svim ispitivanim otapalima, što ukazuje da je došlo do umreženja celuloze prilikom funkcionalizacije.

TGA karakterizacijom je utvrđeno da se funkcionalizacijom celuloze oleinskom kiselinom u homogenim uvjetima termička stabilnost celuloze smanjila. Smanjenje toplinske stabilnosti je najizraženije kod uzorka dobivenog s najmanjim udjelom klorida oleinske kiseline kao reaktanta ( $n(\text{OH})_{\text{AGU}} : n(\text{oleinske kiseline}) = 1:1$ ).

Funkcionalizacija celuloze oleinskom kiselinom u heterogenim uvjetima je kod uzorka s udjelom reaktanata  $n(\text{OH})_{\text{AGU}} : n(\text{oleinske kiseline}) = 1:1$  došlo do najmanjeg smanjenja termičke stabilnosti. Celuloza u tom slučaju nije otapana, pa se oleinska kiselina graftirala samo na površinu celuloznih vlakana.

Bubrenjem uzoraka modificirane celuloze u DMAc/LiCl utvrđeno je da se stupanj supstitucije celuloze povećava s povećanjem omjera reaktanata, pri čemu uzorak sintetiziran s najvećom količinom OC ima i najveći stupanj bubrenja. Bubrenjem uzoraka u DMAc/LiCl i kloroformu utvrđeno je da je najmanja supstitucija postignuta kod uzorka *1:1/mCEL/hom*, dok je najviši stupanj supstitucije oleinskom kiselinom postignut kod uzorka *2:1/mCEL/hom*.

Kao najpogodniji sorbens dieselskog goriva u vodi pokazala se celuloza graftirana oleinskom kiselinom s omjerima reaktanata  $n(\text{OH})_{\text{AGU}} : n(\text{oleinske kiseline}) = 2:1$ . Svojstvo apsorpiranja dieselskog goriva ovog uzorka ne ovisi o udjelu nafte u vodi. Optimalno vrijeme trajanja apsorpcije za udjele približne  $w(\text{dieselsko gorivo}) : n(\text{voda}) = 0,2:0,8$  iznosi 30

minuta, dok za sustav  $w(\text{dieselsko gorivo}) : n(\text{voda}) = 0,8:0,2$  iznosi tri sata. Nakon toga bilo bi poželjno ukloniti sorbens iz sustava da se spriječi mrvljenje sorbena.



## 6. LITERATURA

- [1] Visanko, M. Functionalized nanocelluloses and their use in barrier and membrane thin films. s.l. : University of Oulu graduate school, Faculty of technology, Thule institute, 2015. ISBN: 978-952-62-0918-0.
- [2] Nishio, Y., Material Functionalization of Cellulose and Related Polysaccharides via Diverse Microcompositions.: Advances in Polymer Science, 2006., **205**, 97–151.
- [3] C. Vaca-Garcia, M. E. Borredon, Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2: reactions with fatty acids. 2, 1999., **70**. 135-142. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00034-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00034-6).
- [4] Sealey, J. E. i suradnici, Novel cellulose derivatives. IV. Preparation and thermal analysis of waxy esters of cellulose.. **9**,: Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1996., Vol. 34. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19960715\)34:9%3C1613::AID-POLB10%3E3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19960715)34:9%3C1613::AID-POLB10%3E3.0.CO;2-A).
- [5] D. Klemm i suradnici, Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable saw material. suradnici,: Angewandte Chemie, 2005., **44**, 3358 – 3393. DOI: 10.1002/anie.200460587.
- [6] Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Belgacem, M. N., Gandini, A, Controlled Heterogeneous Modification of Cellulose Fibers with Fatty Acids: Effect of Reaction Conditions on the Extent of Esterification and Fiber Properties: Journal of applied polymer science, 2006., **100**, 1093-1102. DOI: 10.1002/app.23454.
- [7] M. Keshawy, S. H. El-Hamouly., Synthesis of Oil Spill Sorbents Based on Cellulose Derivatives: Journal of Dispersion Science and Technology, 2013., **34**, 1507-1516. <https://doi.org/10.1080/01932691.2012.751877>.
- [8] Keshawy, M. H. El-Hamouly, S. Hasan, A. Kabel, K. Abdel-Moghney, Synthesis and evaluation of oil sorbent based on natural modified cellulose derivatives for treatment of oil spill. 2013., Organic Chemistry - Elixir International Journal, **60**, 16081-16089.
- [9] Ebnesajjad, S. Handbook of biopolymers and biodegradable plastics properties, processing, and applications. SAD : Elsevier, 2013. ISBN: 978-1-4557-2834-3.
- [10] Ruan, C.-Q. Functionalization, characterization and applications of oxidized nanocellulose derivates. Digital comprehensive summaries of Uppsala dissertations from the Faculty of Science and Technology.: Uppsala University, 2017.

- [11] Y. Habibi i suradnici, Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications.: Chemical Reviews, 2010., **110** , 3479-3500.
- [12] Z., Sherif S., Microcrystalline Cellulose: The Inexhaustible Treasure for Pharmaceutical Industry.: Nanoscience and Nanotechnology Research, 4, 17-24. doi: 10.12691/nnr-4-1-3.
- [13] A. Hebeish, J. Guthrie. The chemistry and technology of cellulosic copolymers. 2012. : Springer Science & Business Media.
- [14] Dufresne, A. Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials. 2013. : Walter de Gruyter.
- [15] V. K. Varshney, S. Naithani. Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources. s.l. : Springer, 2011. 43-60.
- [16] T. Heinze, T. Liebert, Unconventional methods in cellulose functionalization; Progress in polymer science, **26**, pp. 1689-1762.
- [17] Heinze, T. Through the use of specific cellulose solvents,[21a] which. [Mrežni izvor] [Pristup: 20.8. 2018.] [http://costfp1205.com/wp-content/uploads/2017/schools/Documents/3rdtrainingschool/17\\_Heinze\\_CelluloseSolvents.pdf](http://costfp1205.com/wp-content/uploads/2017/schools/Documents/3rdtrainingschool/17_Heinze_CelluloseSolvents.pdf)
- [18] Gooch, J. W., Encyclopedic dictionary of polymers. New York : Springer, 2007. ISBN: 978-0-387-31021-3,978-0-387-30160-0.
- [19] Mark, J. E., Polymer data handbook. Oxford, UK : Oxford University Press, 1999. ISBN: 9780195181012.
- [20] M. N. Nosar i suradnici,. Characterization of wet-electrospun cellulose acetate based 3-dimensional scaffolds for skin tissue engineering applications: influence of cellulose acetate concentration.: Springer - Cellulose, 2016., **23**, 3239-3248. DOI 10.1007/s10570-016-1026-7.
- [21] Encyclopædia Britannica, inc. Encyclopædia Britannica. Fatty acid. [Mrežni izvor] 27. 9., 2016. [Pristup: 2.8., 2018.] <https://www.britannica.com/science/fatty-acid>.
- [22] Information, National Center for Biotechnology. PubChem Compound Database. Oleic acid. [Mrežni izvor] [Pristup: 2.8. 2018.] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/445639>. CID: 445639.
- [23] P. Wang, B. Y. Tao: Synthesis of cellulose-fatty acid esters for use as biodegradable plastics. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1995, **3**, 115–119. ISSN: 1572-8900.
- [24] M. Keshawya, T. Moghnya, Raheim M., A. Raheima, K. I. Kabela, S. H. Hamouly. Synthesis and characterization of oil sorbent based on Hydroxypropyl Cellulose Acrylate. Egyptian Journal of Petroleum. 2013, **22**, 4, 539-548.

- [25] Allen, C. F. H. Oleoyl chloride. Organic Syntheses database online. [Mrežni izvor] 2003. <http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=CV4P0739>. DOI: 10.15227/orgsyn.037.0066.
- [26] N. O. V. Sonntag i suradnici: Reactions of fatty acid chlorides.1. Preparation of fatty acid anhydrides: Journal of the American Oil Chemists' Society, 1954, **31**, 151–157.
- [27] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai. Purification of laboratory chemicals - 5. izdanje. SAD : Butterworth-Heinemann - Elsevier Science, 2003. 215-216. ISBN: 0-7506-7571-3.
- [28] T. Abdel-Moghny, M. Keshawy. An overview on the treatment of oil spill using sorbent materials: Synthetic and natural oil sorbent. s.l. : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. ISBN 978-3-659-17955-6.
- [29] Stuart, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Chichester, Ujedinjeno Kraljevstvo : John Wiley & Sons, 2004. ISBNs: 0-470-85427-8 (HB); 0-470-85428-6 (PB).
- [30] R. M. Silverstein, F. X. Webster. Spectrometric identification of organic compounds. New York : John Wiley and sons, 1998. Vol. 6. ISBN: 0-471-13457-0.: Society for Applied Spectroscopy, 2007., **61**. 1168-1177.
- [31] Liu, Y.: Recent progress in Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy study of compositional, structural and physical attributes of developmental cotton fibers. SAD : Materials, 2013, **6**, 299-313. DOI: 10.3390/ma6010299.
- [32] Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry, prvo izdanje. SAD : Cornell University Press , 1953. ISBN 978-0-8014-0134-3.
- [33] J. Jang, B.-S. Kim. i suradnici: Studies of crosslinked styrene–alkyl acrylate copolymers for oil absorbency application. I. Synthesis and characterization.: Journal of Applied Polymer Science, 2000., **77**, 903-913. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000725\)77:4%3C903::AID-APP26%3E3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000725)77:4%3C903::AID-APP26%3E3.0.CO;2-E).
- [34] Janović, Z. Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi. Zagreb : Hrvatsko društvo za goriva i maziva, 2005. ISBN: 953-97942-2-6.
- [35] C. S. R. Freire i suradnici: Controlled Heterogeneous Modification of Cellulose Fibers with Fatty Acids: Effect of Reaction Conditions on the Extent of Esterification and Fiber Properties.: Journal of Applied Polymer Science, 2006., **100**, 1093–1102. <https://doi.org/10.1002/app.23454>.
- [36] S. Y. Oh i suradnici, Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, Carbohydrate Research, 340 (2005.), 2376–2391, doi:10.1016/j.carres.2005.08.007
- [37] S. Y. Oh i suradnici, Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, **340**, 2005., 2376-2391

## 7. ŽIVOTOPIS

Martina Budimir, [REDACTED] je završila Medicinsku i kemijsku školu u Šibeniku (2009.-2013.) I stekla diploma farmaceutskog tehničara. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva I tehnologije u Zagrebu, smjer *kemija i inženjerstvo materijala*, gdje 2016. godine stječe diplomu sveučilišnog prvostupnika kemijskog inženjerstva.

Član je *Udruge studenata inženjerstva materijala* od 2017. godine, gdje je član izvršnog odbora i vrši funkciju voditelja tima za odnose s javnošću za akademsku godinu 2018./2019. Član je i *Studentske sekcije hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa*, gdje je od travnja 2017. g. autor članaka za studentski časopis za popularizaciju znanosti “*Reaktor ideja*”.

2017. g. je dobila i priznanje za ulazak u finale eSTUDENT-ova *Case study* natjecanja za slučaj od Pliva d.o.o. Ima objavljen jedan sažetak znanstvenog rada (*Dobivanje nanoceluloze iz mikroceluloze*) na međunarodnoj konferenciji MATRIB 2018. g. te jedan objavljeni znanstveni rad (*Nanomaterijali u papirnoj industriji: kratki pregled*) na međunarodnoj konferenciji Blaž Baromić 2018.g.