

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta lesnická a dřevařská
Katedra zpracování dřeva a biomateriálů



Bakalářská práce

**Vliv chemické modifikace Kebony na termickou
degradaci**

Kristýna Kadlecová

© 2021 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Kristýna Kadlecová

Dřevařství
Zpracování dřeva

Název práce

Vliv chemické modifikace Kebony na termickou degradaci

Název anglicky

Influence of the chemical modification of Kebony on the thermal degradation

Cíle práce

Cílem této bakalářské práce je uskutečnit termickou degradaci dřeva, které bylo chemicky modifikováno. Termická degradace dřeva je vyjádřena měřením termické analýzy, jak pro modifikovaný, tak pro původní vzorek. Všechny sledované parametry jako je rozpad hlavních složek dřeva jsou v práci porovnány pro modifikovaný a pro původní vzorek.

Metodika

1. Zpracování literární rešerše o chemické modifikaci dřeva a termické degradaci (březen-červen 2021).
2. Příprava vzorků k termické analýze (září 2021).
3. Termická analýza (září-listopad 2021).
4. Výpočty a vyhodnocení termické analýzy v závislosti na vstupní surovině (leden-únor 2022).
5. Statistické zpracování výsledků a jejich interpretace v textové, tabelární i grafické podobě (březen 2022).

Doporučený rozsah práce

40 stran

Klíčová slova

Chemická modifikace, Kebony, termická degradace, diferenční skenovací kalorimetrie

Doporučené zdroje informací

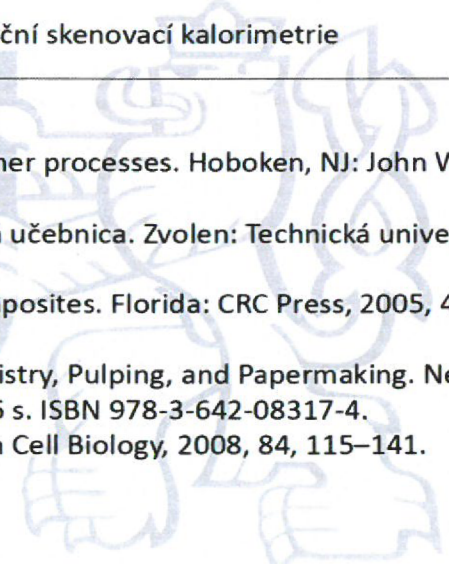
HILL, C. A. S. Wood modification: chemical, thermal and other processes. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006, 260 s. ISBN 9780470021729.

KAČÍK, F., SOLÁR R. Analytická chemia dreva: Vysokoškolská učebnica. Zvolen: Technická univerzita, 1999, 369 s. ISBN 80-228-0882-0.

ROWELL, R. M. Handbook of wood chemistry an wood composites. Florida: CRC Press, 2005, 487 s. ISBN 0-8493-1588-3.

SJOSTROM, E., ALEN, R. Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1999, 316 s. ISBN 978-3-642-08317-4.

SPINK, CH. H. Differential Scanning Calorimetry. Methods in Cell Biology, 2008, 84, 115–141.



Předběžný termín obhajoby

2021/22 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Elektronicky schváleno dne 27. 7. 2021

doc. Ing. Roman Fojtík, Ph.D.

Vedoucí ústavu

Elektronicky schváleno dne 4. 2. 2022

prof. Ing. Róbert Marušák, PhD.

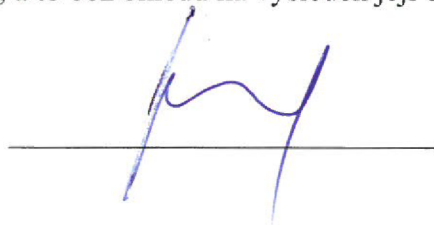
Děkan

V Praze dne 04. 04. 2022

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma "Vliv chemické modifikace Kebony na termickou degradaci" vypracovala samostatně pod vedením Ing. Kateřiny Hájkové, Ph.D. a použila jen prameny, které uvádím v seznamu použitých zdrojů. Jsem si vědoma, že zveřejněním bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním dle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách v platném znění, a to bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Praze dne 05.04.2022



Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce paní Ing. Kateřině Hájkové, Ph.D. za vstřícný přístup a cenné rady, ze kterých jsem čerpala při zpracování této práce.

Vliv chemické modifikace Kebony na termickou degradaci

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá termickou degradací dřeva impregnovaného firmou Kebony. Data o materiálech byla získávána z veřejně dostupných zdrojů. Teoretická část je tvořena rešeršními studií o chemickém složení dřeva a o jeho ochraně impregnací. Hlavním tématem byla termická degradace dřeva, které je chemicky upraveno. Tudiž byla provedena termická analýza pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie pro chemicky upravený vzorek a pro původní vzorek Borovice montereyské (Radiata Pine), měřené vzorky byly vzájemně porovnány a vyhodnoceny. Kromě vyhodnocení chemických reakcí pomocí křivek byly odvozeny enthalpické bilance pro oba vzorky.

Klíčová slova: Chemická modifikace, Kebony, termická degradace, diferenční skenovací kalorimetrie

Influence of the chemical modification of Kebony on the thermal degradation

Abstract

This bachelor thesis deals with the thermal degradation of wood impregnated by Kebony. Materials data were obtained from publicly available sources. The theoretical part consists of a research study on the chemical composition of wood and its protection by impregnation. The main topic was the thermal degradation of wood, which is chemically treated. Therefore, thermal analysis by differential scanning calorimetry was performed for the chemically treated sample and the original sample of Monterey Pine, and the measured samples were compared with each other and evaluated. In addition to assessing chemical reactions using curves, enthalpy balances were derived for both models.

Keywords: Chemical modification, Kebony, thermal degradation, differential scanning calorimetry

Obsah

Seznam obrázků	13
Seznam tabulek	14
Seznam použitých zkratk a symbolů	14
1 Úvod	15
2 Cíl práce	16
3 Teoretická část1	17
3.1 Chemické složení dřeva	17
3.1.1 Celulóza	17
3.1.1.1 Termická degradace celulózy	18
3.1.2 Lignin	19
3.1.3 Hemicelulózy	21
3.1.3.1 Xylany	22
3.1.3.2 Manany	23
3.1.3.3 Galaktany	23
3.1.3.4 Izolace hemicelulóz	23
3.1.3.5 Termická analýza hemicelulóz	24
3.1.4 Pektiny	24
3.1.5 Doprovodné látky	25
3.2 Chemická impregnace Kebony	25
3.2.1 Impregnace – furfurylace (FA)	25
3.2.1.1 Impregnace	26
3.2.1.2 Základní způsoby impregnace	26
3.3 Termická degradace dřeva	27
3.3.1 Tepelné vlastnosti dřeva	27

3.3.2 Hoření a pyrolýza dřeva	29
3.3.2.1 Pomalá pyrolýza	30
3.3.2.2 Rychlá pyrolýza	30
3.3.2.3 Speciální metody pyrolýzy	31
3.3.2.4 Produkty pyrolýzy	32
3.3.3 Fáze rozkladu dřeva (termická analýza)	33
3.3.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)	34
3.3.4.1 DSC analyzátory	35
3.3.4.2 DSC parametry	36
4 Experimentální část	40
4.1 Termická analýza	40
4.1.1 Laboratorní zařízení	41
4.1.2 Analýza vzorků	42
5 Výsledky a diskuse	46
Závěr	53
Literatura	54

Seznam obrázků

Obrázek 1	Struktura makromolekuly celulózy	16
Obrázek 2	Dehydratace xylózy a 2-furaldehydu	17
Obrázek 3	Dehydratace glukózy na 5-hydroxymethyl-2-furaldehyd a jeho rozklad na kyselinu levulovou a mravenčí	18
Obrázek 4	Základní stavební jednotky ligninu jehličnatého a listnatého dřeva	18
Obrázek 5	Termická degradace ligninu a tvorba uhlí	19
Obrázek 6	Pentóza – ribóza, Hexózy – D-Allóza, L-Allóza	20
Obrázek 7	Obecné schéma termického analyzátoru	39
Obrázek 8	Obecné schéma pro diferenciální skenovací kalorimetr	40
Obrázek 9	Hermetické hliníkové pánvičky a víčka v zásobníku	41
Obrázek 10	Prázdňá hliníková pánvička	42
Obrázek 11	Navážený vzorek v hliníkové pánvičce	42
Obrázek 12	Jehla a propíchnuté víčko hliníkové pánvičky	43
Obrázek 13	Navážený vzorek v hliníkové pánvičce a připravené propíchnuté víčko	43
Obrázek 14	Lis	44
Obrázek 15	Pánvička se vzorkem připravená k termické analýze	44
Obrázek 16	Průběh měření na diferenciálním skenovacím kalorimetru	45
Obrázek 17	Průběh měření na diferenciálním skenovacím kalorimetru pro referenční vzorek v závislosti na čase i na teplotě	46
Obrázek 18	Průběh měření na diferenciálním skenovacím kalorimetru pro furfurylovaný vzorek v závislosti na čase i na teplotě	46
Obrázek 19	Rozklad hemicelulóz	47
Obrázek 20	Bouřlivý rozklad dřeva pro referenční vzorek	48
Obrázek 21	Bouřlivý rozklad dřeva pro furfurylovaný vzorek	49
Obrázek 22	Jehla a propíchnuté víčko hliníkové pánvičky	49
Obrázek 23	Závislost enthalpie na teplotě pro referenční vzorek	50
Obrázek 24	Závislost enthalpie na teplotě pro furfurylovaný vzorek	51

Seznam tabulek

Tabulka 1 Odolnost některých dřev proti vzplanutí při různých teplotách 33

Seznam použitých zkratek a symbolů

DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
FA	furfurylace
C_p	tepelná kapacita, $J \cdot K^{-1}$
ΔH	entalpie vzorku, J
k	konstanta úměrnosti
m	hmotnost vzorku, g
P	plocha píku, m^2
Q	množství tepla, J
\dot{Q}	tepelný tok, $W \cdot m^{-2}$
t	čas, s
ΔT	teplota, K
T_g	teplota skelného přechodu, K
T_c	teplota krystalizace, K
T_m	teplota tání, K
v	rychlost ohřevu, $m \cdot s^{-1}$

1 Úvod

Dřevo hrálo hlavní roli v celé historii lidstva. Nejraněji se používalo k výrobě přístřešků, vaření jídla, konstrukci nebo také výrobě zbraní. Na lezecké tyči jsou lidské stopy, které byly vyrobeny před více než 300 000 lety. Našli jsme dřevo v egyptských pyramidách, čínských chrámech, hrobkách starověkých lodí, a to svědčí o používání dřeva v minulých společnostech. Lidstvo velmi rychle poznalo velké výhody používání dřeva, které bylo multifunkční, silný, snadno opracovatelný, estetický, udržitelný a obnovitelný. Díky jeho vlastnostem ho lidé používali jako stavební materiál. Akceptovali jeho omezení, jako je nestabilita vůči vlhkosti a degradace způsobená mikroorganismy, termity, ohněm a ultrafialovým zářením. Rozsah využití dřeva snižuje snadná zápalnost a vysoká hořlavost. Pro tuto negativní vlastnost se zvyšuje používání látek a metod, které zlepšují tepelnou odolnost dřeva (Rowell, 2005).

Proto, aby byla omezena degradace dřeva, se začala využívat jeho modifikace. Jejím cílem je zlepšit nebo zachovat pozitivní vlastnosti dřeva jako například pevnost, pružnost nebo nízká hmotnost. Také bychom mohli říct, že se zároveň snaží o eliminaci negativních vlastností. Modifikováním dřeva dosáhneme barevné změny v celém průřezu dřeviny. Pro chemickou modifikaci Kebony se využívá impregnace furfurylalkoholem neboli furfurylace (Rowell, 2005).

Tato práce je rozdělena na dvě části, a to na rešeršní a experimentální. Cílem teoretické části je získat informace k pochopení dané problematiky. Podstatou tepelných vlastností dřeva je jeho chemické složení, a proto je rozebráno jako první. Další kapitola se zabývá chemickou modifikací Kebony a změnami dřeva po impregnaci. Třetí a zároveň poslední kapitola popisuje termickou degradaci dřeva a stručný přehled o diferenciální skenovací kalorimetrii.

Druhá část, tedy experimentální je věnovaná termické analýze na základě poznatků z teoretické části. Pro referenční vzorek a vzorek chemicky modifikovaný je provedena termická analýza na diferenciálním skenovacím kalorimetru. Získané výsledky byly vyhodnoceny a porovnány s očekáváním vycházejícím z rešeršní části této práce.

2 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je uskutečnit termickou degradaci dřeva, které bylo chemicky modifikováno. Termická degradace dřeva je vyjádřena měřením termické analýzy, jak pro modifikovaný, tak pro původní vzorek. Všechny sledované parametry jako je rozpad hlavních složek dřeva jsou v práci porovnány pro modifikovaný a pro původní referenční vzorek.

3 Teoretická část

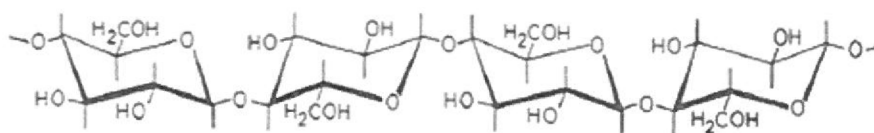
3.1 Chemické složení dřeva

3.1.1 Celulóza

Celulóza je základní stavební složkou vyšších rostlin a má ve dřevě největší a nejdůležitější zastoupení. Tvoří kostru buněčných stěn a její obsah ve dřevě je přibližně 50 %. Je nejrozšířenější organická, přírodní vysokomolekulární látka, která má sumární vzorec $(C_6H_{10}O_5)_n$ a její makromolekula je zobrazena na Obrázku 1 (Kačík a Tribulová, 2020). V přírodě se čistá celulóza vyskytuje v bavlně, což dává možnost zkoumat její složení a vlastnosti. Hemicelulóza a lignin se nevyskytují v přírodě čisté a získáváme je pouze izolací z rostlin (dřeva) (Čunderlík, 2009). Význam celulózy spočívá především v tom, že je nejrozšířenější, obnovitelný a biodegradovatelný polymer se značným technickým významem (Kačík a Tribulová, 2020).

Pojem celulóza se označuje přírodní makromolekulární látka složená z β -D-glukopyranózových jednotek lineárně spojených v polohách 1 \rightarrow 4 β -D-glykosidovou vazbou (Kačík a Tribulová, 2020).

Přestože celulózu tvoří více než tisíc jednotek glukózy, délka výsledného polymeru se pohybuje v tisícinách milimetru. Tato drobná vlákénka se stáčíjí do svazků a tvoří tzv. mikrofibřily neboli micely, které se dále spojují ve vyšší celky – fibrily. Ty jsou vedle sebe poskládaný do sítě tvořící kostru buněčné stěny, která je vyplněna dalšími látkami: ligninem, hemicelulózami či vodou. Tato síť se nazývá krystalická oblast celulózy (Woffová, 2018).



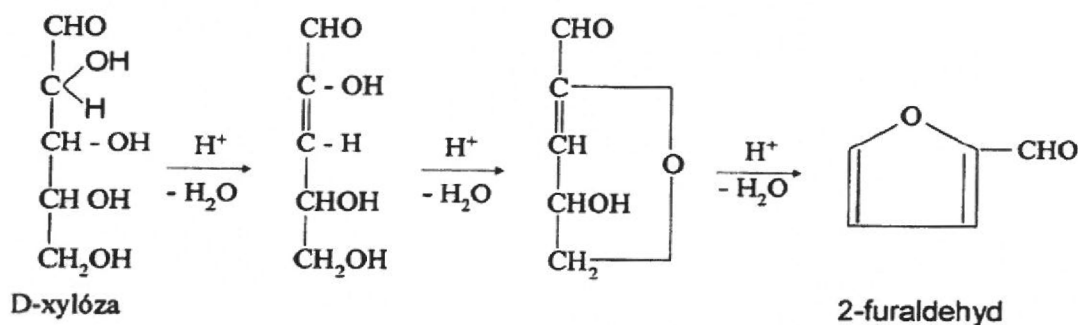
Obrázek 1 Struktura makromolekuly celulózy (Čunderlík, 2009)

3.1.1.1 Termická degradace celulózy

Termické působení na dřevo zahrnuje široké rozmezí teplot, od tepelné sterilizace (při teplotách 50–60 °C) až po pyrolýzu, kdy teploty dosahují hodnoty i nad 800 °C. Zvýšené teploty zlepšují některé vlastnosti dřeva (rozměrová stabilita, biologická odolnost apod.), některé reakce vedou až k tvorbě různých pevných, kapalných a plyných produktů (Kačík a Tribulová, 2020).

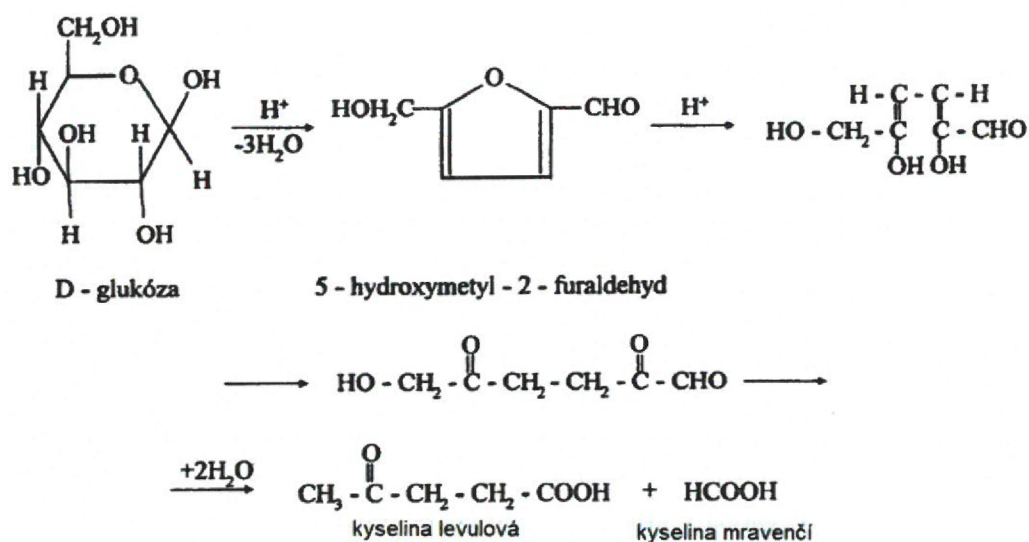
Účinkem tepla na dřevo dochází k těmto typům chemických reakcí, jako jsou dehydratace, depolymerizace, statistická degradace a termooxidace. Uvedené reakce mají podstatný vliv na degradaci celulóзовých materiálů spojenou s poklesem molekulových hmotností a pevnostních vlastností, na aktivní degradaci celulózy a na plamenové i bezplamenné hoření (Kačík a Tribulová, 2020).

Dehydratace nastává při zvýšené teplotě a při kyselé hydrolyze. Je nechtěnou reakcí při výrobě bioethanolu (způsobuje nižší výtěžky), na druhé straně se využívá při výrobě důležitých produktů (fural-2-furaldehyd, 5-hydroxymethyl-2-furaldehyd, kyselina levulová, kyselina mravenčí apod.). Na Obrázku 2 vidíme vznik Furalu trojnásobnou dehydratací pentózy, který se využívá k výrobě jiných chemických látek, např. furanu, tetrahydrofuranu, butadienu apod (Kačík a Tribulová, 2020).



Obrázek 2 Dehydratace xylózy a 2-furaldehyd (Kačík a Tribulová, 2020)

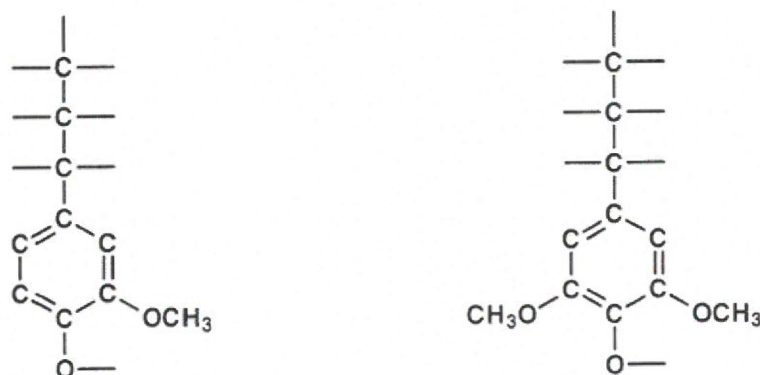
Dehydratací hexózy vzniká 5-hydroxymethyl-2-furaldehyd, který se rozkládá na kyselinu levulovou a mravenčí (Obrázek 3). Kyselina levulová má široké využití ve farmacii, kosmetice a při výrobě mnoha chemikálií (Kačík a Tribulová, 2020).



Obrázek 3 Dehydratace glukózy na 5-hydroxymethyl-2-furaldehyd a jeho rozklad na kyselinu levulovou a mravenčí (Kačík a Tribulová, 2020)

3.1.2 Lignin

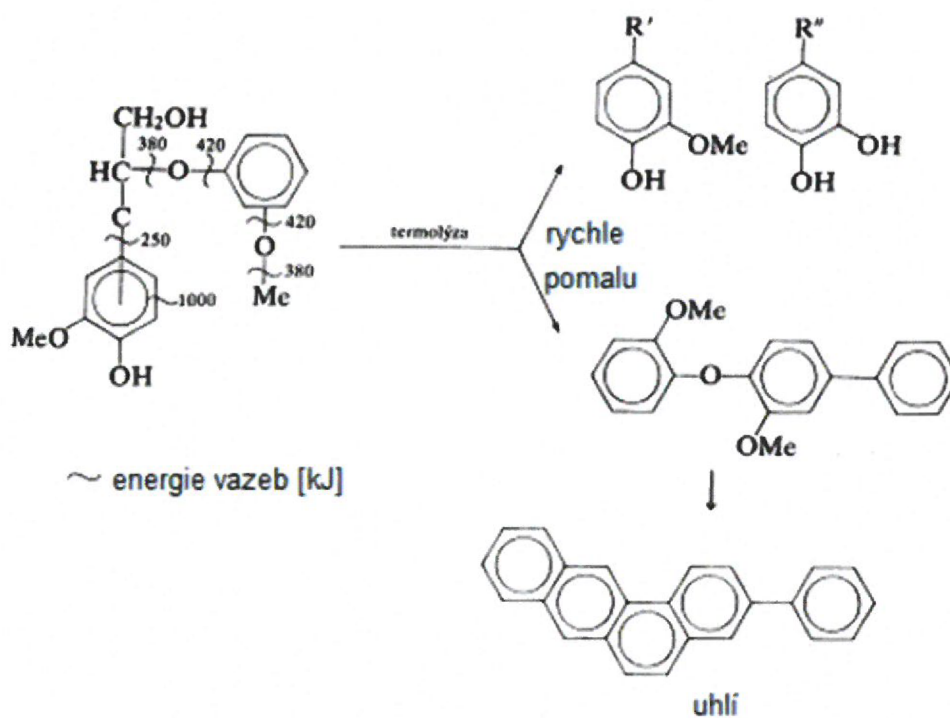
Po celulóze je lignin nejvíce zastoupeným polymerem buněčné stěny rostlin. Základní strukturální jednotkou ligninu jsou fenylypropanové jednotky, Obrázek 4. Díky tomu není lignin polysacharid, ale jeho podstata je fenolická. V jehličnatém dřevě je podíl ligninu větší než ve dřevě listnatém. V buněčné stěně je nerovnoměrně rozložený. Směrem k lumenu buněk podíl ligninu klesá. Lignin je termoplastická látka, která teplem měkne (Čunderlík, 2009).



Obrázek 4 Základní stavební jednotky ligninu jehličnatého a listnatého dřeva (Čunderlík, 2009)

Lignin má významný vliv na výhřevnost dřeva, protože je tepelně méně stálý a jeho rozklad začíná už při 140°C. Při nedokonalém spalování ligninu (pyrolýza) se uvolňují aromatické složky. Pojivých vlastností ligninu se velmi využívá v průmyslu. Buď se využívá jako součást papírenských výluhů nebo se z výluhu izoluje a je využíván samostatně například jako dispergant, koagulant, chelatační činidlo, k výrobě biocidních látek nebo také k výrobě retardérů hoření (Woffová, 2018).

Lignin je termicky nejstabilnější složkou rostlinné biomasy. Jeho trojrozměrná benzenoidní struktura značně odolává tepelnému působení. Nejdůležitější monomerní produkty tvořící se termolýzou ligninu jsou fenoly. Produkty termolýzy ligninu mohou částečně demetylovat a alifatický řetěz je v různém rozsahu odbourán, takže obsahuje tři, dva, resp. jeden atom uhlíku. Účinkem tepla se tvoří radikály různé struktury a stability. Radikálové struktury vytvořené v závislosti na reakčních podmínkách (teplota, rychlost ohřevu) se stabilizují, anebo se účastní kondenzačních reakcí což můžeme vidět na Obrázku 5 (Kačík a Tribulová, 2020).



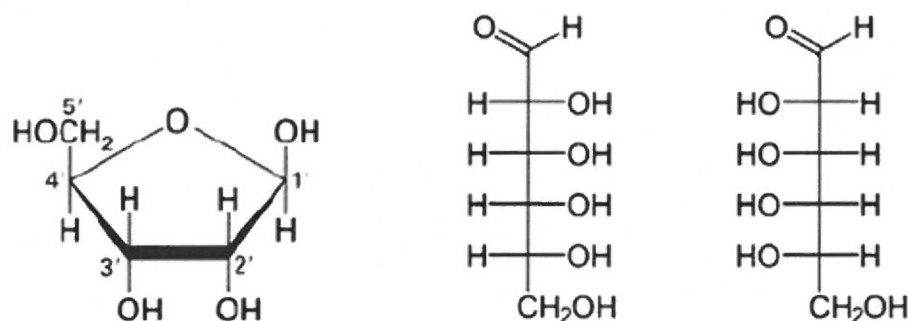
Obrázek 5 Termická degradace ligninu a tvorba uhlí (Kačík a Tribulová, 2020)

Lignin má vysoký energetický obsah, proto je často využíván jako palivo. Jeho výhřevnost se pohybuje v rozmezí 12,06–27,31 MJ·kg⁻¹. Energetický potenciál ligninu se v dnešní době využívá především v celulózo-papírenském průmyslu (Kačík a Tribulová, 2020).

3.1.3 Hemicelulózy

Hemicelulózy ve dřevě, a i v jiných rostlinách tvoří pestrou směs polysacharidů, z kterých menší část s nižším polymerizačním stupněm a s rozvětvenou strukturou, je rozpustná ve vodě, všechny jsou však rozpustné ve vodních roztocích hydroxidů, nejčastěji v hydroxidu sodném, po případě draselném (Kačík a Solár, 1999). Svým chemickým složením se hemicelulózy podobají celulóze. Kromě β-D-glukopyranózy tvoří řetězce i další monosacharidy – hexózy a pentózy (Obrázek 6) a výsledné makromolekuly mají kratší řetězce ($n \approx 100\text{--}250$), což zapříčiňuje jejich vyšší reaktivitu. (Woffová, 2018). Hemicelulózy společně s celulózou tvoří tzv. holocelulózu – polysacharidickou složku dřeva.

Hemicelulózy mají vliv na chemické a fyzikální vlastnosti dřeva, které se projevují především při procesech jako jsou paření, sušení či lisování dřeva. Procentuální zastoupení se liší v závislosti na druhu dřevin. U jehličnanů je to cca 15–25 % a u listnáčů cca 25–45 %.



Obrázek 6 Pentóza – ribóza, Hexózy – D-Allóza, L-Allóza (Woffová, 2018)

Podle hlavních stavebních jednotek rozdělujeme hemicelulózy na xylany, manany a galaktany, u kterých je hlavní látkou v makromolekule anhydrid daného sacharidu (Čunderlík, 2009).

3.1.3.1 Xylany

Xylany jsou nejdůležitější hemicelulózy listnatého dřeva, které obsahují méně ligninu a méně mananů. Jehličnaté dřevo obsahuje jako hlavní hemicelulóзовou složku glukomanan. Xylany jehličnatého a listnatého dřeva mají rozdílné složení. V dřevinách se vyskytuje několik druhů xylanů s různou strukturou, které se liší charakterem bočních článků (Kačík a Tribulová, 2020).

Xylany mají hlavní řetězec složený z D-xylopyranózových jednotek spojených (1,4)-p-glykosidickou vazbou. V případě xylanů z tvrdého dřeva je k hlavnímu řetězci připojena kyselina D-glukuronová, která je přítomna většinou ve formě 4-0-methyletheru pomocí (1,2)- (zřídka (1,3)-) a-glykosidické vazby. Hydroxylové skupiny na atomech uhlíku C2 a C3 jednotek xylózy jsou často substituovány 0-acetylovými skupinami. Poměr Xyl:Me-GluU se u různých druhů dřeva značně liší a nabývá hodnot od 3:1 do 20:1. Nejčastější poměr je však 10:1, tj. na každou desátou jednotku xylózy se váže 4-0-methylglukuronové kyseliny. Přítomnost a-D-glukuronidových postranních vazeb zvyšuje odolnost některých (1->4)-β-glykosidických vazeb v molekule xylanu vůči kyselé hydrolyze. Produkty mírné hydrolyzy glukuronoxylanů jsou tzv. aldobiuronové, aldotriuronové, aldotetrauronové kyseliny, tj. disacharidy nebo oligosacharidy, které se skládají z jedné glukuronové jednotky a jedné nebo několika D-xylopyranózových jednotek. Stupeň polymerace xylanových řetězců se pohybuje v rozmezí od 100 až 200 v závislosti na druhu dřeva a způsobu izolace (Kačík a Solár, 1999).

Xylany jehličnatého dřeva se od xylanů listnatého dřeva liší absencí acetylových skupin a přítomností arabinofuranózy, která je vázána a-(1 3)-glykosidickou vazbou na xylanový řetězec. Na rozdíl od xylanů listnatých dřevin mají xylany jehličnanů vyšší podíl kyseliny 4-0-methylglukuronové; ve většině případů se poměr Xyl:Me-GluU pohybuje v rozmezí 5:1 až 6:1, někdy je poměr 3:1 až 4:1. Poměr Xyl:Ara se pohybuje od 6:1 do 10:1. Poměr hlavních tří dávkových forem xylanů u jehličnatého dřeva je

obvykle 7:1-6:1 (Xyl:Me-GluU:Ara). Průměrný stupeň polymerace je nižší než v případě xylanů z tvrdého dřeva a dosahuje hodnot 70 až 130 (Kačík a Solár, 1999).

3.1.3.2 Manany

V dřevě listnatých i jehličnatých dřevin se manan jako homosacharid nenachází. Jednotky manopyranózy se střídají v základním řetězci s D-glukopyranózou, v jehličnatém dřevě obsahují manany i D-galaktopyranózu. V listnatém dřevě je základní řetězec tvořen glukózou a manózou, které jsou spojeny (1,4)- β -glykosidovou vazbou, přičemž řetězec je pouze mírně rozvětvený. Tento druh hemicelulóz má název glukomanany (Kačík a Tribulová, 2020). Průměrný stupeň polymerace je 60 až 70. Dřevo jehličnanů obsahuje 20–25 % mananů, skládá se z glukózomanózového řetězce, na který jsou navázány acetylové skupiny a galaktózové zbytky. Tyto hemicelulózy se nazývají 0-acetyl-galaktoglukomanany (Kačík a Solár, 1999).

3.1.3.3 Galaktany

Jsou již dlouho známá skupina hemicelulóz, zejména arabinogalaktany z modřínu. Tyto hemicelulózy jsou vodou rozpustné a mohou se izolovat v množství 10–25 %. Zvýšený výskyt galaktanů můžeme najít v tlakovém i tahovém dřevě a bývají většinou velmi rozvětvené (Kačík a Tribulová, 2020).

Arabinogalaktan modřínu má řetězec složený z galaktózových jednotek spojených β -1,3-glykosidickou vazbou. Na postranním řetězci je β -1,6-glykosidická vazba spojena galaktózou, galaktózou a arabinózou, arabinózovými jednotkami; a také kyselinou glukuronovou. Relativní molekulové hmotnosti arabinogalaktanů izolovaných z různých druhů smrkového dřeva se pohybují od 29 600 do 58 500 (Kačík a Solár, 1999).

3.1.3.4 Izolace hemicelulóz

Hemicelulózy se v přírodě vyskytují jako směs polysacharidů. Hemicelulózy lze izolovat extrakcí vhodnými rozpouštědly, a to jednak přímo ze dřeva nebo z předem

delignikovaného dřeva (z holocelulózy). Pokud se hemicelulózy izolují přímo ze dřeva, neztrácí se podíl hemicelulóz, který se oxiduje nebo hydrolyzuje během delignifikačního procesu, ale delignifikované hemicelulózy jsou více znečištěné ligninem než hemicelulózy izolované z delignifikovaného dřeva. Při přímé extrakci ze dřeva se dají izolovat v dostatečném výtěžku jen arabinogalaktany a xylany listnatého dřeva. Jehličnaté dřevo musí být delignifikováno před extrakcí hemicelulóz, v opačném případě se nedosáhnou jejich dostatečné výtěžky (Kačík a Tribulová, 2020).

Na extrakci hemicelulóz ze dřeva nebo z holocelulózy se používají různá rozpouštědla. Arabinogalaktany z modřínového dřeva nebo některé hemicelulózy z listnatých dřevin jsou rozpustné ve vodě. Voda je však obecně velmi mírné extrakční činidlo a neumožňuje získat vyšší výtěžky hemicelulóz (Kačík a Solár, 1999).

Nejčastěji se na extrakci používají vodné roztoky hydroxidů. Výhodnější je používat KOH než NaOH, protože octan draselný, který vzniká při neutralizaci alkalických extraktů, je snáze rozpustný v ethanolu než octan sodný. Hydroxid lithný, vápenatý a amonný také rozpouštějí hemicelulózy, ale používají se poměrně zřídka (Kačík a Tribulová, 2020).

3.1.3.5 Termická analýza hemicelulóz

Na rozdíl od celulózy jsou hemicelulózy heterogenní směsí. Jejich rozklad nastává v širokém rozmezí teplot 185–325 °C. Hemicelulózy se začínají rozkládat při nižších teplotách jako celulóza, ve většině případů však poskytují vyšší rezistentní zbytek (uhlí), který odolává teplotám 500 až 600 °C (Kačík a Solár, 1999).

3.1.4 Pektiny

Přesné složení pektinů není známo. Hlavní stavební jednotka je kyselina α -D-galakturonová, která je vázána do dlouhého polymerního řetězce. V jednom řetězci je jich navázáno až 1000. Nejvíce těchto látek obsahují mladé stromy a vyskytují se zejména v lýku, hlízách a ovocné šťávě plodů (Woffová, 2018).

3.1.5 Doprovodné látky

Především jádrové dřevo mnoha dřevin obsahuje chemické sloučeniny, které nazýváme doprovodné neboli extraktivní látky, kterými nejčastěji jsou cukry, vosky, živice, gumy a další aromatické látky. Tyto látky nejsou přímo navázané na základní složky buněčné stěny (Čunderlík, 2009).

Extraktivní látky se dají poměrně jednoduše izolovat, extrahovat z dřeva bez porušení jeho buněčné stěny. Některé extraktivní látky se dají extrahovat z dřeva už studenou vodou, jiné teplou vodou, další organickými a nepolárními rozpouštědly (ethanol, benzen a další). Mnoho doprovodných látek mají vliv i na trvanlivost dřeva. Například jádrová dřeva dubu má mnohonásobně vyšší odolnost oproti dřevu bělovému, které má obsah extraktivních látek nižší (Čunderlík, 2009).

3.2 Chemická modifikace Kebony

3.2.1 Impregnace – furfurylace (FA)

Pro tento způsob impregnace využíváme furfurylalkohol ($C_5H_6O_2$). Furfurylalkohol je organická sloučenina furanu a hydroxymethylové skupiny, která se vyrábí hydrogenací furalu. Základní látkou pro výrobu FA je furfural, který získáváme hydrolízou hemicelulózy. Výchozí surovinou furfuralu jsou zbytky kukuřičných klasů nebo cukrové třtiny, jde tudíž o využití odpadů z přírodních zdrojů, který je snadno dostupný. Furfurylalkohol je bezbarvá až nahnědlá kapalina, která uvolňuje těkavé páry a je rozpustná ve vodě (Dejmal, 2017).

Furfurylalkohol je v buněčné stěně teplem zesíťován, a tím dochází k jejímu zpevnění. Reakce je velmi rychlá a nevratná. Furfurylace se provádí za zvýšeného tlaku a teploty s přidáním katalyzátoru, což může být chlorid zinečnatý nebo nějaká organická kyselina (Schindler, 2010).

Na konci 90. let 20. století bylo dřevo upravené pomocí furfurylalkoholu úspěšně pod názvem Kebony a zavedeno do průmyslové výroby (Wood Polymer Technologies – WPT 2013). Při této úpravě se používá vakuově tlaková impregnace, kde se furfurylalkohol vpraví do struktury buněčné stěny. Tam je následně polymerizován do furanových polymerů, které zasíťují a zpevní buněčnou stěnu. Účinná látka proniká celou

strukturou buněčné stěny upravovaného dřeva. Jedná se o aktivní modifikaci dřeva na úrovni buněčné stěny, což znamená že chemická změna dřeva je trvalá. Po vakuové tlakové impregnaci následuje vytvrzování a sušení. (Dejmal, 2017).

3.2.1.1 Impregnace

Impregnační látky snižují rovnovážnou vlhkost dřeva a zvyšují jeho rozměrovou stálost (*Modifikace dřeva*, 2017). U impregnačních látek požadujeme, aby nezvyšovaly hořlavost, nedegradovaly buněčnou stěnu a byly viskózní. Viskozita zajišťuje snadnější pronikání do dřeva. Nesmí být vyluhovatelné, kvůli trvalejší účinnosti. Dále nesmí působit toxicky na uživatele při používání ale ani při likvidaci (Schindler, 2010). Impregnace rozlišujeme podle hloubky průniku látky do dřeva – povrchové do 2 mm, mělké v rozmezí 2–10 mm a hloubkové nad 10 mm. Látku můžeme aplikovat nátěrem, nástřikem, máčením nebo ponořováním. U procesu impregnace se dá měnit tlak a teplota, prostředí, impregnační látky a čas. Pronikání impregnačních látek do dřeva ovlivňuje druh dřeviny a její aktuální stav. Dále také impregnační látky a její vlastnosti: Vzhledem k těmto skutečnostem jsou jednotlivé druhy dřeva různě propustné tudíž různě impregnovatelné. Největší průnik impregnační látky strukturou dřeva je ve směru podélném, ve směru příčném je prostup tekutin výrazně nižší. Toto je způsobeno především dřeňovými paprsky, které mají propustnost v radiálním směru vyšší než ve směru tangenciálním (Dejmal, 2017).

3.2.1.2 Základní způsoby impregnace:

Metoda plného nasycení buněk

Dřevo se impregnuje v uzavřených tlakových nádobách. Po naplnění a uzavření nádoby je důležité odsát z ní vzduch. Plní se impregnační látkou pod tlakem až 800 kPa dokud nejsou vyplněny všechny kapiláry. Nevýhodou této metody je velká spotřeba impregnační látky. (Schindler, 2010).

Metoda prázdných buněk

Do dřeva je přiváděn vzduch, který se stlačuje v buněčných prostorech. Dále se za vzduchem začne vtlačovat olej. Olej při hlubším průniku začne stlačovat vzduch ještě více a na konec impregnačního cyklu, při zrušení tlakové fáze, se roztáhne stlačený vzduch v buňkách a vytlačí přebytečný olej zpět do nádrže. Následně použijeme vakuum, které urychlí a usnadní vytažení přebytků oleje. Metoda prázdných buněk je výhodná a označována jako úsporná. (Schindler, 2010).

Metoda částečného nasycení buněk

Jde o přímé vtlačování impregnačního oleje. Ještě před nasycením buněk se olej vypustí. Na konci procesu působí horký vzduch, vakuum nebo přehřátá pára. Je zde dosahováno nižšího příjmu impregnačního oleje (Schindler, 2010).

3.3 Termická degradace dřeva

3.3.1 Tepelné vlastnosti dřeva

Teplotní roztažnost

Koeficient teplotní roztažnosti vyjadřuje změnu jednotkové délky dřeva při jeho ohřátí o 1 K. Vlivem anizotropie dřeva jsou poměry teplotní roztažnosti v jednotlivých směrech podobné jako u bobtnání či sesýchání, tj. $\alpha_T:\alpha_R:\alpha_L = 15:10:1$. Hodnoty jsou ale zhruba 104× menší než u bobtnání či sesýchání a proto jsou tyto změny zanedbatelné. U lisování dřeva dochází k výjimce, kde je změna teploty výrazně vyšší než změna vlhkosti a kde jsou teplotní změny rozměrů srovnatelné s vlhkostními. Tento fakt je vysvětlován plastifikací dřeva v průběhu lisování (*Tepelné vlastnosti dřeva*, 2009).

Měrné teplo

Dřevo je schopno teplo shromažďovat (akumulovat). Veličinou akumulace je měrné teplo. Tato veličina udává množství tepla, které je nezbytné na ohřátí jednotkové hmotnosti dřeva o 1 K. Hmotnost absolutně suchého tělesa je hmotností dřevní substance, proto je c nezávislé na druhu dřeva a na hustotě. Pro absolutně suché dřevo při teplotě

0 °C je průměrná hodnota měrného tepla udávána 1,45 kJ.kg⁻¹.K⁻¹. Měrné teplo je závislé na teplotě a vlhkosti dřeva (*Tepelné vlastnosti dřeva*, 2009).

Vedení tepla

Znalost procesů spojených s přenosem tepla ve dřevě nám umožňuje předvídat rychlost teplotního spádu a rozložení teplot v tělese při existenci gradientu teplot v tělese. Přenos tepla ve dřevě se vykonává třemi způsoby – vedením (kondukcí), prouděním (konvekci) a sáláním (radiací). Tepelný tok je možné popsat podobně jako pohyb vody vázané ve dřevě. Teplo se přenáší vnitřním pohybem molekul v závislosti na jejich vzdálenosti a kinetické energii. Při stanovování sušících režimů a posuzování tepelně-izolačních vlastností dřeva vzrůstá význam přenosu tepla. (*Tepelné vlastnosti dřeva*, 2009).

Koeficient tepelné vodivosti

Množství tepla, které proteče jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém gradientu teploty vyjadřuje koeficient tepelné vodivosti. Koeficient vyjadřuje schopnost materiálu vyrovnávat teplotní rozdíly. Ve směru napříč vláken je dřevo poměrně dobrým tepelným izolátorem. Na dobrých tepelně-izolačních vlastnostech dřeva se podílí jeho značná pórovitost, a výsledkem je např. značná odolnost konstrukčních dřevěných prvků vůči ohni. Dlouhá doba potřebná ke změně teploty v objemu dřeva společně s měrným teplem dělá ze dřeva ideální materiál vhodný pro silné obvodové zdi. Vedení tepla ve dřevě závisí zejména na hustotě a vlhkosti dřeva. Vliv anatomické struktury dřeva vyjádřený anizotropií se projevuje rozdílnou tepelnou a teplotní vodivostí v podélném a příčném směru. Na rozdíl od pohybu vody ve dřevě se hodnoty přenosu tepla v radiálním a tangenciálním směru tolik neliší. V podélném směru je 1,5–2,5× větší než ve směru příčném. Se zvyšující se vlhkostí a hustotou tepelná vodivost roste. (*Tepelné vlastnosti dřeva*, 2009).

Výhřevnost dřeva

Výhřevnost je množství tepla, které získáme spálením 1 kg dřeva a pohybuje se v rozmezí 18–19 MJ.kg⁻¹. Výjimkou jsou dřeva bohatá na pryskyřice a další hořlavé

doprovodné látky. Výchřevností tedy znamená množství energie, které vznikne oxidací jednotkového množství hořlavých látek při působení zvýšené teploty. Hodnota je obvykle zjišťována kalorimetricky. (*Tepelné vlastnosti dřeva*, 2009).

3.3.2 Hoření a pyrolýza dřeva

Pyrolýza je proces, při kterém se surovina rozkládá bez přístupu kyslíku, případně za jeho přístupu velmi omezenému oproti množství potřebnému pro úplné spálení suroviny. Pyrolýza se velmi často zmiňuje společně se zplyňováním, při kterém, jak název napovídá, je cílem získat plynný produkt – syntézní plyn. Cílem pyrolýzy bývají výtěžky kapalných nebo pevných produktů – historicky spíše produkty pevné (koks), v dnešní době mnohem častěji produkty kapalné (Zámostný a Kurc, 2011).

Primární reakce složek dřeva

Primární reakce hlavních složek dřeva, tedy celulózy, hemicelulózy a ligninu jsou poměrně dobře prozkoumané, zejména u čisté celulózy. Krystalická struktura celulózy odolává tepelnému rozkladu lépe než hemicelulóza. Při zahřívání se nejprve uvolňuje vlhkost a až poté degraduje v rozmezí teplot 240–350 °C na dvě skupiny hlavních primárních produktů – monomerní těkavé cukry, jako je levoglukózan, jejichž vznik je důsledkem úplné depolymerace celulózy, anhydrocelulózy a jiné produkty částečné depolymerace, které jsou prekurzory vzniku koksu. Hemicelulóza se rozkládá při teplotách 200–260 °C a při jejím rozkladu vzniká více těkavých organických látek a méně olejů a koksu. Lignin se rozkládá při zahřátí na 250–500 °C, vzhledem k tomu, že jeho extrakce ze dřeva je vždy spojena s jistým porušením jeho struktury, mohou se modelové výsledky dosahované na extrahovaném ligninu od reálné pyrolýzy dřeva poněkud lišit. Lignin produkuje především substituované fenoly cestou štěpení éterických vazeb a vazeb uhlík-uhlík oproti celulóze (Zámostný a Kurc, 2011).

Sekundární reakce složek dřeva

Sekundární reakce probíhají zejména mezi těkavými produkty primárních reakcí. Průběh sekundárních reakcí je proto ovlivněn dobou zdržení těkavých pyrolýzních olejů v

reaktoru, tlakem, teplotou a v neposlední řadě i velikostí výchozích částic, která se projeví na míře zadržování těkavých produktů v pevné matici. Pro studium sekundárních reakcí se většinou používá metoda pyrolýzy předem získaných primárních produktů. První typickou skupinou sekundárních reakcí jsou klasické pyrolýzní reakce primárních produktů probíhající při teplotách od 500 °C. Druhou skupinou reakcí je konverze oxidu uhelnatého, uhlíku, či samotného dřeva vodní parou za vzniku oxidu uhličitého a vodíku. Tyto reakce jsou preferovány při ještě vyšších teplotách. Při teplotách nižších než 650 °C a střední době zdržení kratší než 2 s se lze těchto reakcí vyvarovat (Zámostný a Kurc, 2011).

V praxi lze pyrolýzu rozdělit dle dosažených teplot do tří skupin:

- Nízkoteplotní – při teplotách do 500 °C
- Středně teplotní – při teplotách 500–800 °C
- Vysokoteplotní – při teplotách nad 800 °C

Druhým nejvýznamnějším činitelem ovlivňující průběh pyrolýzy je reakční doba neboli čas, během kterého je vsázka v pyrolýzním reaktoru aktivně zpracovávána. Pyrolýza se dále dělí na pomalou a rychlou. (Žídková, 2020).

3.3.2.1 Pomalá pyrolýza

Při pomalé pyrolýze je dosahováno teplot kolem 450 °C a jedná se o nejstarší, ale i dnes používanou metodu při zpracování například biomasy. Tato metoda je také známá jako karbonizace. Jejím hlavním produktem je dřevěné uhlí, které se vyrábí v karbonizačních pecích. Rychlost zahřívání je velmi pomalá, sušící fáze probíhá poměrně dlouho a vsázka je držena v pyrolýzním reaktoru v řádu minut až několika hodin. Moderní zařízení u této metody poskytují poměrně vyvážený podíl plynného, kapalného a pevného produktu. (Žídková, 2020).

3.3.2.2 Rychlá pyrolýza

Podstatou rychlé pyrolýzy je rychlý přívod tepla do vsázky v reaktoru v řádu několika sekund. Produkty jsou v tomto případě kapalné a plynné. Tento druh pyrolýzy

lze dělit na bleskovou a ultrarychlou. Teplotní rozsah a rychlost přívodu tepla je podmíněn požadovaným vstupním produktem. Pro získání kapalných látek to bývá přibližně 450–650 °C s krátkým časem setrvání vsázky v reakční zóně (řádově jednotky sekund). Primárními produkty jsou zkapalnitelné a nezkapalnitelné plyny. Po rychlém ochlazení a zkondenzování zkapalnitelných plynů je výsledným produktem pyrolýzní olej s nízkou viskozitou. Pro získání plynných produktů je vsázka rychle zahřívána až k teplotě 1000 °C. Po odtažení zkapalnitelných plynů se provádí jejich ochlazení a tím dochází ke kondenzaci. Ve větší míře jsou ale zastoupeny nezkapalnitelné plyny. Jedná se o perspektivní a moderní proces, který se neustále vyvíjí. Touto metodou je možno zpracovávat biomasu, bioodpady a také tuhé komunální odpady s vysokým procentem organických látek (Žídková, 2020).

3.3.2.3 Speciální metody pyrolýzy

Plazmová pyrolýza

Tato metoda patří k těm nejnovějším a její princip spočívá v užití plazmatu. Plazma je ionizovaný plyn s vysokou teplotou 5000 až 10000 °C. Zdrojem energie bývá elektrický proud případně elektromagnetické záření. Vysoká teplota není v celém zařízení, ale pouze v místě toku plazmatu. Odpad se rozkládá na molekulové struktury a jednoduché sloučeniny z důvodu vysoké energetické hustoty působící v daném místě. Proces je ekologický, efektivní, rychlý a automatizovaný. Na druhou stranu je ale také energeticky a finančně náročný. Plazmovou technologii pyrolýzy lze rozdělit na vysokoteplotní a nízkoteplotní (Žídková, 2020).

Mikrovlňná pyrolýza

Tato technologie je již dobře známá jak v průmyslu, tak domácnostech. Princip spočívá v ohřevu vsázky pomocí mikrovlňného záření, které je generováno zdrojem elektromagnetickým zářením. Běžné metody pyrolýzy používají k ohřevu vsázky vedení, konvekci nebo sálání tepla. Mikrovlňným ohřevem je však konvergována elektromagnetická energie na tepelnou (Žídková, 2020).

Kombinované spalování a pyrolýza

Již v minulých desetiletích byla prokázána energetická výhodnost spojení samostatně realizovatelných technologií likvidace odpadu. Jedná se o pyrolýzu a spalování. Kombinované spalování a pyrolýza je výhodnější vzhledem k celkovému množství získávaného produktu z pyrolýzy. Tento koncept představuje variabilní řešení odstraňování průmyslového a komunálního odpadu. V souladu s vlastnostmi, druhem a složením jednotlivých částí odpadů, je třeba vždy rozhodnout, zda je výhodnější vsázku spalovat nebo pyrolyzovat. Tímto je zajištěn přívod tepla do pyrolýzního reaktoru, neboť využíváme právě ty části odpadu, které k pyrolýze nejsou vhodné. (Žídková, 2020).

3.3.2.4 Produkty pyrolýzy

Plynné produkty

Plynná fáze vzniká při pyrolýze z par těkavých uhlovodíků, odpařované vody a desorpcí adsorbovaných látek již při teplotách do 150 °C. V rozsahu teplot 300 až 500 °C odchází z materiálu v plynné fázi především methan, zbytky vody, CO₂ a dehtové páry. Tuto směs pyrolýzního plynu je možno využít jako palivo pro výrobu tepla potřebného k průběhu endotermické reakce (Kačík a Solár, 1999).

V typickém složení pyrolýzního plynu se nachází kromě dominantního methanu také CO, CO₂, H₂ a N₂. Složky pyrolýzního plynu je možno rozdělit na hořlavé, což jsou CO, H₂, CH₄, dále na inertní – CO₂, N₂, H₂O a hoření podporující O₂. Ze složení těchto sloučenin lze stanovit jejich fyzikální a spalovací vlastnosti (Žídková, 2020).

Kapalné produkty

Kapalná složka, která je označována jako pyrolýzní olej nebo bioolej, je směsí látek obsahující lehký a těžký dehet, karbonizačního benzín, střední olej a pyrolýzní vodu. Mezi významné složky také patří organické kyseliny, fenolové sloučeniny, furfural a jeho deriváty (Žídková, 2020).

Pevné produkty

Polokoks jakožto pevný produkt vzniká při teplotách nad 500 °C. Tento produkt je velmi reaktivní a čerstvě vyrobený má sklony k samovznícení. Při vzrůstající teplotě nad 600 °C dochází k uvolňování pouze plynných částic spojeným se snižujícím se podílem vodíku, současně ubývá tuhého polokoku, dochází k jeho postupné přeměně na koks a roste obsah jeho popelovin. Poměrně vysoké množství popela má hnědouhelný polokoks a není spékavý. Černouhelný polokoks se při teplotě 900 °C postupně mění na koks, který už neobsahuje žádné těkavé látky (Žídková, 2020).

3.3.3 Fáze rozkladu dřeva (termická analýza)

Většina metod termické analýzy sleduje příslušné vlastnosti systému (hmotnost, energii, rozměr, vodivost apod.) jako dynamickou funkci teploty (Kloužková et al., 2012).

Pyrolýza je chemicko-fyzikální proces, který je charakteristický působením tepla na materiál s cílem překročení meze jeho stability. Tento proces lze rozdělit do několika fází, které se nejčastěji rozlišují podle teploty:

- 100–200 °C – sušení, fyzikální odpaření vody značně endotermické procesy,
- 250 °C – deoxidace, desulfurace, odštěpení vázané vody a CO₂, začátek odštěpování H₂S,
- 340 °C – štěpení alifatických uhlovodíků, vznik methanu,
- 380 °C – karbonizace,
- 400 °C – štěpení vazeb C-O, C-N,
- 400 až 600 °C – přeměna bitumenových složek na pyrolýzní olej a dehet,
- 600 °C – krakování za vzniku plynných uhlovodíků s krátkým uhlíkovým řetězcem, vznik aromatů,
- nad 600 °C dimerizace etylenu na buten, dehydrogenace na butadien, dienová reakce s etylenem na cyklohexan, termická aromatizace na benzen a výše vroucí aromáty.

Za nižších teplot vzniká větší množství dehtu a koksových frakcí, za teplot vyšších vzniká přednostně pyrolýzní plyn (Honus, 2012).

Tabulka 1 Odolnost některých dřev proti vzplanutí
při různých teplotách (Chemické listy, 2011)

Teplota C°	Doba potřebná pro vzplanutí						
	smrk	jedle	borovice	modřín	tisovec	lípa	dub
Doba potřebná pro vzplanutí (min.)							
180	40,0	-	14,3	30,8	28,5	-	20,0
200	19,6	-	11,8	25,0	18,5	14,5	13,3
225	8,3	15,8	8,7	17,0	10,4	9,6	8,1
250	5,3	9,3	6,0	9,5	6,0	6,0	4,7
300	2,1	2,3	2,3	3,5	1,9	1,6	1,6
350	1,0	1,2	1,4	1,5	0,8	1,2	1,2
430	0,3	0,3	0,5	0,5	0,3	0,3	0,5

3.3.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je experimentální technika, která významně přispěla k poznání stability biomakromolekul a makromolekulárních sestav. Aplikace metod DSC na studium rozkládání proteinů a nukleových kyselin byla využita nejen k získání termodynamických údajů pro denaturační přechody, ale také k lepšímu pochopení základní složitosti procesu rozkládání. Metoda DSC se využívá pro určení teplot tání, skelných přechodů a krystalizací. Výsledkem měření jsou hodnoty termofyzikálních vlastností zkoumaného vzorku (Spink, 2008).

Princip této metody spočívá v udržení stejné teploty studovaného a referenčního vzorku, které zahříváme současně vedle sebe. Udržení nulového teplotního rozdílu dosáhneme dvěma způsoby, a to že dodáme energii do vzorku nebo do referenční látky (Kloužková et al., 2012).

Kalorimetrické měření vyžaduje vysokou citlivost na malé energetické změny spojené s procesy rozkládání při nízké koncentraci. Této vysoké citlivosti se dosahuje použitím kompenzace diferenciálního výkonu mezi referenční a vzorkovací kvetou

a pečlivě navrženou metodou řízení teploty a rychlosti skenování během tepelného experimentu (Spink, 2008).

Diferenciální skenovací kalorimetrie je stále častěji využívána v oblasti zajištění kvality, ať už při kontrole surových materiálů nebo hotových výrobků. Do této oblasti patří určování čistoty materiálu, která je nejčastěji určována přechodem vzorku přes teplotu tavení a následnou analýzou naměřené teploty tavení a tvaru píku. DSC křivka je charakteristická pro každý materiál. Porovnáním DSC křivky vzorku s již naměřenou křivkou lze určit, jestli má vzorek požadované složení nebo o jaký materiál se jedná (Brown, 2001).

Jednou z prvních aplikací bylo určování fázových diagramů. Pokud je změřeno dostatečné množství vzorků s různým složením a jsou určeny teploty jednotlivých přeměn systému (eutektická přeměna, polymorfie, tavení), je možné proložit jednotlivými teplotami křivku a získat tak fázový diagram. Pro dosažení co největší přesnosti je vhodné používat malé vzorky a malé rychlosti ohřevu ($<2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), aby byla zajištěna termodynamická rovnováha (Höhne et al., 2003).

3.3.4.1 DSC analyzátory

DSC s kompenzací příkonu

Podstatou DSC s kompenzací příkonu je zachování nulového teplotního rozdílu měřeným a srovnávacím vzorkem (*Metody termické analýzy*, 2022). Základem jsou dvě oddělené měřicí cely a dva tepelné zdroje, oba vzorky jsou zahřívány stejnou rychlostí. DSC s kompenzací příkonu je složeno ze dvou oddělených obvodů a to kontrolního, který měří průměrnou teplotu a automaticky vyrovnává tepelný výkon tak, že se průměrná teplota vzorků zvyšuje lineárně. Dále je složen z řídicího obvodu, který zaznamenává rozdíly teplot mezi měřeným a srovnávacím vzorkem, určuje, který ze vzorků má vyšší teplotu a automaticky kompenzuje tyto teplotní rozdíly. Studovaný i referenční vzorek mají své nosiče, které obsahují teplotní čidla a topná tělíska. Vzorky jsou od sebe dokonale izolovány, aby se zabránilo tepelnému toku mezi nimi (Kloužková et al., 2012).

DSC s tepelným tokem

Měření rozdílu příkonu je nahrazeno měřením rozdílu teplot vzorku a srovnávacího vzorku, které jsou umístěny ve společné peci a jsou spojeny tepelným mostem (*Metody termické analýzy*, 2022). Toto zařízení se skládá z měřicí hlavy s držákem pro vzorek a srovnávací látku, pece, termostatu, zdroje plynů a zdroje napětí a regulátoru teploty a záznamového zařízení – počítače. Pro DSC lze použít vzorky velmi malých hmotností (1–100 mg), vkládají se do keramických nebo kovových misek, popř. folií, aby se docílilo dokonalého kontaktu s topným tělískem a teplotními čidly (Kloužková et al., 2012).

3.3.4.2 DSC parametry

Jak již bylo řečeno, princip této metody je založen na udržení stejné teploty zkoumaného a referenčního vzorku, které jsou zahřívány vedle sebe. Udržení nulového teplotního rozdílu je dosaženo, buď dodáním energie do vzorku – endotermní děj, nebo do referenčního vzorku – exotermní děj, tudíž je měřená energie na vyrovnání teplotního rozdílu (Kloužková et al., 2012; Kačík a Solár, 1999; Spink, 2008).

Při DSC měření je plocha píku přímo úměrná změně entalpie ΔH vzorku

$$\Delta H = k \cdot \frac{P}{m}, \quad (1)$$

kde P je plocha píku na DSC křivce, m je hmotnost vzorku a k je konstanta úměrnosti, kterou je třeba určit pomocí kalibračního měřicího zařízení pomocí látky se známým tepelným zabarvením fázové přeměny při jedné teplotě. Při určení konstanty úměrnosti lze vypočítat entalpii příslušné fázové nebo chemické přeměny vzorku (Garaj et al., 1987; Holzbecher et al., 1987; Fifield a Haines, 1995).

Tato metoda stejně jako ostatní metody termické analýzy lze využívat, jak ke kvalitativnímu, tak i ke kvantitativnímu stanovení. Křivky se běžně používají na charakterizaci, identifikaci a stanovení látek anorganické či organické povahy, na stanovení polymerů nebo biologických materiálů apod. Při identifikaci jsou porovnávány DSC křivky s křivkami známých chemických individuál, získanými za stejných podmínek.

Z křivek lze vyvodit závěry o tepelné kapacitě, teplotě skelného přechodu, krystalinitě či tání (Kačík a Solár, 1999).

Tepelná kapacita

Tepelná kapacita (C_p) vyjadřuje množství tepla které je potřebné ke zvýšení teploty o 1 K. Obvykle se udává v Joulech na Kelvin. Tepelnou kapacitu můžeme vyjádřit pomocí tepelného toku \dot{Q} a rychlosti ohřevu. Tepelný tok je množství tepla dodaného za čas

$$\dot{Q} = \frac{Q}{t}, \quad (2)$$

a rychlost ohřevu je

$$v = \frac{\Delta T}{t}, \quad (3)$$

Tudíž podělením tepelného toku a rychlosti ohřevu můžeme vyjádřit tepelnou kapacitu

$$C_p = \frac{\frac{Q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (4)$$

Skelný přechod

Skelný přechod je spojen se změnou vnitřní struktury materiálů, což se projeví zejména na mechanických vlastnostech, pod teplotou skelného přechodu je materiál křehký a tvrdý, nad teplotou skelného přechodu se materiál stává pružným. Skelný přechod zpravidla nemění pouze mechanické vlastnosti materiálu ale také tepelnou kapacitu, čehož využíváme při měření. Typický skelný přechod je zobrazen jako plynulý nárůst tepelného toku. Jako teplotu skelného přechodu (T_g) označujeme hodnotu uprostřed tohoto přechodu, tedy inflexní bod křivky (*Diferenciální skenovací kalorimetrie*, 2022).

Krystalizace

Krystalizace je exotermický proces, dochází tedy ke snížení dodávaného tepla do systému, což se projeví záporným píkem na křivce. Teplota krystalizace (T_c) se určuje v lokálním minimu píku, a teplo krystalizace lze získat integrací píku (*Diferenciální skenovací kalorimetrie*, 2022).

Tání

Tání materiálu je endotermický proces. Teplota materiálu zůstává konstantní navzdory kontinuálnímu ohřívání, dochází tedy k absorpci tepla do vzorku a přeměně této energie na tání. Na DSC křivce se tento jev projeví stejným tvarem píku jako krystalizace, avšak v opačném směru. Teplota tání (T_m) je deklarována jako vrchol píku a energie spotřebovaná na tání se získá integrací píku. Polydisperzní systémy (například polymery) mají na rozdíl od čistých monodisperzních systémů oblasti teplot tání a krystalizace, tj. celý vzorek neroztaje či nezkrytalizuje při jedné teplotě (*Diferenciální skenovací kalorimetrie*, 2022).

Vliv prostředí na měření

Tvar a velikost křivky, stejně jako průběh měření, jsou určeny jak mechanismem řídicím reakci, tak prostředím, ve kterém se vzorek a referenční materiál nacházejí. Na výsledek měření má také vliv teplotní program a vlastnosti studovaného materiálu (Brown, 1998).

Před začátkem měření je také nutné zvážit materiál kelímku (pánvičky). Při teplotách pod 500 °C se obvykle používají hliníkové pánvičky. Při teplotách nad 500 °C nebo pro vzorky reagující s hliníkem je nejjednodušší použít inertní materiály s vysokou teplotou tavení. Pokud očekáváme vypařování vzorku během měření nebo je potřeba vyšší tlak nad vzorkem, je možné použít zapečetěný kelímek. V těchto případech použijeme již zmíněný hliník nebo v nebo v případě vysokého tlaku i korozivzdornou ocel (Brown, 1998; Brown, 2001)

Klíčovým parametrem DSC je referenční materiál. Ten by měl být inertní přes studované teplotní rozmezí, neměl by reagovat s kelímkem a měl by mít podobné vlastnosti jako studovaný materiál (Brown, 1998; Brown, 2001).

Další věcí, na kterou je třeba brát ohled je velikost vzorku. Vzorky musí být dostatečně malé, aby se vešly do přístroje a zároveň je nutné vzít v úvahu vliv velikosti na DSC křivku. Obvyklé vzorky se pohybují v řádech miligramů. Pro co nejpřesnější výsledky je také vhodné, aby se vzorek co největší plochou dotýkal dna kelímku (*Metody termické analýzy*, 2021).

DSC křivku ovlivňuje velké množství parametrů, které je nutné vzít v úvahu před začátkem měření a které je případně nutné uvést společně s výsledky (Brown, 1998).

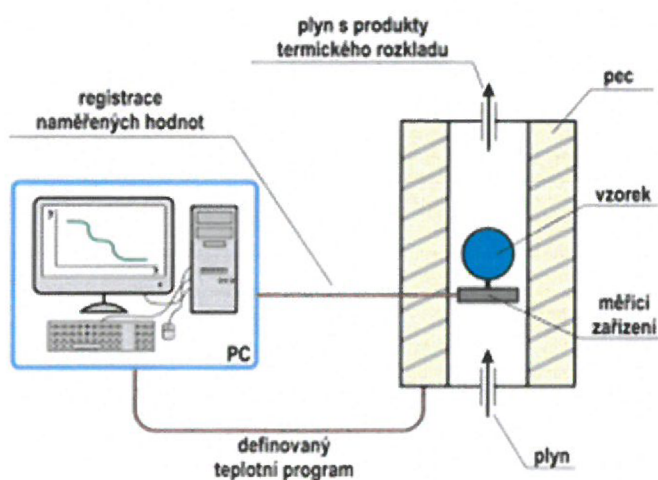
4 Experimentální část

Experimentální část byla zaměřena na termickou degradaci dřeva. Pro tuto část bakalářské práce byly použity vzorky Borovice montereyské (*Radiata Pine*). Jednalo se o vzorky referenční a vzorky chemicky modifikované dodané firmou Kebony. Oba tyto vzorky byly charakterizovány měřením termické analýzy a byly vzájemně porovnány. K porovnání vzorků byla využita metoda DSC blíže popsaná v kapitole 3.3.

4.1 Termická analýza

Termická analýza je experimentální metoda, při které zkoumáme změny složení a vlastnosti materiálu způsobené tepelným zatěžováním. Termické analyzátoři lze obecně schématicky znázornit (Obrázek 7). Experiment termické analýzy pak můžeme obecně popsat následovně: vzorek je umístěn do kelímku v peci vyplněné zvolenou atmosférou na měřicím zařízení, přičemž teplota pece je prostřednictvím počítače naprogramovaná experimentátorem v rámci teplotního programu a příslušné měřicí zařízení rovněž komunikuje s počítačem, kterým jsou naměřené hodnoty zaznamenány a připraveny k interpretaci dodaným softwarem (Štarha a Trávníček, 2011).

Nedílnou součástí termických analyzátorů je kalibrace. Je důležitá pro naměření kvalitních a reprodukovatelných dat nezatížených systematickými chybami.

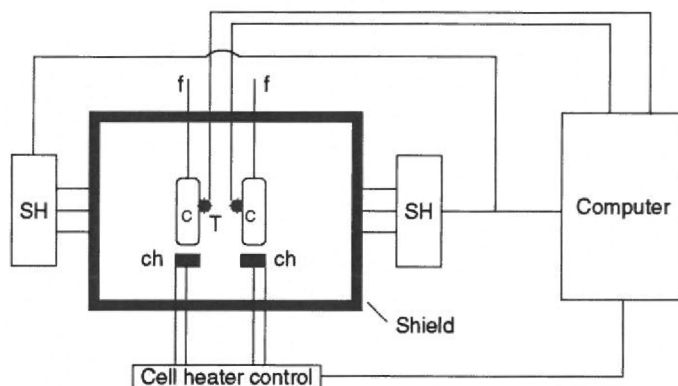


Obrázek 7 Obecné schéma termického analyzátoru (Štarha a Trávníček, 2011)

4.1.1 Laboratorní zařízení

Přístrojové vybavení DSC

Přístrojové vybavení se skládá z článků, Obrázek 8. Články (C) jsou umístěny uvnitř štítu, který je v kontaktu s ohřivači štítů (SH). Jednotlivé ohřivače článků (ch) kontrolují teplotu odběrných a referenčních článků. Teplotní čidla (T) jsou umístěna na povrchu buněk, které zajišťují, zda mezi oběma buňkami není teplotní diference, a pomocí ovládání počítače aplikují na buňky vhodné kompenzační teplo, aby se teplotní diference pohybovala kolem nuly. Kompenzační energie za jednotku času se zaznamenává jako kalorimetrický signál (Spink, 2008).



Obrázek 8 Obecné schéma pro diferenciální skenovací kalorimetr (Spink, 2008)

Parametry měření DSC

Při experimentu bylo použito DSC zařízení DSC 3+ od společnosti Mettler Toledo. Vzorek modifikovaný a vzorek referenční byly umístěny dvou oddělených měřících pánviček a byly zahřívány stejnou rychlostí. Jedná se tedy o DSC s kompenzací příkonu viz kapitola 3.3.4.1 DSC analyzátoři. Měření budou probíhat za stejných vnějších podmínek a vzorky budou procházet stejným teplotním programem. Rychlost ohřevu vzorků byla $10 \text{ K}\cdot\text{m}^{-1}$. Maximální teploty měření se pohybovaly na hranici $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.2 Analýza vzorků

Příprava vzorků pro DSC

Přípravě vzorků je nutné věnovat pozornost a přesnost v navažování vzorků pro dosažení správných výsledků. Vhodná a přesná navážka vzorku je základem, protože se přímo promítá do intenzity různých termodynamických jevů. Obecné pravidlo zní, že čím větší je hmotnost vzorku, tím větší budou i píky. Pro dosažení přesnosti výsledků je nutné vzorky vážit na setiny mg.

U organických vzorků se může stát, že během zahřívání budou sublimovat nebo se odpařovat. Proto se vzorky vkládají do hermetických hliníkových pánviček Obrázek 9 a uzavírají se za pomoci studeného svaření, lisu. Se vzorky či kelímky manipulujeme pouze přiloženými nástroji a nesaháme na ně rukou, aby nedošlo k znečištění.



Obrázek 9 Hermetické hliníkové pánvičky a víčka v zásobníku

Ze zásobního boxu je nejprve vyjmuta jedna pánvička a jedno víčko. Rozlišujeme je tak, že pánvička většinou obsahuje tzv. pin, díky kterému vzorek drží na místě v DSC přístroji. Jako první krok je zvážena samostatná pánvička, která slouží zároveň jako nádobka pro vzorek, Obrázek 10.



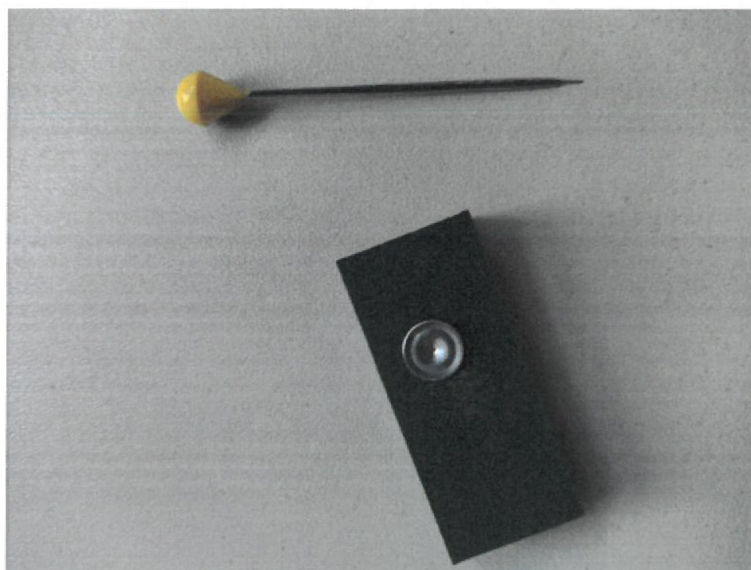
Obrázek 10 Prázdna hliníková pánvička

Do předem zvážené pánvičky, bylo naváženo množství vzorku s přesností na dvě desetinná místa v mg, Obrázek 11. Toto množství by nemělo přesáhnout 10 mg, aby byl zachován maximální kontakt mezi dnem kelímku a vzorkem.



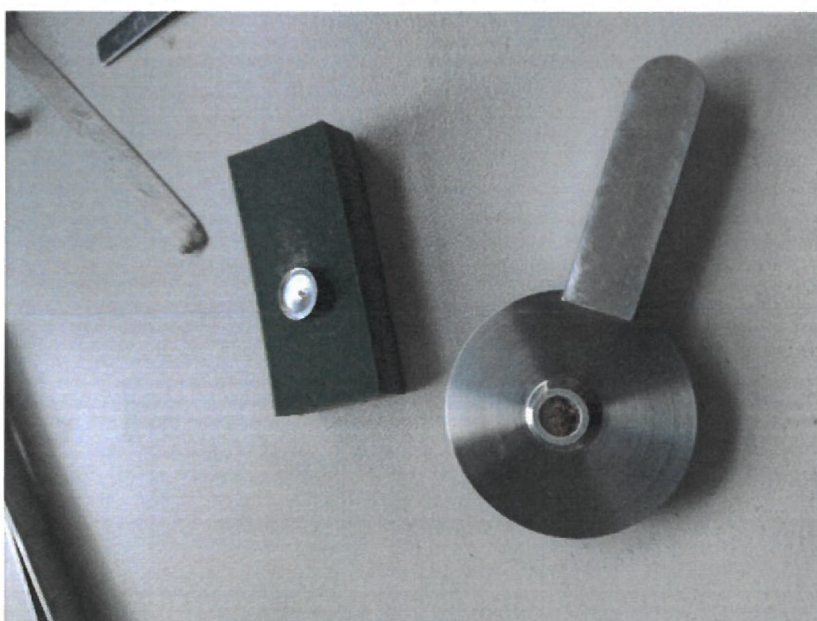
Obrázek 11 Navážený vzorek v hliníkové pánvičce

Víčko pánvičky je propíchnuto pomocí jehly, Obrázek 12. Propíchnutí se provádí z důvodu, aby mohly ze vzorku při zahřívání odcházet vzniklé zplodiny.



Obrázek 12 Jehla a propíchnuté víčko pánvičky

Vzorek umístěný v pánvičce je přiklopen víčkem, Obrázek 13, a zalisován pomocí lisu, Obrázek 14. Na páku lisu se nesmí příliš tlačit, docházelo by k deformaci vzorku. Páku stlačujeme plynule s lehkým přimáčknutím. Naopak při slabém přitlačení se může stát, že víčko nebude dokonale držet. Takto zapečená (zalisovaná) pánvička je zvážena, abychom věděli hmotnost celého vzorku, Obrázek 15.



Obrázek 13 Navážený vzorek v pánvičce a připravené propíchnuté víčko



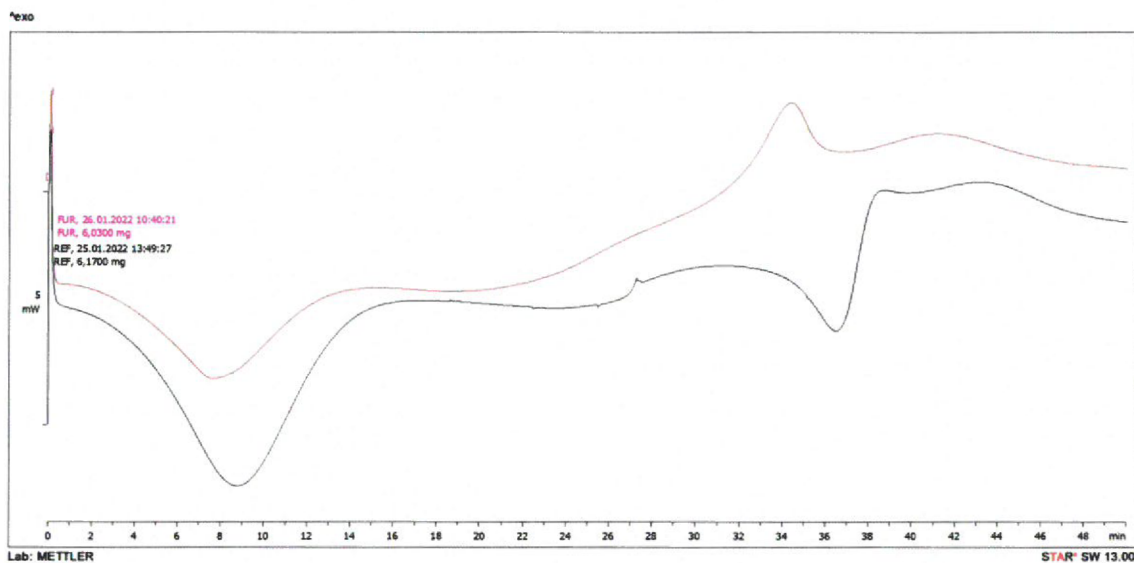
Obrázek 14 Lis



Obrázek 15 Pánvička se vzorkem připravená k termické analýze

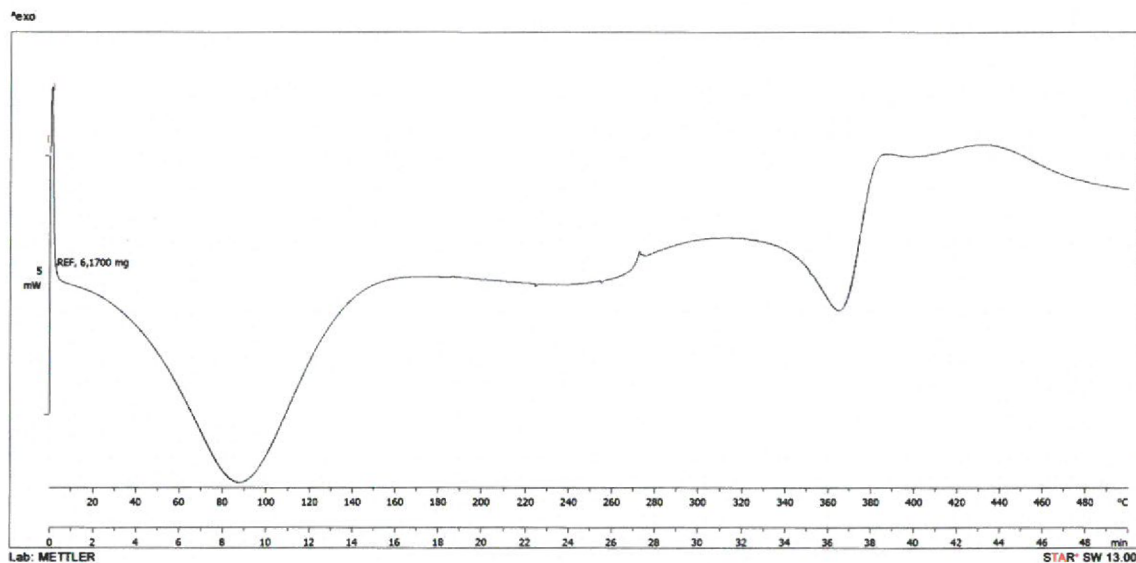
5 Výsledky a diskuse

V této práci byly měřeny dva typy vzorků, a to jednak referenční, tak i vzorek po chemické impregnaci Kebony. Jednalo se v obou případech o vzorek borovice monteyerské. Výsledky z přístroje DSC jsou zobrazeny na pro obě měření jsou zobrazeny na Obrázku 16.

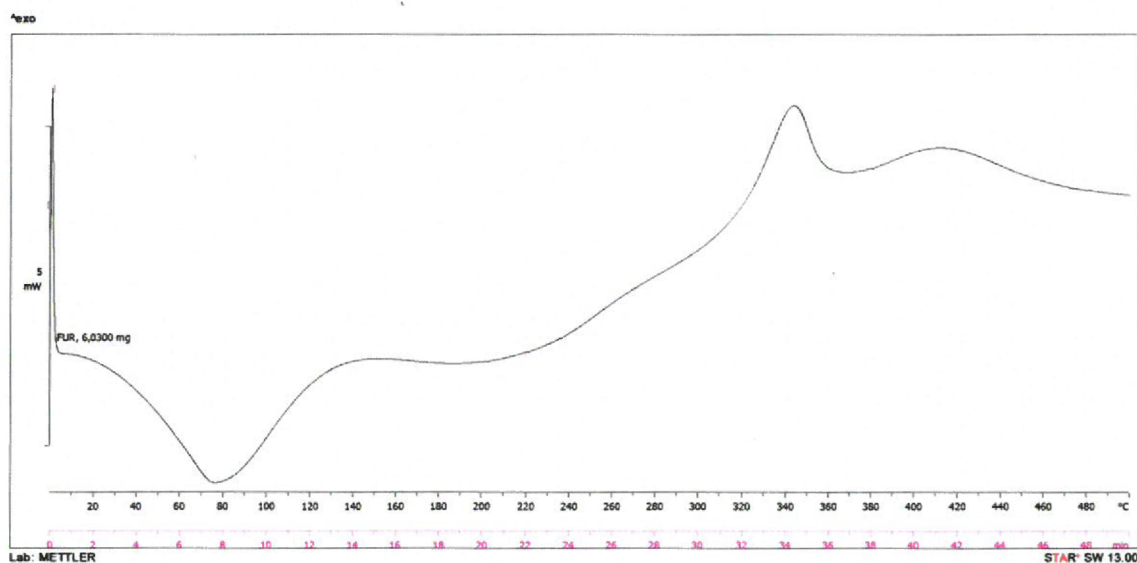


Obrázek 16 Průběh měření na diferenciálním skenovacím kalorimetru

Z Obrázku 16 vyplývá, že chemická impregnace má vliv na průběh DSC křivky. Proto byl obrázek rozseparován na úseky. Před ukázkou jednotlivých úseků jsou ještě průběhy měření vyneseny i v závislosti na teplotě pro oba typy vzorků, Obrázek 17 a 18.

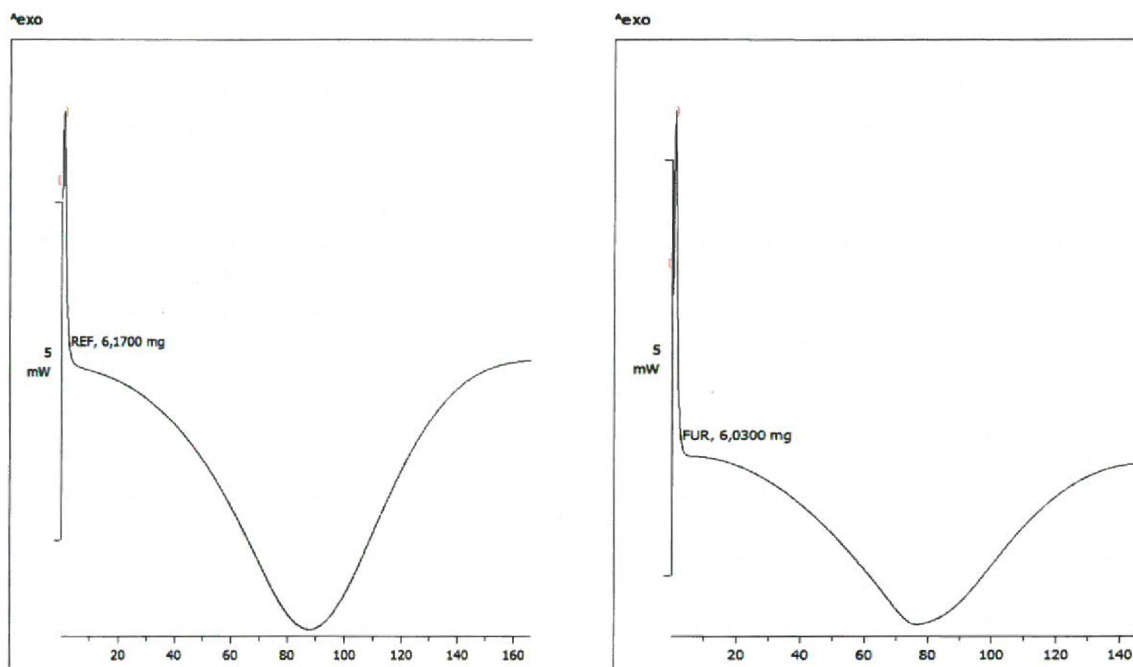


Obrázek 17 Průběh měření na diferenciálním skenovacím kalorimetru pro referenční vzorek v závislosti na čase i na teplotě



Obrázek 18 Průběh měření na diferenciálním skenovacím kalorimetru pro furfurylovaný vzorek v závislosti na čase i na teplotě

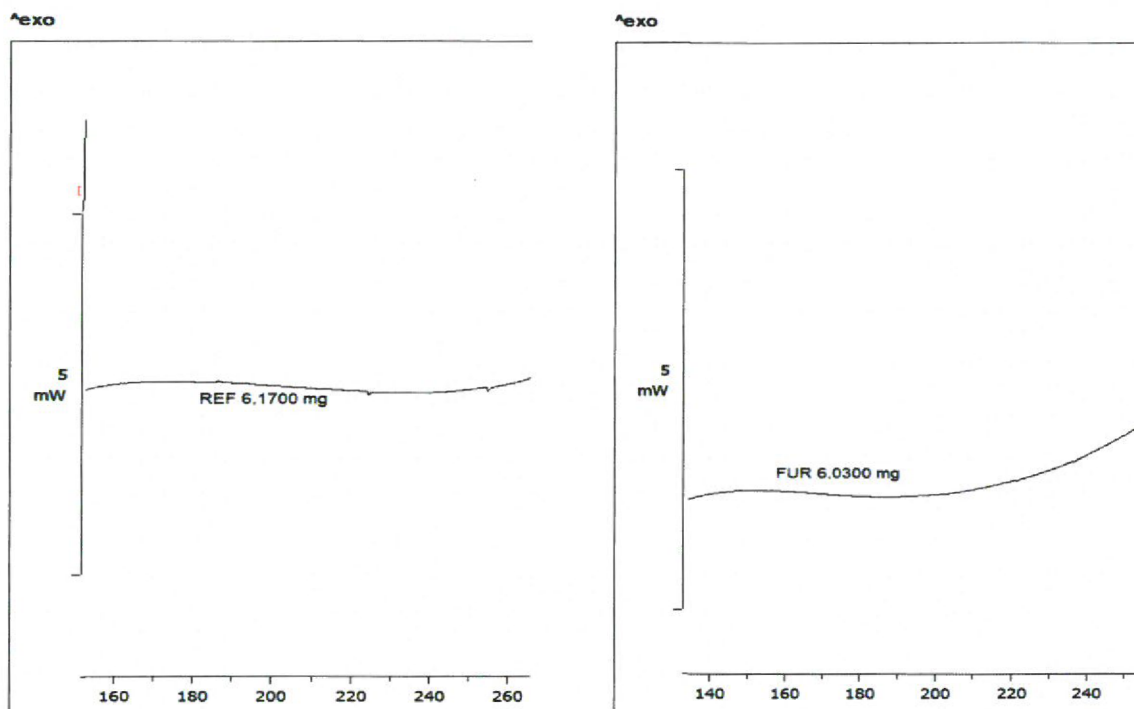
Z Obrázku 17 a 18 je už vidět lépe vliv chemické úpravy vzorku na průběh chemických reakcí při termické analýze. První fází u této termické analýzy je endotermická reakce, při té v nejvyšším píku dochází k odpařování vody, zatímco rozklad hemicelulóz je zanedbatelný. Fáze, odpařování vody, je zobrazena na Obrázku 19.



Obrázek 19 Fáze odpařování vody

Z Obrázku 19 můžeme vyčíst, že teplota, kdy odchází k odpařování volné vody je pro referenční vzorek cca 88 °C a pro furfurylovaný cca 76 °C. Průběh odpařování se na křivkách liší, vlevo u referenčního vzorku dochází k odpařování volné vody do cca 160 °C, kdežto vpravo u furfurylovaného vzorku fáze odpařování volné vody končí již okolo 140 °C.

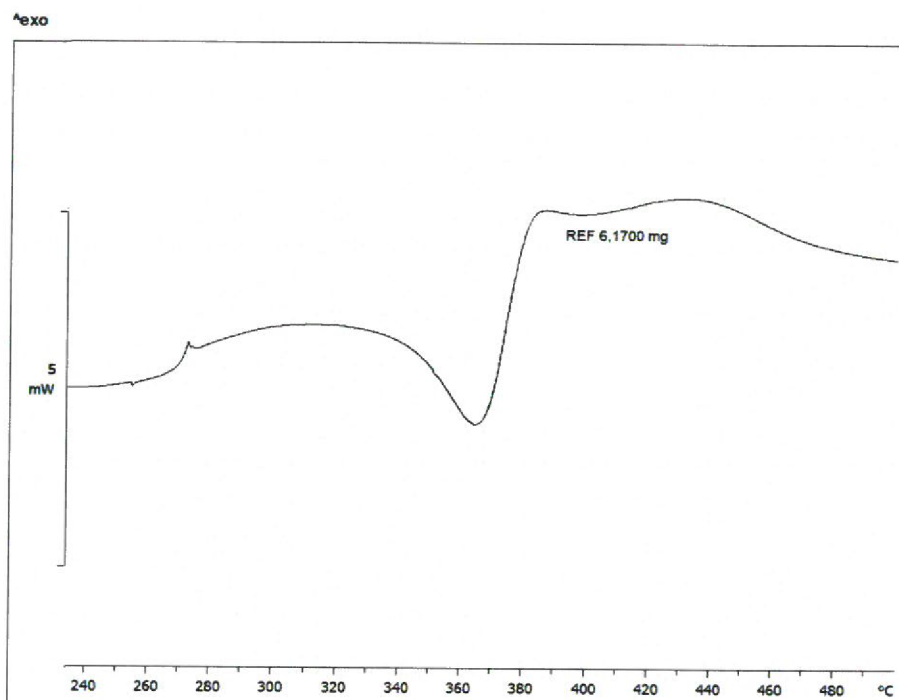
Další fází je rozklad hemicelulóz, pro oba typy vzorků je zobrazen průběh na Obrázku 20.



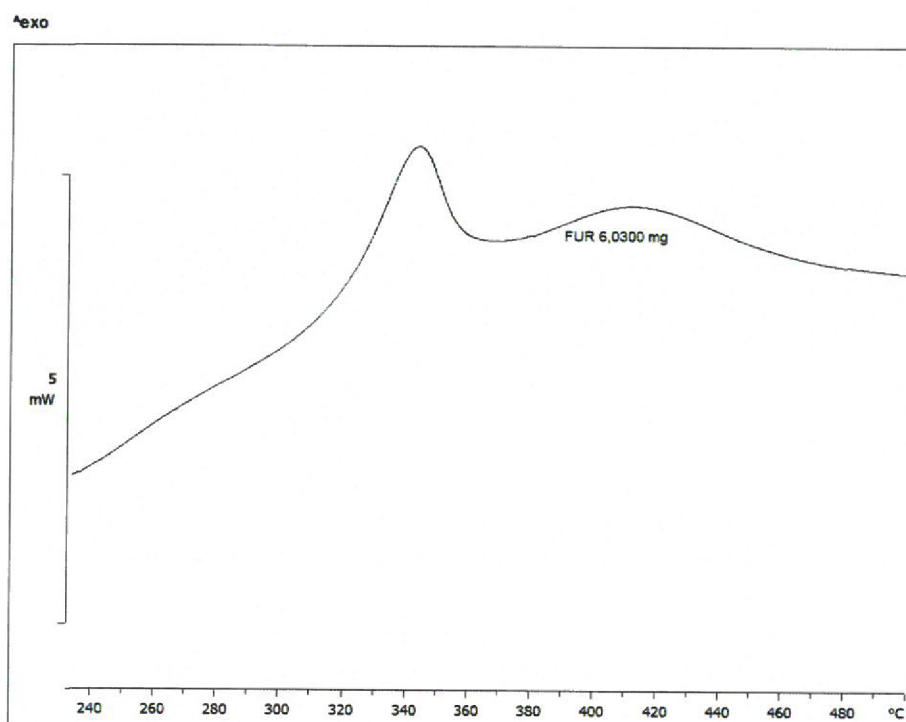
Obrázek 20 Rozklad hemicelulóz

Z Obrázku 20 lze určit teplotu, při které dehydratace končí, v tomto úseku se odpařuje i voda vázaná a zároveň již dochází k rozkladu hemicelulóz. Obdobně jako v předchozí fázi jde o endotermickou reakci. Pro referenční vzorek vlevo je teplota cca 224 °C a pro furfurylované vpravo znázorněný vzorek teplota činila cca 190 °C. Rozklad hemicelulóz probíhá v případě referenčního vzorku v teplotním rozsahu 160–250 °C a u furfurylovaného vzorku v teplotním rozsahu cca 140–220 °C.

V další fázi již dochází k exotermické reakci, tato reakce je znázorněna na Obrázku 21 pro referenční vzorek a na Obrázku 22 pro furfurylovaný vzorek.



Obrázek 21 Bouřlivý rozklad dřeva pro referenční vzorek



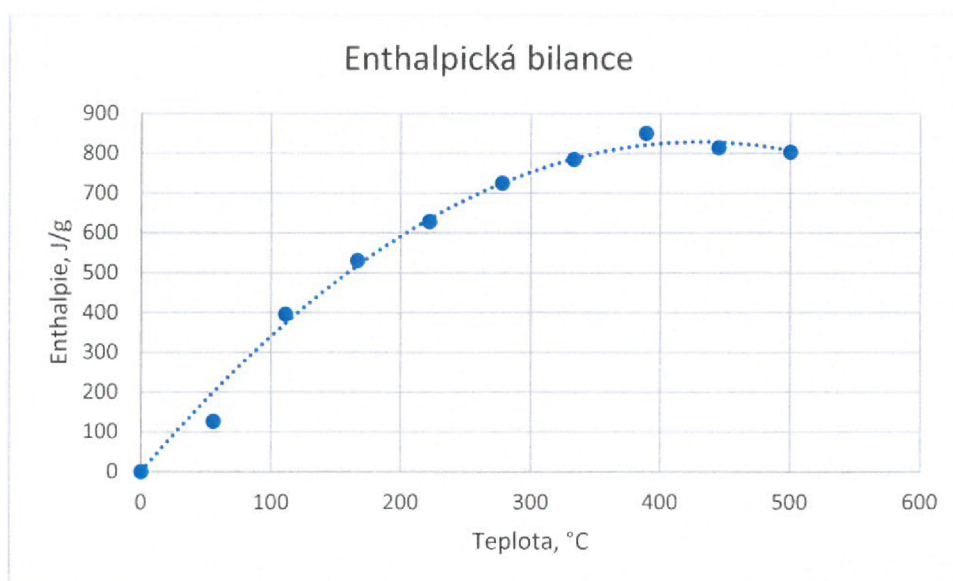
Obrázek 22 Bouřlivý rozklad dřeva pro furfurylovaný vzorek

Na předchozích Obrázcích 21 a 22 je zřejmý již bouřlivý rozklad dřeva, při kterém vznikají kondenzovatelné zplodiny.

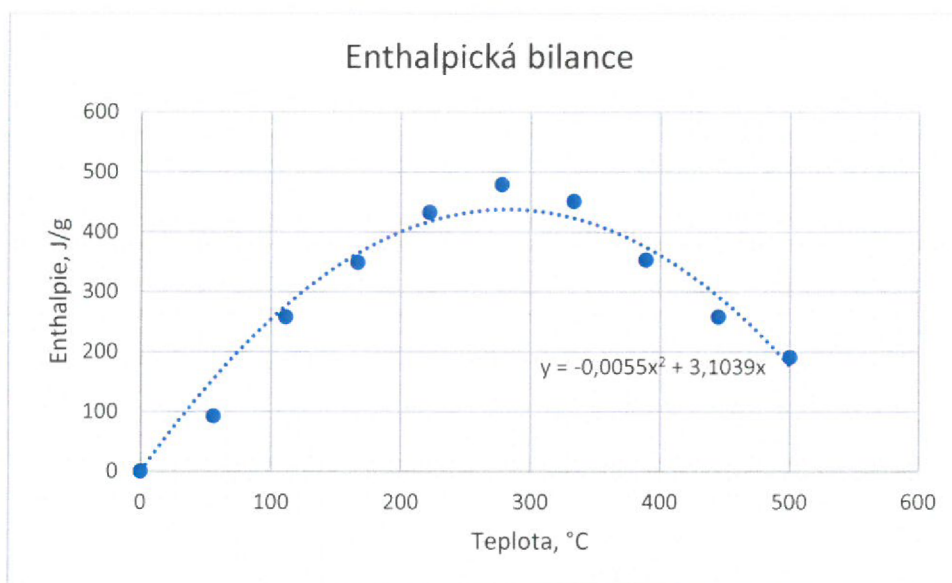
Lépe jsou tyto hodnoty znatelné u referenčního vzorku, kde endotermní a následně exotermní pík znázorňuje právě bouřlivý rozklad dřeva, nastává okolo 320 °C, kromě toho lze z Obrázku 21 zjistit teplotu depolymerizace celulózy. Ta pro referenční vzorek činila cca 385 °C.

U furfurylovaného vzorku rozklad není tak dynamický, jako v případě referenčního vzorku, avšak z Obrázku 22 lze rovněž zjistit teplotu depolymerizace celulózy, a i začátek bouřlivého rozkladu dřeva. Pro furfurylovaný vzorek bylo bouřlivého rozkladu dřeva dosaženo okolo 340 °C a teplota depolymerizace celulózy činila cca 420 °C.

Kromě znázornění reakcí na předchozích obrázcích byla u obou vzorků vypočtena enthalpie v závislosti na průběhu měření. Závislost enthalpie na teplotě je uvedena na následujících grafech na Obrázku 23 a 24.



Obrázek 23 Závislost enthalpie na teplotě pro referenční vzorek



Obrázek 24 Obrázek 24 Závislost enthalpie na teplotě pro furfurylovaný vzorek

Z předchozích závislostí je vidět, že enthalpie v případě furfurylovaného vzorku je výrazně nižší než pro referenční vzorek. Z předchozích grafů byly odvozeny rovnice pro naše vzorky, a to pro referenční vzorek

$$\Delta H = -0,0045T^2 + 3,8570T, \quad (5)$$

a pro furfurylovaný vzorek

$$\Delta H = -0,0055T^2 + 3,1039T. \quad (6)$$

Závěr

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo provést termickou degradaci dřeva, které bylo chemicky modifikováno a tuto degradaci vyjádřit provedením termické analýzy a její vyhodnocení. Proto, aby bylo možné analýzu a vyhodnocení provést, bylo také nutné provést analýzu referenčního vzorku. Byla zvolena metoda diferenciální skenovací kalorimetrie s kompenzací příkonu. Na základě teoretických znalostí, které byly zpracovány v teoretické části této práce se předpokládalo, že vzorek chemicky impregnovaný Kebony bude mít vliv na termickou degradaci dřeva a ta bude v důsledku impregnací furfurylalkoholem pomalejší (nižší).

Při nižších teplotách cca do 300 °C jde o zpomalení termické degradace díky sesíťování a zpevnění buněčné stěny po furfurylaci. Endotermní reakce pohlcuje teplo, což způsobuje do určité míry ochlazení. Impregnace také omezuje žhnutí, což také pomáhá ke zpomalení procesu. Poté následuje exotermická reakce, kde dochází k bouřlivému rozkladu dřeva, který je způsobený depolymerizací celulózy, při vyšších teplotách už se převážně rozkládá pouze lignin. Zde neošetřený vzorek degraduje rychleji, a naopak u vzorku modifikovaného impregnací Kebony je bouřlivý rozklad pomalejší. Při překonání teploty cca 420 °C je patrné zpomalení procesu u obou vzorků, opět nastává endotermická reakce, při které se uhlí zbavuje prchavých podílů a zároveň roste podíl uhlíku.

Výsledky dosažené v této práci potvrdily, že chemická impregnace Kebony má vliv na termickou degradaci vzorku. V další etapě výzkumu by pak bylo vhodné se zaměřit na chemické složení, a to konkrétně na lignin či pentózy a jejich změnu po chemické impregnaci oproti původnímu vzorku.

Literatura

Brown, M. E. 2001. *Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 264 s. ISBN 1-4020-0472-9.

Brown, M. E. 1998. *Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 1—Principles and practice*. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 725 s. ISBN 0-444-82085-X.

Čunderlík, I. 2009. *Štruktúra dreva*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 135 s. ISBN 978-80-228-2061-5.

Dejmal, A. 2017. *Sušení a modifikace dřeva – učební texty*. [online]. [cit. 2021-11-30] Dostupné z <https://fraxinus.mendelu.cz/vyuka/soubory/TMZD_NMS/Povinne_predmety/Modifikace_dreva/HUD%20MOD%20text%202017.pdf>

Diferenciální skenovací kalorimetrie. 2021. [online]. [cit. 2021-12-20] Dostupné z <<https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cw12js87vLAsPwUA.pdf?redirected>>

Fifield, F. W.; Haines, P. J. 1995. *Environmental Analytical Chemistry*. London: Blackie Academic & Professional London, 424 s.

Garaj, J.; Bustin, D., Hladký, Z. 1987. *Analytická chémia*. Bratislava: Alfa, 744 s.

Holzbecher, Z.; Chráček, J.; Kotrlý, S.; Ksandr, Z.; Vlácil, F.; Vrbský, J.; Hejtmánek, M. 1987. *Analytická chemie*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 664 s.

Honus, S. 2012. *Metoda zvýšení efektivity termických procesů v reaktorech pro energetické konverze. Disertační práce*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 265 s.

Kačík, F.; Solár, R. 1999. *Analytická chémia dreva. Vysokoškolská učebnica*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 369 s. ISBN 80-228-0882-0.

Kačík, F.; Tribulová, T. 2020. *Chemie dřeva*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 98 s. ISBN 978-80-213-2938-6.

Kloužková, A.; Zemenová, P.; Kloužek, J.; Pabst, W. 2012. *Termická analýza*. Praha: VŠCHT, 66 s.

Metody termické analýzy. 2021. [online]. [cit. 2021-12-26] Dostupné z <<https://www.sci.muni.cz/chemsekce/tgir/termanal.pdf>>

- Modifikace dřeva.* 2017. [online]. [cit. 2021-11-26] Dostupné z <<https://www.mezistromy.cz/ochrana-a-uprava-dreva/modifikacedreva/odborny>>
- NIS Nábytkářský informační systém.* 2013. [online]. [cit. 2022-01-08] Dostupné z <<http://www.n-i-s.cz/cz/pozarni-odolnost-dreva/page/493/>>
- Rowell, R. M. *Handbook of wood chemistry an wood composites.* Florida: CRC Press, 2005, 487 s. ISBN 0-8493-1588-3.
- Schindler, J. 2010. *Materiály na bázi modifikovaného masivního dřeva pro výrobu nábytku. Bakalářská práce.* Brno: Mendelova Univerzita v Brně, 68 s.
- Spink, Ch. H. 2008. *Differential Scanning Calorimetry. Methods in Cell Biology.* Massachusetts: Academic Press, 84, 115–141. ISBN 9780123725202.
- Švarha, P.; Trávníček, Z. 2011. *Termická analýza.* Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 64 s.
- Tepelné vlastnosti dřeva.* 2009. [online]. [cit. 2021-12-18] Dostupné z <https://www.dashofer.cz/download/pdf/drv/2_5_1_tepelne_vlastnosti_dreva.pdf>
- Woffová, H. 2018. *Teplotní degradace dřeva s aplikací retardérů hoření. Bakalářská práce.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, 53 s.
- Zámostný, P.; Kurc, L. 2011. Vliv podmínek a složení suroviny na pyrolýzu dřevní hmoty. *Chemické listy*, 105, 458–466.
- Žídková, 2020. *Příprava směsných odpadních materiálů vhodných k pyrolýze. Diplomová práce.* Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 51 s.