

Ekološka predobrada Side Hermafrodite u svrhu dobivanja vlakana za ojačala biokompozita

Vanja, Gabriela

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:360256>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I INŽENJERSTVO

DIPLOMSKI RAD

EKOLOŠKA PREDOBRAĐA SIDE HERMAPHRODITE
U SVRHU DOBIVANJA VLAKANA
ZA OJAČALA BOKOMPOZITA

GABRIELA VANJA

Zagreb, rujn 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I INŽINJERSTVO
TEKSTILNA KEMIJA, MATERIJALI I EKOLOGIJA

DIPLOMSKI RAD

EKOLOŠKA PREDOBRAĐA SIDE HERMAPHRODITE
U SVRHU DOBIVANJA VLAKANA
ZA OJAČALA BIODOMPOZITA

Mentorica:

prof. dr. sc. Sandra Bischof

Gabriela Vanja

Matični broj (broj indeksa): 11396/tkme

Komentorica:

dr. sc. Zorana Kovačević

Zagreb, rujan 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Institucija: Tekstilno – tehnološki fakultet,
Sveučilište u Zagrebu

Sveučilišni diplomski studij: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo

Smjer: Tekstilna kemija, materijali i ekologija

Studentica: Gabriela Vanja

Matični broj (broj indeksa): 11396/tkme

Mentorica: prof. dr. sc. Sandra Bischof

Komentorica: dr. sc. Zorana Kovačević

Zavod na kojem je rad izrađen:

Zavod za tekstilnu kemiju i ekologiju

Rad sadrži:

Broj stranica: 78

Broj slika: 33

Broj shematskih prikaza: 2

Broj tablica: 18

Broj literaturnih izvora: 80

Članovi povjerenstva:

- 1. Prof.dr.sc. Branka Vojnović, predsjednik/ica**
- 2. Prof.dr.sc. Sandra Bischof, član/ica**
- 3. Dr.sc. Zorana Kovačević, član/ica**
- 4. Prof.dr.sc. Edita Vujasinović, zamjenik člana/ice**

Zahvala:

Ovaj rad financiran je zahvaljujući projektu „Dizajn naprednih biokompozita iz energetske održive izvora (BIOKOMPOZITI)“ voditeljice prof. dr. sc. Sandre Bischof, a kojeg je sufinancirala Europska unija u okviru Operativnog programa Konkurentnost i kohezija, iz Europskog fonda za regionalni razvoj.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Sandri Bischof na predloženoj temi, stručnim savjetima, riječima ohrabrenja te vodstvu tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Također, veliku zahvalnost na pružanoj asistenciji dugujem svim osobama iz Zavoda za tekstilnu kemiju i ekologiju, osobito asistentici dr. sc. Zorani Kovačević, doktorandici dr. sc. Kseniji Višić i Sofii Šoufek bez kojih ovaj rad ne bi bio potpun, a provedeni dani u laboratoriju toliko topli i nasmijani.

I na kraju, posebnu zahvalnost iskazujem svim svojim prijateljima i prijateljicama te svojoj obitelji koja je uvijek bila uz mene i bez kojih ovaj tijek studiranja ne bi prošao tako lako i zabavno, bez vas sve ovo postignuto ne bi bilo moguće.

Velika HVALA svima!

SAŽETAK:

Virđinijski sljez ili *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby (SH) je višegodišnja biljka iz porodice Malvaceae (sljezovi) koja se koristi u medicinske svrhe, ali i za smanjenje erozije tla i čišćenje tla te u novije vrijeme i u energetske svrhe. U ovom je radu naglasak stavljen na primjenu ekološkog postupka predobrade celulozne biomase sljeza. Praćen je utjecaj primijenjenih sredstava i metoda obrade na kvalitetu dobivenih vlakana (ojačala) s ciljem njihove naknadne ugradnje u biokompozite. Rezultati ovog rada potvrđuju da *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby ima dobra sorpcijska svojstva, slična onim kod drugih stabljičnih vlakana. Vlakno *Sida hermaphrodite* (L.) Rusby svojom gustoćom od 1.576 g/cm³ može konkurirati staklenom vlaknu (GF), a vrijednosti vlačne čvrstoće i prekidnog istezanja su kompatibilne ostalim stabljičnim vlaknima. Modifikacijom površine vlakna *Sida hermaphrodite* (L.) Rusby proteazom dobivamo vlakna veće čvrstoće zbog uklanjanja mreže hemiceluloza – lignin, no tako defibriliranom vlaknu povećavamo dostupnost površine i interakciju s polimernom matricom. Mjerenjem optičke gustoće otopine kao najučinkovitija obrada pokazala se ona gdje se vlakna obrađuju s 0.01% otopinom enzima tijekom 3h. Ostaci nakon izdvajanja vlakna pokazali su se kao kvalitetna biomasa za proizvodnju krutih biogoriva. Ovim radom se ostvarilo potpuno iskorištavanje sirovine biljke SH, a time i postizanje kružnog modela gospodarstva.

KLJUČNE RIJEČI: *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby, proteaze, održivost, zeleni kompoziti, bioenergija, kruta biogoriva.

ABSTRACTS:

Virginia mallow or *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby (SH) is a perennial plant from the Malvaceae family (mallows) that is used for medicinal purposes, but also for reducing soil erosion and cleaning the soil, and more recently for energy purposes. In this paper, emphasis is placed on the application of the ecological process of pretreatment of the cellulose biomass of mallow. The influence of the applied agents and processing methods on the quality of the obtained fibers (reinforcers) was monitored with the aim of their subsequent incorporation into biocomposites. The results of this work confirm that *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby has good sorption properties, similar to those of other stem fibers. *Sida hermaphrodite* (L.) Rusby fiber with its density of 1,576 g/cm³ can compete with glass fiber (GF), and the values of tensile strength and breaking elongation are compatible with other stem fibers. By modifying the surface of the fiber *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby with protease, we obtain fibers with higher strength due to the removal of the hemicellulose - lignin network, but in this way we increase the surface availability of the defibrillated fiber and the interaction with the polymer matrix. By measuring the optical density of the solution, the most effective treatment proved to be the one where the fibers are treated with a 0.01% enzyme solution for 3 hours. The residues after separating the fibers proved to be a high-quality biomass for the production of solid biofuels. With this work, the full utilization of the raw material of the SH plant was realized, and thus the achievement of a circular model of the economy.

KEY WORDS: *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby, proteases, sustainability, green composites, bioenergy, solid biofuels.

KRATICE I SIMBOLI

AMW	alkalna maceracija pod utjecajem mikrovalne energije
ASTM	Američko društvo za ispitivanje i materijal
CV	viskozno vlakno
F	prekidna sila
GF	stakleno vlakno
IOM	Institut održive mode
IZK	iskorištena zrna kave
LD	niske gustoće
LHV	niža toplinska vrijednost
m.o.	matična otopina
MW	mikrovalna energije
O.D.	optička gustoća
PA	poliamidno vlakno
PBS	polibutilen sukcinat
PE	polietilensko vlakno
PLA	polilaktidna kiselina
PMDI	polimerni metil difenil diizocijanat
PP	polipropilensko vlakno
PTFE	politetrafluoreten
SEM	skenirajući elektronski mikroskop
SH	<i>Sida hermaphrodita</i> (L.) Rusby
U	jedinica
UV/Vis spektroskopija	ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija
V%	vlažnost
V _r %	repriza
WPC	drveno plastični kompozit

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Doprinos kružnom gospodarstvu	3
2.1.1. Doprinos kružnom gospodarstvu u Hrvatskoj	5
2.1.2. Primjeri dobre prakse u kružnom gospodarstvu.....	7
2.2. <i>Sida hermaphrodita</i> (L.) Rusby	10
2.2.1. Kemijski sastav.....	11
2.2.2. Namjena.....	13
2.3. Dobivanje vlakna iz <i>Sida Hermaphrodite</i> (L.) Rusby.....	14
2.3.1. Alkalna maceracija	17
2.4. Svojstva stabljičnih vlakana.....	18
2.4.1. Vlaga/repriza stabljičnih vlakana	21
2.4.2. Gustoća stabljičnih vlakana.....	23
2.4.3. Čvrstoća i finoća stabljičnih vlakana.....	24
2.4.4. Morfološke karakteristike stabljičnih vlakana.....	25
2.4.5. UV/Vis spektrofotometar	27
2.4.6. Enzimatska modifikacija stabljičnih vlakana	28
2.5. Buduća namjena	29
2.5.1. SWOT analiza biokompozita	30
2.5.2. Definicija biokompozita i način proizvodnje	32
2.5.3. Primjena biokompozita u automobilske industriji	33
3. EKSPERIMENTALNI DIO	35
3.1. Zadatak rada	35
3.2. Metodika rada.....	36
3.2.1. Materijali i kemikalije	36

3.2.2. Alkalna maceracija pod utjecajem mikrovalne energije	36
3.2.3. Određivanje vlage u vlaknu SH.....	37
3.2.4. Određivanje gustoće – Plinski piknometar.....	38
3.2.5. Određivanje čvrstoće i finoće – Vibroskop i Vibrodyn.....	39
3.2.6. Određivanje morfoloških karakteristika – Skenirajući elektronski mikroskop..	40
3.2.7. Enzimatska obrada vlakana <i>Side hermaphrodite</i> (L.) Rusby	41
3.2.8. Određivanje optičke gustoće – UV-Vis.....	42
4. REZULTATI I RASPRAVA	44
4.1. Dobivanje celuloznih vlakana	44
4.2. Ispitivanje vlage/reprize <i>Side hermaphrodite</i> (L.....	46
4.3. Gustoća.....	49
4.4. Enzimatska obrada vlakna <i>Side hermaphrodite</i> (L.) Rusby.....	53
4.5. UV – Vis spektrofotometrija.....	55
4.6. Čvrstoća i finoća vlakna.....	61
4.6.1. Određivanje čvrstoće i finoće neobrađenog vlakna <i>Side Hemaphrodite</i> (L.) Rusby	61
4.6.2. Određivanje čvrstoće i finoće obrađenih vlakana <i>Side Hemaphrodite</i> (L.) Rusby proteazom	63
4.7. Skenirajući elektronski mikroskop.....	65
4.7.1. Morfološke karakteristike neobrađenog vlakna <i>Side Hermaphrodite</i> (L.) Rusby	65
4.7.2. Morfološke karakteristike obrađenih vlakana <i>Side Hemaphrodite</i> (L.) Rusby proteazom	66
5. ZAKLJUČAK	68
6. LITERATURA.....	70

1. UVOD

Svake godine svjedočimo raznim klimatskim promjenama uzrokovanih zagrijavanjem atmosfere. Jedna od strategija koja pruža rješenja za sprječavanje daljnjeg zagrijavanja je Europski zeleni plan, kojim se EU nastoji preobraziti u pravedno i prosperitetno društvo s modernim, resursno učinkovitim i konkurentnim gospodarstvom do 2050. godine. Strategije za realizaciju ovakvog plana su prijelaz na čistu energiju, kružno gospodarstvo i potpuna mobilizacija industrije. Kako bi život na Zemlji učinili održivim, bitan je prelazak sa linearnog na kružno gospodarstvo gdje se nastoji smanjiti količina otpada dobivenog iz industrija ili ga u potpunosti iskoristiti.

Kako bi ostvarili ciljeve kružnog gospodarstva potrebna je upotreba lignocelulozne biomase kao alternative fosilnim gorivima jer predstavlja najzastupljeniji, jeftiniji i obnovljiv izvor energije. Najčešći oblici krutih biogoriva su drvena sječka, peleti i briketi, tekući etanol i dizel te plinoviti bioplina. U sklopu ovog diplomskog, a kroz sudjelovanje u projektu „Dizajn naprednih biokompozita iz energetske održivih izvora (BIOKOMPOZITI)”, primjenom energetske biljke, ulazna biomasa višenamjensko se iskorištava kroz proizvodnju biokompozita i bioenergije.

Jedna od važnijih gospodarskih grana Europske unije je poljoprivreda stoga je poljoprivredna biomasa kao i gospodarenje s njom od strateške važnosti. Kako bi omogućili ostvarivanje dugoročnih ciljeva Europskog zelenog plana, potrebno je istražiti potencijale biljaka koje nisu u potpunosti kultivirane na našim područjima. Jedna takva biljaka ogromnog potencijala u širokom spektru djelatnosti je višegodišnja biljka *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby iz porodice Malvaceae (sljezovi). *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby kolokvijalno poznata kao Virginia mallow ili Virdžinijski sljez, smanjuje eroziju tla, pomaže pri njegovom čišćenju, povećava biološku raznolikost, koristi se u medicinske svrhe, kao biogorivo, a u ovom radu istražiti ćemo i njen potencijal u primjeni za biokompozite.

Iako je potencijal upotrebe SH kao stabilijnog vlakna za tekstilnu industriju prepoznat 1930 – ih godina, njena primjena je zaboravljena dok su njena svojstva i potencijali neistraženi. Ovim radom ispitana su fizikalna i mehanička svojstva (vlaga i repara, gustoća te vlačna svojstva) i morfološke karakteristike vlakna SH izdvojenih alkalnom maceracijom

pod utjecajem mikrovalne energije. Potencijal SH vlakna leži i u kompozitnoj industriji gdje bi se ono, kao tehničko vlakno, koristilo kao ojačalo cijelog kompozitnog sustava. Budući da prirodna vlakna nisu kompatibilna s nepolarnim polimernim matricama, potrebno je modificirati njihovu površinu kako bi povećali adheziju između sustava matrica – vlakno i dobili poboljšana svojstva. Ovim radom ono je postignuto enzimatskom obradom gdje smo pomoću enzima proteaze došli do defibrilacije stabilnijeg vlakna i dobili dostupniju površinu za interakciju s polimernom matricom.

2. TEORIJSKI DIO

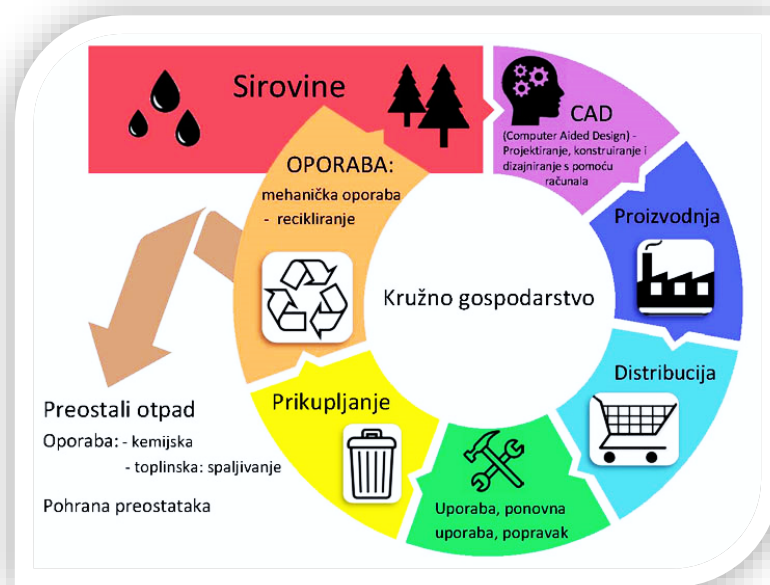
2.1. Doprinos kružnom gospodarstvu

Posljednjih je godina sve veća pažnja čovječanstva usmjerena prema konceptu održivog razvoja koji prema definiciji izvješća UN-ove Komisije za okoliš i razvoj iz 1987. godine predstavlja razvoj kojim se zadovoljavaju potrebe današnjih naraštaja, a da se pritom ne ugrožava mogućnost budućih naraštaja u zadovoljavanju njihovih potreba. Kada govorimo o ciljevima održivog razvoja, oni se temelje na 3 važna elementa: gospodarskoj učinkovitosti, socijalnom napretku i odgovornosti prema okolišu. Tijekom šezdesetih i sedamdesetih godina prošlog stoljeća dolazi do preispitivanja gospodarskog rasta i utjecaja koji ima na neobnovljive izvore energije, onečišćenje tla, rijeka i zraka. Primjena linearnog modela gospodarstva koji se zasniva na načelu „uzmi – iskoristi – odbaci“ nema perspektivnu budućnost te se sve više odbacuje i zamjenjuje održivijom verzijom kružnog gospodarstva.

Europska komisija razvila je Europski zeleni plan koji je dio strategije Komisije za provedbu Programa Ujedinjenih naroda i ciljeva održivog razvoja. Riječ je o novoj strategiji rasta kojom se EU nastoji preobraziti u pravedno i prosperitetno društvo s modernim, resursno učinkovitim i konkurentnim gospodarstvom u kojem 2050. neće biti neto emisija stakleničkih plinova i u kojem gospodarski rast nije povezan s upotrebom resursa. Nastoji se zaštititi, očuvati i povećati prirodni kapital EU-a te zaštititi zdravlje i dobrobit građana od rizika povezanih s okolišem i utjecaja okoliša na njih. Za postizanje klimatski neutralnog i kružnoga gospodarstva potrebno je 25 godina, ili jedna generacija jer zahtjeva da se cijeli industrijski sektor i svi lanci vrijednosti preobraze. Prema tome, da bi se ostvarili rezultati 2050. godine, odluke i mjere trebaju se donijeti u sljedećih par godina [1].

Postoje raznovrsni pristupi i aktivnosti koji se koriste u kružnom gospodarstvu te svi oni uključuju ponovnu upotrebu, popravak, recikliranje, ekodizajn, industrijsku ekologiju, održivu opskrbu i odgovornu potrošnju. Prvi službeni dokument o zaokretu neodrživog gospodarstva prema konceptu kružnog gospodarstva objavljen je 2012. godine pod nazivom „Towards Circular Economy“ gdje je istaknut njegov potencijal ka stvaranju financijskih uštedevina [2].

Korištenje sirovina u kružnom gospodarstvu bazira se na smanjenju njihove uporabe i optimizaciji korištenja nusproizvoda i otpada kako bi se smanjila iskorištenost resursa i utjecaj proizvodnje i potrošnje na onečišćenje okoliša. U načelu, glavna razlika između linearne i kružne ekonomije leži u pridržavanju načela održivog razvoja. Kružno gospodarstvo može se smatrati održivim gospodarskim sustavom u kojem je gospodarski rast odvojen od korištenja resursa, smanjenjem i recirkulacijom prirodnih resursa [3]. Na Slici 1. prikazano je kružno gospodarstvo koje se temelji na korištenju proizvedenih materijala što je više moguće, a otpad nastaje samo ako ne postoji mogućnost recikliranja.



Slika 1. Temeljni principi kružnog gospodarstva [4]

Europska komisija je od 11. ožujka 2020. godine predstavila novi Akcijski plan za kružno gospodarstvo – Za čišću i konkurentniju Europu, koji snažno podupire ciljeve europskog zelenog plana. Kako bi proces prelaska na kružno gospodarstvo bio uspješan potrebne su promjene u cijelom lancu vrijednosti, od učinkovitog upravljanja resursima, dizajna proizvoda, novih poslovnih i tržišnih modela, novih načina pretvaranja otpada u resurse do novih modela ponašanja potrošača. To podrazumijeva potpunu promjenu postojećeg gospodarskog modela i inovacije. U odvajanje stvaranja otpada treba uložiti velik trud duž cijelog lanca vrijednosti pa tako i u svakom kućanstvu [5]. Jedan od ranijih primjera primjene istih uspješnih modela možemo vidjeti u japanskoj multinacionalnoj tvrtki za

obradu slika i elektroniku Ricoh. *Hopkinson i sur.* [6] u svom radu dokazuju koliko je poslovna praksa kružnog gospodarstva tvrtke Ricoh održiva te može donijeti značajne prihode, produktivnost resursa i kontinuitet poslovanja. Također, pokazuju koliko je ono dugotrajan i složen proces te uzajamna igra ulaganja u poslovne modele, dizajn proizvoda i usluga, upravljanje infrastrukturom i mogućnosti korištenja određenog ključnog sustava kako bi se smanjili transakcijski troškovi.

Akcijski plan za kružno gospodarstvo uključivat će politiku “održivih proizvoda” kojemu je prioritet smanjiti i upotrijebiti materijal prije recikliranja. Djelovanje navedenog plana će se posebno usmjeriti na sektore koji zahtijevaju upotrebu velike količine resursa, kao što su tekstilni sektor, građevinarstvo te sektor elektronike i plastike. Razviti će se regulatorni okvir za biorazgradivu i biološku plastiku i provesti mjere vezane uz plastiku za jednokratnu upotrebu [1]. Kružno gospodarstvo građanima će donijeti visokokvalitetne, funkcionalne i sigurne proizvode koji su učinkoviti i pristupačniji, duže traju i mogu se ponovo iskoristiti, popraviti i visokokvalitetno reciklirati [7].

2.1.1. Doprinos kružnom gospodarstvu u Hrvatskoj

Hrvatska je jedan od primjera zemlje čiji je javni novac uložen u neučinkovito gospodarenje otpadom unatoč pravnom okviru EU-a kojeg se mora pridržavati. Neadekvatna provedba hijerarhije gospodarenja otpadom predstavlja jedan od najvećih problema Hrvatske. Centri za gospodarenje otpadom u Hrvatskoj imaju zastarjelu tehnologiju te time predstavljaju veliki financijski teret, kako u smislu ulaganja, rada i održavanja poreznih obveznika, korisnika usluga pa tako i općine. Dosadašnja postignuća se broje povećanim odlaganjem, nagomilavanjem goriva dobivenog iz otpada niske kvalitete (za kojeg nema postojećeg tržišta), gubitkom materijala koji se može reciklirati i samim time gubitkom dragocjenog biootpada. Pravilna edukacija građana, kućno kompostiranje te komunalne sheme kompostiranja mogle bi riješiti pitanje biorazgradivog otpada koji se miješa s drugim otpadom, emisije metana i štetnih tvari te neugodnog mirisa za obližnje stanovništvo [8].

Koraci koje je potrebno poduzeti prema kružnom gospodarstvu u Hrvatskoj [9]:

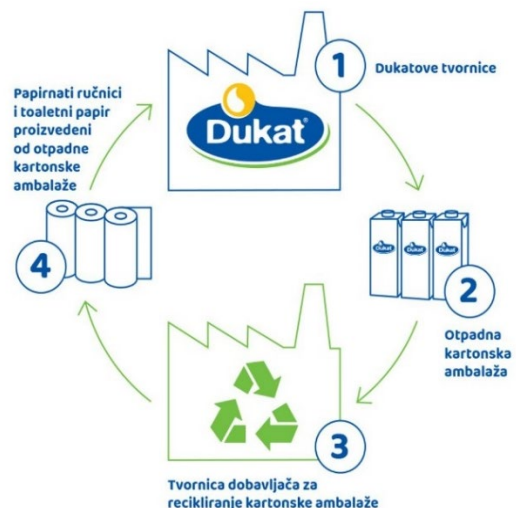
- prihvaćanje svih prednosti koje nam ono donosi te činjenicu da je potrebna sustavna promjena svijesti građana pa tako i vladajućih,
- usvajanje zakona koji promiču kružno gospodarstvo,

- promotivne aktivnosti unutar vlade,
- uključivanje i suradnja svih gospodarskih subjekata (javnost i privatni sektor s civilnim društvom).

Jedna od prepreka ka ostvarenju ciljeva je loše vodstvo i upravljanje te loša provedivost zakonodavstva uz slabe ekonomske poticaje. Naime, od izrazite je važnosti i svijest javnosti o navedenim problemima, dok ostali izazovi uključuju nedostatak pouzdanih informacija i napredne tehnologije [9].

Hrvatska treba pokazati izuzetan napredak kako bi ispunila postavljene ciljeve EU prema kružnom gospodarstvu. No, svijetla strana može se odraziti kroz nekolicinu primjera koji kroz razvoj i svijest stvaraju nova radna mjesta, podižu konkurentnost poduzeća i ostvaruju profit. Jedan od rijetkih primjera takvih tvrtki je Stražaplastika koja godišnje proizvede oko 4000 tona plastike od čega 1000 tona reciklira, no plastika koja se reciklira se uvozi iz Austrije zbog nemogućnosti sortiranja [9]. Novim projektom iz 2022. godine ka kružnom gospodarstvu kojeg je Dukat pokrenuo s talijanskom tvrtkom Lucart, višeslojnu kartonsku ambalažu (“tetrapak”) odvaja na tri komponente: celulozu, aluminij i polietilen (PE) te ih dalje upotrebljava kao sirovinu za proizvodnju toaletnih ručnika, papira i držača [10]. Pilot projekt CITYCIRCLE u Varaždinu služi kao primjer kružnog gospodarstva gdje

otpad jednog subjekta (biootpad) služi kao sirovina u proizvodnji drugom subjektu (nasad lješnjaka OPG Vrčec) [11]. Postoje i druge tvrtke koje primjenjuju koncept kružnog gospodarstva u Hrvatskoj: Holcim, Tehnix, Regeneracija, reciklažni centar za hotelski sapun u Solinu, IOM, Fabula olovke od recikliranog organskog otpada i dr. [9,12,13].



Slika 2. *Dukatov projekt kružnog gospodarstva – od otpadne kartonske ambalaže do toaletnih ručnika i papira [10]*

2.1.2. Primjeri dobre prakse u kružnom gospodarstvu

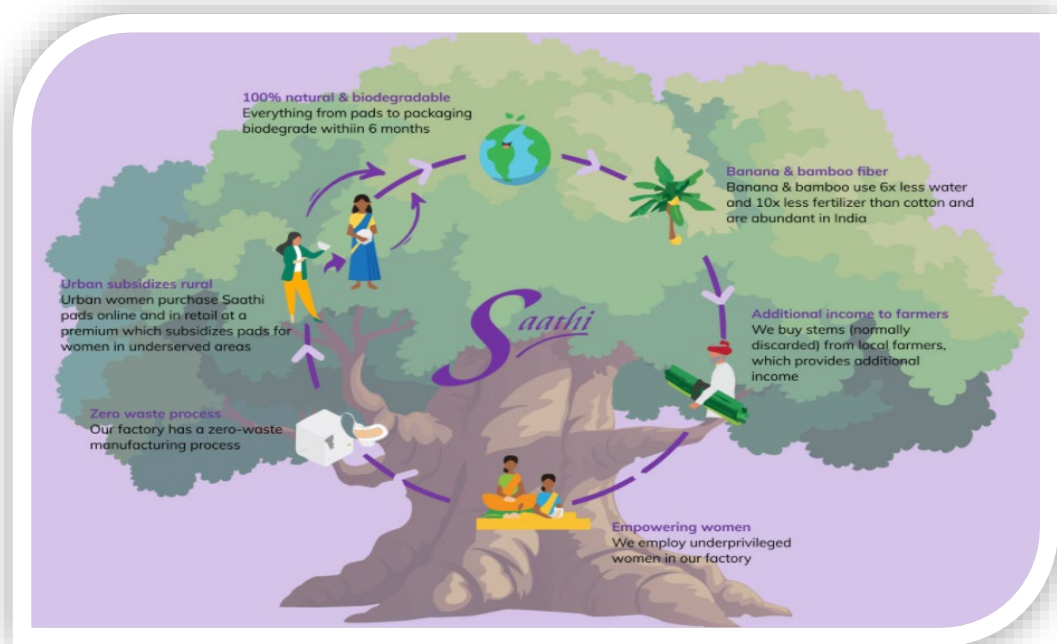
Prijelaz s linearnog na kružno gospodarstvo sve se više temelji na postizanju i unapređenju gospodarskih dobara ponovnom upotrebom i proizvodnjom, popravkom i recikliranjem. Bitno je za napomenuti činjenicu da se u zadnje vrijeme sve više vrednuje iskorištavanje cjelokupne sirovine dobivene proizvodnjom proizvoda tako da nekom nečiji otpad drugom predstavlja ulaznu sirovinu. Pošto kružno gospodarstvo i dalje predstavlja novi pojam i cilj društvenog razvoja, nove i održive tehnologije te proizvodna rješenja tek treba istražiti i razvijati. U daljnjem tekstu nastojat ću prikazati primjere istraživanja koja mogu doprinijeti dobroj praksi u kružnom gospodarstvu.

Kako su kava i njeni napitci postali dio naše svakidašnjice, povećana konzumacija rezultirala je povećanu količinu organskog otpada što je dovelo do različitih ekoloških problema zbog neučinkovite upotrebe i neodrživog načina korištenja ograničenih resursa. Tako se naizgled bezopasna konzumacija kave sukobljava s različitim zelenim principima. *Gaidukova i sur.* [14] u svom su radu ispitali iskorištena zrna kave (IZK) kao obnovljivi izvor za proizvodnju održivih biokompozita od polibutilen sukcinata (PBS-a). Zbog visokog sadržaja celuloze, PBS je prikladan za korištenje kao matrica za održive i funkcionalne kompozite, no pretežito za plastične proizvode kratkog vijeka trajanja. Uvođenjem 40 w% IZK-a u PBS matricu rezultiralo je poboljšanjem fizikalno – kemijskih i mehaničkih svojstava. Eksperimentalni rezultati potvrdili su da IZK značajno ubrzava proces biorazgradnje u tlu. Mogućnost zamijene drveno plastičnih kompozita (WPC-a) navedenim održivim biokompozita kao i kompozitom dobivenim iz celuloznog mulja iz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, dovodi do kraćeg vremena biorazgradnje i smanjenja troškova radi iskorištenja otpadnih sirovina [14,15]. Prema *Righetti i sur.* [16] dodavanjem 20 w% pulpe krumpira u prahu, koji je organski otpad proizvodnje i ekstrakcije škroba, u talinu s biorazgradivom polilaktidnom kiselinom (PLA) nudi mogućnost smanjenja cijene konačnog proizvoda te ubrzanje biorazgradnje biokompozitnog materijala.

Niculescu i sur. [17] izradili su biokompozit na bazi ekstrakta kolagena i keratina dobivenih kao nusproizvod kožne industrije iz goveđe kože i ovčje vune. Istraživanje se pokazalo uspješnim u formiranju biokompozita sposobnih za stvaranje peleta na površini uljene repice, za poboljšanje klijavosti, ishranu repice u razdoblju nicanja, ali i zaštitu od

insekata i gljivica. Također, pokazalo se da se tretiranom sjemenu repice povećala ukupna biomasa do 38%. Biokompoziti koji sadrže kolagen i keratin imaju mogućnost formiranja filma s kontroliranom biorazgradljivošću [17].

Banana je drugo voće po proizvodnji u svijetu nakon agruma, s oko 16% svjetske proizvodnje voća i četvrto po važnosti prehrambena kultura nakon riže, pšenice i kukuruza. Industriju banana karakterizira proizvodnja otpada iz korijena, stabljike, lišća i drugih dijelova biljke koji se bacaju, no sadrže vrijedne komponente kao što su lignin, celuloza, pektin i hemiceluloza. Dragocjen otpad se može upotrijebiti u različitim procesima uporabe kao što su biogoriva (dizel i etanol), pročišćavanje otpadnih voda i proizvodnja bioplastike s visokim stupnjem biorazgradnje usmjerene na provedbu kružnog gospodarstva [18]. Primjer dobre prakse kružnog gospodarstva pronalazimo u inspirativnoj indijskoj tvrtki *Saathi* koja koristi vlakna banane lokalnih proizvođača iz države Gujarat kako bi stvorila potpuno ekološki prihvatljive higijenske uloške s mogućnosti kompostiranja. Također, za svaki prodani uložak jedan se donira ženama u seoskim područjima Indije koje nemaju pristup higijenskim potrepštinama (Slika 3) [19].



Slika 3. Primjer dobre prakse kružnog gospodarstva tvrtke *Saathi* [19]

Jedan od koraka ka ostvarivanju kružnog gospodarstva predstavlja upotreba lignocelulozne biomase kao alternative za fosilna goriva. Lignocelulozna biomasa odnosi se na biljnu biomasu u obliku biljnih ostataka, poljoprivrednog, šumskog i industrijskog otpada, te je najrasprostranjeniji oblik jeftine, obnovljive i visoke energije. Najčešći oblici krutih biogoriva su sječka, peleti i briketi, tekućih su etanol i dizel, a plinovitih bioplin. Tekuća biogoriva i bioplin glavni su proizvodi dobiveni iz lignoceluloznih materijala. Svake se godine zbog sve veće industrijalizacije i potražnje za hranom proizvede milijarde tona lignocelulozne biomase. Većina lignoceluloznog otpada danas se spaljuje, odbacuje i time zagađuju vrijedni vodeni resursi, a njihovim učinkovitim iskorištavanjem smanjit ćemo utjecaj na okoliš, npr. emisiju stakleničkih plinova i spriječiti onečišćavanje voda. U Tablici 1 prikazani su neki vrijedni izvori celuloze i lignina među kojima je i biljka SH koju ću obraditi u ovom radu. Pravodobnim iskorištavanjem biljnog otpada može se osigurati stalna opskrba sirovinama i time neovisnost o iskorištavanju fosilnih goriva [20].

Tablica 1. *Neki od vrijednih izvora lignocelulozne biomase [20]*

<i>Izvor otpada</i>	Izvor lignocelulozne biomase
<i>poljoprivredni otpad</i>	slama kukuruza, zobi, riže i pšenice, stabljika šećerna trska, banane, <i>Side hermaphrodite</i> (L.) Rusby, <i>Miscantus x giganteus</i> , i dr.
<i>šumski otpad</i>	drvo aspene, eukaliptusa, japanske bukve, bora, i dr.
<i>industrijski otpad</i>	pivsko istrošeno zrno, novine, čvrsti stajski gnoj, zrna kave, i dr.

Tranzicija ka kružnom gospodarstvu nije jednostavan proces, no on je nužan kako bi riješili probleme klimatskih promjena sa kojima se danas suočavamo. Komunikacija između različitih grana industrije je ključna za razvoj inovativnih rješenja i rješavanje problema. Možda se trenutne prijelazne faze mogu sukobiti s mnogim ukorijenjenim značajkama vrlo uspješnih i mnogo starijih modela linearne ekonomije, ali pravilnom edukacijom građana, promotivnim akcijama, razvojem tehnologije i istraživanja možemo dobiti pravedno i prosperitetno društvo s modernim, resursno učinkovitim i konkurentnim gospodarstvom.

2.2. *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby

Sida hermaphrodita (L.) Rusby je visoka višegodišnja biljka autohtona u području Kanade i sjeveroistočnom dijelu Sjeverne Amerike. U zadnjem desetljeću spada i među ugroženim biljkama dok ih intenzivno kultiviraju u Poljskoj i Rusiji radi ogromnog potencijala u širokom spektru djelatnosti. Može doseći visinu od 1 – 3 m, dugačkih je i šiljastih listova koji naizmjenice rastu na stabljici i obično se sastoje od 3 – 7 nepravilno nazubljenih režnjeva sa srednjim najdužim. Stabljike su joj u mladosti dlakave, no sa vremenom postaju glatke. Cvjetovi su bijeli sa 5 latica duljine oko 8 mm, a cvjetaju od kolovoza do listopada (Slika 4.).



Slika 4. Prikaz gornjeg dijela cvjetajuće stabljike SH [21]

Cvjetanje započinje početkom kolovoza i nastavlja se do pojave prvog jakog mraza u listopadu. Sjeme se rasprši za vrijeme zime te proklije u rano proljeće. Jedna odrasla biljka SH može proizvesti i do nekoliko tisuća sjemena, od kojih su većina održiva i imaju potencijal prokljati [21]. Mladice izbijaju iz tla krajem travnja i početkom svibnja iz rizoma biljke te je životni vijek kultivirane biljke od 15 do 20 godina. U prvoj godini vjerojatna je pojava jednog izdanka, dok se u četvrtoj i daljnjim godinama očekuje 20 – 30 izdanaka. Prva godina žetve ima niske prinose biomase, dok su najveći prinosi primijećeni u 3 i 4 godini uzgoja [22]. Prema *Borkowska H. i sur.* [23], prinos ovisi o tlu i vremenskim uvjetima, primjenjivom gnojivu i kontroli korova. Produktivnost može ovisiti i o metodi kultivacije

biljke (pomoću sjemena, sadnice ili rezanjem korijena), a ustanovilo se da je rezanjem korijena dobiven najveći prinos biomase.

Ova je vrsta biljka otvorenih, vlažnih, sunčanih do djelomično zasjenjenih obalnih staništa. Tla na kojima raste su relativno pjeskovita sa prilično malim udjelom organske tvari. pH tla je neutralan do blago kiseo te su biljkama obično dostupne topive soli [21]. SH također uspijeva na siromašnim tlima, što se može znatno koristiti za rekultivaciju degradiranih i onečišćenih tala te kako bi se izbjeglo iskorištavanje zemljišta pogodnih za proizvodnju hrane [22].

Iako se govorilo da SH nema prirodnih neprijatelja, na plantaži se oko 30% biljaka mogu zaraziti crvenim paukom i lisnim ušima. Ipak, njihova štetnost je mala i nepoželjno je primjenjivati ekološki nepovoljne operacije kako bi ju se zaštitilo. Prijetnju im mogu predstavljati svejedi polukrlica poput smeđe stjenice (*Coreus marginatus L.*) i različite lygus stjenice (*Lygus spp*) pa tako i gusjenice leptira [22].

Učinkovitost korištenja prirodnih vlakana kao ojačala u biokompozitima povezana je sa prirodom celuloze i njenom kristalnošću. Glavne komponente prirodnih vlakana su celuloza, hemiceluloza, pektini, lignini i voskovi.

2.2.1. Kemijski sastav

Potencijal lignocelulozne biomase kao sirovine za biogoriva određuje njezin kemijski sastav. Poljoprivredni otpad naveden u Tablici 1. obično sadrži veliki udio celuloze i hemiceluloze, a nizak udio lignina (< 20%), te se zbog toga koristi i ispituje njezin potencijal za proizvodnju biogoriva. Biomasa sa nižim sadržajem lignina se lakše prerađuje i zahtjeva manje energetske intenzivne procese za pretvorbu u biogorivo. Za razliku od poljoprivrednog otpada koji ima niži udio lignina, šumski otpad zbog visokog sadržaja lignina predstavlja veliki izazov što se tiče tehnološke i ekonomske perspektive [20].

Kemijski sastav biljke SH karakteriziran prema odabranim istraživačima prikazan je u Tablici 2, prikazujući tragove celuloze, hemiceluloze, lignina (lignocelulozni sastav).

Tablica 2. *Kemijski sastav biljke SH prema odabranim istraživačima*

<i>Kemijski sastav (%)</i>	<i>Izvor</i>		
	[24]	[25]	[26]
<i>celuloza</i>	39,03	42,65	39,93
<i>hemiceluloza</i>	30,08	29,17	26,84
<i>lignin</i>	19,88	23,00	28,08

Zanimljivo je za napomenuti da prema provedenim istraživanjima *Jurišić V. i sur.* [24], udio lignoceluloznog sastava SH će ovisiti o klimatskim uvjetima te roku žetve (listopad, veljača ili ožujak). Prema podacima prikazanim u Tablici 3 možemo zaključiti da drugi (veljača) i treći (ožujak) rok žetve može pridonijeti sa većim udjelom celuloze i lignina u biljci, dok se udio hemiceluloze može povećati ili se smanjuje. Također, u trećem roku žetve sadržaj vlage biomase je manji od 20%, što omogućuje njeno skladištenje i daljnje procese obrade materijala bez potrebe prethodnog sušenja.

Tablica 3. *Lignocelulozni sastav biljke SH i udio vlage u ovisnosti o klimatskim uvjetima i roku žetve [24]*

<i>Rok žetve</i>	<i>Celuloza (%)</i>	<i>Hemiceluloza (%)</i>	<i>Lignin (%)</i>	<i>Vlaga (%)</i>
<i>prvi rok žetve</i>	39,03	30,08	19,18	45,21
<i>drugi rok žetve</i>	43,89	30,10	23,68	24,87
<i>treći rok žetve</i>	45,04	27,33	25,45	18,64

Celuloza je glavna strukturna komponenta koja daje čvrstoću i stabilnost lignoceluloznim vlaknima. Postotak celuloze u prirodnom vlaknu utječe na primjenu, svojstva i troškove proizvodnje. Izuzev toga, na svojstva celuloznog vlakna utječe i predio kultivacije, klima, zrelost biljke, unutarnja vlaknasta struktura, kemijski sastav, dimenzija stanice i kut mikrofibrila. Mehanička svojstva i učinkovitost za primjenu ovih vlakana kao ojačala odražava se u prirodi celuloze i njejoj kristalichnosti [27].

Hemiceluloza se sastoji od grupe polisaharida, ne predstavlja formu celuloze i zbog same prirode imena često se miješa sa pojmom celuloze. Služi kao potporni matriks celuloznim mikrofibrilima, vrlo je hidrofilna, topljiva u lužinama i lako se hirdolizira

kiselinama. Prepoznata je kao imperativni dio celuloznih vlakana te ima veliki utjecaj na njihovu razgradnju, sa biološkog i toplinskog aspekta. Veći sadržaj *hemiceleuloze* u prirodnom vlaknu može prouzročiti veću apsorpciju vlage [27].

Lignin je složeni aromatski polimer vrlo visoke molekularne mase. Hidrofoban je i netopiv u većini otapala i ne može se rastaviti na monomerne jedinice. Iz ekonomskog aspekta, uklanjanje lignina iz biomase je vrlo složen i skup postupak.

2.2.2. Namjena

Održiva opskrba biljnom biomasom predstavlja glavni izazov u zadovoljavanju zahtjeva rastuće ekonomije. Povećani udio energije bazirane na biomasi donosi sa sobom izazove za društvo pa tako i sustav opskrbe energijom. Interes za kultivacijom SH raste te će i dalje rasti radi jačanja obnovljivih izvora resursa, istodobno promičući ekološki i održivi razvoj poljoprivrede kako bi se riješio gubitak biološke raznolikosti. Blagodati SH odražava se u redukciji upotrebe herbicida za poboljšanje rasta i plodnosti, istovremeno smanjuje eroziju tla, a zbog dugog perioda cvjetanja može služiti kao medonosna biljka. Dodatno, ima blagotvoran učinak na tla onečišćena teškim metalima (fitoremedijacija) tako što ih akumulira u svojoj biomasi, istodobno poboljšavajući raznolikost pojedinačnih vrsta glista. U posljednje vrijeme pokazalo se da se SH može učinkovito uzgajati i na marginalnim područjima organskom gnojidbom, služeći pritom kao održiva alternativa konvencionalnoj energiji [27].

Upotreba i učinak biomase višegodišnje energetske biljke SH kao sirovine za bioplin i kruto gorivo je tema raznoraznih istraživanja posljednjeg desetljeća [27-30]. Razlog isticanja ove biljke kao resursa za biomasu je mogućnost uzgoja na manje bogatim tlima kako ne bi predstavljala konkurenciju konvencionalnim biljkama koje se koriste u prehrambenoj industriji. Direktiva o obnovljivoj energiji (Vijeće EU, 2017) uzela je u obzir određene ciljeve, kao npr. „razvoj potencijala za dekarbonizaciju naprednih biogoriva“ i „razvoj potencijala obnovljive energije u sektoru grijanja i hlađenja“ – gdje biogena kruta goriva imaju znatan doprinos. Temeljem dosadašnjih trendova, smatra se da će se ubuduće biogena kruta goriva koristiti za grijanje [28].

Zbog voluminoznosti skladištene SH, testirana je i mogućnost primjene kao peleta i briketa. *Lisowski i sur.* [31], utvrdili su da gustoća obrađene biomase odgovara zahtjevima

za gustoću u proizvodnji peleta ili briketa koja je veća od 650 kg m^{-3} , dosežući najmanje 1094 kg m^{-3} . Zbog nekompletnog procesa izgaranja peleta pokazalo se da je potrebno redizajnirati sustav za izgaranje drvenih peleta i prilagoditi ih novijim obnovljivim sirovinama. Proces stvaranje briketa SH zahtjeva veću potrošnju energije, mehanička postojanost je vrlo visoka, dok je LHV $19,9 \text{ MJ kg}^{-1}$ [32].

Czarnecki R i dr. [33], istražili su potencijale primjene SH kao iverice niske gustoće (LD). Došli su do zaključka kako se ona može tretirati kao materijal za proizvodnju iverice, no uz primjenu smole polimerni metil difenil diizocijanat (PMDI) kao vezivnog sredstva ono ne daje dobre rezultate. Povećanjem udjela SH u kompozitu, ispitivana svojstva se pogoršavaju. Međutim, proizvedena iverica niske gustoće se ne razlikuje značajno od one izrađene u potpunosti od čestica drveta.

Potencijal uporabe SH kao krmne biljke, izvor nektara za pčelarstvo, pa tako i stabljичnog vlakna za tekstilnu industriju prepoznat je tijekom 1930-ih godina kada je uvedena u zemlje bivšeg SSSR-a. U Poljskoj se iskorištavala kao stočna i vlaknasta kultura 1950-ih, a u iste svrhe se iskorištavala sve do 1980-ih godina [34].

2.3. Dobivanje vlakna iz *Side Hermaphrodite* (L.) Rusby

Stabljичna vlakna nalaze se u stabljici u uzdužnim snopovima dajući joj tako čvrstoću i savitljivost, a dugačka su kao i sama stabljika iz koje se izvlače. Zbog zagađivanje okoliša, dugotrajnosti procesa ekstrakcije vlakna te visokog udjela ručnog rada, došlo je do pada proizvodnje stabljичnih vlakana. Danas, razvojem novih i ekološki prihvatljivijih tehnologija potražnja za stabljичnim vlaknima sve više raste jer se smatraju najodrživijom i najobecavajućom podvrstom prirodnih vlakna. Stabljичna vlakna imaju široki spektar namjena, a posebice se ističu kao dobra alternativa u ulozi ojačala u kompozitnim materijalima. Kvaliteta i jednoličnost svojstava stabljичnih vlakana uvelike ovisi o procesima obrade koji time mogu utjecati na svojstva konačnih kompozita.

Proces izdvajanja prirodnih stabljичnih vlakana označava odvajanje snopova vlakana od kutikularizirane epiderme i stanica drvenaste jezgre. Najčešće korištene metode izdvajanja vlakana su močenje ili maceracija u vodi i na rosi koje se temelje na djelovanju mikroorganizama, zatim enzimatsko, kemijsko, fizikalno, i mehaničko izdvajanje vlakana

[35]. Usporedba između pojedinih metoda izdvajanja stabljičnih vlakana prikazana je u Tablici 4.

Tablica 4. Usporedba između pojedinih metoda ekstrakcije stabljičnih vlakana [36]

<i>Metoda izdvajanja</i>	Prednosti	Nedostaci	Trajanje postupka izdvajanja
<i>ekstrakcija vodom</i>	vlakna ujednačenih svojstava i visoke kvalitete	zagađenje okoliša zbog anaerobne bakterijske fermentacije, truli miris te visoke cijene, zahtjev za intenzivnim tretmanom otpadnih voda	7 – 14 dana
<i>ekstrakcija rosom</i>	lako uklanjanje pektina	vlakna su kontaminirana zemljom, ograničenje na određene klimatske uvjete, nedosljedna kvaliteta	2 – 3 tjedna
<i>enzimatska ekstrakcija</i>	specifična svojstva vlakna se postižu variranjem vremena i vrste enzima (čišći i brži proces)	mala čvrstoća vlakana	12 – 24 sata
<i>kemijska ekstrakcija</i>	glatka i čista površina vlakna u kratkom periodu	kada je koncentracija NaOH veća od 1% dolazi do smanjenja čvrstoće, visoki troškovi obrade i nepovoljna boja	60 – 75 minuta
<i>mehanička ekstrakcija</i>	velike količine kratkih vlakana su uklonjene u kratkom periodu	niska kvaliteta vlakana te visoki troškovi proizvodnje	-

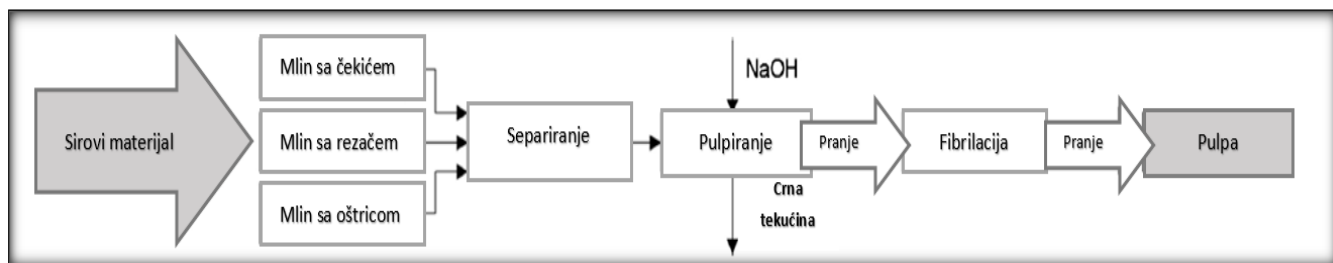
Višegodišnje biljke mogu postati dodatni izvor papirne industrije zbog male potrebe za hranjivim tvarima i visokih prinosa. Höller M. i sur. [37] ispitivali su mogućnost iskorištavanja višegodišnjih biljaka Meadow hay, biljke čašice (*Silphium perfoliatum* L.) i

SH u papirnoj industriji. Spominju kako bi SH mogla predstavljati alternativu u budućnosti kao izvor vlakana.



Slika 5. Prikaz sirovog materijala SH prije i nakon drobljenja [37]

Glavni koraci u proizvodnji pulpe su: drobljenje, separiranje te natronski postupak. Drobljenje stabljika se odvija pomoću mlina sa čekićem, oštricom i rezačem. Cilj lomljenja stabljika je dobivanje čestica veličina 1 – 6 mm, kako vlakna ne bi bila preduga za proizvodnju papira te kako bi se povećala specifična površina sirovog materijala i time poboljšala pulpa [37]. Prikaz sirovog materijala SH prije i nakon drobljenja je vidljiv na Slici 5. Za proizvodnju pulpe koristila se 10% otopina NaOH dok je omjer krute/tekuće tvari iznosio 1:20. Reakcijska temperatura od 98 ± 2 °C se održavala 3 sata, nakon čega je dobivena pulpa prosijana te isprana deioniziranom vodom do pH 7 (Slika 6.).



Slika 6. Proces proizvodnje pulpe iz sirovog materijala višegodišnje biljke [37]

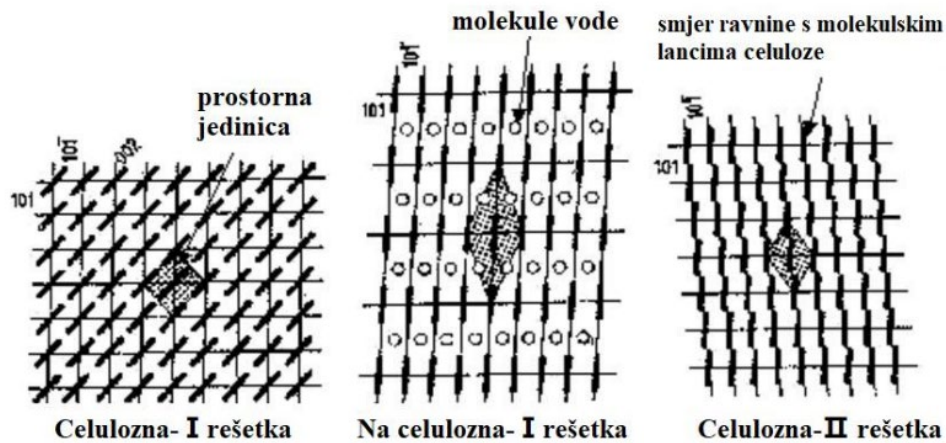
Prema dobivenim rezultatima Höller M. i sur. [37], prosječna duljina vlakna SH je 1,3 mm. Provedeno istraživanje je otkrilo da pupla dobivena iz navedene biljke ima dobra papirnata svojstva sa odličnim omjerom duljine i širine vlakna. Nebijeljena vlakna su

žućkaste boje, pokazuju visoki potencijal čvrstoće, a moguća primjena je u kartonskoj ambalaži, gdje je potrebna dobra snaga snopića vlakana, dok bijeljenje nije potrebno.

2.3.1. Alkalna maceracija

Kemijskom metodom izdvajanja vlakana dobivamo vlakna visoke i jednolične kvalitete, obično u kraćem vremenu. Proces koji se najčešće koristi je alkalizacija gdje uklanjamo hemicelulozu: uobičajeno se provodi s natrijevom lužinom, koja se dodaje kao vodena otopina u promjenjivoj koncentraciji u rasponu od 1 – 25% masenog udjela. Alkalnom obradom utječemo na povećanje vrijednosti vlačne čvrstoće, specifične krutosti, istežanja pri prekidu, električnih svojstava te toplinske stabilnosti. Istovremeno, ako parametre obrade ne održavamo optimalnim, može doći do pojave oštećenja, defibrilacije i krhkosti vlakana. Iako na kemijske obrade ne utječu vremenske promjene gdje pritom možemo zadržati kvalitetu vlakana, gospodarenje otpadom te rizik da oštetimo vlakno predstavljaju jedno od problema koji ovu metodu čine manje atraktivnom [35].

Prirodna celuloza pokazuje monoklinsku kristalnu rešetku (celulozna-I rešetka), a nakon obrade u alkalnoj otopini i uklanjanja viška NaOH nastaje nova rešetka (Na celulozna-I rešetka). Udaljenosti između molekula celuloze su relativno velike, a celulozne –OH skupine prelaze u –ONa skupine. Ispiranjem vlakana, odstranjuju se povezani natrijevi ioni i celuloza poprima termodinamički stabilniji oblik rešetke (celulozna-II rešetka). Shematski prikaz djelovanja NaOH na prirodu celulozne rešetke prikazan je na Slici 7 [38].



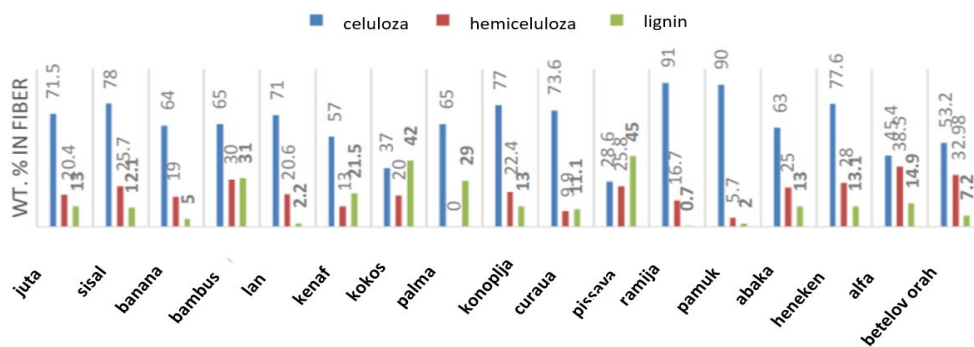
Slika 7. Shematski prikaz djelovanja NaOH na prirodu celulozne rešetke [38]

Rezultat alkalne obrade je smanjenje udjela hidrofilnih (-OH) skupina te povećanje hrapavosti površine vlakana. Ovim postupkom uklanjamo udio lignina, voskova i ulja koji čine vanjsku površinu vlakna, te utječemo na depolimerizaciju celuloze. Rezultat toga je veća izloženost molekula celuloze i bolja interakcija između matrice i vlakna u kompozitima. Uklanjanjem čimbenika niske gustoće, kao što su hemiceluloza i lignin, posljedica je povećanja gustoće prirodnog vlakna. Učinkovitost obrade ovisit će o vrsti i koncentraciji alkalne otopine te vremenu i temperaturi obrade [35].

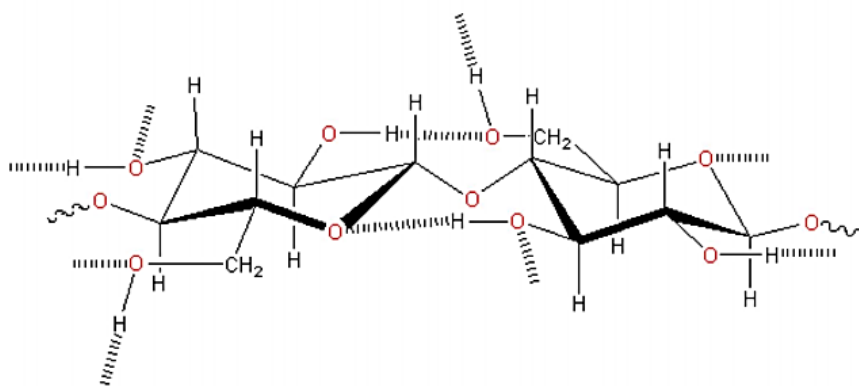
Udio vlakana u stabljici biljaka je otprilike 25% i nalaze se između zaštitne epiderme i unutarnje drvenaste jezgre koja čini preostalih 75%. Duga vlakna čine većinu stabljike (70 – 90%) i općenito imaju visok sadržaj celuloze te nizak sadržaj lignina, što rezultira dragocjenijim, finijim i fleksibilnijim vlaknima [39].

2.4. Svojstva stabljičnih vlakana

Stabljična vlakna sastoje se od lignina, hemiceluloze i najvećim dijelom celuloze (50 – 99% mase vlakna). Mehanička svojstva stabljičnih vlakana uglavnom ovise o udjelu te stupnju polimerizacije celuloze u vlaknu. Kemijski sastav nekih prirodnih vlakana je prikazan na Slici 8. Celuloza je linearni homopolisaharid konstruiran od ponavljajućih celibioznih jedinica integriranih preko β -1,4 glikozidnih veza. Najpovoljnija konfiguracija celuloze gdje su sve hidroksilne skupine ekvatorijalne je poli- β -glukozidna struktura (Slika 9). Svaka ponavljajuća jedinica celuloze ima po tri hidroksilne skupine koje stvaraju vodikove veze unutar same makromolekule, te vežu vlagu iz vlažnog zraka i time pružaju vlaknu hidrofilna svojstva. Celuloza stvara kristalne mikrofibrile nalik štapićima koji su ugrađeni u mrežu hemiceluloze i lignina te djeluju kao cementna matrica između celuloznih mikrofibrila [35].



Slika 8. Usporedni prikaz kemijskog sastava nekih prirodnih vlakana [40]



Slika 9. Struktura celuloze [35]

U znanstvenoj literaturi postoje brojni elaborati koji iznose podatke koji određuju fizikalno – mehanička svojstva stabljičnih vlakana. Svojstva vlakana variraju i ovise o sorti vlaknaste biljke, uvjetima uzgoja i kultivaciji biljke, metodi izdvajanja vlakana, pa tako i o uvjetima ispitivanja. Zbog svega navedenog moguće je pronaći neke razlike između svojstava vlakana koja su dali različiti autori u svojim znanstvenim istraživanjima [41].

Pod pojmom geometrije vlakana podrazumijevamo duljinu, finoću i kovrčavost vlakana, a neka od njih su opisane u Tablici 5. Sva prirodna, pa tako i stabljična vlakna, su vlakna ograničene duljine, tzv. vlasasta vlakna te ih karakterizira polidisperznost duljine. Ramiju, koprivu i lan karakterizira najveća gustoća, dok kenaf i isora pokazuju najmanje vrijednosti gustoće. Najduže tehničko vlakno je konoplja, a najduže elementarno vlakno je vlakno ramije [41].

Mehanička svojstva stabljičnih vlakana, posebno lana, konoplje, kenafa i jute, vrlo su dobra i mogu konkurirati GF. Karakteristike stabljičnih vlakana usko su povezane sa njihovom strukturom i sastavom. Struktura, mikrofibrilarni kut, stanične dimenzije, deformiteti i kemijski sastav vlakana najvažniji su čimbenici koji određuju ukupna svojstva vlakana. Općenito, vlačna čvrstoća i Youngov modul rastu s povećanjem sadržaja celuloze, dok mikrofibrilarni kut određuje krutost vlakana. Stabljična vlakna imaju veću žilavost ako mikrofibrili imaju helkoidalnu orijentaciju prema osi vlakna [41].

Tablica 5. Geometrijska karakterizacija pojedinih stabljičnih vlakana [41]

<i>Vlakno</i>	Gustoća (g/cm ³)	Duljina tehničkog vlakna (m)	Duljina elementarnog vlakna (mm)	Duljinska masa (tex)
<i>lan</i>	1,5	0,2 – 1,4	13 – 40	0,289
<i>konoplja</i>	1,48 – 1,49	1,0 – 3,0	15 – 25	0,333
<i>ramija</i>	1,51 – 1,55	0,1 – 1,8	120 – 150	0,500
<i>juta</i>	1,44 – 1,49	0,15 – 0,4	2 – 3	0,244
<i>kenaf</i>	1,2	0,9 – 1,8	1,5 – 11	1,9 – 2,3
<i>kopriva</i>	1,51	0,02 – 0,08	5,5	0,5
<i>isora</i>	1,2 – 1,3	-	-	-

Na temperaturi od 30 do 110 °C stabljična vlakna desorbiraju do 4,5% vlage, stoga je vlakno prije korištenja za proizvodnju kompozita potrebno osušiti kako bi se spriječili negativni efekti. Korištenje te obrada stabljičnih vlakana je omogućeno u rasponu od 110 – 175 °C. Toplinska degradacija vlakana počinje pri 180 °C, a do pojave degradacije i oštećenja vlakna dolazi na temperaturama iznad 200 °C [42].

Kako bi stabljična vlakna bila prikladnija za upotrebu u biokompozitima, potrebno ih je modificirati različitim fizikalnim i kemijskim metodama. Kemijske i fizikalne modifikacije stabljičnih vlakana provode se kako bi se korigirali nedostaci, naročito da bi se poboljšale interakcije između vlakna i matrice, stabilnost dimenzija i termoplastičnost [40]. Neki od najčešćih oblika modifikacije vlakana su: alkalna obrada, acetilacija, benzoilacija,

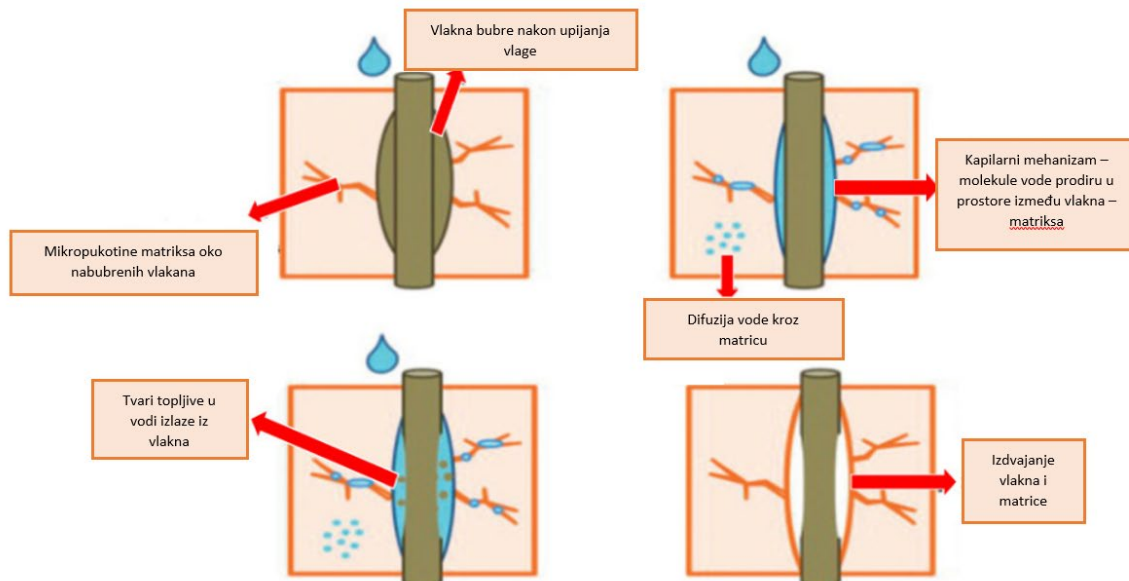
obrada peroksidom, izocijanatom, silanom, sredstvima za prijanjanje, obrada nanočesticama te u zadnje vrijeme ekološki prihvatljiva obrada enzimima [35].

2.4.1. Vlaga/repriza stabljičnih vlakana

Upijanje vlage jedno je od bitnih svojstava vlakana koje djeluje na termofiziološku udobnost pri nošenju odjeće te govori o sposobnosti apsorpcije vlage iz prostora u kojem se nalazi. Pri istim uvjetima atmosfere različita vlakna imaju različitu sposobnost upijanja vlage. Količina vlage u vlaknu može se izraziti pomoću vlažnosti, reprize i trgovačkog dodatka, dok se uspostavljena ravnoteža može predočiti grafički pomoću sorpcijskih izoterma (desorpcijska i apsorpcijska) te histereze vlažnosti. Količina vlage u tekstilnom vlaknu može bitno utjecati na gotovo sva njegova svojstva. Vlažnost (V , %) se izražava kao postotni udio vlage u vlažnom (zračno suhom) vlaknu, dok repriza (V_r , %) predstavlja vlagu u vlaknu kondicioniranom u prostorima standardne atmosfere iskazanu kao postotak na apsolutno suhu masu vlakna. Standardna atmosfera za ispitivanje označava prostor definiranih vrijednosti parametara stanja zraka, odnosno prostora temperature $20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ i relativne vlažnosti zraka $65\% \pm 4\%$ [43].

Sorpcijska svojstva vlakna obuhvaćaju pojam apsorpcije i adsorpcije vlage. Kada molekule vode iz zraka prodiru na površinu tekstilnog materijala, odnosno kada se zadrže na površini tekstilnog materijala, tada govorimo o adsorpciji. Međutim, kada molekule vode iz zraka sa površine materijala i dalje prodiru u unutrašnjost strukture te se šire kroz tekstilni materijal, tada govorimo o apsorpciji. Količina vlage na vlaknu ovisit će o [43]:

- kemijskom sastavu – prisutnosti i dostupnosti hidrofilnih polarnih skupina,
- prostornoj uređenosti makromolekula u vlaknu,
- morfološkim karakteristikama – veličina i pristupačnost šupljina i pora na površini i u unutrašnjosti vlakna,
- geometriji vlakna – finoća, duljina, oblik poprečnog presjeka,
- doradnim procesima, tj. procesima oplemenjivanja.



Slika 10. Utjecaj upijanja vlage prirodnog vlakna na mehanička svojstva kompozita [44]

Upijanjem vlage, vlačna čvrstoća prirodnih i neoštećenih celuloznih vlakna, s dovoljno velikim stupnjem polimerizacije, se povećava. Proteinskim vlaknima te onim umjetnim vlaknima čija repriza ne iznosi 0%, vlačna čvrstoća se u mokrom smanjuje. Molekule vode u prirodnom celuloznom vlaknu učvršćuju strukturu tako što stvaraju čvrste kovalentne veze (primarna voda), zatim zauzimaju prostore u amorfnom području i stvaraju sekundarnu vodu sa drugim molekulama vode. Ujedno, upijanjem vlage prirodna celulozna vlakna bubre, neka više i neka manje, te dolazi do povećanja volumena, a smanjenja gustoće. Veća ili manja količina vlage utječe i na elektrovodljivost, pa će tako higroskopnija i hidrofilnija vlakna imati bolju elektrovodljivost, odnosno bit će manje sklona nabijanju statičkog elektriciteta [43].

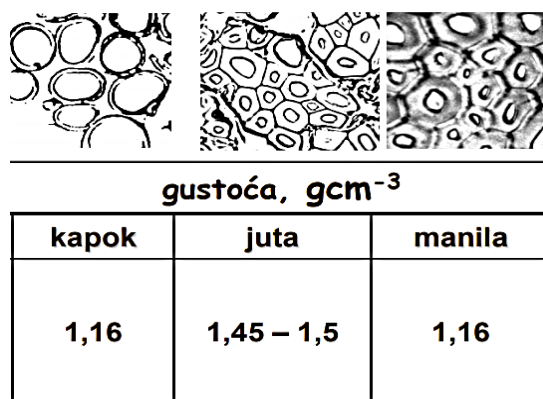
Stabljična vlakna imaju visoki potencijal za zamjenu tradicionalnih sintetskih vlakana za primjenu u kompozitima. Najizrazitiji problemi stabljičnih vlakana tijekom proizvodnje biokompozita uključuju njihovu dobru hidrofilnost te samim time i loše prijanjanje sa matricom. Loša međufazna adhezija između prirodnih vlakana i njihove polimerne matrice je zbog sastava prirodnih vlakana; hemiceluloza, pektin i lignin. Ove komponente uglavnom pokazuju hidrofilnost, pri čemu je matrica obično hidrofobna, zbog čega se punilo od prirodnih vlakana lako uklanja, puca, lomi i stvara kratere. Nedostatak međufaznog povezivanja i apsorpcija vlage, ujedno i bubrenje vlakna, mogu rezultirati lošim

mehaničkim svojstvima kompozita i smanjenom dimenzijskom stabilnost, kao što je prikazano na Slici 10 [44].

2.4.2. Gustoća stabljičnih vlakana

Gustoću definiramo kao masu sadržanu u jediničnom volumenu vlakna i ono predstavlja mjeru zbijenosti mase materijala. Većina vlakana imaju gustoću u području od 0,96 do 2,5 g/cm³. PP i PE vlakna te porozna vlakna imaju gustoću manju od vode. Gustoća tekstilnog materijala može utjecati na izgled gotovog proizvoda te će oni materijali veće gustoće imati ljepši pad, a oni male gustoće će biti lagani i lepršavi. Također, gustoća će imati utjecaj na pranje tekstilija u vodi, tako će ona vlakna čija je gustoća veća od vode u vodi tonuti i omogućit će im se pranje u strojevima. Za istu vrstu polimera prilikom povećanja gustoće dolazi do povećanja čvrstoće, smanjenja apsorpcijskih svojstava i savitljivosti [43].

Upijanjem vlage, stabljična vlakna bubre te dolazi do promjene gustoće. Prije samog bubrenja, u početnoj fazi upijanja vlage, gustoća vlakna raste, dok bubrenjem gdje je promjena volumena veća od povećanje mase, gustoća vlakna se smanjuje. Pojavom šupljina ili lumena kod stabljičnih vlakana gustoća se mijenja pa će vlakno s više šupljina ili većim lumenom imati manju gustoću od onog čiji je lumen manji ili ima manje šupljina (Slika 11).



Slika 11. Usporedni prikaz gustoća i lumena pojedinih stabljičnih vlakana [43]

Bitno je za napomenuti da vlakna jednake finoće ne moraju imati jednaku gustoću ako im promjeri nisu jednaki. Svi doradni procesi mogu utjecati na samu strukturu vlakna pa tako i smanjenje, odnosno povećanje gustoće [43]. Tako npr. prema Hashim, M. Y. i sur. [44] kenaf

vlakana tretirana različitim koncentracijama lužine, temperaturom i vremenom uranjanja imaju različite vrijednosti gustoće. Prikazali su da je vrijednost gustoće kenaf vlakana postala veća kada je tretirana višom koncentracijom lužine (10 w/v %), s višom temperaturom i vremenom uranjanja.

Atraktivne značajke stabljičnih vlakana kao što su netoksičnost, niska cijena, mala masa te visoka specifična krutost, privlače mnoga znanstvena istraživanja u polju primjene kao ojačala za kompozite. Njihova mala gustoća može pridonijeti smanjenju mase završnog proizvoda, ujedno i cijene pa tako i smanjiti utjecaj na okoliš. Zbog navedenih značajki stabljična vlakna imaju ogroman potencijal za implikaciju u tehničkoj tekstilnoj industriji, posebno zrakoplovnoj i automobilskoj primjeni zbog smanjenja troškova povezanih s potrošnjom goriva. Stabljična vlakna zbog male gustoće i biorazgradivosti mogu biti izvrstan izbor za proizvodnju relativno lakih geotekstilnih tkanina [46].

2.4.3. Čvrstoća i finoća stabljičnih vlakana

Mehanička svojstva odražavaju ponašanje vlakana pri djelovanju raznih sila i opterećenja, a rezultat su združenog djelovanja [43]:

- vlakna (struktura, morfologija, geometrija, modifikacija),
- konstrukcija pređe (broj uvoja, vlasasta vlakna, filamentna vlakna),
- konstrukcija tkanine; pletiva (vez, gustoća), netkani tekstil,
- oplemenjivanja.

Finoća vlakna, odnosno veličina površine poprečnog presjeka utječe na brojna svojstva, kao što su trenje između vlakana, veličina pora između vlakana u pređi te gustoću pakiranja. Ujedno, utječe i na brojna mehanička svojstva vlakna, posebice na međufazna svojstva matrice i vlakna u kompozitu. Promjenom veličine površine poprečnog presjeka vlakna dolazi do promjena u čvrstoći vlakna te čvrstoći na kidanje. Kod prirodnih vlakana promjer nije konstantan već ovisi o brojnim čimbenicima vezanih uz rast biljke, vremenu i metodi žetve te postupcima predobrade i doradnim procesima vlakana. Promjer stabljičnih vlakana varira između 20 – 35%, što može ukazati na varijaciju u svojstvima budućih kompozitnih materijala. Postoji korelacija između čvrstoće vlakana i promjera vlakana, što je vlakno finije, to je prekidna čvrstoća veća [47].

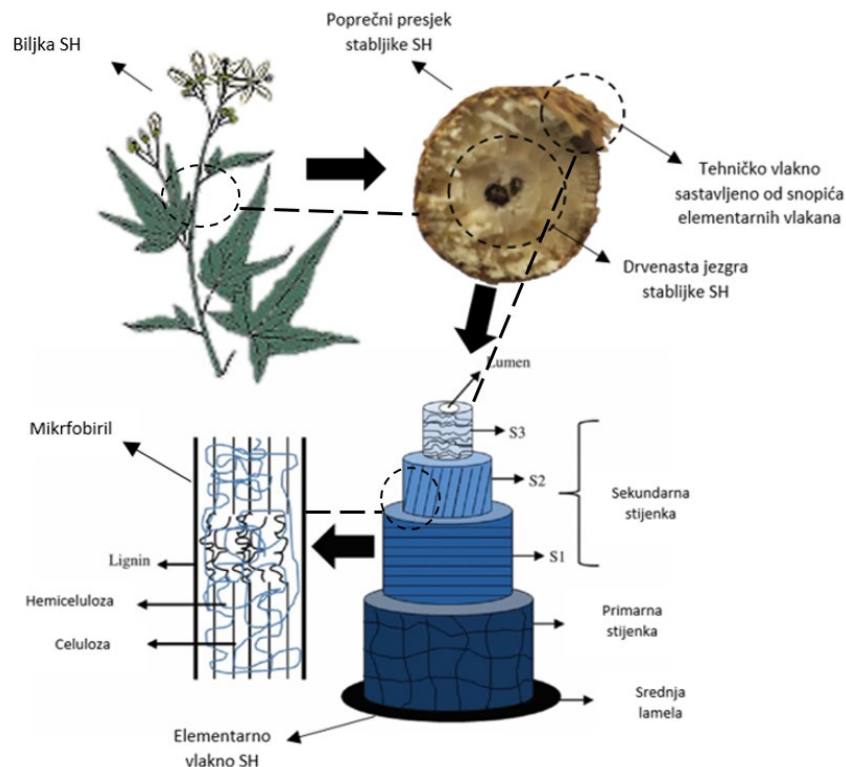
Kako bi se osigurale uspostavljene kvalitete prakse u industrijskoj proizvodnji kompozita, dizajn kompozitnih materijala zahtjeva da vrijednosti varijacija svojstava materijala budu svedene na minimum [39]. Potrebno je za istaknuti da su varijabilnosti u mehaničkim svojstvima vlakana u širokom rasponu. Najbitnije su varijabilnosti u strukturi, kemijskom sastavu te mikrofibrilarnom kutu, no one ih i dalje ne objašnjavaju u potpunosti. Vlakna dobivena iz stabljike manjeg promjera imati će veći Youngov modul i vlačnu čvrstoću. Stupanj polimerizacije prirodnih vlakana varira i ovisi o vrsti vlakna, no njegovim povećanjem dolazi i do povećanja mehaničkih svojstava vlakana. Agronomski čimbenici kao što su varijabilnost prirodnog vlakna, uvjeti rasta te položaj unutar stabljike odakle je vlakno izdvojeno, bitno utječu na vrijednosti vlačne čvrstoće. Tako će npr. lanena vlakna izdvojena iz srednjeg dijela stabljike pokazati bolje vrijednosti vlačne čvrstoće od onih izdvojenih s dna ili vrha stabljike. Smanjenjem mikrofibrilarnog kuta dolazi do povećanja mehaničkih svojstava vlakana [48]. Prema istraživanjima *Fidelis A. i sur.* [49] dokazano je da smanjenjem unutarnje površine lumena, a povećanjem debljine sekundarne stanične stijenke vlakna dolazi do povećanja čvrstoće i Youngovog modula.

2.4.4. Morfološke karakteristike stabljičnih vlakana

Promjenom morfologije vlakna možemo utjecati na svojstva [43]:

- upijanje vlage i vode,
- pristupačnost molekula bojila i sredstva za oplemenjivanje,
- povećanu difuznu refleksiju svjetla,
- kohezivnost kod upredanja vlasastih vlakana i dr.

Struktura svih stabljičnih vlakana međusobno je vrlo slična, a pretpostavljena struktura vlakna SH-e prikazana je na Slici 12. Svako stabljično vlakno sastoji se od određene količine elementarnih vlakana koja su međusobno slijepljena unutarnjim pektinom. Tipična pojava koja se uočava u strukturi stabljičnih vlakana je pojava lumena različitog oblika, smještenog u središnjem dijelu vlakna. Svako vlakno ima složenu, slojevitou strukturu koja se sastoji od tanke primarne stijenke koja okružuje sekundarnu. Sekundarna stijenka je sačinjena od tri sloja, a deblji srednji sloj određuje mehanička svojstva vlakna. Srednji sloj sastoji se od niza helikoidalno povezanih mikrofibrila koji sa osi vlakna zatvaraju karakterističan kut, tako pružajući mehaničku čvrstoću vlakna [41].


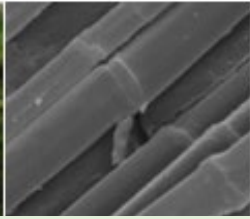
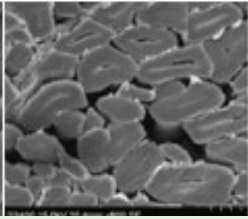

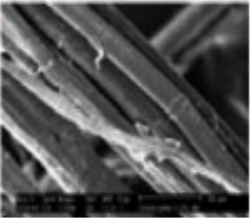
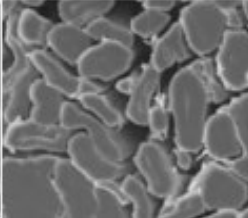

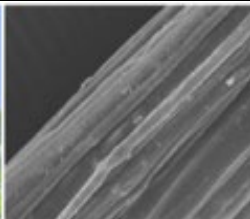
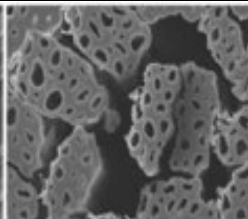

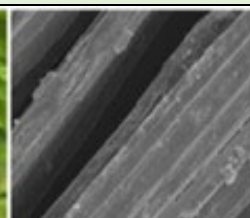
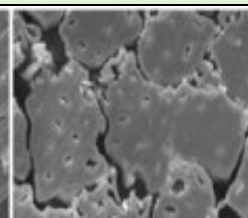


Slika 12. *Pretpostavljeni prikaz strukture stabličnog vlakna SH od biljke, stabljike do elementarnog vlakna*

Stablična vlakna imaju sličnu morfologiju, ali se međusobno razlikuju po čimbenicima kao što je unutarnja površina lumena, broj lumena, debljini sekundarne stijenke te stvarnom poprečnom presjeku vlakna. Tako će smanjenjem unutarnje površine lumena, a povećanjem debljine sekundarne stanične stijenke vlakna doći do povećanja čvrstoće i Youngovog modula [49].

Radi boljeg razumijevanja morfoloških karakteristika vlakana te povezanih svojstava vezanih uz njih i modifikaciju, površine poprečnog i uzdužnog presjeka vlakana analiziraju se pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). SEM prikaz uzdužnog i poprečnog presjeka nekih stabličnih vlakana prikazan je u tablici 6 [41]. Na uzdužnim slikama vlakana vidljive su poprečne nejednolikosti koje nazivamo koljenca. Koljenca predstavljaju slabe točke vlakana, a vjeruje se da nastaju zbog prisutnog abiotskog stresa tijekom rasta biljke te različitih procesa izdvajanja vlakana. Također, površina stabličnog vlakna doima se „dlakavom“ zbog stršećih elementarnih vlakana [43].

Tablica 6. Tablični prikaz uzdužnog i poprečnog presjeka nekih stabljičnih vlakana [41]

Vlakno	Botaničko ime	Slika biljke	Uzdužni presjek	Poprečni presjek
<i>lan</i>	<i>Linum usitatissimum</i>			
<i>konoplja</i>	<i>Cannabis sativa</i>			
<i>kenaf</i>	<i>Hibiscus cannabinus</i>			
<i>juta</i>	<i>Corchorus capsularis</i>			

2.4.5. UV/Vis spektrofotometar

Apsorpcija vidljivog i ultraljubičastog zračenja potiče elektronske prijelaze, kombinirane rotacijskim i vibracijskim prijelazima u atomima ispitivanog uzorka. Apsorpcijske metode temelje se na mjerenju smanjenja intenziteta elektromagnetnog zračenja uslijed apsorpcije zračenja tijekom prolaska kroz ispitivanu tvar. Apsorpcijska spektrofotometrija jedna je od optičkih metoda koja se bazira na praćenu apsorpcije u ovisnosti o valnoj duljini zračenja koje je prošlo kroz ispitivani uzorak. UV/Vis spektroskopija prati apsorpciju u ultraljubičastom (UV) i vidljivom (Vis) dijelu spektra te se temelji na Lambert – Beerovom zakonu. Pomoću UV/Vis spektroskopije i Lambert – Beerovog zakona omogućeno nam je praćenje koncentracije ispitivane tvari, proučavanje

kemijskih reakcija, identifikacija kemijskih reakcija i tvari te ispitivanje strukture molekula i određivanje različitih tvari [50].

UV/Vis spektrofotometrijska optička gustoća (O.D.) je pojam koji opisuje širenje svjetlosnog vala kroz neku tvar. Prilikom određivanja O.D. uzima se logaritamski omjer upadnog zračenja te transmitiranog zračenja neke tvari, stoga se može reći da optička gustoća utječe na brzinu svjetlosti kroz neku tvar. Glavni faktor koji utječe na optičku gustoću je duljina svjetlosnog vala. Također, bitno je napomenuti da ne postoji veza između optičke gustoće i fizičke gustoće neke tvari. O.D. zapravo predstavlja sklonost atoma ili molekule tvari da zadrži apsorbiranu energiju, a ono se odvija putem elektronskih vibracija. Možemo reći da ako je O.D. neke tvari velika, brzina svjetlosti koja prolazi kroz nju je niska. Kod UV/Vis spektrofotometrije indeks loma materijala predstavlja O.D. te tvari, odnosno omjer brzine svjetlosti u vakuumu i brzine svjetlosti kroz ispitivanu tvar [51].

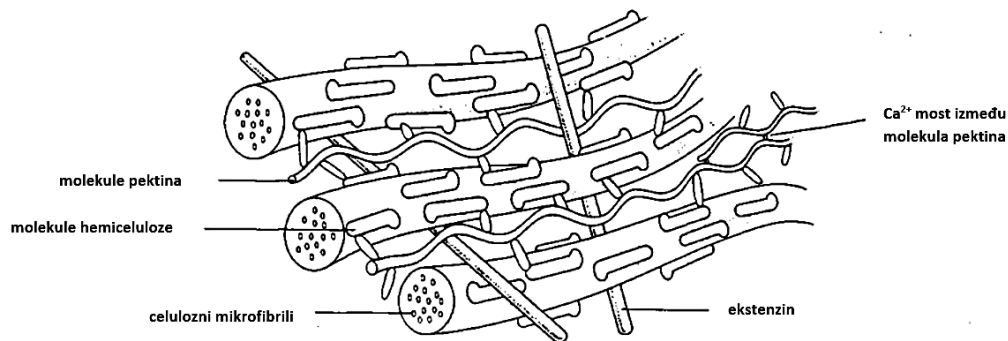
O.D. i apsorpcija su povezani pojmovi u analitičkoj kemiji. Sličnosti između dva spomenuta pojma su da oba mjere sposobnost ispitivane tvari da zadrži elektromagnetsko zračenje koje prolazi kroz nju. Ključna razlika između njih je u tome što se O.D. mjeri uzimajući u obzir apsorpciju i raspršenje svjetlosti, dok se apsorpcija mjeri samo s obzirom na apsorpciju svjetlosti [51].

2.4.6. Enzimatska modifikacija stabljичnih vlakana

Ranije već spomenute metode dobivanja vlakana iz stabljичnih biljaka opisane su u poglavlju 2.3., a temelje se na uklanjanju prirodnog ljepila koji drži vlakna zajedno. Konvencionalne metode dobivanja vlakana, kao što su maceracija vodom i/ili rosom, ovise o razgradnji pektina enzimima koje luče mikroorganizmi. Razlozi zašto ove dvije metode smatramo ekološki neprihvatljivima su kontaminacija prirodnih voda i zemlje, te dugotrajnost procesa obrade. Iako je enzimatska ekstrakcija vlakana ekološki povoljnija opcija, ona je i dalje u eksperimentalnoj fazi, skuplja te se postavlja pitanje da li je pektin jedina tvar koja se treba ukloniti kako bi došlo do izdvajanja vlakana.

Iako malim udjelom (2 wt%), stabljичno vlakno u svojoj strukturi sadrži i proteine poput „ekstenzina“ koji su odgovorni za proteinski matriks koji doprinosi strukturnom integritetu same biljke. Premda je točna funkcija ekstenzina još uvijek nejasna, vjeruje se da filamentna mreža ekstenzina djeluje kao „cement“ unutar stanične stijenke. Na Slici 13

vidljivo je kako ekstenzin međusobno isprepliće mikrofibrilne snopiće (fina vlakna) i tako služi kao ojačalo vlaknu. Djelovanjem proteaza na vanjski dio stabljike dolazi do razgradnje proteinskog matriksa, što rezultira oslobađanjem nevlaknatog materijala koji je fizički ili kemijski povezan s biljnim proteinom. Rezultat takve obrade je oslobađanje vlakana iz vanjskog dijela stabljike [52,53].



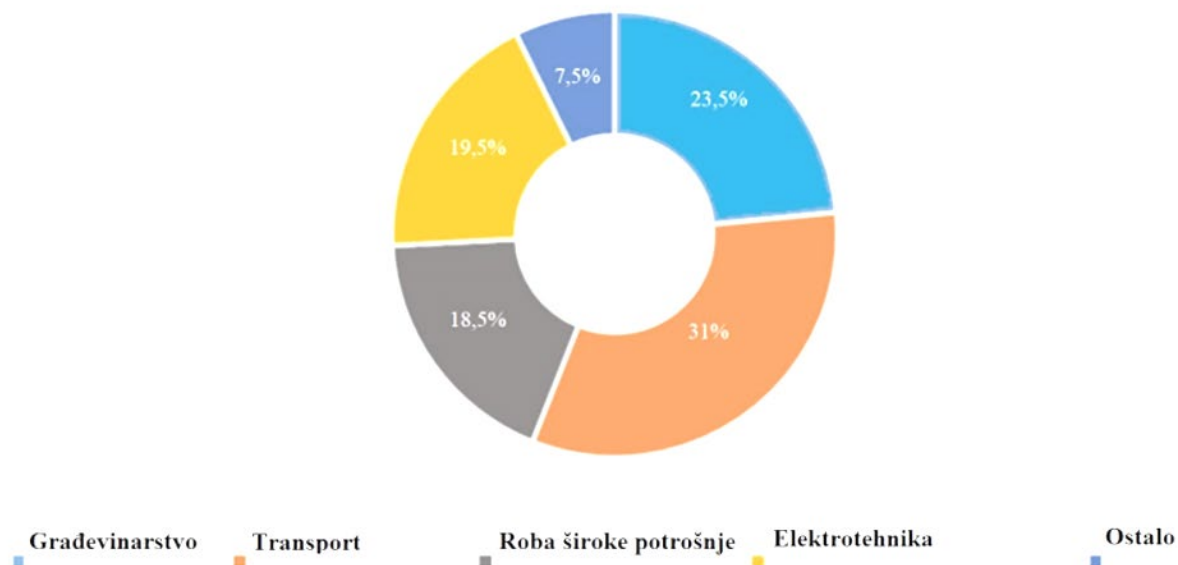
Slika 13. Prikaz primarne stanične stijenke te njenih komponenti [53]

Sung, L. S. i sur. [52] u svom patentu prethodno ekstrahirana vlakna konoplje ili lana obrađivali su i uspoređivali njihove obrade s enzimom proteaze i pektinaze. Otpuštanje topivih i netopivih tvari pratili su UV-VIS spektroskopijom, odnosno praćena je vrijednost O.D. na 280 nm. Općenito, O.D. na 280 nm koristi se za određivanje prisutnosti spojeva koji sadrže aromatske prstenove, kao što su lignin ili biljni protein. Istraživanjem su utvrdili da su finija, mekša i svjetlija vlakna dobivena kombiniranom metodom obrade pektinazom i proteazom nego obradom samo pektinazom. Također, pokazali su da je sam proces obrade proteazom usporediv s kombiniranom metodom obrade pektinazom i proteazom, stoga su zaključili da je sam proces obrade proteazom bolji od samog procesa obrade pektinazom.

2.5. Buduća namjena

Prirodna vlakna imaju povijesnu praksu u proizvodnji tekstilnih materijala. Ne samo za odjeću i tekstil za kućanstvo, već su ona jako važna za proizvodnju tehničkog tekstila. Kao izvor sirovine, prirodna vlakna ne samo da osiguravaju obnovljivu opskrbu, već mogu pogodovati gospodarskom razvoju seoskih područja. Potaknuto kružnim gospodarstvom, sve se više potiče iskorištavanje poljoprivrednog otpada u različitim industrijama, kao što su automobilska industrija, elektronika, sport, građevinarstvo, transport, pomorstvo,

vjetroelektrane, te u robi široke potrošnje (Slika 14). Posljedično tome, biokompoziti bilježe rast u posljednjem desetljeću, s prosječnom godišnjom stopom od 10% (u EU je dosegla 30%). Sve većim osviještenjem brige o okolišu stvara se sve veća potražnja i motivacija ka upotrebi biokompozita u različitim granama industrije [47].



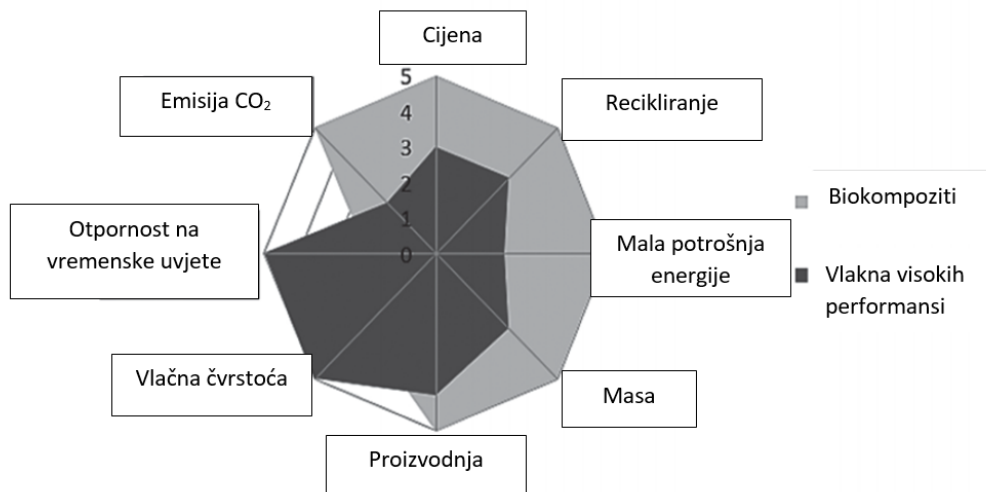
Slika 14. Omjer primjene biokompozita u industriji [54]

2.5.1. SWOT analiza biokompozita

SWOT analiza predstavlja identifikaciju četiriju kritična elementa analize: prednosti (eng. strenghts), slabosti (eng. weaknesses), prilike (eng. opportunities), prijetnje (eng. threats). Svrha ove analize je procijeniti snage i slabosti korištenja biokompozita, a tablica 7 pokazuje obećavajuću budućnost za primjenu prirodnih vlakana u biokompozitima [47].

Tablica 7. SWOT analiza biokompozita [47]

<p><u>Prednosti:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>recikliranje</i> • <i>ravnoteža cijene i učinka</i> • <i>zabrinutost za globalno zatopljenje</i> • <i>velika potražnja za biokompozitima</i> • <i>velika potražnja za drveno plastičnim kompozitima</i> • <i>niska kapitalna ulaganja</i> • <i>niska cijena</i> • <i>ekološki prihvatljivo</i> • <i>obnovljivo i održivo postrojenje</i> 	<p><u>Slabosti:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • <i> smanjenje svjetske proizvodnje prirodnih vlakana</i> • <i>nerazvijene proizvodne tehnologije</i> • <i>varijabilnost svojstava</i> • <i>metodologije projektiranja</i> • <i>biorazgradnja</i>
<p><u>Prilike:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>povećana potražnja automobilske industrije</i> • <i>povećana potražnja za materijalima smanjene mase</i> • <i>dostupnost prirodnih vlakana po niskoj cijeni</i> <ul style="list-style-type: none"> • <i>promjena stila života</i> • <i>tehnološki razvoj i inovacija</i> • <i>povećana svijest brige o okolišu</i> • <i>nova primjena u raznim industrijama</i> • <i>visoka stopa rasta kompozitnog tržišta</i> <ul style="list-style-type: none"> • <i>razvijanje novih ojačala</i> 	<p><u>Prijetnje:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>klimatske promjene</i> • <i>manje dostupnih zemljišta za uzgoj stabljičnih biljaka</i> <ul style="list-style-type: none"> • <i>nove tehnologije</i> • <i>novi zahtjevi za svojstvima kompozitnog materijala</i> • <i>vlakna visokih performansi</i>



Shema 1. Prednosti biokompozita naspram kompozita ojačanim vlaknima visokih performansi [47]

Dizajneri biokompozita moraju razumjeti njihove prednosti i mane kako bi mogli odlučiti koja područja, tj. vrline treba iskoristiti, odnosno poboljšati. Shematski prikaz 1. prikazuje prednosti biokompozita naspram kompozita ojačanim vlaknima visokih performansi. Novi pristup dizajnu biokompozita trebao bi biti obavezan kako bi se postigle najbolje performanse [47].

2.5.2. Definicija biokompozita i način proizvodnje

Koncept kompozita može se dobro predočiti nekim biološkim materijalima kao što su drvo, kosti, zubi i sl.; to su sve kompoziti kompleksnih unutarnjih struktura koji pružaju mehanička svojstva prikladna svrsi koju obavljaju. Riječ kompozit dolazi od latinske riječi *compositum*, što znači dobro posloženo/spoj/sastavljeno od nekoliko dijelova [55]. Pojam kompozita možemo definirati kao materijal s dva ili više različitih komponenti ili faza koji imaju različita fizička ili kemijska svojstva, a koja grade kompleksniju tvorevinu na mikro-, mezo- ili makro- razini. Kompozit može imati promjenjive strukturne parametre koje jedan materijal ne može prikazati. Takva snažna korelacija između strukture i funkcije daje kompozitima potencijal promjenjivosti, što omogućuje projektiranje i proizvodnju kompozita s kombiniranim performansama te potpunu integraciju strukture i funkcije [56].

Biokompoziti se mogu definirati kao kompozitni materijali čije je ojačalo prirodnog podrijetla (npr. stablična vlakna), a mogu biti [57] :

- djelomično biorazgradivi uz korištenje nerazgradive polimerne matrice poput plastomera (npr. polietilen, polipropilen) i duromera (npr. epoksi, poliesteri),
- potpuno biorazgradivi uz korištenje biorazgradive polimerne matrice (npr. soja, škrob, celuloza, PLA).

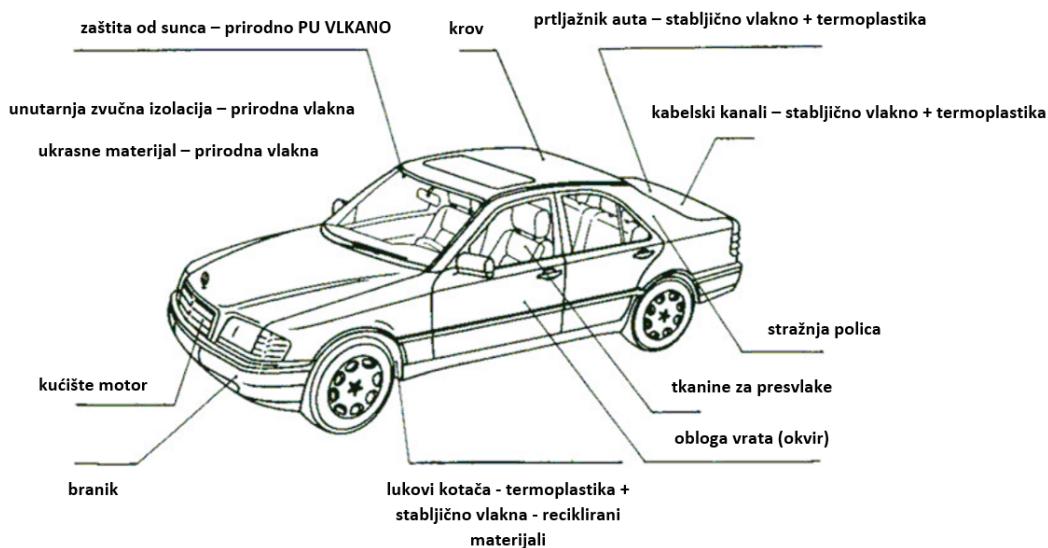
Najčešći način proizvodnje vlaknima ojačanih kompozita je prešanjem: prešanje u autoklavu, kompresijsko prešanje, transferzno prešanje i injekcijsko prešanje; dok su materijali najčešće u obliku preprega i SMC-a (eng. sheet – molding compounds). Sam proces proizvodnje kompozita kompresijskim prešanjem je najrasprostanjeniji zbog mogućnosti proizvodnje dijelova kompleksne geometrije u kratkom vremenskom razdoblju. Cijeli proces je automatiziran, a i pogodan je za proizvodnju visoko volumnih kompozitnih dijelova [58].

2.5.3. Primjena biokompozita u automobilske industriji

U zadnjem desetljeću biokompoziti dobivaju sve veću pažnju zbog prednosti koje imaju u odnosu na staklena i ugljikova vlakna, odnosno zbog njihovih niskih troškova i male mase. Zbog navedenih čimbenika troškovi prilikom dobivanja prirodnih vlakana su tri puta niži od troškova staklenih vlakana, četiri puta niži od aramidnih vlakana, te pet puta niži od ugljikovih vlakana. Praćenjem trendova u industriji može se pretpostaviti da će se automobilska i zrakoplovna industrija najviše razvijati u smislu korištenja kompozita ojačanim prirodnim vlaknima. Dijelovi koji bi se proizvodili iz biokompozitnih materijala imali bi bolja elektrostatička svojstva, apsorpciju vibracija, toplinsku izolaciju i prigušenje zvuka. Manja težina kompozita utječe na ukupnu masu vozila, čime se smanjuje potrošnja goriva i posljedično troškovi vožnje, te u konačnici imat će povoljniji učinak na okoliš. Također, primjenom takvih kompozita omogućit će se izrada ojačala koja imaju manji utjecaj na okoliš te će se lakše reciklirati [41].

Oblaganje automobila stabljičnim vlaknima omogućit će se stvaranje mikroklimе odgovarajuće vlažnosti, bez primjene opasnih tvari i neugodnih mirisa, osigurat će se izolacija od topline, te će se apsorbirati udarna energija, vibracija i buka iz okoline. Zamjenom staklenih vlakana stabljičnim vlaknima omogućit će se smanjenje mase završnog proizvoda do 30%, dok će se zadržati svi mehanički parametri. Neki lideri u automobilske industriji već predviđaju smanjenje upotrebe staklenih vlakana i zamjenu prirodnim kao što

su lan, konoplja, bambus, juta i kenaf. Radi navedenog, može se reći da era upotrebe biokompozita u autoindustriji tek počinje. To će rezultirati većom sigurnošću zbog mehaničkih parametara vlakana, koji vrlo učinkovito apsorbiraju udarnu energiju te se ne lome prilikom sudara. Slika 15. prikazuje nekoliko dijelova koji se mogu izraditi korištenjem kompozita od prirodnih vlakana [41].



Slika 15. *Dijelovi automobila koji se mogu izraditi korištenjem kompozita od prirodnih vlakana [41]*

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Zadatak rada

Iako se lignocelulozna biomasa dobivena od energetske kulture primarno koristi za dobivanje energije, moguće je jedan dio iskoristiti i u tekstilnoj industriji za dobivanje celulozne sirovine. Zadatak ovog rada je istražiti mogućnosti dobivanja celuloznog vlakna ojačala iz lignocelulozne biomase energetske kulture SH („Virdžinijski sljez“) i mogućnost njene primjene za izradu biokompozitnih materijala.

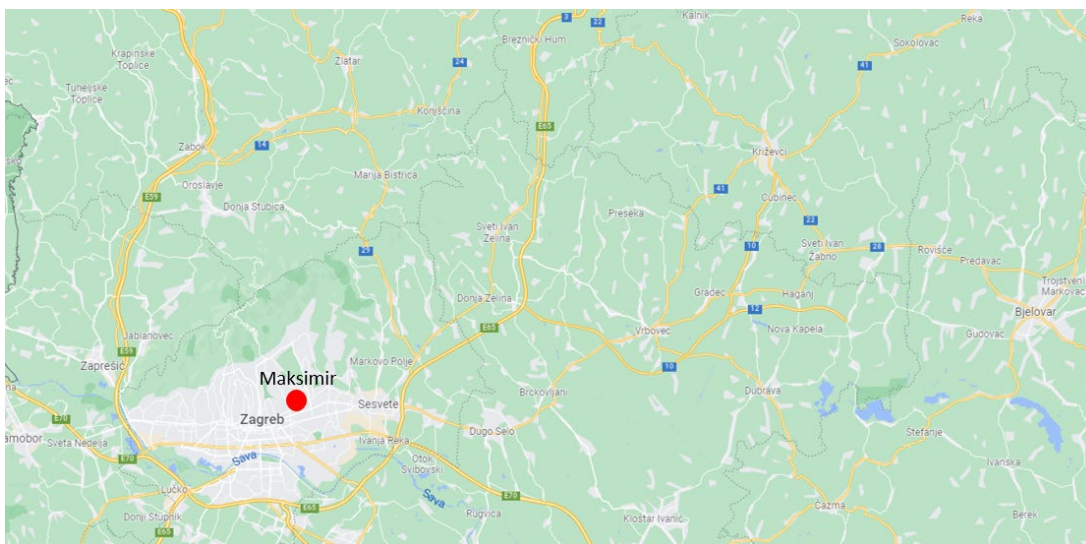
Ispitivanje se provodilo kroz nekoliko koraka:

1. Alkalna maceracija pod utjecajem mikrovalne energije provedena je kako bi se skratilo vrijeme izdvajanja (dobivanja) vlakana i time značajno smanjila količina utrošene energije. Nakon obrade, uzorci su isprani i odvojeni od drvenastog dijela stabljike. Cilj ovog koraka je bio dobivanje SH vlakana.
2. Ispitana su neka od važnijih fizikalnih i mehaničkih svojstava vlakana: količina vlage u vlaknu, gustoća i vlačna svojstva vlakna. Sposobnost vlakna da iz okoline upije vlagu ispitana je u skladu s ASTM D 2654-89a metodom sušenja. Gustoća vlakna je određena korištenjem automatskog plinskog piknometra Ultrapyc 1200e primjenom *Boyleov-og* te *Arhimedov-og zakona*, dok su prekidna čvrstoća, istezanje i finoća vlakna SH ispitana na uređajima Vibroskop 500 i Vibrodyn 500.
3. Određene su morfološke karakteristike SH skenirajućim elektronskim mikroskopom.
4. Enzimatska obrada vlakana SH predstavlja završni korak, gdje smo pomoću proteaze Savinase 16 L razgradili proteinski matriks i time oslobodili nevlaknati dio ili primjese koje su fizički ili kemijski povezane s biljnim proteinom. Cilj završnog koraka je bio odvojiti slijepljena elementarna vlakna i time dobiti vlakna boljih svojstava. Uspješnost obrade ispitana je na UV – Vis spektrofotometru, uređajima Vibroskop 500 i Vibrodyn 500, te SEM-u.

3.2. Metodika rada

3.2.1. Materijali i kemikalije

Vlakna SH su izolirana iz istoimene biljke *Sida hermaphrodite* (L.) Rusby, ručno posađene na pokušalištu Agronomskog fakulteta u Maksimiru u Zagrebu, Hrvatska (Slika 16) [59]. U ovom radu od kemikalija korišten je natrijev hidroksid (NaOH) (čistoće $\geq 97\%$), Sigma-Aldrich Inc., UK. Koncentrirana octena kiselina ($C_2H_4O_2$) (min. 80%), T.T.T. d.o.o., Sveta Nedjelja korištena je za neutralizaciju alkalno predobrađene biljke SH. Otopina pufera pH $9,00 \pm 0,02$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$), GRAM-MOL d.o.o., Zagreb je korištena kako bi se održao željeni pH otopine. Kristalni kalcijev klorid dihidrat ($CaCl_2 \cdot 2(H_2O)$) te neionski tenzid Triton X-100, E. Merck KG, Darmstadt, Njemačka su korišteni u kombinaciji sa enzimom Savinase 16 L, Strem Chemicals, Inc. Enzim Savinase 16 L je u tekućem obliku s optimalnim uvjetima obrade pri temperaturi $30 - 70\text{ }^\circ\text{C}$, pH 8 - 10 i aktivnošću od 16 Kilo Novo Proteaza Jedinice KNPU (S/g).



Slika 16. Lokacija žetve SH – Agronomski fakultet u Maksimiru u Zagrebu, Hrvatska

3.2.2. Alkalna maceracija pod utjecajem mikrovalne energije

Sušeni uzorci biomase SH su alkalno predobrađeni u mikrovalnoj pećnici Tristar MW-2896. Suhe stabljike SH rezane su kako bi stale u teflonsku (PTFE) posudu promjera 16,5 cm. Stabljike su uronjene u 5% (w/v) otopinu NaOH, održavajući omjer stabljika/otopina 1:6 (omjer čvrstog i tekućeg) te tretirane mikrovalnim zračenjem 21 minutu, pri snazi od 900 W i frekvenciji 2.45 GHz. Snaga od 900 W je odabrana jer je time

omogućena dovoljna snaga i vrijeme obrade bez drastičnih volumetrijskih gubitaka tekuće faze. Nakon obrade, uzorci su isprani u vrućoj vodi dok su trljenjem stabljike o stabljiku vlakna lakše odvojena od drvenastog dijela stabljike i srži. Izdvojena vlakna SH su zatim isprana 3x vrućom vodom do pH 8, 4x hladnom vodom do pH 7, neutralizirana 1,5% octenom kiselinom te isprana 3x hladnom destiliranom vodom do pH 7.



Shema 2. Shematski prikaz koraka alkalne maceracije SH pod utjecajem mikrovalne energije

3.2.3. Određivanje vlage u vlaknu SH

Repriza (V_r) u uzorku određen je u skladu s ASTM D 2654-89a metodom sušenja. Uzorci vlakana kondicionirani su u prostoru standardne atmosfere temperature 20 ± 2 °C i relativne vlažnosti $65 \pm 4\%$ tijekom 24 h. Kondicionirani uzorci vagani su na analitičkoj

vagi, stavljeni u sušionik na 105 ± 2 °C tijekom 24 h, nakon čega su stavljeni u eksikator na 20 min. Uzorci su izvađeni iz eksikatora te ponovno vagani na analitičkoj vagi. Razlika između apsolutno suhog uzorka te kondicioniranog uzorka iskazana je formulom (1):

$$V_r = \frac{m_k - m_{as}}{m_{as}}, \% \quad (1)$$

i ono predstavlja reprizu (V_r) ispitivanog uzorka, gdje je:

V_r – ravnotežena vlaga, (%)

m_k – masa kondicioniranog uzorka, (g) i

m_{as} – masa apsolutno suhog uzorka, (g).

Drugi način izražavanja vlage u vlaknu je vlažnost (V , %) koja se izražava kao postotni udio vlage u vlažnom (zračno suhom) vlaknu, a iskazana je formulom (2):

$$V = \frac{m_u - m_{as}}{m_{as}}, \% \quad (2)$$

gdje je:

V – postotni udio vlage u vlažnom vlaknu, (%)

m_u – masa uzorka, (g) i

m_{as} – masa apsolutno suhog uzorka, (g).

3.2.4. Određivanje gustoće – Plinski piknometar

Stvarna gustoća vlakna SH određena je u atmosferskim uvjetima prema ASTM D8171-18 [60], korištenjem automatskog plinskog piknometra Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments, USA (Slika 17). Zbog mogućnosti penetraciju u najsitnije pore te kako bi se omogućila najveća preciznost mjerenja korišten je plin dušik (N_2) visoke čistoće. Koristeći se referentnim volumenom prema odabranoj ćeliji (Large/Medium/Small ili Micro/Meso/Nano) dobivena je stvarna gustoća uzorka. Za izračun volumena uzorka primjenjuje se *Boyleov* te *Arhimedov zakon*. Kalibracija, kondicioniranje, rad ventila i izračun rezultata potpuno je automatski proces. Uzorci vlakana prethodno izvagani na

analitičkoj vagi stavljeni su u piknometar. Gustoća uzorka određuje se dijeljenjem mase uzorka sa njegovim volumenom. Uzorci se brzo i automatski analiziraju onoliko puta koliko je potrebno za postizanje željenog postotka odstupanja od srednje vrijednosti pri navedenom broju pokretanja. Detaljniji opis postupka mjerenja gustoće nalazi se u navedenom priručniku [61].



Slika 17. *Plinski piknometar Ultracyc 1200e*

3.2.5. Određivanje čvrstoće i finoće – Vibroskop i Vibrodyn

Vlačna čvrstoća, prekidno istežanje i finoća vlakna SH ispitana su prema ASTM D 3822 [62] na uređajima Vibroskop 500 i Vibrodyn 500, Lenzing Instruments, Austrija (Slika 18.). Kao pred opterećenje korišten je uteg od 1500 mg, brzina testiranja bila je 3 mm/min, a duljina mjerača 5 mm. Uzorci su kondicionirani na standardnoj temperaturi (20 ± 2 °C) i relativnoj vlažnosti (65 ± 4 %). Prvotno je ispitana finoća vlasastog vlakna SH na Vibroskopu 500 tako što se pojedinačno vlakno pred opteretiti utegom od 1500 mg koje se pritom postavi između klema na instrumentu. Kratkim pritiskom na tipku za rad započinje mjerenje – vlakno se postavlja u prirodnu vibraciju elektroničkim delta impulsom gdje se pritom bilježi finoća uzorka. Vlačna čvrstoća i prekidno istežanje vlasastog vlakna SH ispitani su na Vibrodynu 500 tako što se pred opterećeno vlakno prethodno ispitano na Vibroskopu 500 stavi između klema na instrumentu. Ispitivanje započinje pritiskom na tipku za rad izravno na instrumentu. Računalo bilježi rezultat u odnosu na stvarnu linearnu gustoću koju daje Vibroskop 500. Automatsko mjerenje osigurava najjednostavnije rukovanje, minimalan utjecaj operatera, a time i najbolju točnost i ponovljivost. Ova metoda ispitana je na otprilike

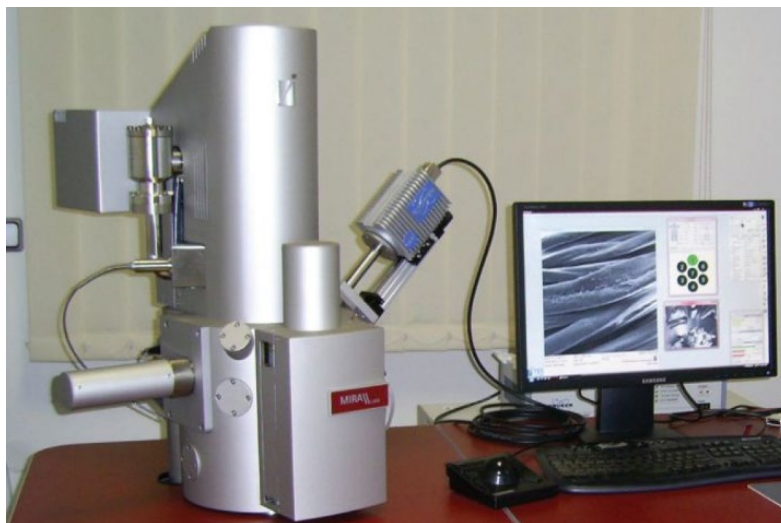
1000 pojedinačnih vlakana SH. Detaljna mjerenja vlačne čvrstoće, prekidnog istezanja i finoće na ovim instrumentima dana su u navedenim priručnicima [63,64].



Slika 18. *Vibroskop 500 (lijevo) i Vibrodyn 500 (desno)*

3.2.6. Određivanje morfoloških karakteristika – Skenirajući elektronski mikroskop

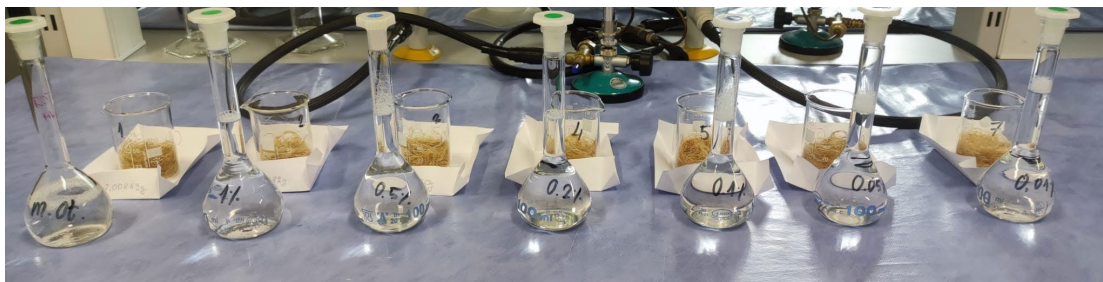
Morfološke značajke vlakana SH proučavane su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa FE-SEM//Mira, Tescan, Češka Republika, Slika 19 [65]. Ispitivanje je odrađeno pri naponu od 20 kV i različitim razinama povećanja sa svrhom dobivanja što kvalitetnijeg mikrografa. Tekstilni materijali su slabi vodiči električnog naboja, stoga se prije SEM mjerenja uzorci "nasloje" tankim slojem metala (Cr) kako bi im se povećala električna vodljivost. Uzorci se obrađuju u specijalnom neparivaču sa inertnim plinom. Skeniranjem površine ispitivanog uzorka snop elektrona izbija elektrone u sastavu atoma uzorka koji se zatim "hvataju" različitim detektorima [66].



Slika 19. Skenirajući elektronski mikroskop FE-SEM//Mira, Tescan [65]

3.2.7. Enzimatska obrada vlakana *Side hermaphrodite* (L.) Rusby

Stabljična vlakna sadrže i necelulozne popratne tvari kao što su lignin, pektin i hemiceluloza koje čine vlakno krutim i koje je potrebno ukloniti kako bi dobili što dostupniju površinu za buduće obrade i samim time povećali vlačnu čvrstoću vlakana [67]. Postupak predobrade prirodnog celuloznog vlakna enzimom proteaze ili mješavinom enzima mogao bi proizvesti zadovoljavajuća svojstva tekstila poput izvrsne higroskopnosti i visoke čvrstoće [68,52]. Stoga je, prema navedenom patentu [52], istražen učinak obrade vlakna SH enzimom proteaze. Pripremljena je matična otopina, koja sadrži 1% (w/v) neionskog tenzida Triton X-100, 3mM kristalnog $\text{CaCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ te otopinu pufera proizvođača GRAM-MOL d.o.o. kako bi se održao željeni pH otopine (pH 9). Pomoću tako pripremljene matične otopine pripreмимо 1%, 0.5%, 0.2%, 0.1%, 0.05%, 0.01% te 0.00% otopinu enzima Savinase 16 L s obzirom na dva grama tretiranih vlakana (Slika 20.). Uzorci vlakana potopljeni su u prethodno pripremljene otopine enzima te stavljene u vakuumski sušionik Memmert, VO 49, Njemačka na 55 °C. Enzimatska obrada površine vlakana SH odvijala se u rasponu od 1-3h te se nakon isteka 1h, 2h i 3h obrade uzimao alikvot kako bi se ispitala uspješnost obrade UV-VIS spektroskopijom.



Slika 20. Matična otopina, 1%, 0,5%, 0,2%, 0,1%, 0,05% i 0,01% otopina enzima Savinase 16 L

3.2.8. Određivanje optičke gustoće – UV-Vis

Za mjerenje ultraljubičaste (UV) i vidljive (Vis) apsorpcijske spektroskopije korišten je spektrofotometar UV-2600, Shimadzu, Japan (Slika 21). Opremljen je monokromatorom pomoću kojeg iz polikromatskog svjetla dobivamo monokromatsko svjetlo točno određenih valnih duljina (300 – 1100 nm). Staklene kivete se koriste za vidljivi dio spektra, a kvarcne za UV dio spektra. Navedeni spektrofotometar je dvosnopni što znači da istodobno koristimo dvije kivete, odnosno referentnu kivetu i kivetu s mjernim uzorkom. Osnovni princip spektrofotometrije temelji se na *Lambert – Beerovom zakonu* gdje do promjene intenziteta zračenja dolazi pri prolasku kroz obojenu otopinu.



Slika 21. UV-Visible Spektrofotometar UV-2600

Radi kvalitetnije analize rezultata najprije mjerimo spektre alikvota 1%, 0,5%, 0,2%, 0,1%, 0,05%, i 0,01% otopina enzima Savinase 16 L, pomoću kojih smo enzimatski obradili površinu vlakana SH nakon 1h, 2h i 3h, dok u referentnu kivetu stavljamo matičnu otopinu (m.o.). Nakon što smo očitali vrijednosti apsorbancija odlučujemo o mogućem razrjeđenju otopina zbog dobivanja točnijih rezultata. Ako otopina apsorbira više od 90% svjetlosti pri valnoj duljini, vrijednost apsorbancije će biti veća od 1, a takva mjerenja nisu pouzdana.

Dakle, ako nam je vrijednost apsorbancije veća od 1, tada otopinu koja se nalazi u kiveti razrjeđujemo s matičnom otopinom sve dok apsorbancija ne bude jednaka ili manja od 1.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Upotreba kompozitnih materijala sve više raste s globalnim poslovnim sektorom za kompozitne proizvode, pa tako veliki izazov za ovu ekspanziju predstavlja i povećanje kompozitnog otpada iz proizvodnih operacija i proizvoda na kraju životnog vijeka. Pošto je prioritet kružnog gospodarstva iskorištavanje cjelokupne sirovine dobivene proizvodnjom proizvoda te promovira „zelene“ proizvode dobivene iz prirode koji imaju mogućnost kasnijeg recikliranja, zadnjih godina svjedočimo sve većim interesom za biokompozitnim materijalima.

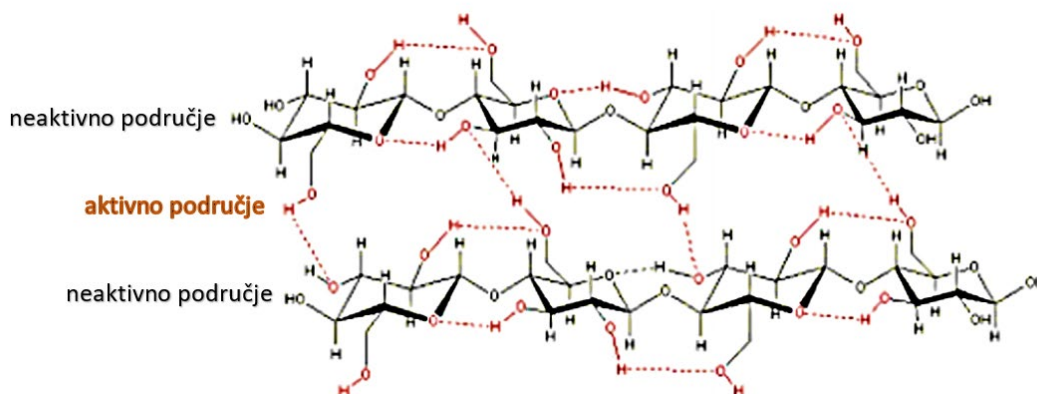
Najčešće korištena prirodna vlakna kao ojačalo u biokompozitima su celulozna vlakna dobivena od stabljike, a prema broju znanstvenih istraživanja na istu temu može se primijetiti da laneno vlakno ima najbogatiju primjenu. Kako SH također pripada grupi stabličnih vlakana, ovim diplomskim radom smo pokušali utvrditi da li je kvaliteta vlakana SH kompatibilna onim koja su najviše prisutna u primjeni biokompozita. Ključni parametri za određivanje kvalitete vlakana su čvrstoća, finoća, duljina i egalnost duljine, ekstrakcija vlakana, udio vlage, obojenost, klimatski čimbenici tijekom sezone rasta te kvaliteta tla [35]. Neki od parametara su istraženi ovim radom:

4.1. Dobivanje celuloznih vlakana

Metoda koja se primjenjuje za ekstrakciju vlakana direktno utječe na kemijski sastav vlakna pa tako i rezultirajuća svojstva. Tijekom godina razvijene su mnoge metode ekstrakcije vlakana iz stabljike biljke, a dijelimo ih na: ručne, mehaničke, kemijske, biološke, fizikalne metode ili njihove kombinacije. *Kovačević, Z.* [35] u svom radu ispitala je 3 kombinacije metoda ekstrakcije: biološko/mehaničku, fizikalno/mehaničku te fizikalno/kemijsku. Tehnika koja se pokazala najboljom, ekonomski i ekološki najpovoljnijom, a da zadržava kemijska i fizikalna svojstva prirodnog materijala je fizikalno/kemijska te ju zbog istog apliciram u ovome radu.

Kemijska obrada potpomognuta MW ima veću učinkovitost u uklanjanju lignina, celuloze i drugih popratnih tvari iz biljke nego korištenje same metode kemijske obrade sa NaOH. Obradom MW elektromagnetska energija prodire u unutrašnjost stabljike te stupa u interakciju s vodikovim vezama smještene u celulozi, čime se povećava temperatura te dolazi

do kidanja kristalnih veza unutar celuloze (Slika 22). Također, zbog niske polarnosti veza, ovakva obrada ima utjecaj na topivost lignina u organskim otapalima kao što je NaOH. Alkalnom maceracijom pod utjecajem MW energije (AMW) utječemo na uklanjanje hidrofilnih skupina iz hemiceluloze i voskova te dobivamo otvoreniju površinu vlakana sa više pora, čime direktno utječemo na čvrstoću i vezu između vlakna i matrice u biokomozitima [69].



Slika 22. Aktivno i neaktivno područje unutar celuloznog vlakna djelovanjem MW energije

U ovom radu se odvajanje snopova vlakana SH od kutikularizirane epiderme i stanica drvenaste jezgre provodilo kroz 21 minutu. Ova vrsta obrade značajno ubrzava proces te štedi energiju i samim time je prihvatljivija za okoliš, dok konvencionalne metode troše vodu, kemikalije i energiju u većim količinama i ekološki su neprihvatljivije.

Svojstva prirodnih vlakna pa tako i sam udio vlakana u stabljici može varirati i ono ovisi o biološkoj raznolikosti, uvjetima rasta, navodnjavanju, metodi berbe te starosti biljke. U Tablici 8 prikazan je odnos u udjelu vlakana dobivenih od biljke iz siječnja 2020. god te biljke iz ožujka 2021. god, koji se pretežito ne razlikuju. Svojstva i čistoća vlakana SH u stabljici može ovisiti o zrelosti biljke, godini i roku žetve te dijelu stabljike odakle je vlakno izdvojeno, pa će tako ona vlakna iz debljeg dijela imati bolja svojstva i veću čistoću od onih u tanjem dijelu. Pretpostavka da zrelija stabljika ima deblje izdanke povlači sa sobom činjenicu da će stabljike ubrane u ožujku 2021. godine imati veće udjele vlakana zbog same zrelosti biljke.

Iz priloženih rezultata u Tablici 8 možemo vidjeti da je srednja vrijednost udjela vlakana nakon obrade AMW iznosila za biljke ubrane u siječnju 2020. 10,71%, a za biljke ubrane u ožujku 2021. 11,97%. Prema podacima *Kovačević, Z. i dr.* [70] udio vlakana u biljci brnistri iznosio je 5%, što je manje od vrijednosti udjela drugih stabljičnih vlakna, npr. za lan čiji udio vlakana iznosi 20 – 25%.

Tablica 8. Tablični prikaz odnosa udjela vlakana iz biljke ubrane u siječnju 2020. i ožujku 2021.

Red. Br.	Siječanj 2020			Ožujak 2021			
	Ulazna sirovina (g)	Izlazna sirovina (g)	Udio vlakana (%)	Ulazna sirovina (g)	Izlazna sirovina (g)	Udio vlakana (%)	
1	85,25	7,08	8,3	284,13	32,56	11,46	
2	152,99	17,04	11,14	640,72	67,52	10,54	
3	226,95	22,31	9,83	627,13	68,56	10,93	
4	285,99	31,42	10,99	333,14	42,63	12,80	
5	329,03	36,75	11,17	629	99,47	15,81	
6	267,54	30,37	11,35	276,81	30,27	10,94	
7	309,57	37,1	11,98	294,55	36,5	12,39	
8	447,66	48,86	10,91	371,2	40,33	10,86	
		\bar{X}	10,71			\bar{X}	11,97
		s	1,14			s	1,75
		CV %	10,66			CV %	14,58
		Pgg %	0,79			Pgg %	1,21

Gdje je: ulazna sirovina – kutikularizirana epiderma sa stanicama drvenaste jezgre biljke SH; izlazna sirovina – odvojeni snopovi vlakana SH od kutikularizirane epiderme i stanica drvenaste jezgre; udio vlakana – postotni udio odvojenih snopova vlakana SH od kutikularizirane epiderme i stanica drvenaste jezgre.

Bitno je za istaknuti činjenicu da drvenasti ostatak kojeg smo dobili ekstrakcijom vlakana iz biljke SH nama predstavlja otpad i samim time je neiskoristiv, dok isti Agronomskom fakultetu u Zagrebu predstavlja ulaznu sirovinu za proizvodnju biogoriva i time se pridonosi dobroj praksi kružnog gospodarstva.

4.2. Ispitivanje vlage/reprize *Side hermaphrodite* (L.) Rusby

Količina vlage na tekstilnom materijalu je određena vlažnošću zraka i vrstom vlakna (struktura, morfologija, geometrija, oplemenjivanje), a njegova sorpcijska svojstva

osiguravaju vlaknu uporabna svojstva te provođenje fizikalno – kemijskih procesa (bojadisanje i oplemenjivanje) [43]. Prirodna vlakna, pa tako i stabljična, su higroskopna te lako apsorbiraju vlagu i samim time ih je udobnije nositi od sintetskih. Repriza pojedinih vlakana u standardnoj atmosferi za ispitivanje prikazana je u Tablici 9, dok je za vlakno SH izračunata i prikazana u Tablici 10. Temeljem provedenog ispitivanja da je repriza u vlaknu SH u rasponu od 10 – 10,5% možemo zaključiti da ono ima dobra sorpcijska svojstva slična onim kod drugih celuloznih vlakana.

Tablica 9. *Količina vlage u pojedinim vlaknima [35]*

<i>Vlakno</i>	Repriza (%)
<i>pamuk</i>	7-8
<i>laneno</i>	7
<i>vuna</i>	14-18
<i>CV</i>	12-14
<i>PA</i>	4.1
<i>PP</i>	0
<i>GF</i>	0

Gdje je: repriza – vlaga u vlaknu kondicioniranom u prostorima standardne atmosfere iskazanu kao postotak na apsolutno suhu masu vlakna.

Apsorpcija vlage u vlaknu proporcionalna je udjelu amorfnih, odnosno manje orijentiranih područja unutar vlakna. Naime, visoku hidrofilnost stabljičnih vlakana možemo pripisati prisutnim hidroksilnim (-OH) skupinama unutar celuloze, hemiceluloze i lignina. Celulozne jedinice osim visokog udjela kristalnosti imaju i parakristalnu komponentu gdje je omogućen prodor molekula vode. Za razliku od lignina, hemiceluloza i pektin su građeni pretežito od amorfnih polisaharida te su zbog toga lako dostupni molekulama vode [71].

Tablica 10. Ispitivanje vlažnosti i reprize u vlaknu SH ubrane u siječnju 2020. i ožujku 2021.

Obrada	Oznaka uzorka	Oznaka posudice	m posudice	m posudice i z. s. uzorka	m posudice i uzorka u std. atm.	m posudice i a.s. uzorka	m uzorka	m kondicioniranog uzorka	m apsolutno suhog uzorka	V, %	Vr, %
SH siječanj 2020	SH-SI-2020-1	5	56,2284	56,5944	56,5980	56,5565	0,36600	0,36966	0,33489	9,29	10,38
	SH-SI-2020-2	2	56,2466	56,5754	56,5787	56,5473	0,32881	0,332098	0,30073	9,34	10,43
	SH-SI-2020-3	29	51,6883	51,9626	51,9654	51,9396	0,27437	0,277114	0,25128	9,19	10,28

\bar{X}	9,27	10,36
s	0,08	0,08
CV%	0,82	0,74
Pgg%	0,09	0,09

Obrada	Oznaka uzorka	Oznaka posudice	m posudice	m posudice i z. s. uzorka	m posudice i uzorka u std. atm.	m posudice i a.s. uzorka	m uzorka	m kondicioniranog uzorka	m apsolutno suhog uzorka	V, %	Vr, %
SH ožujak 2021	SH-O-2021-1	1	47,5453	52,3792	52,4489	51,9910	4,8339	4,9036	4,4457	8,73	10,30
	SH-O-2021-2	10	56,2333	61,1725	61,2355	60,7900	4,9392	5,0022	4,5567	8,39	9,78
	SH-O-2021-3	24	56,9309	61,5394	61,6081	61,1726	4,6085	4,6772	4,2417	8,65	10,27

\bar{X}	8,59	10,11
s	0,18	0,29
CV%	2,05	2,90
Pgg%	0,20	0,33

Gdje je: SH-SI-2020-1 – SH-SI-2020-3 – oznaka uzorka SH ubrane u siječnju 2020.; SH-O-2021-1 – SH-O-2021-3 – oznaka uzorka SH ubrane u ožujku 2021.; oznaka posudice x – broj posudice ispitivanog uzorka; z.s. – zračno suhi uzorak; std. atm. – standardna atmosfera temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i relativne vlažnosti $65 \pm 4\%$; a.s. – apsolutno suhi uzorak stavljen u sušionik na $105 \pm 2^\circ\text{C}$ tijekom 24 h te eksikator na 20 min; kondicionirani uzorak u prostoru standardne atmosfere; V,% - postotni udio vlage u vlažnom vlaknu; Vr, % - vlaga u vlaknu kondicioniranom u prostorima standardne atmosfere iskazanu kao postotak na apsolutno suhu masu vlakna.

Prema istraživanjima *Kovačević, Z.* [35] vlakna obrađena AMW imaju veću količinu vlage, što je posljedica uspješnog uklanjanja pektina, lignina i voskova. Uklanjanjem lignina koji ometa prodiranje vlage u celuloznu staničnu stijenku povećavamo apsorpciju vlage u vlaknu. Zbog navedenog možemo zaključiti da smo obradom vlakana SH AMV utjecali na kemijski sastav, kristalnost i strukturu te dobili vlakno veće apsorbivnosti.

Iako se stabljičnim vlaknima s upijanjem vlage prekidna čvrstoća povećava, ono i ne mora predstavljati dobro svojstvo u primjeni kod izrade biokompozita. Zbog prirodne sklonosti biljnih vlakana da prilikom apsorpcije vlage bubre, na površini između vlakna i matrice nastaju mikro – pukotine ili šupljine koje mogu rezultirati lošim mehaničkim svojstvima kompozita i smanjenom dimenzijskom stabilnosti [71]. Takva hidrofilna prirodna stabljičnih vlakana može biti nedostatak, što ih čini manje konkurentnim u usporedbi sa npr. GF koja su hidrofobna po prirodi i otporna na upijanje vlage.

Kako bi stabljično vlakno učinilo što konkurentnijim GF, potrebno je različitim obradama postignuti što povoljnija svojstva za primjenu u kompozitima. Tako, npr., različitim enzimatskim doradama dobivena su vlakna otpornija na vlagu. Smanjenjem hidrofilnosti vlakna dolazi do bolje kompatibilnosti između vlakna i hidrofobne matrice, pa ujedno do boljih svojstava biokompozita [67].

4.3. Gustoća

Gustoćom vlakna izražavamo kolika je masa sadržana u jediničnom volumenu vlakna, a ona ovisi o kemizmu vlakna, strukturi, mikromorfologiji i postupcima dorade. Gustoća odabranih stabljičnih vlakana karakterizirana prema odabranim istraživačima prikazana je tablično u Tablici 11, prikazujući da se ona kreće između $1,19 \text{ g/cm}^3$ (vrbino vlakno) te $1,57 \text{ g/cm}^3$ (kenaf) [43, 72-74].

Tablica 11. *Gustoća odabranih stabličnih vlakana karakteriziranim prema odabranim istraživačima [72-74]*

Vlakno	Gustoća (g/cm³)	Literatura
<i>vrbindo</i>	1,19	[72]
<i>lan</i>	1,5; 1,54; 1,45	[72]; [73]; [74]
<i>konoplja</i>	1,5; 1,43	[72]; [74]
<i>juta</i>	1,3 – 1,5; 1,51; 1,34	[72]; [73]; [74]
<i>kenaf</i>	1,57; 1,30	[73]; [74]

Gdje je: gustoća – masa sadržana u jediničnom volumenu vlakna te ono predstavlja mjeru zbijenosti mase materijala.

Dobivene vrijednosti gustoće ne odgovaraju samo udjelu celuloze unutar vlakna, koja ima gustoću oko 1,5 g/cm³, već uključuje i ostale komponente kao što su lignin i hemiceluloza. Vjeruje se da je gustoća pektina slična onoj celuloze, oko 1,5 do 1,6 g/cm³, što znači da prisutnost pektina ne uzrokuje velike varijacije u gustoći. Morfologija stabličnog vlakna, kao što je pojava središnjeg lumena koji može biti manje ili više razvijen, utječe na gustoću. Tako će npr. kapok vlakno imati manju gustoću (1,16 g/cm³) od jutinog (1,45 – 1,5 g/cm³) zbog većeg lumena. Ostali čimbenici koji uzrokuju varijacije u gustoći su zaostala vlaga, metoda ekstrakcije vlakana, geometrija i poroznost vlakna, pa tako i postupci daljnje obrade i modifikacije vlakna [75].

Postoje razne metode mjerenja gustoće vlakna visokih performansi i svaka od njih ima prednosti i ograničenja, a pošto se radi o ispitivanju prirodnih vlakana rezultati mogu varirati. Neke od metoda su [75]:

1. Arhimedov princip,
2. stupac s gradijentom gustoće,
3. tekuća piknometrija ili
4. plinska piknometrija.

Primjena plinskog piknometra je skuplja metoda i zahtijeva opskrbu inertnim plinom ali potrebno je manje rukovanja i lakše je kalibrirati [75]. Gustoća vlakna SH ispitana je koristeći se referentnim volumenom prema odabranoj ćeliji (Velika/Srednja/Mala) plinskog piknometra i prikazana je u Tablici 12.

Tablica 12. Gustoća vlakna SH s obzirom na referentnu Veliku/Srednju ili Malu ćeliju plinskog piknometra

		Velika					
		1		2		3	
NIZ	VOLUMEN, cm ³	GUSTOĆA (g/cm ³)	VOLUMEN, cm ³	GUSTOĆA (g/cm ³)	VOLUMEN, cm ³	GUSTOĆA (g/cm ³)	
1	9,3447	1,5728	7,7963	1,4858	8,8574	1,5722	
2	9,3156	1,5778	7,7522	1,4943	8,8201	1,5789	
3	9,3051	1,5795	7,7308	1,4984	8,8073	1,5812	
4	9,3083	1,5790	7,7216	1,5002	8,8102	1,5807	
5	9,3070	1,5792	7,7167	1,5011	8,8138	1,5800	
6	9,3032	1,5799	7,7187	1,5007	8,8076	1,5812	
7	9,2963	1,5810	7,7283	1,4989	8,8153	1,5798	
8	9,3002	1,5804	7,9168	1,4632	8,8100	1,5807	
9	9,3038	1,5798	8,2859	1,3980	8,8163	1,5796	
10	9,3036	1,5798	8,2791	1,3992	8,8351	1,5762	
11	9,3097	1,5788	8,0052	1,4470	8,8257	1,5779	
12	9,3097	1,5788	7,5542	1,5334	8,8278	1,5775	
13	9,3088	1,5789	7,7327	1,4980	8,8382	1,5757	
14	9,3047	1,5796	7,6532	1,5136	8,8320	1,5768	
15	9,3039	1,5797	7,5616	1,5319	8,8303	1,5771	
\bar{X}	9,3058	1,5794	7,8304	1,4805	8,8200	1,5789	
s	0,0048	0,0008	0,2287	0,0419	0,0107	0,0019	
CV [%]	0,0005	0,0005	0,0292	0,0283	0,0012	0,0012	
Pgg [%]	0,0026	0,0004	0,1243	0,0228	0,0058	0,0010	

		Srednja					
		1		2		3	
NIZ	VOLUMEN, cm ³	GUSTOĆA (g/cm ³)	VOLUMEN, cm ³	GUSTOĆA (g/cm ³)	VOLUMEN, cm ³	GUSTOĆA (g/cm ³)	
1	2,5416	1,5672	3,7222	1,5627	3,6818	1,5797	
2	2,5234	1,5785	3,7088	1,5683	3,6753	1,5825	
3	2,5216	1,5797	3,7083	1,5685	3,6778	1,5815	
4	2,5215	1,5798	3,7053	1,5698	3,6754	1,5825	
5	2,5200	1,5807	3,7086	1,5684	3,6748	1,5828	
6	2,5268	1,5764	3,7072	1,5690	3,6734	1,5834	
7	2,5332	1,5724	3,7095	1,5680	3,6729	1,5836	
8	2,5219	1,5795	3,7032	1,5707	3,6783	1,5812	
9	2,5265	1,5766	3,7051	1,5699	3,6739	1,5831	
10	2,5272	1,5762	3,7111	1,5674	3,6773	1,5817	
11	2,5287	1,5752	3,7077	1,5688	3,6764	1,5821	
12	2,5294	1,5748	3,7045	1,5702	3,6778	1,5815	

13	2,5269	1,5764	3,7089	1,5683	3,6776	1,5815
14	2,5284	1,5754	3,7107	1,5675	3,6774	1,5816
15	2,5294	1,5748	3,7072	1,5690	3,6770	1,5818
\bar{X}	2,5258	1,5770	3,7076	1,5688	3,6760	1,5822
s	0,0039	0,0024	0,0024	0,0010	0,0019	0,0008
CV [%]	0,0015	0,0015	0,0007	0,0007	0,0005	0,0005
Pgg [%]	0,0021	0,0013	0,0013	0,0006	0,0010	0,0004

Mala						
NIZ	1		2		3	
	VOLUMEN, cm ³	GUSTOĆA (g/cm ³)	VOLUMEN, cm ³	GUSTOĆA (g/cm ³)	VOLUMEN, cm ³	GIUSTOĆA (g/cm ³)
1	0,6926	1,5144	1,0217	1,4550	0,8695	1,5680
2	0,6899	1,5203	1,0204	1,4569	0,8685	1,5699
3	0,6888	1,5227	1,0194	1,4583	0,8676	1,5715
4	0,7786	1,3471	1,0182	1,4600	0,8664	1,5736
5	0,6901	1,5198	1,0171	1,4616	0,8668	1,5730
6	0,5980	1,7539	1,0151	1,4645	0,8673	1,5720
7	0,7332	1,4305	1,0159	1,4634	0,8664	1,5737
8	0,8217	1,2765	1,0145	1,4654	0,8668	1,5730
9	0,6864	1,5279	1,0144	1,4654	0,8663	1,5739
10	0,6856	1,5298	1,0149	1,4647	0,8663	1,5738
11	0,6852	1,5307	1,0144	1,4655	0,8668	1,5729
12	0,6865	1,5277	1,0131	1,4673	0,8658	1,5747
13	0,6855	1,5299	1,0123	1,4685	0,8663	1,5738
14	0,6860	1,5288	1,0120	1,4690	0,8665	1,5735
15	0,6851	1,5309	1,0120	1,4690	0,8662	1,5740
\bar{X}	0,7012	1,5035	1,0155	1,4639	0,8668	1,5730
s	0,0532	0,1114	0,0026	0,0037	0,0007	0,0013
CV [%]	0,0759	0,0741	0,0026	0,0026	0,0008	0,0008
Pgg [%]	0,0289	0,0606	0,0014	0,0020	0,0004	0,0007

Gdje je: velika, srednja, mala – veličina ćelije; niz – broj mjerenja istovjetnog uzorka; volumen – veličina definirana kao broj jedinica prostora što ga obuhvaća neko tijelo, odnosno volumen ispitanog snopa vlakna; gustoća – masa sadržana u jediničnom volumenu vlakna te ono predstavlja mjeru zbijenosti mase materijala.

Prilikom statističkog izračuna te prema uputi [61] izbacilo se prvo i zadnje mjerenje. Zbog najmanjeg odstupanja rezultata od srednje vrijednosti kao referentna ćelija je odabrana Srednja ćelija stoga je srednja vrijednost gustoće vlakna SH prema Srednjoj ćeliji prikazana u Tablici 13 i iznosi 1,5760 g/cm³, čime previše ne odstupa od vrijednosti gustoća ostalih stabiljčnih vlakana prikazanih u Tablici 11. Vlakno SH svojom gustoćom može konkurirati GF čija je gustoća značajno veća i iznosi 2,54 g/cm³ [58] i tako u kompozitnoj primjeni smanjiti strukturnu masu i cijenu, a povećati ekološku prihvatljivost.

Tablica 13. Srednja vrijednost gustoće vlakana SH prema Srednjoj ćeliji

$\bar{X}_{M1} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\bar{X}_{M2} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\bar{X}_{M3} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\bar{X}_{SH} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
1,5770	1,5688	1,5822	1,5760

Gdje je: $\bar{X}_{M1}, \bar{X}_{M2}, \bar{X}_{M3}$ – srednja vrijednost gustoće vlakana SH ispitana plinskim piknometrom prema referentnoj Srednjoj ćeliji; \bar{X}_{SH} – srednja vrijednost srednjih vrijednosti gustoće vlakana SH prema referentnoj Srednjoj ćeliji.

4.4. Enzimatska obrada vlakna *Side hermaphrodite* (L.) Rusby

Iako proteini čine samo mali dio stabljичnog vlakna (2%), strukturni protein „ekstenzin“ međusobno isprepliće mikrofibrilne snopiće kako bi mu ojačalo strukturu. *Sung, L. S. i sur.* [52] u svom patentu utvrdili su da je proces obrade stabljичnih vlakana proteazom usporediv s kombiniranom metodom obrade pektinazom i proteazom, a da je sam proces obrade protezom bolji od obrade istog pektinazom. Stoga, prema navedenom istraživanju [52], istražen je učinak obrade vlakna SH proteazom Savinase 16L, dok je njezina uspješnost ispitana na UV – Vis spektrofotometru.

Ranije spomenutu tvrdnju da biljni protein čini oko 2 wt% stabljичnog vlakna, možemo potkrijepiti vrijednostima masa SH vlakana iz siječnja 2020. prije i nakon obrade proteazom. Prema Tablici 14 možemo vidjeti da je najveći postotak uklonjenih primjesa imalo vlakno tretirano sa 1% otopinom enzima gdje je uklonjeno 2.97% topljivih tvari.

Tablica 14. Masa obrađenih i neobrađenih vlakana SH iz siječnja 2020.

Uzorak	Opis	m_p [g]	$m_{\text{nakon obrade}}$ [g]	%	$m_{\text{otopljeno}}$ [g]
1	0%E	2,00869	1,97459	1,70	0,03410
2	1%E	2,00282	1,94341	2,97	0,05941
3	0.5%E	2,00460	1,97250	1,60	0,03210
4	0,2%E	2,00044	1,94862	2,59	0,05182
5	0.1%E	2,00866	1,98749	1,05	0,02117
6	0,05%E	2,00826	1,97790	1,51	0,03036
7	0,01%E	2,00461	1,97198	1,63	0,03263

Gdje je: x%E – maseni udio enzima s obzirom na masu vlakana; m_p – masa obrađenih i neobrađenih vlakana prije obrade; $m_{\text{nakon obrade}}$ – masa obrađenih i neobrađenih vlakana nakon obrade; % - postotak uklonjenih primjesa nakon obrade; $m_{\text{otopljeno}}$ – masa otopljenih primjesa nakon obrade.

Prisutnost postepeno oslobođenih otopljenih tvari, pa tako i raznih primjesa iz vlakna SH iz siječnja 2020. nakon 1, 2 i 3h obrade proteazom prikazano je na Slici 23. Učinkovitost

obrade ogleđa se u promjeni obojenja otopine prema intenzivnijoj nijansi žute (nakon 3h obrade otopina pokazuje najintenzivnije obojenje).

Temeljem navedenog, zaključujemo da su se enzimatskom obradom SH vlakana dobili zadovoljavajući rezultati jer je najvjerojatnije došlo do hidrolize biljnog proteina, npr. strukturnog proteina ekstenzina. Proteolitička razgradnja dodatno je oslobodila primjese koje su fizičkim ili kemijskim vezama povezane s tim proteinom, npr. lignin. Iako proteini čine vrlo mali postotak stabljičnog vlakna, njihova razgradnja proteazom rezultira oslobađanjem elementarnih vlakana iz snopića tehničkog vlakna, odnosno dolazi do defibrilacije vlakna što ćemo u daljnjem istraživanju potvrditi analizom UV-Vis spektara, mjerenjem finoće i čvrstoće, te morfoloških karakteristika SH vlakana.



Slika 23. Alikvoti otopina vlakana obrađeni proteazom – (1) m.o., (2) 1%, (3) 0.5%, (4) 0.2%, (5) 0.1, (6) 0.05%, (7) 0.01%; nakon (a) 1h, (b) 2h i (c) 3h

4.5. UV – Vis spektrofotometrija

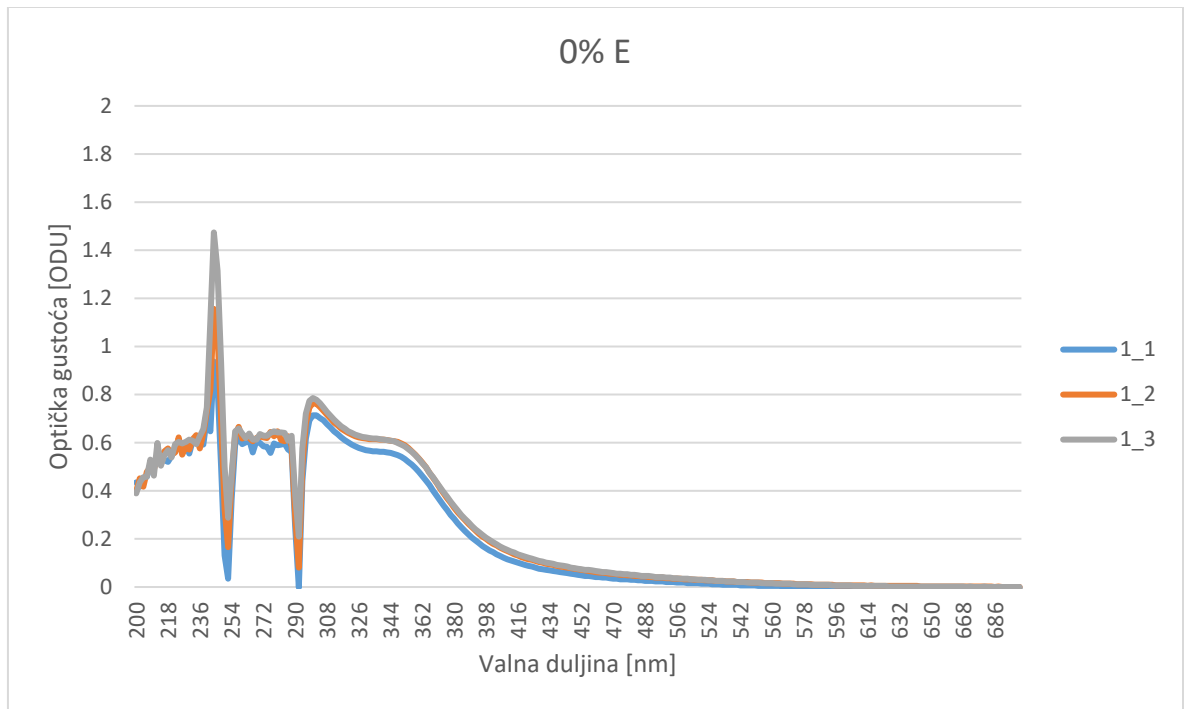
UV – Vis spektroskopija predstavlja neinvazivnu metodu praćenja i utvrđivanja koncentracije ispitivane tvari, proučavanja kemijskih reakcija, identifikacije tvari te ispitivanja strukture molekula. Cilj ovog mjerenja je identifikacija otopljenje tvari u razrijeđenoj otopini enzima različitih koncentracija nakon obrade vlakana SH iz siječnja 2020.

Otpuštanje ukupnih tvari, uključujući netopive ostatke, u svaku od priređenih otopina enzima pa tako i m.o. (matičnu otopinu), praćeno je putem optičke gustoće (O.D.) dobivene iz podataka UV – Vis spektrofotometra prema formuli (3).

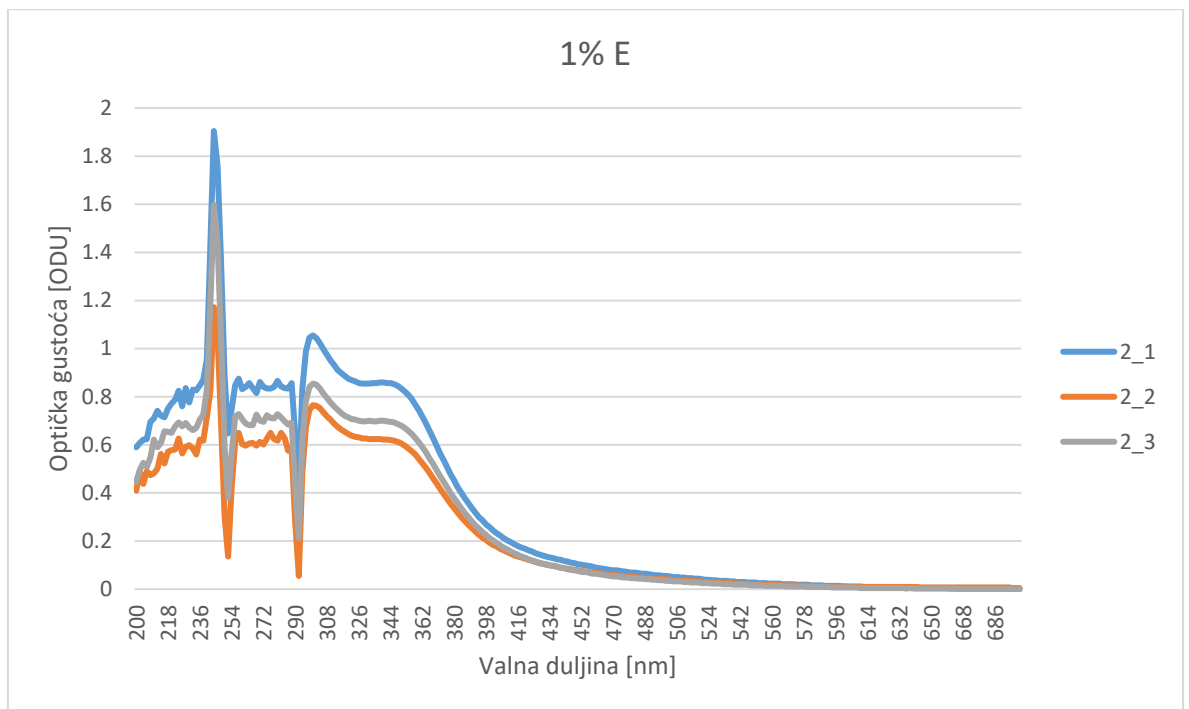
$$\text{O.D.} = (2,303 * A)/t \quad (3)$$

Gdje je: A= apsorbanacija, t= put koji svjetlost mora proći, najčešće širina kivete za ispitivanje ≈ 1 cm.

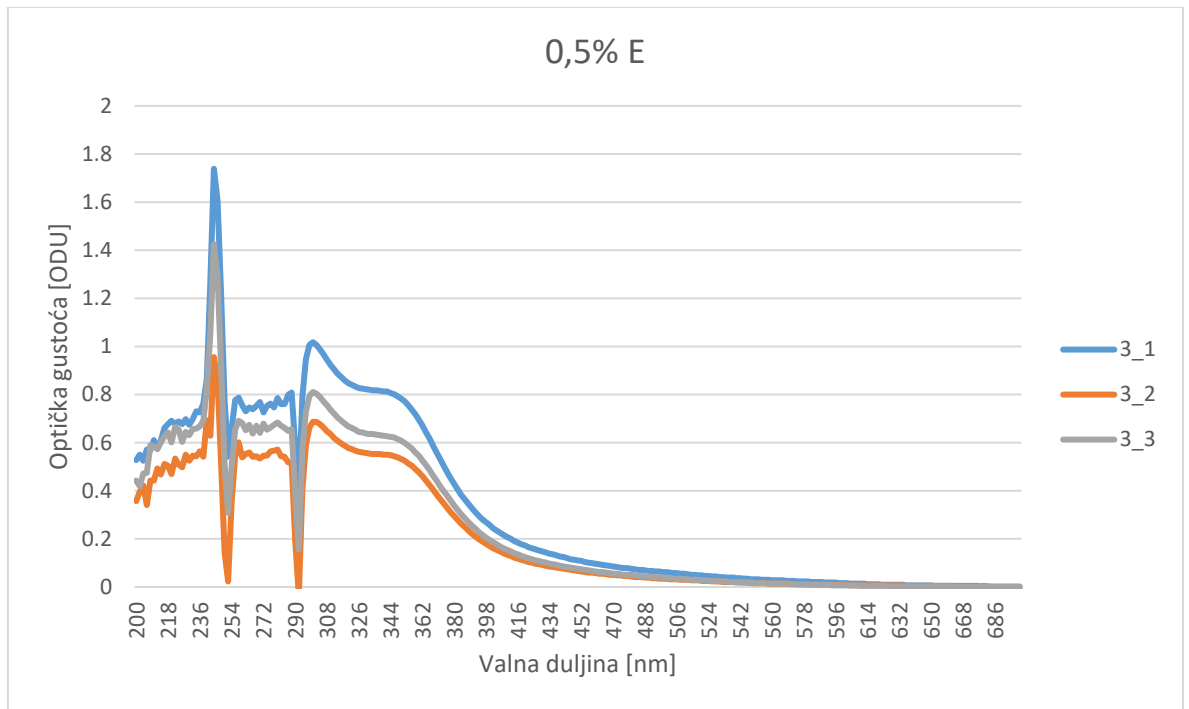
Rezultati O.D. ovise o korištenom optičkom sustavu i njegovoj geometriji, kao što je osjetljivost detektora, udaljenost između uzorka i detektora, i sl. Sukladno napomenutom, pokazalo se da spektrofotometri s različitim optičkim konfiguracijama daju različite O.D. vrijednosti za iste uzorke [76]. Na Slikama 24-30 vidimo grafičke prikaze O.D. razrijeđenih otopina nakon 1, 2 i 3h, koji prikazuju „jaku“ optičku gustoću na λ_{max} 244 , 300 i 340 nm.



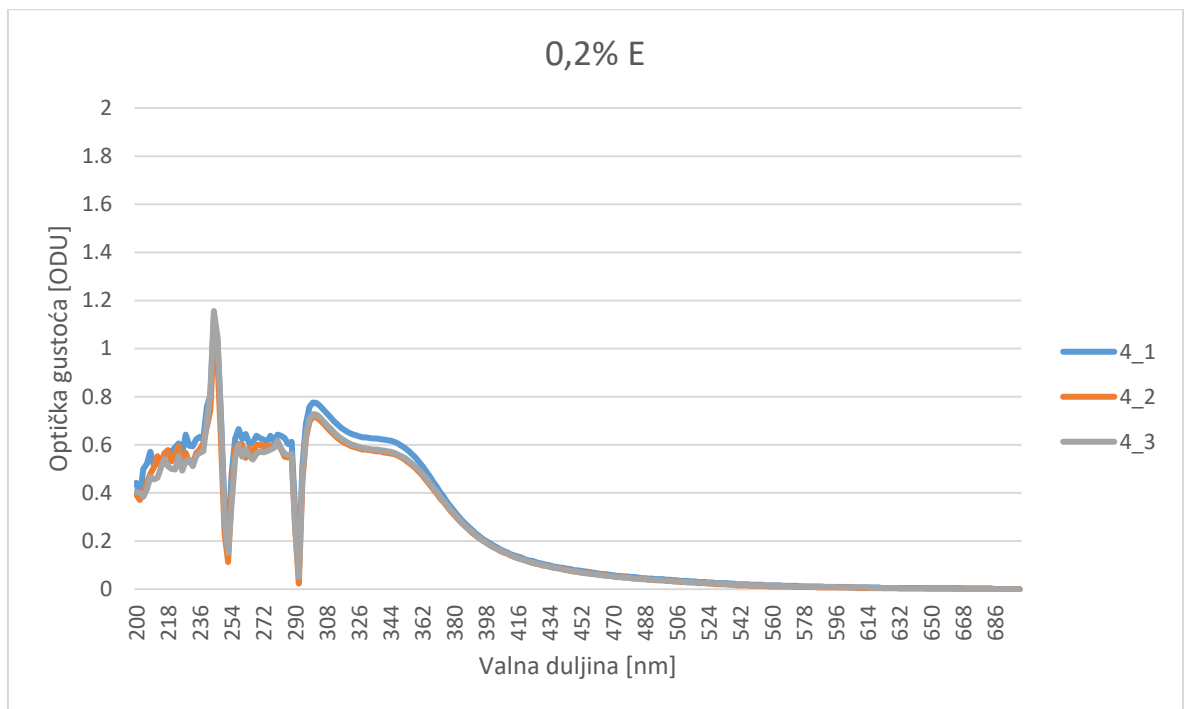
Slika 24. Grafički prikaz O.D. matične otopine nakon obrade 1, 2 i 3h



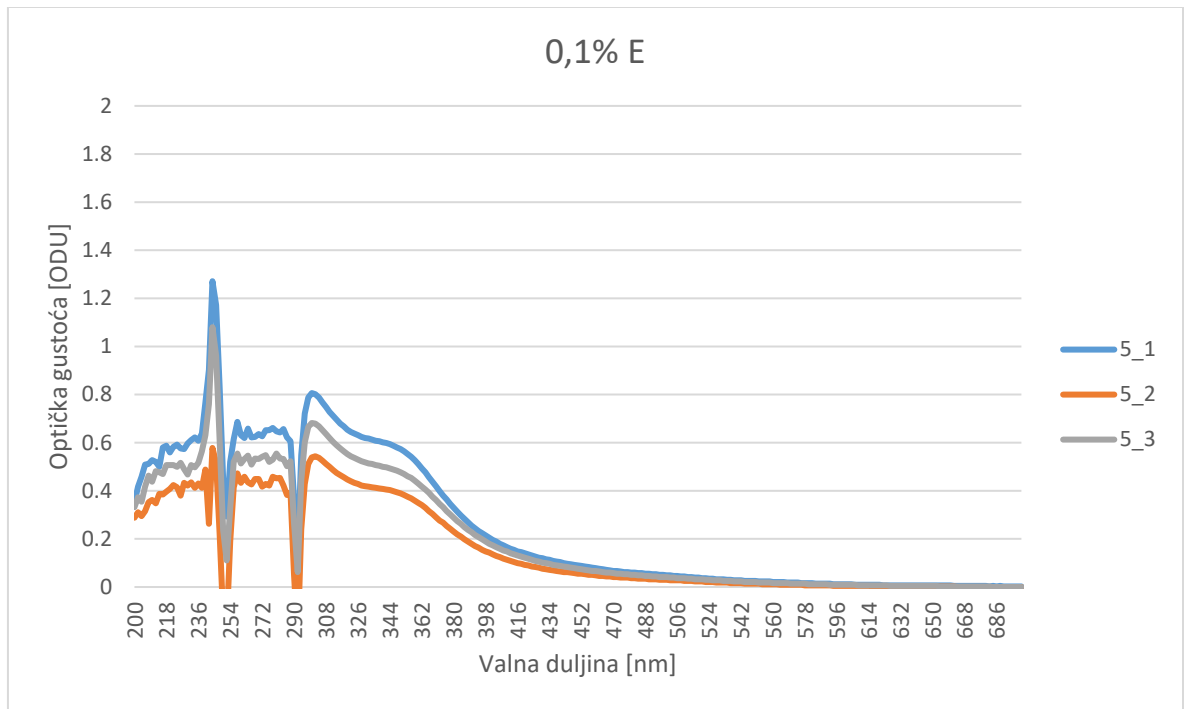
Slika 25. Grafički prikaz O.D. 1% otopine enzima nakon obrade 1, 2 i 3h



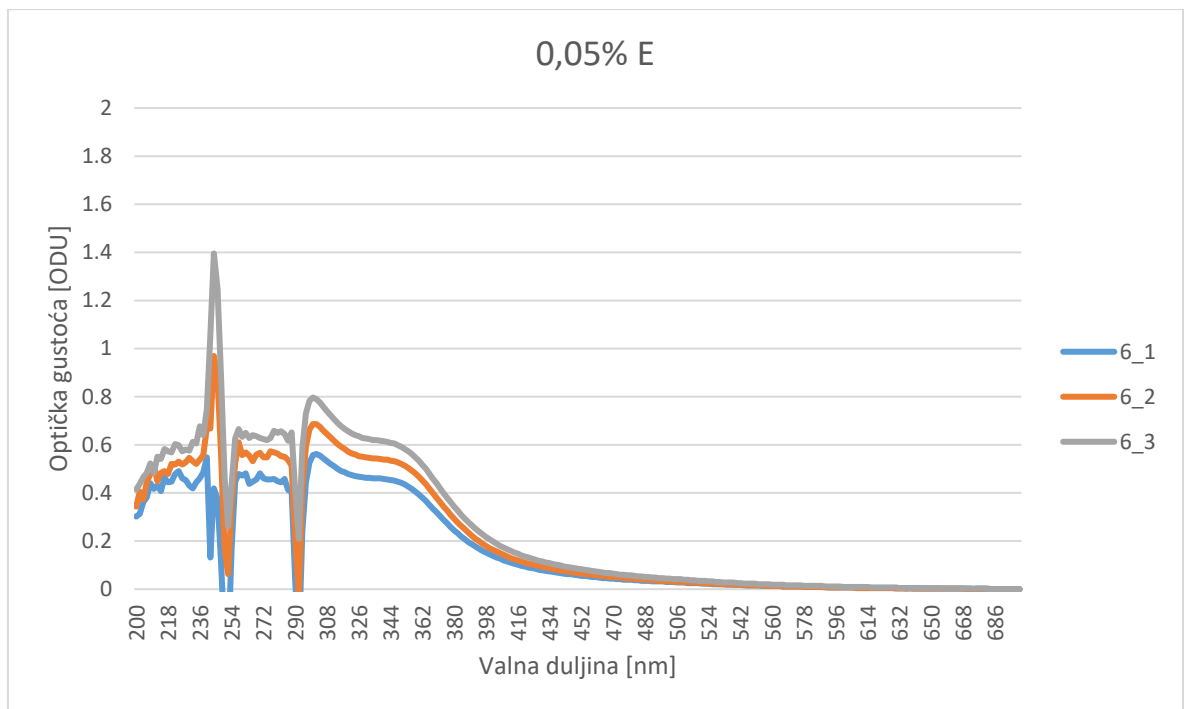
Slika 26. Grafički prikaz O.D. 0,5% otopine enzima nakon obrade 1, 2 i 3h



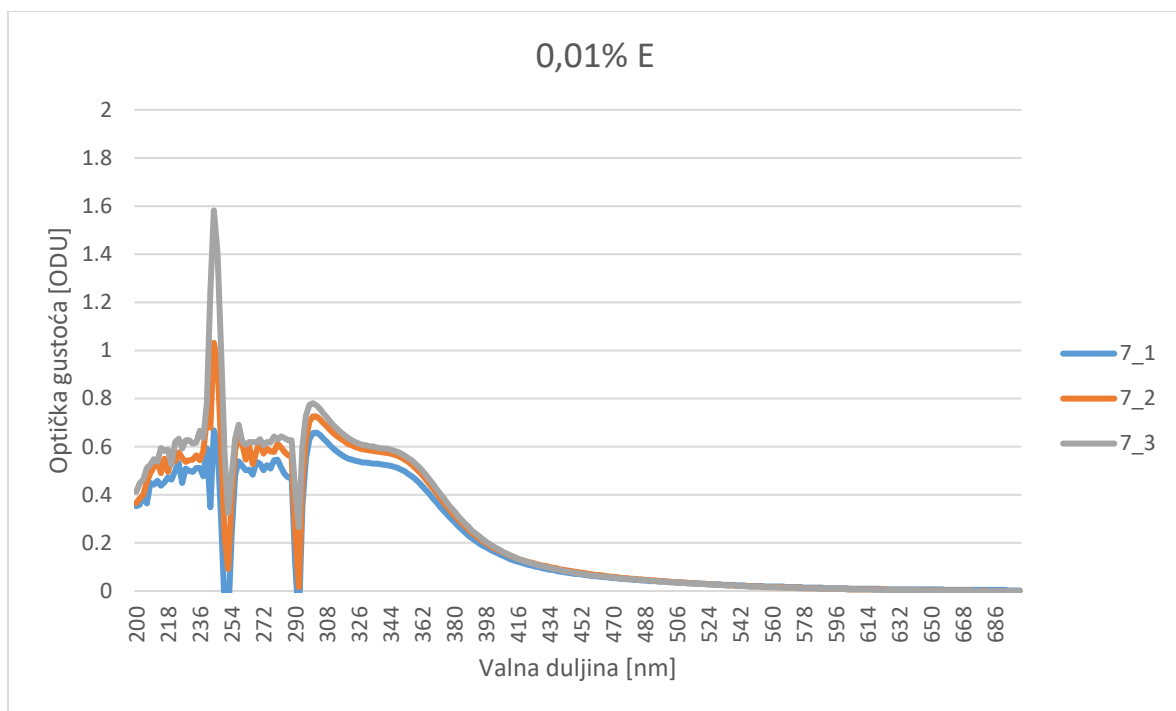
Slika 27. Grafički prikaz O.D. 0,2% otopine enzima nakon obrade 1, 2 i 3h



Slika 28. Grafički prikaz O.D. 0,1% otopine enzima nakon obrade 1, 2 i 3h

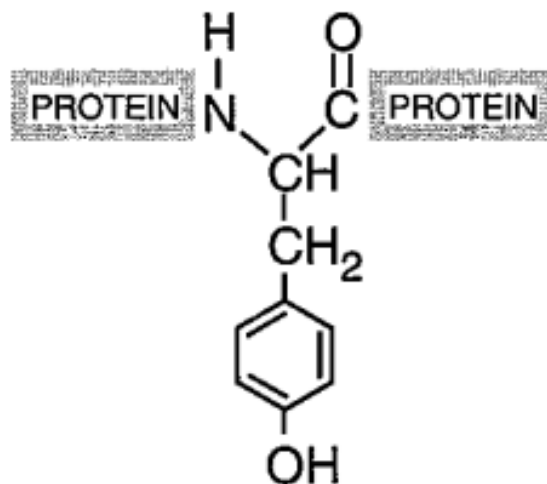


Slika 29. Grafički prikaz O.D. 0,05% otopina enzima nakon obrade 1, 2 i 3h



Slika 30. Grafički prikaz O.D. 0,01% otopine enzima nakon obrade 1, 2 i 3h

Pikovi u području λ_{\max} 244 i 300 nm koriste se za određivanje prisutnosti spojeva koji sadrže aromatske prstene, poput lignina ili biljnog proteina koji između ostalog sadrže i ostatke aromatskih aminokiselina [77, 78]. Prikaz molekularne strukture biljnog proteina ekstenzina bogatog aminokiselinama možemo vidjeti na Slici 31.



Slika 31. Molekularna struktura biljnog proteina ekstenzina [79]

Mjerenjem optičke gustoće možemo usporediti koliko su neke otopine prozirne ili procijeniti koncentraciju neke otopljene tvari u tim otopinama. Što je veća koncentracija otopljene tvari, to će otopina biti optički gušća. To znači da će sljedeće vrijednosti O.D. označavati [80]:

- *O.D.* = 1; omogućeno je propuštanje 10% svjetlosti kroz uzorak,
- *O.D.* = 2; omogućeno je propuštanje 1% svjetlosti kroz uzorak,
- *O.D.* = 3; omogućeno je propuštanje 0.1% svjetlosti kroz uzorak,
- *O.D.* = 4; omogućeno je propuštanje 0.01% svjetlosti kroz uzorak.

Temeljem navedenog, možemo zaključiti da uzorak koji ima O.D. veći od 3, označava da je detektor prilikom mjerenja detektirao samo 1 foton svjetlosti od 1000. Stoga, takva mjerenja će imati veću pogrešku i manju preciznost od mjerenja izvedenih pri nižem O.D. Radi bolje preciznosti mjerenja i manje pogreške, te prema grafovima na Slikama 24-30, najbolje rezultate nam daju one otopine čiji je O.D. veći od 0.5 a manji od 1.5.

Iz rezultata O.D.₂₄₄ navedenih u Tablici 15 možemo primijetiti da pufer bez proteaze (0 mg/ml) postepeno oslobađa otopljene tvari, pa tako i ostale primjese iz vlakna SH, oznake O.D.₂₄₄ u Uzorku 1 kroz 1, 2 i 3h – 0.937, 1.156 i 1.474. Međutim, dodatkom proteaze u različitim udjelima (0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 i 1%) moguće je dobiti bolje rezultate mjerenja, odnosno doći će do otpuštanja veće količine materijala u supernatant kroz isto razdoblje. Gledajući sa ekološkog i ekonomskog aspekta, najučinkovitiju obradu, imat će 0.01% otopina (Uzorak 7) nakon 3h obrade. O.D.₂₄₄ Uzorka 7 nakon 3h iznosi 1.582, što nam ukazuje na područje visoke optičke gustoće, odnosno visoke koncentracije otopljene tvari.

Tablica 15. Optička gustoća pri valnoj duljini 244 nm supernatanta vlakana SH iz siječnja 2020. tretiranih različitim koncentracijama enzima proteaze

Uzorak	Opis	OD ₂₄₄			OD ₃₀₀			OD ₃₄₀		
		1h	2h	3h	1h	2h	3h	1h	2h	3h
1	0%E	0,937	1,156	1,474	0,714	0,765	0,785	0,562	0,613	0,613
7	0,01%E	0,668	1,032	1,582	0,656	0,725	0,781	0,525	0,576	0,592
6	0,05%E	0,419	0,970	1,396	0,557	0,686	0,797	0,458	0,539	0,615
5	0,1%E	1,271	0,578	1,080	0,806	0,539	0,682	0,601	0,408	0,500
4	0,2%E	1,131	1,055	1,156	0,776	0,716	0,728	0,622	0,569	0,576
3	0,5%E	1,739	0,956	1,426	1,018	0,686	0,811	0,813	0,550	0,629
2	1,00%E	1,905	1,172	1,598	1,055	0,765	0,854	0,859	0,622	0,700

Gdje je: OD_x-optička gustoća pri valnoj duljini x; y_h –vrijeme obrade u satima; z%E – maseni udio enzima s obzirom na masu vlakana; Uzorak 1-Uzorak 7 –oznaka kupelji koja se analizira.

Sung, L. S. i sur. [52] u svom patentu navode činjenicu da je najuspješnija obrada dobivena dodatkom 0.24 – 24 U proteaze na gram materijala. Jedinica (U) proteaze definirana je kao količina proteaze sposobna hidrolizirati kazein kako bi se proizvela boja jednaka 1.0 μmol-u (181 μg) tirozina u minuti pri pH 7.5 i 37 °C. Prethodno navedenu tvrdnju potvrđujemo činjenicom da je najbolje rezultate pokazao Uzorak 7 koji je u sebi sadržavao 1.6 U/g proteaze.

4.6. Čvrstoća i finoća vlakna

4.6.1. Određivanje čvrstoće i finoće neobrađenog vlakna *Side Hemaphrodite* (L.) Rusby

Prirodna vlakna zbog svoje anizotropne strukture imaju anizotropna svojstva. Naprezanja u smjeru uzdužne osi vlakna su zbog toga daleko veća od naprezanja okomita na os vlakna. Sila pri kojoj dolazi do prekida vlakna je tzv. prekidna sila (F), dok se čvrstoća može izraziti kao omjer F i finoće (duljinske mase) vlakna. Finoća se može izraziti kao mjera za površinu poprečnog presjeka, odnosno kao duljinska masa koja predstavlja omjer mase i duljine vlakna. Možemo reći da je duljinska masa vlakna manja što je ono finije i obratno [43].

Glavni pokazatelj mehaničkih svojstva stabljičnih vlakana je biokemijska raznolikost. Vlačna čvrstoća i Youngov modul vlakna raste sa povećanim udjelom celuloze, dok zbog svoje amorfne prirode, povećanim udjelom hemiceluloze dolazi do smanjenja čvrstoće vlakana. Čvrstoća vlakana je obrnuto proporcionalna prekidnom istezanju, pa će

vlakna veće čvrstoće imati manje prekidno istežanje. Finoća stabljичnog vlakna ovisi o strukturnim karakteristikama sekundarne stanične stijenke koja se uglavnom sastoji od celuloze te u manjim količinama lignina. Udio lignina može utjecati na finoću vlakna, te će vlakna koja imaju veći udio lignina pokazivati manju finoću. Na biološku finoću vlakna može utjecati genetika, okoliš, oblik i duljina elementarnih vlakana, njihov broj u snopu vlakana, pa tako i metoda ekstrakcije vlakana [35, 70].

Mehanička svojstva kao što su vlačna čvrstoća, prekidno istežanje i finoća vlakna SH ispitana su na uređajima Vibroskop 500 i Vibrodyn 500 te prikazana u Tablici 16. Radi veće vjerodostojnosti rezultata, mjerenja su provedena na 1000 uzoraka vlakana SH iz siječnja 2020.

Tablica 16. Vlačna čvrstoća, prekidno istežanje i finoća vlakna SH

	Finoća (dtex)	Prekidna sila (cN)	Prekidno istežanje (%)	Vlačna čvrstoća (cN/tex)	Youngov modul (cN/dtex)
\bar{X}	57,25	370,40	5,81	73,48	116,20
s	19,91	79,15	1,11	35,59	60,55
CV	34,77	21,37	19,03	48,44	52,11
$Pgg\%$	1,23	4,91	0,07	2,21	3,75

Gdje je: finoća – predstavlja omjera mase i duljine vlakna; prekidna sila – sila pri kojoj vlakno prekida; prekidno istežanje – relativna promjena duljine uzorka u trenutku prekida; vlačna čvrstoća – omjer prekidne sile i finoće vlakna; Youngov modul – opterećenje koje je potrebno da se duljina uzorka udvostruči.

Tablica 17. Vlačna čvrstoća i prekidno istežanje odabranih vlakana [43]

Vlakno	Vlačna čvrstoća (cN/tex)	Prekidno istežanje (%)
<i>pamuk</i>	19 – 42	5,6 – 7,1
<i>laneno</i>	26 – 77	3 – 4
<i>vuna</i>	11 – 14	30 – 42
<i>viskoza (CV)</i>	16 – 30	15 – 30
<i>p – aramidno (Kevlar)</i>	140 – 250	1 – 4
<i>polipropilen (PP)</i>	22 – 60	15 – 50
<i>stakleno (GF)</i>	200 – 280	1,5 – 2

Gdje je: vlačna čvrstoća - omjer prekidne sile i finoće vlakna; prekidno istežanje – relativna promjena duljine uzorka u trenutku prekida.

Usporedbom dobivenih rezultata s već poznatim vrijednostima vlačne čvrstoće i prekidnog istežanja lana kao predstavnika stabljičnih vlakana iz Tablice 17, možemo zaključiti kako je vlakno SH dovoljno žilavo i čvrsto, te kompatibilno ostalim stabljičnim vlaknima, i samim time pogodno za korištenje u široke industrijske svrhe gdje je potrebna kombinacija lakoće, snage i žilavosti.

4.6.2. Određivanje čvrstoće i finoće obrađenih vlakana *Side Hemaphrodite* (L.) Rusby proteazom

Uklanjanjem neceluloznih tvari iz mreže celuloza – hemiceluloza – lignin te odvajanjem celuloznih fibrila pozitivno utječemo na vlačnu čvrstoću vlakna. Obradom vlakana SH različitim koncentracijama proteaze razgrađujemo proteinski matriks i time pomažemo pri oslobađanju nevlaknatog dijela ili primjesa koje su fizički ili kemijski povezane s biljnim proteinom. Uspješnost enzimatske obrade vlakana SH iz siječnja 2020. ispitala se na uređajima Vibroskop 500 i Vibrodyn 500, a rezultati su prikazani u Tablici 18.

Enzimatskom obradom se očekivalo dobivanje finijih vlakana od neobrađenih, no prema rezultatima iz Tablice 16, ne može se isključivo tvrditi uspješnost enzimatske obrade. Naime, vlakna SH obrađena s 0.1% i 0.2% otopinama enzima pokazuju veću brojčanu vrijednost finoće od neobrađenog uzorka (Uzorak 0%E) tj. manju finoću, dok su obrade s 1% i 0.01% otopinama enzima imale približno jednake vrijednosti finoće u rasponu od 58.40 do 59.21 dtex te su pokazala veću finoću u odnosu na neobrađeni uzorak. Vlačna čvrstoća neobrađenih vlakana SH je nešto manja u usporedbi s obrađenim uzorcima (enzimatska obrada), što ukazuje na blago povećanje čvrstoće vlakana SH nakon enzimatske obrade. Ispitivanja su odrađena na 30 pojedinačnih mjerenja, osim kod vlakana obrađenih sa 0.2% otopinom enzima gdje je napravljeno 100 pojedinačnih mjerenja i vlakana obrađenih s 0.1% otopinom enzima gdje je napravljeno dodatnih 1000 pojedinačnih mjerenja. Vlakna obrađena s 0.1% otopinom enzima pokazala su nešto bolje rezultate vlačne čvrstoće (56.73 cN/tex), ali nakon ispitivanja 1000 pojedinačnih mjerenja, rezultati su i dalje pokazivali visoki koeficijent varijacije koji je normalizirana mjera disperzije u statistici, a vlačna čvrstoća je pokazala još nižu vrijednost te je iznosila 40.61 cN/tex. Temeljem navedenog, zaključuje se da je optimalno napraviti 100 pojedinačnih mjerenja prilikom ispitivanja čvrstoće i finoće prirodnih vlakana.

Enzimatska obrada vlakana SH daje vlakna veće vlačne čvrstoće. Uzrok tome leži u uklanjanju neceluloznih tvari iz mreže celuloza – hemiceluloza – lignin te smanjenju adhezije između elementarnih vlakana. Pošto smo enzimatskom obradom djelovali na uklanjanje proteina ekstenzina, time smo utjecali na defibrilaciju vlakna i na smanjenje prijanjanja između elementarnih vlakana. Iako će enzimatski obrađena vlakna imati inferiornija svojstva od neobrađenih, performanse u kompozitnim tvorevinama mogu biti daleko superiornije zbog veće dostupnosti i interakcije defibriliranih vlakana sa matricom [67].

Tablica 18. Vlačna čvrstoća i finoća vlakna SH iz siječnja 2020. tretiranih različitim koncentracijama proteaze nakon 3h obrade

	Broj mjerjenja	Finoća (dtex)	Vlačna čvrstoća (cN/tex)		Broj mjerjenja	Finoća (dtex)	Vlačna čvrstoća (cN/tex)
<i>Obrada</i>	0%E			<i>Obrada</i>	0,1%E		
\bar{X}	30	64,53	46,77	\bar{X}	30	65.69	56.73
<i>s</i>		22,45	16,47	<i>s</i>		28.92	30.50
<i>CV</i>		34,80	35,21	<i>CV</i>		44.02	53.77
<i>Pgg %</i>		8,03	5,89	<i>Pgg %</i>		10.35	10.91
<i>Obrada</i>	1%E			\bar{X}	1000	65,86	40,61
\bar{X}	30	58,40	50,92	<i>s</i>		26.84	20.59
<i>s</i>		17,31	20,20	<i>CV</i>		40.76	50.69
<i>CV</i>		29,65	39,68	<i>Pgg%</i>		1.66	1.28
<i>Pgg %</i>		6,19	7,23	<i>Obrada</i>	0.05%E		
<i>Obrada</i>	0,5%E			\bar{X}	30	61,33	54,30
\bar{X}	30	62,31	49,88	<i>s</i>		28.92	27.12
<i>s</i>		15,89	25,77	<i>CV</i>		39.43	49.93
<i>CV</i>		25,49	51,26	<i>Pgg%</i>		10.35	9.70
<i>Pgg %</i>		5,69	9,22	<i>Obrada</i>	0.01%E		
<i>Obrada</i>	0,2%E			\bar{X}	30	59,21	51,03
\bar{X}	100	66,62	51,55	<i>s</i>		30.52	26.80
<i>s</i>		23,44	26,58	<i>CV</i>		51.54	52.53
<i>CV</i>		35,18	51,56	<i>Pgg%</i>		10.92	9.59
<i>Pgg %</i>		4,59	5,21				

Gdje je: x%E – maseni udio enzima s obzirom na masu vlakana; finoća – predstavlja omjera mase i duljine vlakna; vlačna čvrstoća – omjer prekidne sile i finoće vlakna.

Kako bi postala konkurentnija alternativa sintetskim vlaknima, potrebno je razumjeti varijabilnost svojstava prirodnih stabljičnih vlakana. Standardizacijom odnosa između ovih

vlakana te njihovih svojstava proširit će se njena primjena u raznim granama industrije. Tri glavna čimbenika koja objašnjavaju varijabilnost u mehaničkim svojstvima prirodnih vlakana su: agronomski, fizikalni te primijenjena metoda obrade vlakana [39]. *Nelson, J.W. i sur.* [39] u svom su radu uspjeli smanjiti varijaciju vlačne čvrstoće konoplje sa 62% na 53% te lanenih vlakana sa 66% na 49% i modula sa 74% na 36%. Temeljem navedenog rada možemo zaključiti da dobivene varijabilnosti u čvrstoći vlakna SH (48,44%) su i dalje u dopuštenim granicama. Iako su vrijednosti varijabilnosti svojstava vlakna SH u dopuštenim granicama, one i dalje predstavljaju velike izazove pri razvoju kompozitnih proizvoda na bazi stabljičnih vlakana.

4.7. Skenirajući elektronski mikroskop

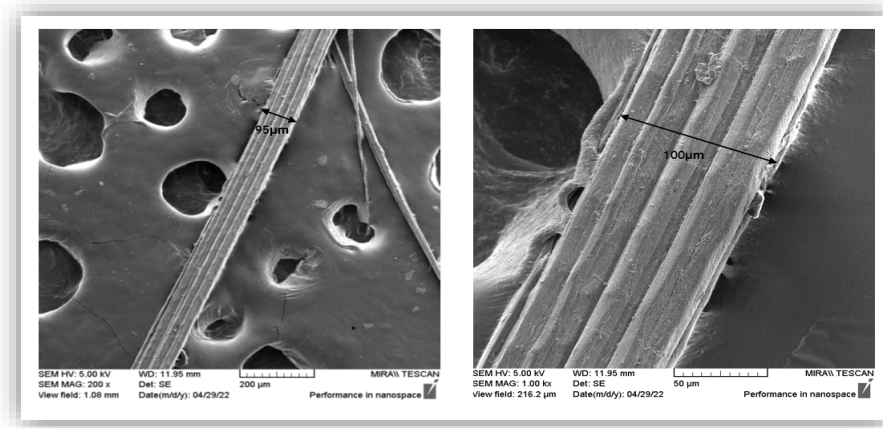
4.7.1. Morfološke karakteristike neobrađenog vlakna *Side Hermaphrodite* (L.) Rusby

Morfološke karakteristike vlakna SH analizirane su pomoću SEM-a. Stabljična vlakna SH su tehnička vlakna koja se sastoje od niza elementarnih vlakana međusobno slijepljenih unutarnjim pektinom. Tehnička vlakna izolirana su iz stabljike alkalnom maceracijom pod utjecajem mikrovalne energije.

Svako tehničko vlakno može se smatrati kompozitnim sustavom strukturiranim od mreže ultrafinih celuloznih vlakana ugrađenih u matricu hemiceluloze i lignina [70]. Na slici 24 predstavljen je SEM prikaz uzdužnog presjeka vlakna SH gdje su vidljive poprečne nejednolikosti koje nazivamo koljenca. Koljenca predstavljaju slabe točke vlakna u koje prodiru razne kemikalije i vlaga, te tako utječu na svojstva vlakana. Promjeri stabljičnih vlakana iste vrste međusobno se razlikuju te pokazuju varijabilnosti u svojstvima, zbog čega se može reći da ne postoji niti jedno tehničko vlakno jednakih svojstava jer je svako individualno kao i sam otisak prsta.

Bitno je za naglasiti činjenicu da sva prirodna tehnička vlakna pokazuju varijabilnosti u svojstvima, pa tako i u debljini vlakna koje nije jednolično kroz cijelu njegovu dužinu. Prethodnu činjenicu možemo potkrijepiti Slikom 32 gdje je prikazan uzdužni presjek istog vlakna različitih povećanja, nejednoličnih promjera presjeka kroz cijelu dužinu (95 i 100 μm). Također, na slici su vidljiva elementarna vlakna čiji se promjeri presjeka kreću od 10 do 20 μm . Površina testiranih vlakana je hrapavija zbog maceracije s NaOH gdje je došlo do uklanjanja površinskih nečistoća, neceluloznih materijala, anorganskih tvari i voskova.

Uklanjanje površinskih nečistoća može rezultirati boljom adhezijom između vlakna i matrice, a pritom olakšati mehaničku interakciju i kemijsku reakciju s raznim polimerima.

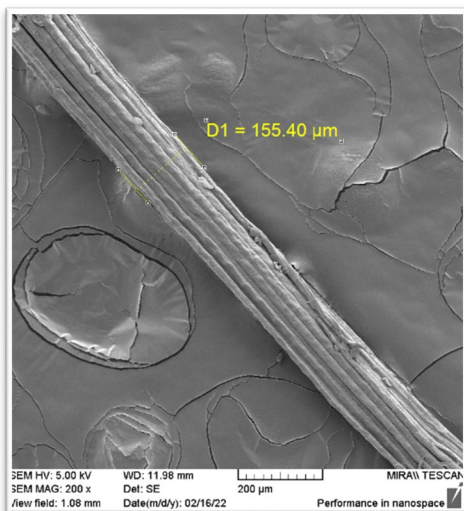


Slika 32. SEM snimka uzdužnog presjeka vlakna SH

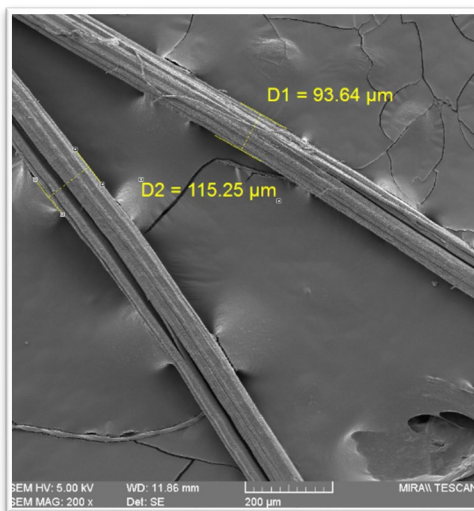
4.7.2. Morfološke karakteristike obrađenih vlakana *Side Hemaphrodite* (L.) Rusby proteazom

Slika 33 predstavlja utjecaj enzimatske obrade proteazom različitih koncentracija na vlakno SH I. god. II. roka. Enzimatske obrade rezultirale su defibrilacijom tehničkog vlakna koja je prikazana u obliku pukotina na površini vlakna. Uvidom u priložene SEM slike možemo primijetiti da obradom vlakana s 0.05 i 0.01% otopinom enzima dobivamo zaglađeniju površinu, iako dolazi do defibrilacije i oslobađanja elementarnog vlakna, što je i vidljivo na (h) slici. Izbrazdana površina vlakana naglašenija je pri 1, 0.5, 0.2 i 0.1% obradama, dok je kod vlakana obrađenih samo m.o. došlo do pojave neznatnih pukotina zbog nerazgrađenog proteinskog matriksa.

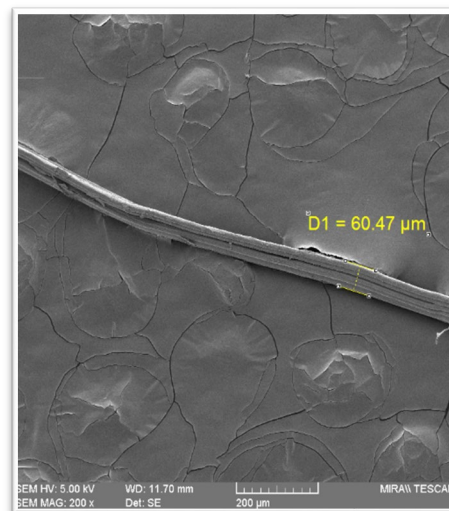
Pojava pukotina te odvajanje elementarnih vlakana dokazuje djelovanje proteaza na stabiljno vlakno u kojem dolazi do razgradnje proteinskog matriksa te oslobađanja nevlaknatog materijala koji je fizički ili kemijski povezan s biljnim proteinom. Također, mogući razlog smanjenja finoće obrađenih vlakana leži u omjeru nastale pukotine, nepotpunoj defibrilaciji te pojavi veće količine stršećih elementarnih vlakana.



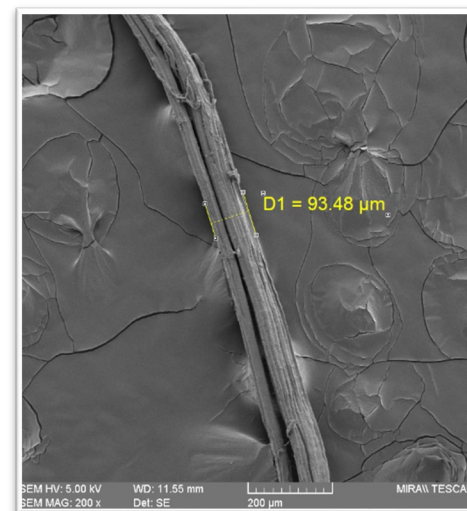
(a)



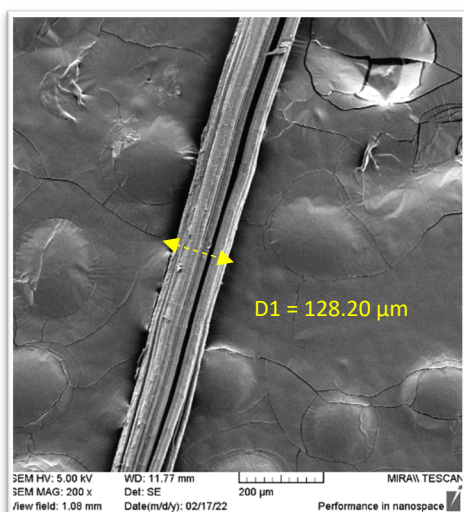
(b)



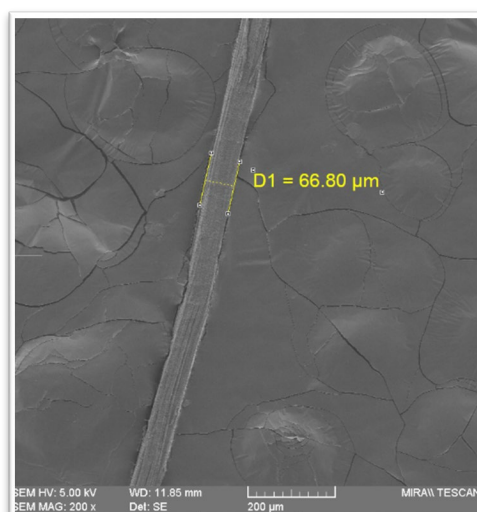
(c)



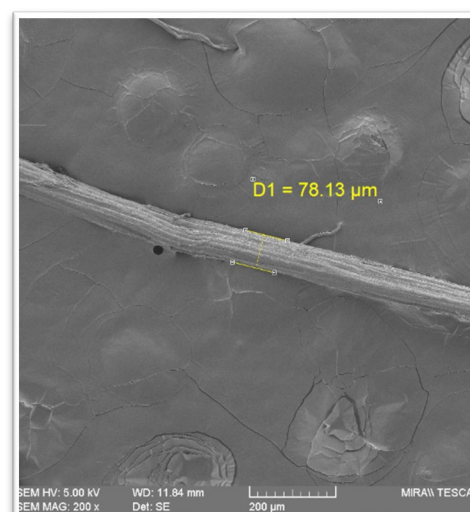
(d)



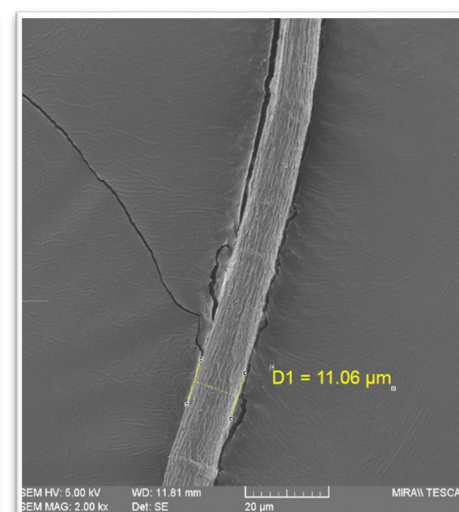
(e)



(f)



(g)



(h)

Slika 33. SEM prikaz utjecaja enzimske obrade proteazom različitih koncentracija na vlakno SH iz siječnja 2020. (a) m.o., (b) 1%, (c) 0.5%, (d) 0.2%, (e) 0.1%, (f) 0.05%, (g) 0.01%, (h) elementarno vlakno obrađeno 0.01% proteazom

5. ZAKLJUČAK

Ovim diplomskim radom dobili smo uvid u neke od potencijala koji se kriju u uzgoju biljke *Sida hermaphrodite* (L.) Rusby. Naime, dokazali smo njenu primjenu kao sirovine za proizvodnju vlakana te mogućnost njene upotrebe kao ojačala u biokompozitima.

Rezultati ovog rada potvrđuju da se metoda fizikalno/kemijske obrade vlakna SH potpomognuta mikrovalnom energijom može uspješno koristiti za proizvodnju vlakana, sa svojstvima prikladnim za primjenu u tekstilstvu i kompozitima. Primjenom ove metode ekstrakcije vlakana vrijeme proizvodnje i potrošnja energije značajno se skraćuje.

Temeljem provedenog ispitivanja da je repriza u vlaknu SH 9.99%, a udio vlage 6.24% možemo zaključiti da ono ima dobra sorpcijska svojstva slična onim kod drugih stabličnih vlakana. Iako ono predstavlja dobro svojstvo kod primjene u tekstilstvu, stablična vlakna je potrebno obraditi različitim sredstvima kako bi im se smanjila hidrofilnost i pritom razvila bolja kompatibilnost sa hidrofobnom matricom, te na kraju došlo do boljih svojstava biokompozita.

Vlakno SH svojom gustoćom od $1,576 \text{ g/cm}^3$ može konkurirati GF čija je gustoća $2,54 \text{ g/cm}^3$ i tako u kompozitnoj primjeni smanjiti strukturnu masu i cijenu, a povećati ekološku prihvatljivost. Dobivenim rezultatima vlačne čvrstoće i prekidnog istezanja možemo zaključiti kako je vlakno SH dovoljno žilavo i čvrsto, te kompatibilno ostalim stabličnim vlaknima koja su pogodna za korištenje u široke industrijske svrhe gdje je potrebna kombinacije lakoće, snage i žilavosti.

Površina vlakna SH modificirana je enzimatskom obradom kako bi se poboljšalo prijanjanje između polimerne matrice i ojačala, i time dobila bolja svojstva vlakna. Iako enzimatskom obradom dobivamo vlakna manje čvrstoće, uklanjanjem mreže celuloza – hemiceluloza – lignin dodatno razvlaknujemo tehničko vlakno i time povećavamo dostupnost i interakcije tako defibriliranih vlakana s matricom. Gledajući sa ekološkog i ekonomskog aspekta, najučinkovitiju obradu vlakna dobit ćemo obradom s 0.01% otopinom enzima nakon 3h obrade.

Ostaci nakon ekstrakcije vlakana pokazali su se kao kvalitetna biomasa za proizvodnju krutih biogoriva. Ovim radom se ostvarilo potpuno iskorištavanje sirovine biljke SH, a time i postizanje kružnog modela gospodarstva. Tranzicija prema kružnom gospodarstvu nije jednostavan proces, no on je nužan kako bi dugoročno riješili probleme klimatskih promjena i ispunili ciljeve zadane Europskim Zelenim planom kojim bi Europa trebala postati prvi klimatski neutralan kontinent.

6. LITERATURA

- [1] Communication from the Commission to the European Parliament, the European Council, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. European New Green Deal, Brussels 12.11.2019.
- [2] Miketić – Curman, S.: Primjena koncepta kružnog gospodarstva i industrije ekologije kao doprinos održivom razvoju i zaštiti okoliša, *Sigurnost* 62 (4), 2020, 369-375, <https://hrcak.srce.hr/file/362275>, *Pristupljeno* 10.5.2022.
- [3] Gudelj Velaga, A. i sur: Energy utilisation of biofibre production residues – circular economy approach, Sveučilište u Zagrebu, 48th Symposium Actual Tasks on Agricultural Engineering, 2021, 463-472
- [4] <https://www.ekonomska-klinika.hr/2020/07/26/kruzno-gospodarstvo/>, *Pristupljeno* 27.2.2021.
- [5] Odluka o donošenju Izmjena Plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017.–2022. godine, NN 1/2022 (3.1.2022.), https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2022_01_1_1.html, *Pristupljeno* 11.5.2022.
- [6] Hopkinson, P. et.al.: Managing a Complex Global Circular Economy Business Model: Opportunities and Challenges, *California Management Review* 60 (3), 2018, 71-94, <https://doi.org/10.1177/0008125618764692>
- [7] Komunikacija komisije Europskom parlamentu, vijeću, Europskom gospodarskom i socijalnom odboru regija, Novi akcijski plan za kružno gospodarstvo, Za čišću i konkurentniju Europu, Europska komisija, Bruxells, 2020, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:52020DC0098&from=DA>, *Pristupljeno* 11.5.2022.
- [8] Luttenberger, L. R.: Waste Management Challenges In Transition To Circular Economy – Case Of Croatia, *Journal of Cleaner Production*, 2020, 120495. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120495>
- [9] Andabaka, A., Beg, M., Gelo, T.: Challenges of circular economy in Croatia, *International Journal of Multidisciplinarity in Business and Science* 4 (5), 2018, 115-126, <https://hrcak.srce.hr/205532>, *Pristupljeno* 14.5.2022.

- [10] <https://www.dukat.hr/magazin/nas-projekt-kruznog-gospodarstva-od-otpadne-kartonske-ambalaze-do-toaletnih-rucnika-i-papira/>, *Pristupljeno* 18.3.2022.
- [11] <https://dan.hr/posjeta-nasadu-ljesnjaka-u-sklopu-projekta-citycircle/>, *Pristupljeno* 18.3.2022.
- [12] https://institutodrzivemode.hr/?page_id=99, *Pristupljeno* 18.3.2022.
- [13] <http://www.crowdfundingacademy.eu/blog/11-crowdfunding-mudrosti-iz-prve-ruke>, *Pristupljeno* 21.3.2022.
- [14] Gaidukova, G. et.al.: Spent coffee waste as a renewable source for the production of sustainable poly(butylene succinate) biocomposites from a circular economy perspective, *RSC Advances* 11 (30), 2021, 18580-18589, <https://doi.org/10.1039/D1RA03203H>
- [15] Zhou, Y. et.al.: A circular economy use of recovered sludge cellulose in wood plastic composite production: Recycling and eco-efficiency assessment, *Waste Management* 99, 2019, 42-48, <https://doi:10.1016/j.wasman.2019.08.037>
- [16] Righetti, M. et.al.: Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Biocomposites Made of Poly(lactic acid) and Potato Pulp Powder, *International Journal of Molecular Sciences* 20 (3), 2019, 675-691, <https://doi:10.3390/ijms20030675>
- [17] Niculescu, M.D. et.al.: Biocomposites based on collagen and keratin with properties for agriculture and industrie applications, *The EuroBiotech Journal* 3 (3), 2019, 160-166, <https://doi.org/10.2478/ebtj-2019-0019>
- [18] Alzate Acavedo, S. et.al.: Recovery of Banana Waste-Loss from Production and Processing: A Contribution to a Circular Economy, *Molecules* 26 (17), 2021, 5282, <https://doi.org/10.3390/molecules26175282>
- [19] <https://saathipads.com/pages/our-impact>, *Pristupljeno* 21.3.2022.
- [20] Vu, H.P. et.al.: A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks, *Science of The Total Environment*, 2020, 140630–. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140630>

- [21] Environment Canada, Recovery Strategy for the Virginia Mallow (*Sida hermaphrodita*) in Canada, Species at Risk Act Recovery Strategy Series, Environment, Canada, Ottawa, 23, 2015, https://www.registrelep-sararegistry.gc.ca/virtual_sara/files/plans/rs_virginia_mallow_e_final.pdf, *Pristupljeno* 22.3. 2022.
- [22] Krička, T. i sur.: Nova energetska kultura *Sida hermaphrodita* u Republici Hrvatskoj, Pregledni rad, Glasnik zaštite biljka 40 (5), 2017, 44-49, <https://doi.org/10.31727/gzb.40.5.5>
- [23] Borkowska, H., Molas, R.: Two extremely different crops, *Salix* and *Sida*, as sources of renewable bioenergy, *Biomass and Bioenergy* 36, 2012, 234-240, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.10.025>
- [24] Jurišić, V. i sur.: Energetska valorizacija biomase kulture *Sida hermaphrodita*, prezentacija Sveučilišta u Zagrebu Agronomski fakultet, 2017, <https://www.sumari.hr/biomasa/dvanaestidanibiomase/09.pdf>, *Pristupljeno* 12.6.2022.
- [25] Bilandžija, N. et.al.: Effect of Harvest Season on the Fuel Properties of *Sida hermaphrodita* (L.) Biomass as Solid Biofuel, *Energies* 11 (12), 2018, <https://doi.org/10.3390/en11123398>
- [26] Matin, A. i sur.: Proizvodnja energije iz sječke *Sida hermaphrodite* kao čvrstog biogoriva, *Agricultural Engineering* 10, 2020, 573-577
- [27] von Gehren, P. et.al.: A practical field trial to assess the potential of *Sida hermaphrodita* as a versatile, perennial bioenergy crop for Central Europe, *Biomass and Bioenergy* 122, 2019, 99-108, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.004>
- [28] Jablonowski, N.D. et.al.: Full assessment of *Sida* (*Sida hermaphrodita*) biomass as a solid fuel, *GCB Bioenergy* 12 (8), 2020, 618-635, <https://doi.org/10.1111/gcbb.12694>
- [29] Šiaudinis, G. et.al.: The assessment of Virginia mallow (*Sida hermaphrodita* Rusby) and cup plant (*Silphium perfoliatum* L.) productivity, physicochemical properties and energy expenses, *Energy* 93, 2015, 606-612, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.09.065>

- [30] Jablonowski, N.D. et.al.: Valorization of Sida (Sida hermaphrodita) biomass for multiple energy purposes, GCB Bioenergy 9 (1), 2016, 202-214, <https://doi.org/10.1111/gcbb.12346>
- [31] Lisowski, A. et.al.: Density and porosity of the cut and ground material of energy plants. Annals of Warsaw University of Life Sciences, Agricultural and Forest Engineering 58, 2011, 21-28
- [32] Nahm, M., Morhart, C.: Virginia mallow (Sida hermaphrodita (L.) Rusby) as perennial multipurpose crop: biomass yields, energetic valorization, utilization potentials, and management perspectives, GCB Bioenergy 10 (6), 2017, 393-404, <https://doi.org/10.1111/gcbb.12501>
- [33] Czarnecki, R., Dukarska, D.: Estimating the possibilities of applying Sida hermaphrodita Rusby to the production of low-density particleboards, U Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW, ZPW POZKAL, ISSN 188-5912, 2010, 83-85
- [34] Cezary, P. et.al.: The Quality, Intake, and Digestibility of Virginia Fanpetals (Sida hermaphrodita L. Rusby) Silage Produced under Different Technologies and Its Effect on the Performance of Young Cattle, Animals 11 (2270), 2021, <https://doi.org/10.3390/ani11082270>
- [35] Kovačević, Z.: Development of advanced polylactide nanobiocomposite reinforced with Spartium junceum L. Fibres (Disertacija), 2019, <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:201:290756>, *Pristupljeno 24.5.2022.*
- [36] Lee, C. H. et.al.: A Comprehensive Review on Bast Fibre Retting Process for Optimal Performance in Fibre-Reinforced Polymer Composites, Advances in Materials Science and Engineering, 2020, 1–27, <https://doi.org/10.1155/2020/6074063>
- [37] Höller, M. et.al.: Meadow hay, Sida hermaphrodita (L.) Rusby and Silphium perfoliatum L. as potential non-wood raw materials for the pulp and paper industry, Industrial Crops & Products 167, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113548>
- [38] Žužić, M.: Tretiranje lanenih vlakana natrijevom lužinom i utjecaj koncentracije na mehanička svojstva kompozita s epoksidnom matricom, Diplomski rad, Sveučilište u

Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2021,
<https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:200539>, *Pristupljeno* 26.5.2022.

[39] Nelson, J.W., Bucinell, R.B., Walczyk, D.: Bio-Industrial Materials Institute: Characterization of Natural Fiber Material Property Variability, American Society for Composites 2019., 2019, <https://doi.org10.12783/asc34/31325>

[40] Lakshumu Naidu, A., Jagadeesh, V., Raju Bahubalendruni, M.V.A.: A review on chemical and physical properties of natural fiber reinforced composites, International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET) 8, 2017, 56–68,
<http://www.iaeme.com/IJARET/issues.asp?JType=IJARET&VType=8&IType=1>,
Pristupljeno 28.5.2022.

[41] Kalia, S., Kaith, B. S., Kaur, I.: Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites, Cellulosic Bast Fibers, Their Structure and Properties Suitable for Composite Applications, 2011, 97-119, https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7_4

[42] Munder, F., Hempel, H.: Mechanical and Thermal Properties of Bast Fibers Compared with Tropical Fibers, Molecular Crystals and Liquid Crystals 448 (1), 2006, 197/[799]–209/[811], <https://doi.org/10.1080/15421400500388492>

[43] Andrassy, M., Čunko, R.: Vlakna, Zrinski d.d., Čakovec, 2005.

[44] Alsubari, S. et.al.: Potential of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites in Sandwich Structures: A Review on Its Mechanical Properties, Polymers 13 (3), 423, 2021,
<https://doi.org/10.3390/polym13030423>

[45] Hashim, M. Y. et.al.: The effect of alkali treatment under various conditions on physical properties of kenaf fiber, Journal of Physics: Conference Series 914, 012030., 2017,
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/914/1/012030>

[46] Shuvo, I.I. et.al.: Producing light-weight bast fibers from canola biomass for technical textiles, Textile Research Journal 0 (00), 2019, 1-15,
<https://doi.org/10.1177/0040517519886636>

[47] El Messiry, M.: Natural Fiber Textile Composite Engineering, 2017 by Apple Academic Press, Inc., Canada, ISBN 978-1-315-20751-3, 44-48

- [48] Feigel, B. et.al.: Assessment of Mechanical Property Variation of As-Processed Bast Fibers, Sustainability 11 (9), 2019, 2655–, <https://doi.org/10.3390/su11092655>
- [49] Fidelis, A. et.al.: The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. Journal of Materials Research and Technology 2 (2), 2013, 149–157, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.02.003>
- [50] Bajt, P.: Lambert – Beerov zakon, Završni rad, Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, 2018, <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:178747>, *Pristupljeno* 27.5.2022.
- [51] <https://www.differencebetween.com/difference-between-optical-density-and-absorbance/>, *Pristupljeno* 27.5.2022.
- [52] Sung, L. S., Wood, M., Huang, F.: National Research Council of Canada, Enzymatic preparation of plant fibers, United States Patent, US8, 603, 802 B2
- [53] Dey, P.M.: Plant Biochemistry || The Plant, the Cell and its Molecular Components, 1997, 1–47, <https://doi.org/10.1016/B978-012214674-9/50002-3>
- [54] Trputec, K.: Održivi kompozitni materijali za zrakoplovne primjene, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2021, <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:728562>, *Pristupljeno* 14.10.2021.
- [55] <https://www.latin-is-simple.com/en/vocabulary/adjective/2614/>, *Pristupljeno* 14.10.2021.
- [56] Xiao-Su, Y., Shanyi, D., Litong, Z.: Composite Materials Engineering 1, Fundamentals of Composite Materials; Chapter 1, An Introduction to Composite Materials Xiao-Su Yi, 1 – 69
- [57] <https://biokompoziti.eu/>, *Pristupljeno* 30.5.2022.
- [58] Predavanja iz Vlaknima ojačani kompoziti, Edita Vujasinović, 2020/21. godine
- [59] Bischof, S. i sur.: Dizajn naprednih biokompozita iz energetskih održivih izvora, Izvješće 2020/2021, <https://biokompoziti.eu/>, *Pristupljeno* 14.2.2022.

- [60] ASTM D8171 – 18, Standard test methods for density determination of flax fiber, ASTM International, 2018, https://www.techstreet.com/standards/astm-d8171-18?product_id=2007507, *Pristupljeno*: 14.2.2022.
- [61] Ultrapyc / UltraFoam Pycnometer Operation Manual, http://eodg.atm.ox.ac.uk/eodg/equipment/Pycnometer_user_manual.pdf, *Pristupljeno* 14.2.2022.
- [62] ASTM D 3822, Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibers, ASTM International, 2020, https://www.astm.org/d3822_d3822m-14r20.html, *Pristupljeno* 14.2.2022.
- [63] Vibroskop 500, <https://lenzing-instruments.com/wp-content/uploads/2019/06/vp500.pdf>, *Pristupljeno* 14.2.2022.
- [64] Vibrodyn 500, <https://lenzing-instruments.com/wp-content/uploads/2019/06/vn500.pdf>, *Pristupljeno* 14.2.2022.
- [65] <https://www.ttf.unizg.hr/en/sem-laboratory/603>, *Pristupljeno* 14.2.2022.
- [66] Šimeg, L.: Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014, <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:746386>, *Pristupljeno* 15.2.2022.
- [67] De Prez, J. et.al.: Enzymatic treatment of flax for use in composites, Biotechnology Reports, e00294., 2018, <https://doi.org/10.1016/j.btre.2018.e00294>
- [68] Guo, F. et.al.: An Effective Degumming Enzyme from Bacillus sp, Y1 and Synergistic Action of Hydrogen Peroxide and Protease on Enzymatic Degumming of Ramie Fibers, BioMed Research International 2013, 1-9, <https://doi.org/10.1155/2013/212315>
- [69] Akinyemi, A. B., Omoniyi, E. T., Onuzulike, G.: Effect of microwave assisted alkali pretreatment and other pretreatment methods on some properties of bamboo fibre reinforced cement composites, Construction and Building Materials 245, 2020, 118405–, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118405>

- [70] Kovacevic, Z., Vukusic, S. B., Zimmiewska, M.: Comparison of Spanish broom (*Spartium junceum* L.) and flax (*Linum usitatissimum*) fibre. *Textile Research Journal* 82 (17), 2012, 1786–1798, <https://doi.org/10.1177/0040517512447526>
- [71] Moudood, A. et.al.: Effect of Moisture in Flax Fibres on the Quality of their Composites, *Journal of Natural Fibers*, 2017, 1–16, <https://doi.org/10.1080/15440478.2017.1414651>
- [72] Oktaee, J. et.al.: Characterization of willow bast fibers (*Salix* spp.) from short-rotation plantation as potential reinforcement for polymer composites, *BioRes* 12 (2), 2017, 4270-4282, <https://doi.org/10.15376/biores.12.2.4270-4282>
- [73] Kandemir, A. et.al.: Characterisation of Natural Fibres for Sustainable Discontinuous Fibre Composite Materials, *Materials* 13 (9), 2020, 2129–, <https://doi.org/10.3390/ma13092129>
- [74] Ali, A. et.al.: Impact of hydrophobic treatment of jute on moisture regain and mechanical properties of composite material, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2015, 0731684415610007–, <https://doi.org/10.1177/0731684415610007>
- [75] Le Gall, M. et.al.: Recommended flax fibre density values for composite property predictions, *Industrial Crops and Products* 114, 2018, 52–58, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.065>
- [76] <https://biosensesolutions.dk/wp-content/uploads/2017/05/Evaluating-the-differences-between-optical-density-measurements-and-oCelloScope-to-monitor-microbial-growth.pdf>, *Pristupljeno* 1.9.2022.
- [77] Saariaho, A.M. et.al.: Ultra violet resonance Raman spectroscopy in lignin analysis: determination of characteristic vibrations of p-hydroxyphenyl, guaiacyl, and syringyl lignin structures, *Appl Spectroscopy* 57 (1), 58-66, <https://doi.org/10.1366/000370203321165214>
- [78] D’Auria, M. et.al.: Singlet oxygen-mediated degradation of lignin: Isolation of oxidation products from steam-exploded lignin from straw, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 147 (2), 153-156, [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00607-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00607-4)

[79] Srivastava, Lalit M.: Plant Growth and Development || Cell Wall, Cell Division, and Cell Growth, 2002, 23-74, <https://doi.org/10.1016/B978-012660570-9/50142-8>

[80] <https://www.bmglabtech.com/en/blog/optical-density-for-absorbance-assays/?fbclid=IwAR0jD4ts830yNhw2xsdTGdTNPhyAOyExL0E8eYgCzpMoaRD2G9QX4LOe0Co>, *Pristupljeno 2.9.2022.*