

# Ekološka predobrada *Arundo Donax*-a u svrhu dobivanja vlakana za filtere

---

Car, Lana

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:201:652563>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**DIPLOMSKI RAD**

**EKOLOŠKA PREDOBRAĐA *ARUNDO DONAX-A* U SVRHU  
DOBIVANJA VLAKANA ZA FILTERE**

**Lana Car**

**Zagreb, listopad 2022.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**Zavod za tekstilnu kemiju i ekologiju**

**DIPLOMSKI RAD**

**EKOLOŠKA PREDOBRAĐA *ARUNDO DONAX-A* U SVRHU DOBIVANJA  
VLAKANA ZA FILTERE**

**Mentorica: prof. dr. sc. Sandra Bischof**

**Studentica: LANA CAR**

**Komentorica: dr. sc. Zorana Kovačević**

**MB: 11371/tkme**

**Zagreb, listopad 2022.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Institucija: Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet

Sveučilišni diplomski studij: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo

Smjer: Tekstilna kemija, materijali i ekologija

Studentica: Lana Car

Matični broj (broj indeksa): 11371/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: 56

Broj slika: 32

Broj tablica: 17

Broj literaturnih referenci: 55

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. Prof.dr.sc. Branka Vojnović, predsjednica
2. Prof.dr.sc. Sandra Bischof, članica
3. Dr.sc. Zorana Kovačević, članica
4. Prof.dr.sc. Edita Vujasinović, zamjenica članice

Zahvala:

Ovaj rad je sufinanciran sredstvima projekta KK.01.1.1.04.0091 Dizajn naprednih biokompozita iz energetske održive izvora (BIOKOMPOZITI) voditeljice prof. dr. sc. Sandre Bischof. Projekt je financiran sredstvima Europske unije u okviru Operativnog programa Konkurentnost i kohezija, iz Europskog fonda za regionalni razvoj.

Zahvaljujem se prof.dr.sc. Sandri Bischof na iskazanom povjerenju, vodstvu i korisnim diskusijama tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se mentorici dr.sc. Zorani Kovačević na korisnim savjetima i potrebnim uputama.

Također se zahvaljujem Kseniji Višić, dipl. ing., za pomoć oko rada u eksperimentalnim rezultatima. Zahvaljujem profesorima i asistentima na ugodnom boravku i stečenom znanju.

## SAŽETAK

Divovski trst ili *Arundo donax* je jedna od najvećih travnatih vrsta koja dostiže visinu od 8 do 9 metara, raste u gustim nakupinama, a ubraja se u skupinu energetskih kultura koje se prvenstveno koriste za proizvodnju biogoriva. Prinos biomase ove kulture se kreće u rasponu od 20 do 25 t/ha. Poljoprivrednu lignoceluloznu biomasu karakterizira velika heterogenost kemijskog sastava, odnosno strukturnih organskih komponenti kao što su celuloza, hemiceluloza i lignin. Navedeno direktno utječe kako na energetsku vrijednost biomase, tako i na kvalitetu celuloznih vlakana koja su u ovom diplomskom radu izdvojena ekološkim postupkom predobrade.

S obzirom da klimatski čimbenici utječu na sazrijevanje biljke i mogu utjecati na kvalitetu dobivenih vlakana, u radu su ispitana neka od važnijih svojstava izdvojenih vlakana s obzirom na različite periode i godinu žetve (siječanj 2020. i siječanj 2021.) Istraženi su najpovoljniji parametri predobrade lignocelulozne biomase *Arundo Donax-a* i praćen je utjecaj koncentracije pojedinih ekološki povoljnih sredstava na kvalitetu dobivenih vlakana. U radu je ispitana gustoća vlakana, njegove morfološke karakteristike i stupanj polimerizacije (DP). Rezultati su ukazali na mogućnost primjene dobivenih vlakana za industrijske filtre koje ubrajamo u skupinu tehničkih tekstilija.

Ovim radom su date smjernice za cjelovito iskorištenje kulture divovskog trsta s primjenom u različitim granama industrije, što je u skladu sa strategijom kružnog gospodarstva.

Ključne riječi: *Arundo donax*, lignocelulozna biomasa, energetska kultura, kružno biogospodarstvo, celulozna pulpa, filteri.

## ABSTRACT

*Arundo donax* is one of the largest grass species with a height of 8-9 meters that grows in dense clumps, and it is included in the group of energy crops that are primarily used for the production of biofuels. Yield of this biomass ranges from 20 to 25 t/ha. A characteristic of agricultural lignocellulosic biomass is the great heterogeneity of its chemical composition, i.e. structural organic components such as cellulose, hemicellulose and lignin. The aforementioned directly affects the energy value of the biomass, as well as the quality of cellulose fibers, which will be separated in this thesis by an ecological pretreatment process.

Given that climatic factors influence the maturation of the plant and can affect the quality of the fibers obtained, the thesis examined some of the more important properties of the separated fibers with regard to different periods and year of harvest (January 2020 and January 2021). The most favorable parameters of pretreatment of *Arundo donax* cellulosic biomass will be investigated and the influence of the concentration of certain environmentally friendly agents on the quality of the obtained fibers will be monitored. This thesis will examine the fiber density, its morphological characteristics and degree of polymerization (DP). The results indicated the possibility of using the obtained fibers for industrial filters, which are included in the group of technical textiles.

This work provides guidelines for the full use of giant reed culture with application in various branches of industry, which is in line with the circular economy strategy.

Keywords: *Arundo donax*, lignocellulosic biomass, energy crop, energy culture, circular bioeconomy, cellulose pulp, filters.

## ***KRATICE I SIMBOLI***

EU - Europska unija

DP – stupanj polimerizacije

T – temperatura [s]

$\bar{t}$  - srednja vrijednost temperature [s]

c - koncentracija otopine uzorka [g/ml]

m - masa uzorka [g]

V - volumen [ml]

$\eta_{sp}$  - specifični viskozitet otopine uzorka

$t_0$  - početno vrijeme prolaska čistog otapala kroz kapilaru [s]

$\eta$  - granični viskozitetni broj

$m_{zs}$  – masa zračno suhog uzorka [g]

$m_{as}$  – masa apsolutno suhog uzorka [g]

$V_r$  – ravnotežna vlaga/repriza [%]

$M_k$  – masa kondicioniranog uzorka [g]

$m_{as}$  – masa apsolutno suhog uzorka [g]

K1 = 200 ml NaOH (5%)+200 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [5%]

K2 =200 ml NaOH (5%)+200 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [10%]

K3 = 200 ml NaOH (5%)+200 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [15%]

$m_{posudice}$  –masa posude [g]

$m_{posudice\ i\ z.\ s.\ uzork}$  – masa posude i uzorka u suhom zraku [g]

$m_{posudice\ i\ uzorka\ u\ std.\ atm.}$  - masa posude i uzorka u standardnoj atmosferi [g]

$m_{posudice\ i\ a.s.\ uzorka}$  – masa posude i apsolutno suhog uzorka [g]

$m_{uzorka}$  - masa uzorka [g]

V – količina vlage [%]

$\bar{X}$  - srednja vrijednost [cm<sup>3</sup> ili g/cm<sup>3</sup>]

S - standardna devijacija [cm<sup>3</sup> ili g/cm<sup>3</sup>]

$\sigma$  - koeficijent varijacije [%]



Pgg - praktična granica pogreške [%]

SEM - skenirajući elektronski mikroskop

OK- omjer kupelji

ISO - International Organization for Standardization

GHz – gigahertz

W – vat

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	2
2.1 Kružno biogospodarstvo.....	2
2.2 Divovski trst (Arundo donax).....	4
2.2.1 Građa biljke .....	5
2.2.2 Kemijski sastav biljke .....	6
2.2.3 Namjena biljke Arundo donax .....	8
2.3 Dobivanje vlakana .....	10
2.3.1 Stabljična vlakna .....	11
2.3.2 Dobivanje stabljičnih vlakana .....	11
2.3.3 Mikrobiološko močenje.....	13
2.3.4 Enzimatsko močenje .....	14
2.3.5 Mehaničko odvajanje vlakana.....	14
2.3.6 Fizikalno izdvajanje vlakana.....	14
2.3.7 Kemijski postupak dobivanja vlakana.....	14
2.4 Dobivanje pulpe.....	15
2.4.1 Kemijski način dobivanja pulpe.....	15
2.4.2 Mehanički način dobivanja pulpe.....	16
2.5 Svojstva vlakana i pulpe .....	16
2.5.1 Stupanj polimerizacije.....	17
2.5.2 Vlaga / repriza .....	18
2.5.3 Gustoća.....	19
2.6 Morfološke karakteristike vlakana .....	19

<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	20
3.1 Zadatak rada .....	20
3.2 Metodika rada .....	20
3.2.1 Materijali i kemikalije .....	21
3.3 Ekološka predobrada i izdvajanje vlakana iz biljke <i>Arundo donax</i> .....	21
3.4 Određivanje pH vrijednosti kupelji .....	25
3.5 Određivanje stupnja polimerizacije .....	26
3.6 Određivanje vremena raspada vodikovog peroksida .....	27
3.7 Određivanje vlage/reprize u vlaknima izdvojenim iz biljke <i>Arundo donax</i> .....	30
3.8 Ispitivanje gustoće .....	30
3.9 Određivanje morfoloških karakteristika .....	31
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	32
4.1 Dobivanje celulozne pulpe .....	32
4.2 Određivanje pH vrijednosti .....	34
4.3 Određivanje vremena raspada vodikovog peroksida .....	35
4.4 Određivanje stupnja polimerizacije .....	37
4.5 Određivanje vlage / reprize u vlaknima izdvojenim iz biljke <i>Arundo donax</i> .....	40
4.6 Određivanje gustoće u vlaknima izdvojenim iz biljke <i>Arundo donax</i> .....	42
4.7 Određivanje morfoloških karakteristika stabljike i vlakana <i>Arundo donax</i> .....	46
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	50
<b>6. LITERATURA</b> .....	52

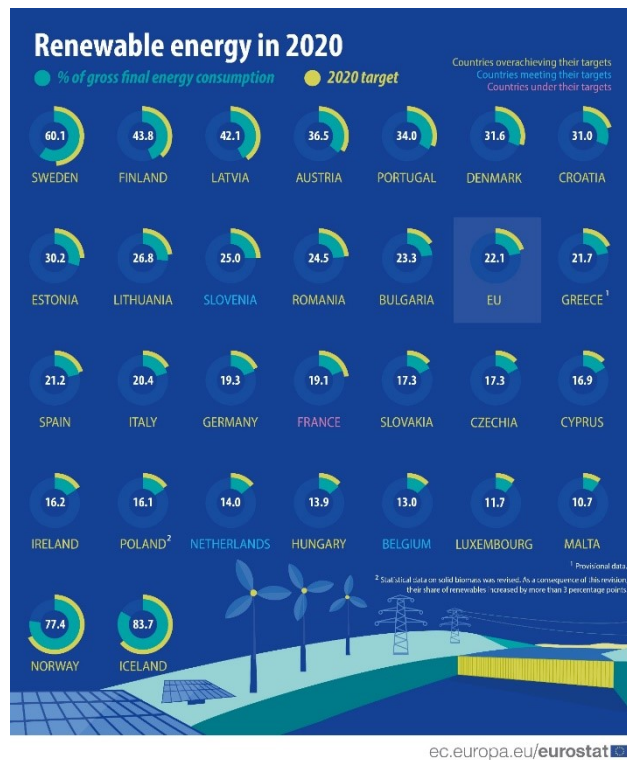
## 1. UVOD

Posljednjih godina primjećujemo sve veće zagrijavanje Zemljine atmosfere. Osim zagrijavanja atmosfere dolazi do onečišćenja okoliša kao i izumiranja biljnih i životinjskih vrsta, a najčešći uzrok su klimatske promjene. Kako bi se spriječilo daljnje širenje onečišćenja kreiran je *Europski zeleni plan*. Cilj toga plana je pretvoriti Europsku uniju (EU) u konkurentno i učinkovito resursno gospodarstvo. Prema *Europskom zelenom planu* do 2050. bi trebala biti smanjena emisija stakleničkih plinova. Ukoliko bi se svi sudionici pridržavali izrađenog Akcijskog plana, život na Zemlji bi postao održiv, a gospodarski rast ne bi ovisio o upotrebi resursa [1]. Ostvarivanju ovog cilja doprinijet će istraživanja o održivim biokompozitnim materijalima koji imaju široku mogućnost primjene uz potpuno iskorištenje sirovine. Pri tome se naglasak stavlja na tradicionalne i održive autohtone kulture, ali se paralelno istražuje i mogućnost primjene biljaka koje nisu kultivirane na našim područjima, a imaju veliki potencijal za iskorištenje energije [2]. Jedna od tih biljaka je *Arundo donax*. Budući da se *Arundo donax* ubraja u energetske kulture u radu će se osvrnuti na podatke o njegovoj energetskej vrijednosti i primjeni za biogoriva. Dodatno će se istražiti mogućnost primjene lignocelulozne biomase *Arundo donax*-a za dobivanje vlakana. Istražit će se najpovoljniji parametri predobrade. Oni su važni kako bi se vlakno očistilo od nečistoća, odnosno primjesa. Za dobivanje vlakana će se nastojati primijeniti prvenstveno ekološki povoljne kemikalije, a kvaliteta dobivenog vlakna će se odrediti ispitivanjem stupnja polimerizacije, gustoće i morfoloških karakteristika. Cilj je dobivanje maksimalne količine vlakana sa najvećom mogućom kvalitetom. Različita istraživanja su ukazala na mogućnost primjene celuloznih vlakana za izradu biokompozita, ali i filtera na biološkoj osnovi. Celulozna vlakna osim što su ekološki povoljnija, još su jeftinija, laganija, lako dostupna i obnovljiva [3]. Korištenjem celuloznih materijala proizašla je ideja zamjene sintetičkih filtera celuloznim. Sintetički filteri koriste se u većem omjeru od celuloznih. Zbog velikog korištenja filtera, upravo je i rađen ovaj rad, kako bi se sintetički materijal zamijenio prirodnim. Takvim načinom zamjene značajno bi se smanjila kontaminacija okoliša te bi materijali za pročišćivanje bili razgradivi [4].

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 Kružno biogospodarstvo

Europskim zelenim planom nastoji se povećati, zaštititi i očuvati prirodni kapital, želi se zaštititi zdravlje stanovnika od rizika vezanih s okolišem i učinak okoliša na njih. Na prvom mjestu trebaju biti ljudi i radnici, te regije i industrije koje će se suočiti s danim izazovima. Jedan od ciljeva preobrazbe gospodarstva EU za održivu budućnost je i prilagodba industrije za čisto i kružno gospodarstvo [1]. Kružnim gospodarstvom Europa nastoji ispraviti pogreške nastale u prošlosti koje su negativno utjecale na klimu i okoliš. Nove strategije pripadaju modernijoj ekonomiji 21. stoljeća te daju odgovor na mnogobrojna pitanja vezana za klimatske promjene i zaštitu okoliša. Primarni zadatak je smanjenje stvaranja otpada, što se postiže vraćanjem prirodnih izvora sirovine (npr. biomase) u proizvodne procese. Kružno gospodarstvo ne bi samo riješilo problem stvaranja velike količine otpada, već predstavlja održivo gospodarenje resursima. Nedostatak ovog principa je dodatna potrošnja energije recikliranja, reciklažna dvorišta su skupa, zahtjevni su troškovi i procesi recikliranja [5]. Za postizanje kružnog i klimatski neutralnog gospodarstva neophodna je potpuna mobilizacija industrije. Kako bi se rezultati ostvarili do 2050. potrebno je donesene mjere trenutno početi primjenjivati. Obzirom na povećanje zahtjeva za razvojem tehnologija s niskom razinom emisije plinova, predviđa se otvaranje novih djelatnosti i radnih mjesta. Izuzetan značaj za razvoj održivog gospodarstva predstavljaju obnovljivi izvori energije [1]. EU je obvezan do 2030. godine osigurati da se najmanje 32 % utrošene energije dobije iz obnovljivih izvora u skladu s Direktivom RED II. [2]. Trenutno EU koristi 22,1 % energije iz obnovljivih izvora (Slika 1) [6].



**Slika 1:** Obnovljivi izvori energije 2020 [6]

Obnovljivi izvor energije je izvor energije koji se nalazi u prirodi i obnavlja se u cijelosti ili djelomično [7]. Biomasa je biorazgradiv dio proizvoda biološkog podrijetla iz poljoprivrede (biljni i životinjski), šumarstva, ribarstva, itd. Slika 2 prikazuje podjelu biomase na životinjsku, industrijsku, drvenu, poljoprivrednu, biljnu i biomasu iz kućnog otpada [8]. Energijom iz biomase moguće je proizvesti električnu i toplinsku energiju te goriva za prijevoz [9]. Jedna od pripadajućih vrsta biomase je i lignocelulozna biomasa. Energetske biljke predstavljaju važan dio lignocelulozne biomase, a jedna od takvih biljaka je upravo *Arundo donax* o kojoj je riječ u ovom radu [10]. Biomasa iz *Arundo donax*-a pokušava se što više iskoristiti. Jedna od mogućih namjena je u proizvodnji filtera. Kako su filter papiri bili formirani od sintetičkih materijala, u sklopu *Europskog zelenog plana*, neophodan je prelazak na prirodne izvore. Zamjenom tehnologije proizvodnje filtera iz sintetičkog materijala sa tehnologijom proizvodnje filtera iz prirodnih materijala uvelike bi se smanjilo nakupljanje otpada, a ujedno bi se snizili i troškovi proizvodnje s obzirom da se sirovina za proizvodnju koristi iz obnovljivih izvora [11].



**Slika 2:** Prikaz podjele biomase [8]

## 2.2 Divovski trst (*Arundo donax*)

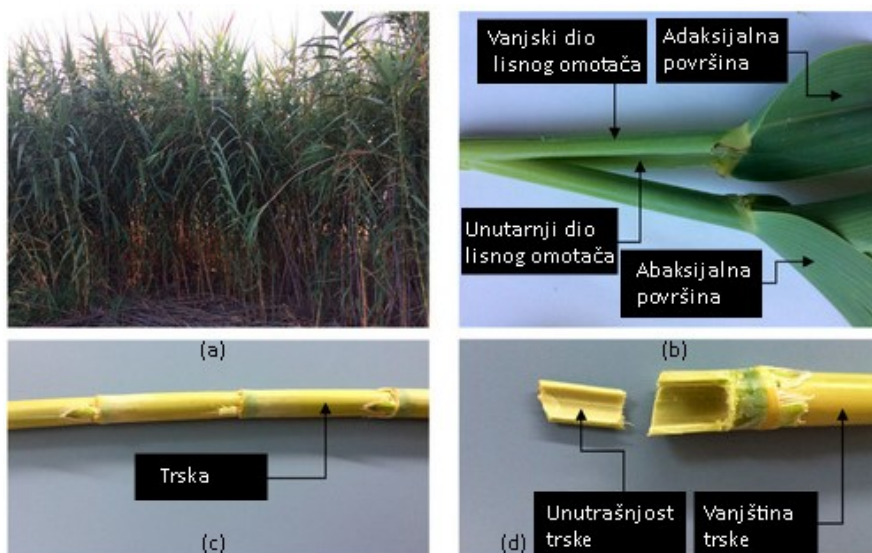
*Arundo donax* je visoka, uspravna, višegodišnja biljka (Slika 3). Može narasti 2-10 m visine. Struktura korijena mu je vrlo snažna i prodire duboko u tlo. Čvrste, pojedinačne stabljike ili listovi se dijele pregradama na čvorove kao kod bambusa. Svaki čvor doseže duljinu 12-30 cm, a stabljika doseže promjer od 1-4 cm. Granaju se tijekom druge godine rasta. Vanjsko tkivo stabljike je tvrdo i lomljivo s glatkom sjajnom površinom. Površina postaje blijedožute boje kada je stabljika potpuno zrela. Blijedo, plavo-zeleni listovi široko obujmljuju stabljiku sa srcolikim, dlakavim i čupavim podnožjem. Listovi su 2-6 cm široki pri dnu, a sužavaju se prema vrhu stabljike. Duljina listova može doseći više od 70 cm. Listovi su naizmjenično raspoređeni po cijeloj stabljici. Cvjetovi se nalaze u velikim perjastim metlicama, 30-65 cm. Tijesno su zbijeni na vrhovima stabljike, mogu biti od krem do smeđe boje [12]. Divovski trst postao je globalno rasprostranjen pa ga je moguće pronaći u Aziji, Južnoj Europi, Sjevernoj Africi, Bliskom istoku te također u Sjevernoj i Južnoj Americi i Australoaziji. Zbog njegovog spontanog i brzog rasta smatra se invazivnim korovom [13].



**Slika 3:** Izgled biljke *Arundo donax* [14]

### 2.2.1 Građa biljke

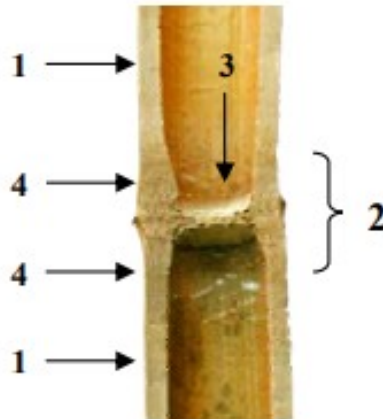
Poprečni presjek biljke sastoji se od 3 dijela: epidermalni (kortikularni), temeljni i vaskularni dio (Slika 4). vlakna iz internodija imaju jednaku duljinu (1,2 mm), ali pokazuju manji promjer (14,6 naspram 16,9  $\mu\text{m}$ ) kao i manju debljinu stanične stijenke (4,6 naspram 5,3  $\mu\text{m}$ ) u usporedbi s vlaknima iz čvorova. Biomaterijal vlakana slična je drvnoj celulozi [15].



**Slika 4:** Biljka *Arundo donax*: (a) cjelovita biljka; (b) dijelovi lista: lisni omotač i list; (c) trska ili stabljika; (d) unutarnji i vanjski dijelovi trske [15]



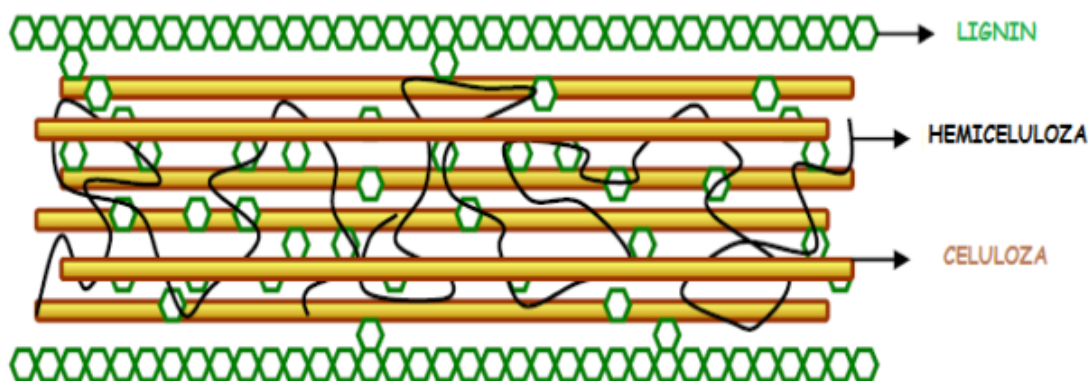
Stabljika je više ili manje kružnog presjeka. Vanjska struktura biljke je valovite građe, s malim rupama i izbočinama. Unutarnja strana biljke je malo ravnija sa sitnim naborima. U unutrašnjosti biljke nalaze se jame tj. razne perforacije. Vanjski dio lista, poput unutarnjeg, sadrži nabore. Na samoj površini lista nalaze se eliptične izdužene stanice s valovitim stijenkama dok unutarnja strana lista sadrži valovite i pravokutne epidermalne stanice. Abaksijalna strana lista ima valovitu strukturu s pučima i tetralobatnim oblicima. U adaksijalnom dijelu lista nalazi se sličan poredak kao u abaksijalnom dijelu, uz prisustvo dlačica (dugi tanki trihomi) [16]. Stabljika (trska) je morfološki heterogena, sastoji se od šupljina (srži) i prijelaznog područja (Slika 5) [15].



**Slika 5:** Uzdužni presjek *Arundo donax*: (1) internodij; (2) čvor; (3) nodalna dijafragma; (4) tranzicijska regija [16]

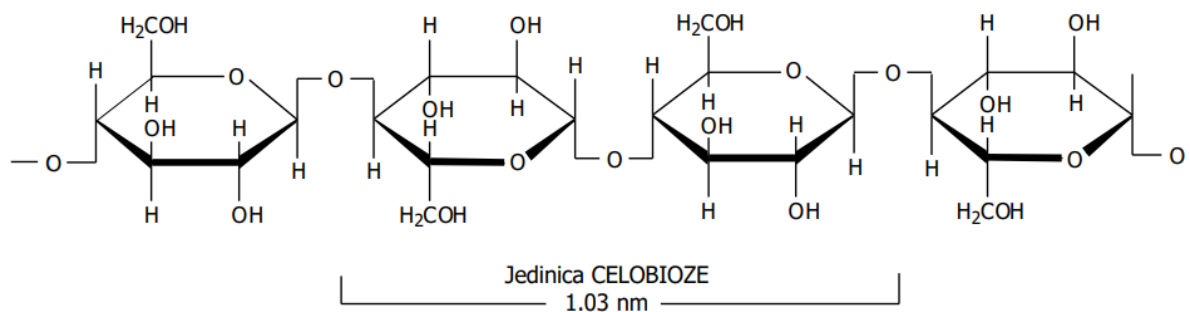
### 2.2.2 Kemijski sastav biljke

Sastav biljke razlikuje se ovisno o njenom rastu, dobi, klimatskim, genetičkim, geografskim promjenama. Lignoceluloznu biomasu (Slika 6) čine celuloza (40-50%), hemiceluloza (25-30%) i lignin (15-20%) [17].



**Slika 6:** Struktura lignocelulozne sirovine [17]

*Celuloza* (Slika 7) je glavna strukturna komponenta biljnim stanicama. Nalazi se u svim biljkama od najrazvijenijih stabala do primitivnih organizama. Vlakeno pamuka sadrži 95-99% celuloze u odnosu na apsolutno suhu tvar. Lan ima 80-90% celuloze, a konoplja 65-75%. Juta posjeduje 60-70% i ramija oko 85% celuloze [18]. Drvo sadrži 40-50% celuloze [19]. Celuloza je netopiva u vodi i organskim otapalima. Posjeduje popriličnu mehaničku čvrstoću. Termalna degradacija se odvija između 240-350°C [18].



**Slika 7:** Kemijska formula celuloznog lanca [18]

U biljkama je zastupljen velik broj različitih polisaharida koji se nazivaju *hemiceluloza*, *piroliza* ili nisko molekularne celuloze. *Hemiceluloza* pripada grupi heterogenih polisaharida. Degradira na temperaturama 200-260 °C [18]. Svojstva celuloze ovise o stupnju polimerizacije i njezinoj kristaliničnosti [18].

*Lignin* je najkompleksniji prirodni polimer. Trodimenzijski polimer je građen od p-kumaril alkohola, koniferil alkohola i sinapil alkohola. [20]. Hidrofoban je i netopiv u većini otapala. Nalazi se u staničnim stijenkama gdje s hemicelulozom tvori amorfnu matriks u koji su umetnuta celulozna vlakna. Lignin je zaslužan za nepropusnost, mehaničku čvrstoću, krutost biljne stanice te za otpornost od mikroba. Molekularna težina istraživačkog uzorka ovisi o izvoru lignina zato što ga nije moguće u potpunosti ukloniti iz lignoceluloznih sirovina bez njegove razgradnje. Predstavlja jedini obnovljivi resurs čistih aromatskih kemikalija [21].

Prema istraživanjima kemijski sastav *Arundo donax* (Tablica 1) sličan je onome u stabljičnim biljkama (24% lignina, 45% celuloze, 35% hemiceluloze) [22].

**Tablica 1:** Kemijski sastav *Arundo donax*

<i>Arundo donax L.</i>	[22]	[23]	[24]	[25]
<b>Celuloza %</b>	45,16 ± 2,97	42,91	49,25	43,56
<b>Hemiceluloza%</b>	35,10 ± 2,80	13,64	19,39	12,93
<b>Lignin %</b>	24,12 ± 1,40	34,12	29,39	33,65

Kemijski sastav biljke *Arundo donax* može varirati, to ovisi o mjerama rasta i klimatskim promjenama. Vidljivo je da nije velika razlika u rezultatima između pojedinačnih autora. Količina celuloze unutar biljke nalazi se u rasponu od 42 do 50%, hemiceluloze u rasponu od 12 do 36%, a lignina u rasponu od 24 do 35% [22-25].

### 2.2.3 Namjena biljke *Arundo donax*

*Arundo donax* ima dugačku povijest. Njegovo korištenje utvrđeno je još prije 5000 godina. Imao je veliki utjecaj na razvoj glazbe u zapadnom svijetu. Koristio se za izradu drvenih puhačkih instrumenata [26]. Jedni od puhačkih instrumenata su: alous (Slika 8), obou, fagot, klarinet, sardinijske launedde i gajde [27].

Egipćani su listove *Arundo donax* biljke koristili za omatanje mumija. Divovska trska koristila se za izradu košara (Slika 9) [28], vrtnih ograda i rešetaka, štapova za pecanje, stočnu hranu, ukrasno bilje [26]. Smatra se jednom od ljekovitih biljaka. Koristi se u borbi protiv raka, kondiloma. Ima diuretika, hipotenzivni, hipertenzivni učinak, koristi se kao hemostatik kod zubobolje. Djeluje antibakterijski, antigljivično, antikancerogeno [12]. Dugoročno i obilno korištenje papira, ima negativne posljedice na šumsku vegetaciju. Pokušava se pronaći alternativa za proizvodnju papira bez korištenja drveća. *Arundo donax* dobar je izvor vlaknate sirovine za izradu kvalitetnog papira, proizvodnju maramica, toaletnog papira, papirnatih čaša (Slika 10) [29]. Posljednjih godina *Arundo donax* se zbog svoje visoke proizvodnje biomase također smatra obećavajućim energetske usjevom [30]. Povoljna je sirovina za proizvodnju bioplina [31], proizvodnju visokokvalitetnih paleta, kruto gorivo, gorivo za proizvodnju električne energije, etanola i biodizela [32]. Koristi se u proizvodnji ploča od iverice kao alternativa onima na bazi drva, često se koristi za izradu ograda, rešetki, kočica za biljke, vjetrobrana, zaklona od sunca. Zbog svojih specifičnih mehaničkih svojstava (omjer čvrstoće i gustoće), koristi se u poljoprivrednoj proizvodnji, ima važnu ulogu u učvršćivanju riječnih obala i tla u močvarama [33].



**Slika 8:** Aulos



**Slika 9:** Košara napravljena od *Arundo donax-a* [28]

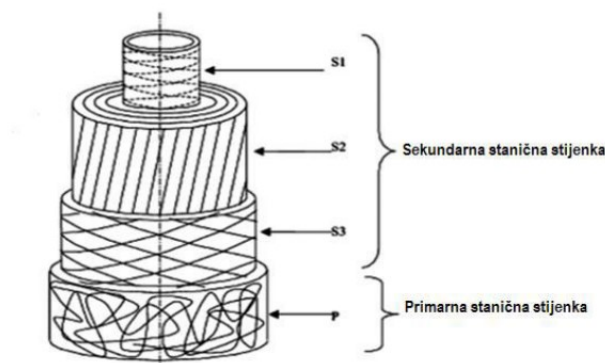


**Slika 10:** Papirinate čase napravljene od *Arundo donax-a* [29]

### 2.3 Dobivanje vlakana

Sva vlakna, pa tako i biljna, kvalificiraju se prema dijelu biljke iz kojih se izvlače. Prema tome, biljna vlakna se dijele na vlakna iz lišća, kore, stabljike, ploda ili sjemenke biljke. Cilj kod postupka izdvajanja vlakana je dobiti maksimalnu količinu vlakana uz najvišu moguću kvalitetu [34].

Vlakna imaju slojevitú strukturu koja se sastoji od tanke primarne stijenke koja je okružena sekundarnom (Slika 11) . Sekundarna stijenka se sastoji od tri sloja. Debeli srednji sloj određuje mehanička svojstva vlakana. Srednji sloj se sastoji od niza spiralno namotanih staničnih mikrofibrila formiranih od dugolančanih celuloznih molekula, međusobno povezanih amorfnim ligninom. Hemiceluloza djeluje kao kompatibilizator između celuloze i lignina, dok je pektin vezivno sredstvo. Lignocelulozna vlakna pokazuju neujednačenost, presjeka i nepravilnog oblika [35].



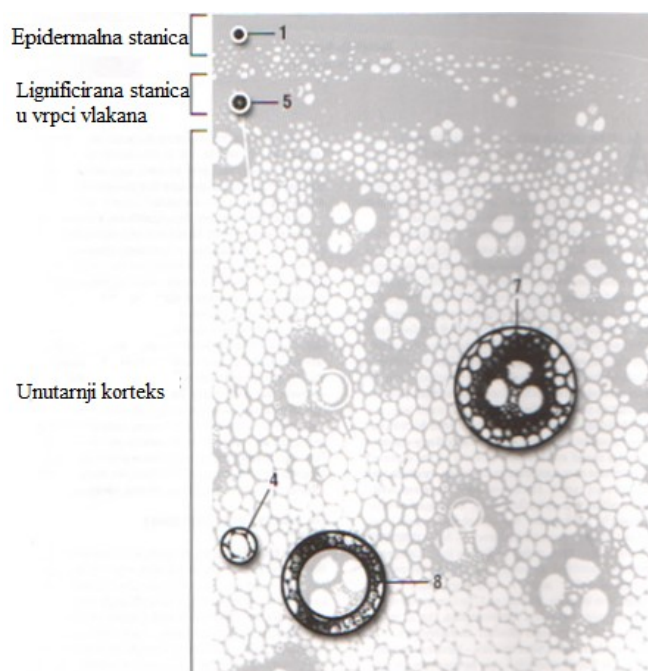
**Slika 11:** Struktura vlakna [35]

### 2.3.1 Stabljična vlakna

U stabljičnu skupinu vlakana pripadaju lanena vlakna, vlaka od jute, ramije, kudelje,.. Najzastupljenija su vlakna od jute, čak 80%, slijedi ga laneno vlakno od 14%, ramije od 4% i kudelja s otprilike 2%. U biljkama se vlakna kriju u kori stabljike i naziva se liko. Po liku se naziva i cijela skupina vlakana: stabljična vlakna ili likova vlakna [36].

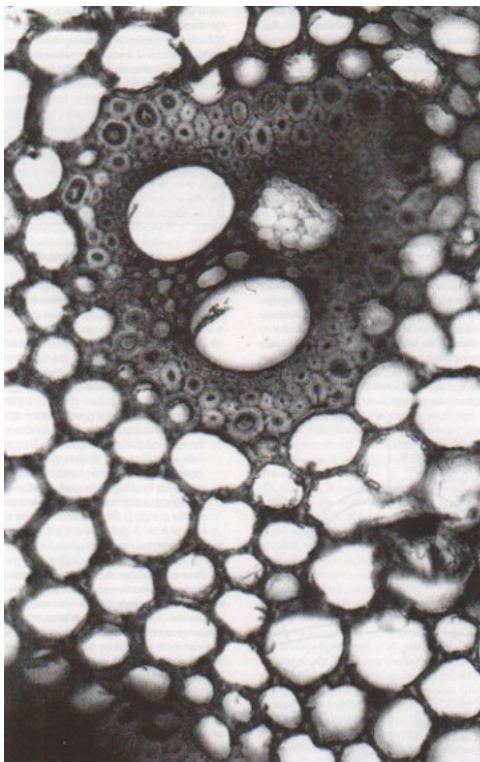
### 2.3.2 Dobivanje stabljičnih vlakana

Vlakna se stvaraju u vanjskom dijelu stabljike, u raznoraznim nakupinama i proizvoljno su raspoređena po presjeku stabljike. U kori stabljike vlakana su povezana u snopiće pektinom ili biljnim ljepljivom. Kako su snopići različito povezani postoje tri glavna tipa. Prvi tip je laneni tip i tu su vlakna raspoređena u obliku jednog prstena, snopići vlakanca su čvrsto zbijena i slabo odrvenjela. Drugi tip vlakana je konopljin tip gdje su vlakna raspoređena u više prstena, slabo povezana, vlakanca imaju manje stijenke i više su odrvenjela. Zadnji tip vlakana je koprivni tip gdje vlakna nisu povezana u snopiće, labavo su povezana uz koru i slabije su odrvenjela. Što je više snopića vlakana po presjeku stabljike, to je bolje iskorištenje vlakana [36].



**Slika 12:** Poprečni presjek *Arundo donax*: (1) epidermalna stanica; (4) velika stanica parenhima tankih stijenki (osnovno tkivo) u unutarnjem korteksu; (5) lignificirana stanica u vrpce vlakana; (7) veliki vaskularni snop u unutarnjem korteksu; (8) prsten lignificiranih stanica koje okružuju vaskularni snop [37]

*Arundo donax* stabljika ima vlakna raspoređena po cijelom poprečnom presjeku. Kombinacija je dvaju tipova vlakana. Vlakna su raspoređena u više prstena što je karakteristično za konopljin tip vlakana, ali su gusto zbijena, što je karakteristika lanenom tipu vlakana (Slika 12). Snopovi vlakana su nehomogeno raspoređeni. Veličina snopova postupno se povećava s udaljenošću od epiderme prema sredini stabljike.



**Slika 13:** Tri vaskularne šupljine okružene lignificiranim omotačem, uvećane 200 puta [37]

Slika 13 prikazuje veliko povećanje vaskularnog snopa. Tri vaskularne šupljine omotane su lignificiranim omotačem. Lignificirani omotač sastoji se od gusto zbijenih lignificiranih stanica. Oko lignificiranog omotača nalazi se prsten lignificiranih stanica koje okružuju vaskularni snop.

Proizvodnju tekstilnih vlakana možemo podijeliti u tri glavne skupine: poljoprivredna proizvodnja, prerada vlakana i upotreba vlakana. Poljoprivredna proizvodnja prati uzgoj biljke, rast, branje usjeva kao i njeno skladištenje. Nakon proizvodnje, obavlja se prerada sirovine. Prerodom sirovine odvajamo vlakna od ostatka biljke. Vlakna je neophodno očistiti, pročititi i na kraju preraditi u traženi proizvod. Različitim vlaknima potreban je i specifičan način obrade,

njihova raznolika primjena ovisi o kvaliteti vlakana. Na kraju procesa neophodno je zbrinjavanje vlakana [38].

Nakon dozrijevanja biljke, stabljike se ručno ili strojno čupaju iz zemlje i povezuju u snopiće. Pritom se odstranjuju korijen i dijelovi stabljike sa sjemenkama. Snopiće vlakana izdvajaju se iz stabljike postupkom močenja ili maceracije. Tim postupcima nastoji se ukloniti pektin uz što manje oštećenje vlakana. Proces odvajanja još se odvija i močenjem biokemijskim i/ili kemijskim načinom, dok se odrvenjeli dio biljke odvaja mehaničkim putem [36].

### 2.3.3 Mikrobiološko močenje

Tradicionalna i raširena metoda namakanja. Postoje dvije različite metode dobivanja vlakana: močenjem rosom i močenje vodom. U oba slučaja se koristi pektinsko vrenje [39].

#### **a) Biološki postupak močenja rosom**

Pektinsko vrenje kod biološkog procesa močenja izazivaju bakterije i gljivice. Pektini nisu topivi u vodi. Kod procesa močenja, dolazi do njihova izluživanja iz stabljike. Zbog toga se u vodi nalaze tvari koje izazivaju rast mikroorganizama, oni razvijaju enzime koji potom razgrađuju pektin. Razgrađeni pektin je hrana za mikroorganizme, na taj se način razaranje pektina ubrzava u ovisnosti o vremenu. Vlaga i toplina neophodni su za staranje mikroorganizama, pa se biološko močenje provodi u vodi ili na rosi. Biološko močenje je poprilično dug proces [36].

#### **b) Biološki postupak močenja vodom**

Vlakna se moče u slatkoj vodi. Danas se namaču u velikim spremnicima, dok su se u povijesti namakala u rijekama ili barama. Voda prodire u središnji dio stabljike, izaziva povećanu apsorpciju vlage i tako stvara pektine koji izazivaju pektinsko vrenje. Vlakna dobivena močenjem u vodi veće su kvalitete nego vlakna dobivena močenjem na rosi, ali je takav proces ujedno i ekološki nepovoljniji [39].



#### 2.3.4 Enzimatsko močenje

Modifikacija biološkog procesa močenja je enzimatsko močenje. Enzimi za razgradnju izravno se dodaju u vodu te skraćuju vrijeme namakanja. Ova metoda zamjenjuje tradicionalne metode upravo zbog bržeg odvijanja procesa i ekološki je povoljnija. Glavni enzimi za močenje su pektinaze. Široko su rasprostranjeni u biljkama i mikroorganizmima. Pomažu u održavanje ekološke ravnoteže [39].

#### 2.3.5 Mehaničko odvajanje vlakana

Nakon procesa močenja, stabljike se ispiru. Takvim se postupkom uklanja pektin. Potom se suše na zraku ili u komorama. Nakon što se stabljike osuše podvrgavaju se mehaničkim obradama: stupanje, trljenje i grebenanje. Dugačka vlakna se paraleliziraju i izdvajaju u povjesmo postupkom grebananja i češljanja. Kratka vlakna su zamršena i nazivaju se kučina [37]. Pod mehaničke metode odvajanja vlakana ubraja se i dekortikacijska metoda odvajanja vlakana. Za uklanjanje kore koristi se dekortikacijski stroj [39].

#### 2.3.6 Fizikalno izdvajanje vlakana

Jedan od najstarijih načina dobivanja vlakana, odnosi se na fizikalni način izdvajanja vlakana [37]. Među fizikalnim načinima dobivanja vlakana pojavljuju se procesi koji koriste elektromagnetsko zračenje, mikrovalno zračenje, visoku temperaturu i/ili tlak. Pri visokim temperaturama dolazi do omekšavanja materijala dok pri djelovanju visokog tlaka dolazi do odvajanja vlakana. U ovom istraživanju kombinirati će se između ostalog i izdvajanje vlakana uz pomoć korištenja energije mikrovalnog zračenja [39].

#### 2.3.7 Kemijski postupak dobivanja vlakana

Brže otapanje pektina provodi se u industrijskim bazenima pomoću kemikalija uz pomoć povišene temperature. Može se koristiti sumporna kiselina, natrijeva lužina, soda, itd. Kemijski postupak dobivanja vlakana agresivnija je metoda i često dolazi do oštećenja vlakana. U novije vrijeme se koriste manje agresivne kemikalije kako bi kemijski postupci bili ekološki prihvatljiviji [37]. Ovim načinom proizvode se vlakna visoke postojeće kvalitete u kraćem vremenskom periodu. Najčešće korišten kemijski proces je proces alkalizacije gdje se koristi

natrijev hidroksid. Pri korištenju lužine poboljšava se vlačna čvrstoća, modul elastičnosti, električna svojstva i toplinska stabilnost. Povećanjem koncentracije NaOH smanjuje se čvrstoća vlakana, stoga je potrebno optimizirati parametre obrade. Dodatno, ova metoda se koristi sve manje zbog ekološke neprihvatljivosti [39]. Iako je ekološki neprihvatljiva, u ovom radu se koristila upravo metoda kemijske obrade vlakana s niskokonzentriranom natrijevom lužinom uz korištenje energije mikrovalnog zračenja. Prema Suárez i suradnicima *Arundo donax* vlakna tretirana natrijevom lužinom (NaOH) pokazuju povećanje masenog udjela celuloze (s 45% na 57%), smanjenje masenog udjela hemiceluloze (s 35% na 21%), bez znakovite promjene u udjelu lignina.

Vodikovim peroksidom također se kemijski tretiraju vlakna. Najčešće se koristi u procesu izbjeljivanja kao ekološka zamjena za klor. Vodikov peroksid je stabilna otopina pri niskim pH vrijednostima. Kako bi bio učinkovit, pri procesu bijeljenja, raspon pH vrijednosti bi trebao biti između 10 i 12. Dodavanje stabilizatora kontrolira raspad vodikovog peroksida [40]. U ovom radu promatrao se raspad vodikovog peroksida nakon započete obrade pri koncentraciji peroksida od 5%, 10% i 15% s obzirom na masu obrađivanih vlakana. U procesu obrade, nije dodavan stabilizator.

## 2.4 Dobivanje pulpe

Pulpiranje se odnosi na proces koji koristi kemijske, mehaničke ili kemijsko-mehaničke načine uklanjanja nepotrebnih nečistoća u materijalima od vlakana [41]. Prema Azeezu 74,1% svjetske pulpe proizvedeno je tehnikama kemijske proizvodnje, dok je 21,4% pulpe proizvedeno mehaničkim procesima pulpiranja, a 4,5% pulpe se proizvodi korištenjem drugih tehnika. Kraft, soda i sulfitni procesi uglavnom se koriste u proizvodnji celuloze iz lišća [42].

### 2.4.1 Kemijski način dobivanja pulpe

Najčešće korišten proces za dobivanje pulpe je kemijski način pulpiranja. Kod nje se koriste sulfatna i sulfitna kiselina [41]. Kod kemijskog načina dobivanja pulpe koristi se vodikov peroksid. Vodikov peroksid koristi se za bijeljenje i prevenciju tamnjenja pulpe [43]. Kraft proces proizvodnje je kemijska metoda koja se koristi za pretvaranje drvnih i nedrvnih dijelova biljke u celuloznu pulpu. Proces kraft pulpinga provodi se miješanjem vruće vode, natrij sulfida ( $Na_2S$ ) i natrijevog hidroksida (NaOH). Navedenom smjesom odvađa se celuloza od

hemiceluloze i lignina, a dobivena ostatak je crne boje [39]. Nedostatak ove metode je što onečišćuje zrak, onečišćuje vode i visoki su troškovi ulaganja [44].

#### 2.4.2 Mehanički način dobivanja pulpe

Mehanička drvena pulpa ili mljevena drvena pulpa se dobiva mljevenjem vlaknastog materijala. Često se koristi u kombinaciji sa kemijskom pulpom. Kemijsko-mehanička drvena pulpa dobivena mljevenjem pulpe u kombinaciji s kemikalijama koje se dodaju u predobradu ili obradu pulpe [41].

#### 2.5 Svojstva vlakana i pulpe

Vlakna imaju svoja karakteristična svojstva koja ovise o prirodi vlakana ili postupcima prerade. Kako bi se vlakna mogla dalje prerađivati ona moraju ispunjavati određene zahtjeve u pogledu njihovih svojstva. Svojstva vlakana ovise o ponašanju vlakana pri djelovanju vanjskih sila [37]. Općenito, svojstva tekstilnih vlakana klasificiraju se na sljedeće načine: fizička svojstva, kemijska svojstva i mehanička svojstva. Fizikalna svojstva ovise o djelovanju vanjskih fizikalnih sila. Mehanička svojstva opisuju ponašanje vlakana pri djelovanju raznih vrsta sila i opterećenja. Iduća skupina svojstava ovisi o izgledu vlakana te njegovim dimenzijskim i površinskim karakteristikama [45].

Primarna svojstva vlakana moraju biti zadovoljena da bi vlakno moglo biti tekstilna sirovina. tu pripadaju: prikladna duljina, čvrstoća, finoća, savitljivost, jednolikost i kohezivnost [36]. Sekundarna svojstva vlakana su potrebna kako bi vlakna bila prerađiva u složenije tekstilije. Određuju ponašanje tekstilnih proizvoda u primjeni i daju im specifična obilježja. U sekundarna svojstva vlakana pripadaju: morfološke karakteristike, kovrčavost, sposobnost upijanja vlage i vode, sorpcijske izoterme i histereze vlažnosti, toplinska svojstva, gustoća, sposobnost električnog oporavka, optička svojstva te raznolika ostala svojstva. U ovom radu ispitana su sljedeća svojstva: stupanj polimerizacije, vlaga, repriza, gustoća i morfološke karakteristike vlakana.

Kako vlakna imaju određena svojstva, vrlo srodno tome i pulpa ima određena svojstva [43]. Pulpa se sastoji od celuloznih vlakana koja potječu iz drvenih i nedrvenih djelova biljke. Glavna je sirovina u proizvodnji papira [43]. Pulpa, naspram vlakana ima samo tri svojstva [46]. Tri

najvažnija parametra koja određuju pulpu su: duljina vlakna, svjetlina i proces dobivanje pulpe [46]. Tu je vrlo važan i Kappa broj, koji u ovom radu nije određen. Kappa broj je broj koji određuje relativnu tvrdoću, izbjeljivanju ili stupanj delignifikacije pulpe. Prema Shatalovu i Pereiru *Arundo donax* ima pulpu s Kappa brojem 4,3, ISO svjetline 58,3% [47].

Vlakna proizvedena iz lišća imaju izvrsnu čvrstoću pulpe te bolja svojstva od celuloze nastale iz drveta. Upotreba blagog vapna ili natrijevog karbonata tijekom procesa proizvodnje pulpe rezultira proizvodnju pulpe s izdržljivim, jakim i čvrstim svojstvima. Općenito, pulpe dobivene alkalnom metodom ekstrakcije imaju kratka vlakna. Za proizvodnju pulpe niže kvalitete koriste se vapnene metode ili vapnene sode. Sulfitna obrada je skupa metoda proizvodnje celuloze, dobivaju se pulpe većeg prinosa i dobre kvalitete [48]. Kraft metoda se često koristi kao pojačanje u kompozitnim materijalima. Celulozna pulpa kod kraft metode odvajanja vlakana je finija, a vlakna su relativno kratka u odnosu na vlakna dobivena drugim metodama ekstrakcije [49].

### 2.5.1 Stupanj polimerizacije

Polimerizacija je kemijska reakcija kod koje se od malih molekula, monomera, stvaraju visokomolekularni spojevi, polimeri. Spojevi se sastoje od linearnih, umreženih ili granatih makromolekula kod kojih su međusobno povezane jednake strukturne jedinice, meri. Monomer treba biti bifunkcionalan kako bi linearni polimerni lanac mogao rasti. Monomer se u reakciji povezuje preko svojih funkcionalnih grupa ili višestrukim vezama. Kada je broj mera u polimeru malen nastaju dimeri, trimeri, zajedničkim nazivom oligomeri. Čvrsti polimeri nastaju od daleko više mera (od nekoliko desetaka mera, pa sve do više stotina tisuća). Polimeri mogu biti homopolimeri (imaju jednu vrstu mera), kopolimeri (dvije vrste mera), oni mogu biti raspoređeni statistički (nasumično), alternirajući (naizmjenice), mogu stvarati blok-kopolimere (u grupama) te cijepljene kopolimere. Postoje stupnjevita i lančana polimerizacija [36]. Stupanj polimerizacije (DP) označava broj mera u jednoj makromolekuli, a uz relativnu molekulnu masu polimera postaje mjera za veličinu polimernih molekula. prosječan stupanj polimerizacije se uveliko razlikuje u različitim biljkama. DP nativne celuloze je puno veći od DP-a prerađene celuloze. Npr. sirovi pamuk ima DP u rasponu od 7000 do 14000, dok tehnička (drvena) celuloza koja se dobiva iz debla raznog drveća ima DP u rasponu od 800 do 1100. Tijekom kemijskih obrada DP celuloze će se smanjiti što će utjecati i na smanjenje čvrstoće takvih vlakana [50].

Regenerirana celulozna vlakna koja se dobivaju različitim kemijskim postupcima pokazuju znatno niži DP (DP Viskoza 300-350, DP liocel 550-600 i DP modal 450-550) [51].

**Tablica 2:** Fizikalna svojstva vlakana [52]

Vlakna	Gustoća g/cm <sup>3</sup>	Upijanje vlage** %	Temperatu- ra omekšanja °C	Talište (temperatura raspada) °C	Vlačna čvrstoća cN/tex	Prekidno prodljenje %	Modul elastičnosti cN/tex	Relativna čvrstoća u petlji %	Relativna čvrstoća u čvoru %	Granični udio kisika*** (LOI) %
Pamučna	1,55	7...8			29...42	5,6...6,8	300...600			
Vuna	1,30	14	240		11...12	30...42	150...300			
Svila	1,34	10			38	25	700...1000			
Viskozna	1,52	12...13	120	(175...190)	16...30	10...30	200...300	25...65	25...60	19...20
Acetatna	1,29...1,33	6...7	120	255...260	10...15	20...45	200...350	70...95	70...95	18...19
Triacetatna	1,29...1,33	2...5	130	290...300	10...15	20...45	200...350	80...90	80...90	18...19
Poliesterska	1,36...1,41	0,2...0,5	230...240	250...260	40...60	20...30	700...1500	70...98	70...80	20...22
Poliamidna (PA 6)	1,14	3,5...4,5	180...200	215...220	40...60	20...45	50...300	70...95	80...90	20...21
– tip velike čvrstoće	1,14	3,5...4,1		215...220	60...90	15...20	400...500	70...90	60...70	20...21
Poliamidna (PA 6,6)	1,14	3,5...4,5	220...235	255...260	40...60	20...40	50...300	70...95	80...90	20...21
– tip velike čvrstoće	1,14	3,0...4,0	220...250	255...260	60...90	15...20	400...500	70...90	60...70	
Aramidna (Kevlar)	1,44...1,47	~1,5	~400	(~550)	140...250	1...4	4100...10 000	45...60	30...50	29...31
Poliakrilonitrilna	1,17...1,19	1...1,5		(~300)	35...45	15...40	950...1000	30...80	~70	18
Polipropilenska	0,90...0,92	0	150...160	160...175	25...60	15...50	50...500	85...90	70...90	19...20
Polietilenska	0,95...0,96	0	105...120	124...138	30...70	10...45	20...500	60...90	70...90	
Fluorna	2,1...2,3	0	180...200	(327...342)	8...18	13...42	35...200	60...90	75...90	40...95
Klorna	1,40	0	65...75	(160...200)	24...27	10...25	200...400		35...70	37...46
Vinilalna	1,26...1,31	3,5...5	75...130	(240...260)	55...77	9...22	300...450	35...40	55...65	20
Elastanska	1,1...1,3	0,5...1,5	170...230	230...290	5...12	400...700	0,5...1			
Staklena	2,5...2,6	0,1	600...700		40...140	2...5	2 800...3 400			
Ugljična	1,8...2,0		>2400		100...170	<1	11000...22 000			
Metalna	7,9		~900	1400...1450	22...29	1...2	1900...2 500			
Borna	2,7			2 300	100...130	0,5...0,9	~15 000			

U Tablici 2 prikazana su fizikalna svojstva određenih vlakana. Vidljive su razlike između prirodnih i umjetnih vlakana u određenim svojstvima.

### 2.5.2 Vlaga / repriza

Vlaga je svojstvo koje govori o tome u kojoj količini vlakno može iz prostora u kojem se nalazi apsorbirati vlagu. U zraku se uvijek nalazi određena količina plinovite vode. Prisutne molekule vode iz zraka mogu se upiti na površinu vlakna i dalje kretati prema njegovoj sredini. Proces se naziva upijanje vlage ili apsorpcija. Pretežito se odvija ako se u prostor s vlažnim zrakom unese suho vlakno ili suhi tekstilni materijal [36]. Razlika u količini vlage koja se postiže u vlaknu ovisno o tome da li se proces odvijao upijanjem ili otpuštanjem vlage, naziva se histereza vlažnosti. Relativna vlaga u vlaknu iskazuje se kao postotak u usporedbi s apsolutno suhom masom vlakana i naziva se repriza (pamuk ima reprizu 7-8%, vuna i viskoza od 12-15%, PP

0%) [50]. Zbog histereze vlažnosti i potrebe jednoznačnog iskazivanja sorpcijskih i drugih o njima ovisnih karakteristika definirana je tzv. standardna atmosfera ( $T = 20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  i relativne vlažnosti zraka  $HR = 65\% \pm 4\%$ ). Različite vrste vlakana uspostavljaju ravnotežu s karakterističnim rasponima upijanja vlage. Zbog raznolikih apsorptivnih svojstva vlakna imaju i različite namjene pri upotrebi. Prirodna i viskozna vlakna imaju veću sposobnost apsorpcije vlage u usporedbi s kemijskim vlaknima. Apsorpcijom vode povećava se obujam i masa vlakana, čvrstoća se povećava unutar prirodnih vlakana, kod vune i viskoze se smanjuje, dok se kod većine kemijskih vlakana skoro niti ne mijenja [36].

### 2.5.3 Gustoća

Gustoćom vlakana izražava se kolika je masa sadržana u jediničnom volumenu. Mjerna jedinica za gustoću vlakana je  $\text{g/cm}^3$  [36]. Težina i opip tekstilnih vlakana utječe na gustoću vlakana. Većini vlakana je gustoća između 1 i 2  $\text{g/cm}^3$  [50]. Gustoća vode temperature pri  $4\text{ °C}$  iznosi 1  $\text{g/cm}^3$ . Pojedini specijalni tipovi šupljikavih vlakana plivaju na vodi (imaju manju gustoću od vode). Dunova je jedno takvo šupljikavo vlakno koja u središtu po cijeloj svojoj duljini ima šupljinu. Što je gustoća vlakana manja, tekstilni proizvod je laganiji [36]. Samo kod polietilenskih ( $0,95 - 0,96\text{ g/cm}^3$ ) i polipropilenskih ( $0,90 - 0,92\text{ g/cm}^3$ ) vlakana gustoća je lakša od vode [48]. Biljna vlakna imaju nisku gustoću ( $1,35 - 1,55\text{ g/cm}^3$ ) [51]. Odjeća koja ima manju gustoću laganija je za nošenje, lepršavija. Ponekad je potrebno otežavanje. Gustoća ovisi o kemizmu i morfologiji vlakana [36].

### 2.6 Morfološke karakteristike vlakana

U morfološke karakteristike pripadaju karakteristike površine vlakana i njihov izgled, oblik površine presjeka, unutrašnji izgled vlakana, makroskopske značajke oblika te njihova pojavnost u cjelini. Iako se prostim okom karakteristike vlakana ne mogu razlikovati, one se značajno razlikuju od vlakna do vlakna. Najviše se razlikuju u izgledu površine, poprečnom presjeku i uzdužnoj slici. Sjaj vlakana ovisno o strukturi površine vlakana. Kod prirodnih vlakana površina je neravnomjerna (vuna ima ljuske, stabljična vlakna su prugasta), dok su kod kemijskih vlakana površina glatka, tj, sjajna. Morfološke karakteristike vlakana vidljive su pod mikroskopom. Pomoću elektronskog mikroskopa moguća je i identifikacija vlakana [36].

Elektronskim mikroskopom se uz veliko povećanje uočava mikrostruktura promatranog uzorka pomoću uskog snopa elektrona. Ključna prednost svih elektronskih mikroskopa je poprilično velika rezolucija koja nam omogućava veliko povećanje bez znatnih gubitaka oštine kvalitete slike. Pojedini elektronski mikroskopi postižu povećanje više od 1.000.000 puta. Postoje dvije vrste takvih mikroskopa: skenirajući i transmisijski elektronski mikroskop [53].

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) sliku dobiva pomoću pravilnog pomicanja snopa elektrona po vanjskoj strani uzorka. Primjenjuje se za proučavanje morfoloških karakteristika materijala.

U ovom radu opisana je primjena skenirajuće elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnog vlakana *Arundo donax*.

### **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 mogućnost dobivanja celulozne pulpe iz lignocelulozne biomase energetske kulture *Arundo donax* (divovski trst) i mogućnost njene primjene za izradu tehničkih tekstilija u vidu celuloznih filtera.

#### **3.2 Metodika rada**

U radu je ispitana kvaliteta prirodnih vlakana kako bi se mogla utvrditi mogućnost njihove primjene za izradu različitih proizvoda na biološkoj osnovi, a koji bi se mogli primjenjivati u raznim industrijskim granama.

Ispitan je prinos *Arundo donax* biljke, tj. koliki postotak od cijele biljke je iskoristiv za biokompozite ili neke druge namjene. Metode korištene u ovom radu su kemijske predobrade koje su za cilj imale izdvajanje vlakana iz biljke uz korištenje ekološki pogodnih sredstava. Nakon dobivanja vlakana njihova kvaliteta je utvrđena primjenom slijedećih metoda: određivanje stupnja polimerizacije, količine vlage, gustoće, te morfoloških karakteristika vlakana.

### 3.2.1 Materijali i kemikalije

Samonikla kultura *Arundo donax* uzorkovana je unutar prirodne populacije na otoku Pagu tijekom siječnja 2020. i siječnja 2021. općina Kolan (Slika 14).



**Slika 14:** karta Hrvatske, lokacija mjesta samonikle kulture *Arundo donax*

Korištene kemikalije:

- Natrijev hidroksid (GRAM-MOL d.o.o),
- Vodikov peroksid 30% (GRAM-MOL d.o.o),
- Bakar(II) etilendiamin kompleks (Cuen) (ALDRICH)
- Natrijev karbonat (GRAM-MOL d.o.o.)
- Sumporna kiselina 96% (GRAM-MOL d.o.o)

### 3.3 Ekološka predobrada i izdvajanje vlakana iz biljke *Arundo donax*

U ovom istraživanju koristili smo lignoceluloznu biomasu iz stabljike kulture *Arundo donax*. Biomasa se usitnila na dva načina. jedan dio se izrezao na manje komade duljine 2 cm i debljine 2 do 5 mm (Slika 15a) dok se drugi dio samljeo u laboratorijskom mlinu (IKA Analysentechnik GmbH, Njemačka) (Slika 15b).





(a)



(b)

**Slika 15:** Usitnjena stabljika kulture *Arundo donax*, gdje je: (a) ručno usitnjavanje rezanjem sa skalpelom; (b) samljevena stabljika u laboratorijskom mlinu

Preliminarno istraživanje sastojalo se od obrade uzoraka u šest različitih kupelji – K1 do K6 (Tablica 3).

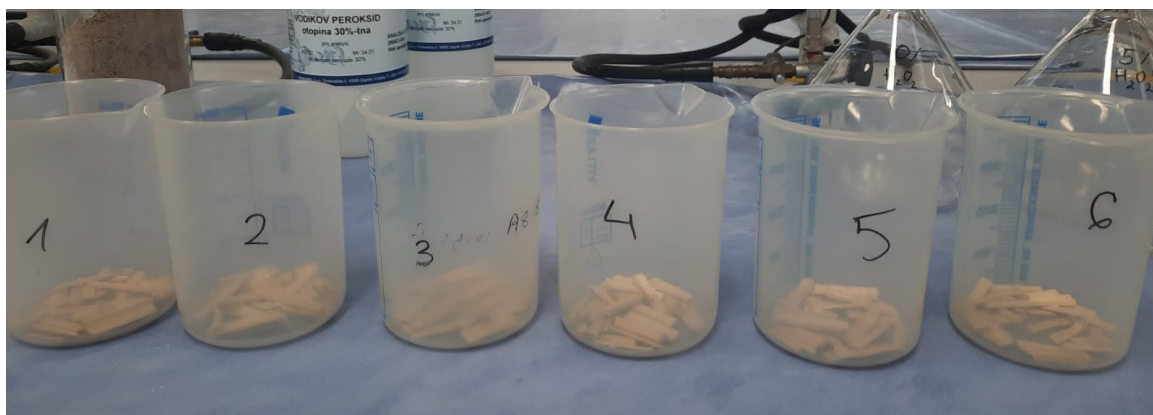
**Tablica 3:** Različiti sastav kupelji u kojima se obrađivala stabljika sa svrhom naknadnog izdvajanja vlakana

K1	K2	K3	K4	K5	K6
-5% w/v NaOH, V= 200 ml	-5% w/v NaOH, V=200 ml	-5% w/v NaOH, V=200 ml	-5% v/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , V=400 ml	-10% v/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , V=400 ml	-15% v/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , V=400 ml
-5% v/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , V= 200 ml	-10% v/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , V= 200ml	-15% v/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , V=200 ml			

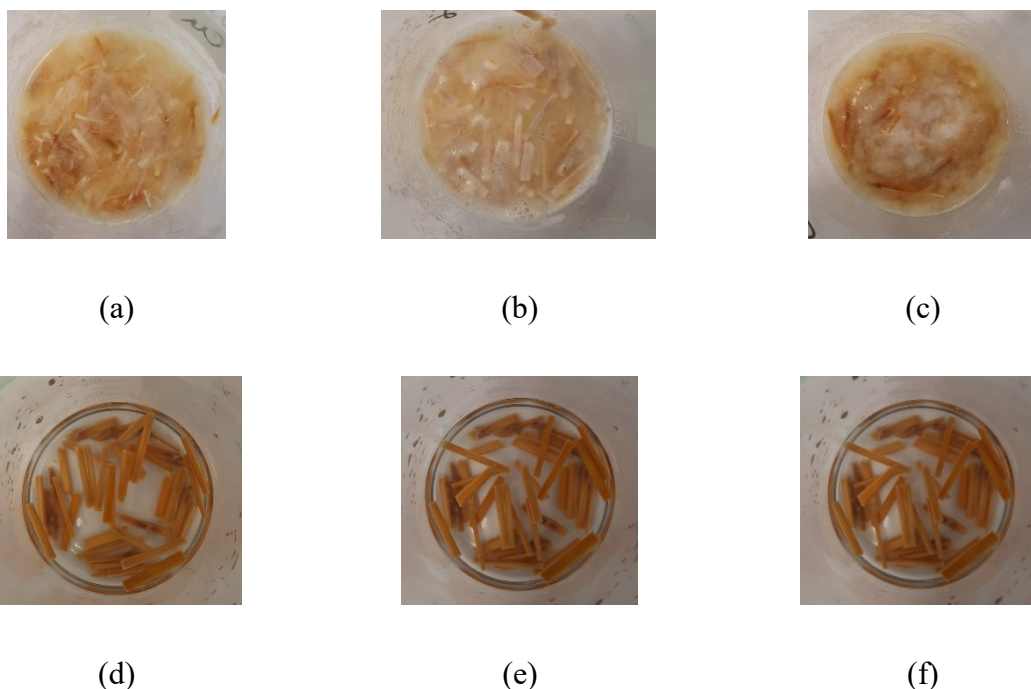
Uzorci su obrađeni uz korištenje kućne mikrovalne pećnice Tristar MW – 2896, pri frekvenciji 2,45 GHz, jakosti snage 900 W te pri vremenu od 30 min. Kupeljima (K4-K6) dodan je natrijev

karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) do postizanja vrijednosti pH 10. Uzorci su obrađeni u dva različita omjera kupelji (OK) – 1:100 i 1:50.

Uzorci pripremljeni rezanjem sa skalpelom izvagani su i stavljeni u plastične čaše s oznakama 1-6 (Slika 16), te su nakon toga podvrgnuti obradi u kupeljima K1-K6 (Slika 17).



**Slika 16:** Ručno usitnjeni uzorci rezanjem sa skalpelom pripremljeni za obradu u kupeljima K1-K6



**Slika 17:** Izgled stabljika biljke *Arundo donax* nakon obrade u kupeljima: (a) K1; (b) K2; (c) K3; (d) K4; (e) K5 i (f) K6

Nakon preliminarnih obrada uvidjelo se da uzorci obrađeni u kupeljima K1-K3 pokazuju kako povećanje koncentracije vodikovog peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) u kombinaciji s NaOH pozitivno utječe

na izdvajanje vlakana iz stabljike kao i na bijeljenje obrađivanog materijala, dok kod kupelji K4-K6 nema reakcije i ne dolazi do izdvajanja vlakana, stoga se daljnje istraživanje nastavilo korištenjem kupelji K1-K3. Također, uzorci pripremljeni mljevenjem u laboratorijskom mlinu nisu dali dobre rezultate jer je došlo do prevelikih gubitaka masa prilikom obrade u mikrovalnoj, filtriranja i ispiranja, stoga se daljnje istraživanje nastavilo na ručno rezanim uzorcima.

Nakon obrade u zadanim kupeljima uzorci su profiltrirani kroz filter papir (Slika 18) te su osušeni na zraku (Slika 19).



**Slika 18:** Filtriranje uzorka



(a)



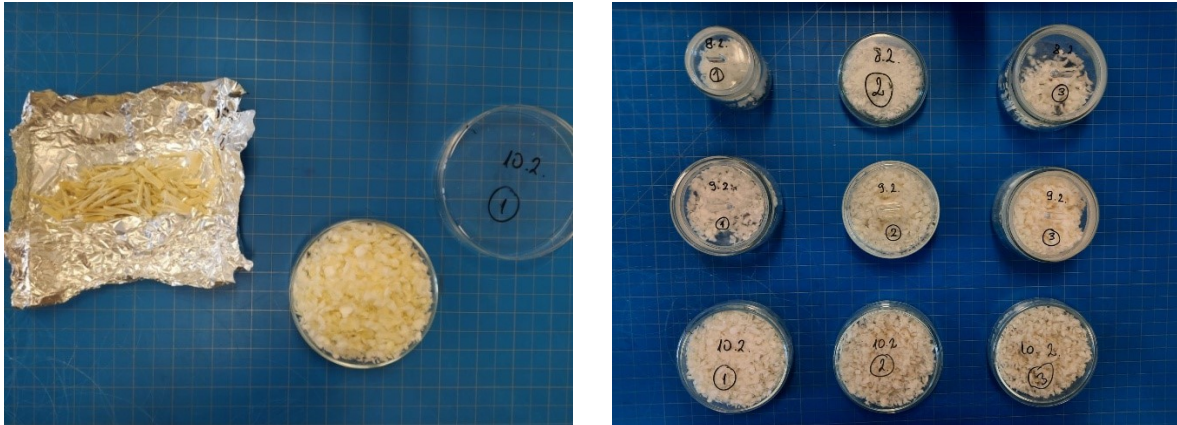
(b)



(c)

**Slika 19:** Izgled uzorka nakon sušenja na zraku gdje je: (a) uzorak nakon obrade u kupelji K1; (b) uzorak nakon obrade u kupelji K2 i (c) uzorak nakon obrade u kupelji K3

Nakon sušenja uzorci se čiste te se pincetom odvajaju vlakna od drvenastog ostatka (Slika 20).



(a)

(b)

**Slika 20:** Izgled uzorka nakon čišćenja gdje je: (a) uzorak na kojem su odijeljene nečistoće od vlakna i (b) uzorak čistih vlakana nakon obrade u kupeljima K1-K3

### 3.4 Određivanje pH vrijednosti kupelji

Određivanje pH vrijednosti prema koncentraciji vodikovih iona određeno je potenciometrijskim pH metrom MA 5736, Meterel, Slovenija koji koristi staklenu elektrodu sastavljenu od mjernog i referentnog dijela, te integriranog senzora za mjerenje temperature (Slika 21).



**Slika 21:** pH metar za određivanje pH vrijednosti kupelji

### 3.5 Određivanje stupnja polimerizacije

Stupanj polimerizacije (DP) određuje se pomoću Ubbelohde-ovog viskozimetra smještenog u Lauda Viscocool 6 termostatu koji se spaja s računalom pomoću iVisc programa (Slika 22a). Prije mjerenja uzorak se izvaže na masu 0,0100 g te se otapa u bakar (II) etilendiaminu (otapalo za celulozu). Temperatura prostorije prilikom otapanja mora biti 20 °C. Otapanje se provodi na tresilici u trajanju od 120-180 min pri 250 o/min (Slika 22b). Također se priprema i tzv. nulta proba ili nulti uzorak koji se sastoji od čistog otapala. Volumen od 30 ml otapala prolazi kroz cijeli sustav, a nakon toga se određuje vrijeme prolaska u sekundama ( $t_1$ ,  $t_2$  i  $t_3$ ). Nakon nulte probe pokreće se mjerenje ostalih uzoraka u duplikatu te se prema formulama (1-5) izračuna DP vrijednost.

$$\bar{t} [s] = (t_1 + t_2 + t_3) / 3 \quad (1)$$

Gdje su  $t_1$ ,  $t_2$  i  $t_3$  vremena prolaska otopine uzorka kroz kapilaru, a  $\bar{t}$  je srednja vrijednost navedenih vremena.

$$c [g/ml] = m(\text{uzorka}) / V(\text{otapala}) \quad (2)$$

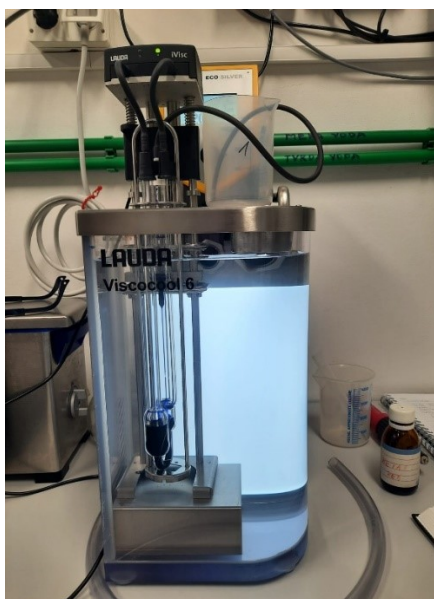
Gdje je  $c$  koncentracija otopine uzorka,  $m$  je masa uzorka, a  $V$  je volumen.

$$\eta_{sp} = (\bar{t} - t_0) / t_0 \quad (3)$$

Gdje je  $\eta_{sp}$  specifični viskozitet otopine uzorka, a  $t_0$  je početno vrijeme prolaska čistog otapala kroz kapilaru.

$$\eta = \eta_{sp} / c * (1 + 0,29 * \eta_{sp}) \quad (4)$$

Gdje je  $\eta$  granični viskozitetni broj.



(a)



(b)

**Slika 22:** (a) Lauda Viscocool 6 termostat s kapilarnim Ubbelohde-ovim viskozimetrom kojim se upravlja pomoću Lauda iVisc automatiziranog programa i (b) Pripremljeni uzorci na tresilici

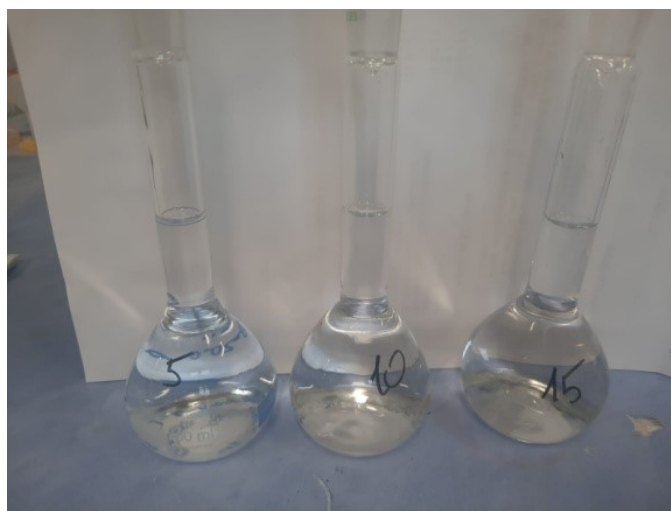
### 3.6 Određivanje vremena raspada vodikovog peroksida

10 ml otopine  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% v/v) razrijedilo se destiliranom vodom na 1000 ml. Iz priređene otopine otpipetiralo se 20 ml u Erlenmeyerovu tikvicu, razrijedilo sa 100 ml destilirane vode i dodalo 20 ml 10% v/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  te se u hladnom titriralo s 0,02 mol/l otopine  $\text{KMnO}_4$  dok se ne pojavi svijetlo ružičasto obojenje (Slika 23).



**Slika 23:** Aparatura za titraciju

Postupak se ponovio s 5% v/v, 10% v/v i 15% v/v  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Slika 24).

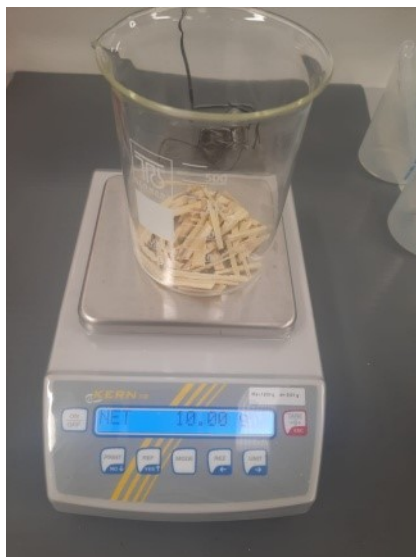


**Slika 24:** Pripremljene otopine 5% v/v, 10% v/v i 15% v/v  $\text{H}_2\text{O}_2$

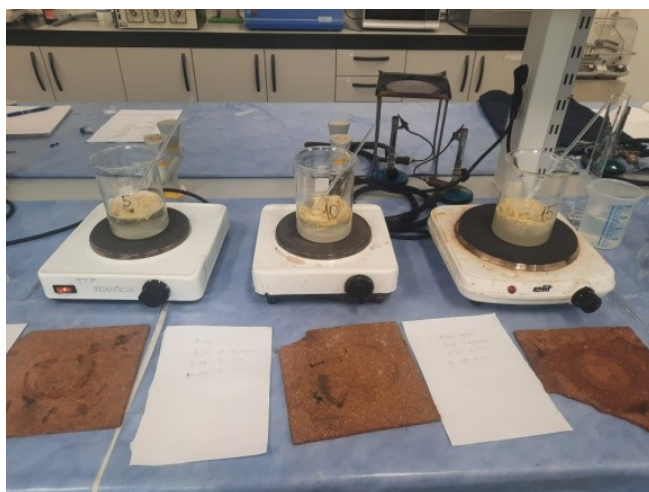
Zatim su priređene sljedeće kupelji:

- 5% NaOH i 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (K1)
- 5% NaOH i 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (K2)
- 5% NaOH i 15%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (K3)

Koncentracija  $H_2O_2$  određena je svakoj od priređenih kupelji netom nakon njihove pripreme (nulta minuta). Nakon toga se dodalo 10g ručno usitnjenog uzorka (Slika 25) te se mjerila koncentracija  $H_2O_2$  tj. indirektno njegov raspad, uslijed kuhanja s uzorkom nakon 10, 20 i 30 min (Slika 26).



**Slika 25:** Pripremljen uzorak ručno usitnjene stabljike biljke *Arundo donax* za određivanje vremena raspada vodikovog peroksida unutar kupelji uslijed kuhanja u periodu od 30 min



**Slika 26:** Proces kuhanja ručno usitnjene stabljike biljke *Arundo donax* u kupeljima K1, K2 i K3 sa svrhom određivanja vremena raspada vodikovog peroksida uslijed kuhanja u periodu od 30 min

Nakon zadanog vremena uzimani su alikvoti od 20 ml (prema gore opisanom postupku) koji su se titrirali s  $KMnO_4$  do pojave svijetlo ružičastog obojenja. Utrošeni mililitri se množe s



faktorom 0,85 prema formuli (1) te dobivena vrijednost predstavlja koncentraciju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iskazanu u postocima (%).

$$\text{KMnO}_4 (\text{ml}) \times 0,85 = \% \text{H}_2\text{O}_2 \quad (5)$$

### 3.7 Određivanje vlage/reprize u vlaknima izdvojenim iz biljke *Arundo donax*

Sadržaj vlage u vlaknima za tehnička stabljična vlakna i filamentna staklena vlakna određen je u skladu s ASTM D 2654-89a metodom sušenja. Uzorci vlakana (mase oko 1 g) su kondicionirani u prostoru standardne atmosfere (pri temperaturi od  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  i relativne vlažnosti zraka od  $65 \pm 4\%$ ) tijekom 24 h te je utvrđena kondicionirana masa iskazana u gramima. Nakon toga su stavljeni u sušionik i sušeni uz temperaturu od  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  u vremenu od 24 h te im je utvrđena apsolutno suha masa.

Vlaga je izračunata prema formuli (6):

$$V = \frac{m_{zs} - m_{as}}{m_{as}} \cdot 100 [\%] \quad (6)$$

Gdje je: V – količina vlage (%),  $m_{zs}$  – masa zračno suhog uzorka (g),  $m_{as}$  – masa apsolutno suhog uzorka (g).

Repriza je izračunata prema formuli (7):

$$V_r = \frac{m_k - m_{as}}{m_{as}} \cdot 100 [\%] \quad (7)$$

Gdje je:  $V_r$  – ravnotežna vlaga/repriza (%),  $M_k$  – masa kondicioniranog uzorka (g),  $m_{as}$  – masa apsolutno suhog uzorka (g).

### 3.8 Ispitivanje gustoće

Ispitivanje gustoće određeno je na Ultrapyc 1200e, Anton Paar, Austria (Slika 27a). Prvo se uređaj kalibrirao pomoću malenoga tuljca koji se koristi za „Mali“ oblik ćelije. Veličina ćelije određuje se prema masi uzorka koja mora odgovarati približno masi jednoj od ponuđenih sfera. Temperatura prostorije podešena je na  $25^\circ\text{C}$ . Prilikom određivanja gustoće koristile su se termostabilne rukavice. Uređaj se uključio te se ostavio 5 minuta kako bi se provjerila

otvorenost ventila, potom se radi „leak“ test. Provjerava se „Vc“ kalibracija, postavlja se zadani pritisak, ravnotežno vrijeme, te strujanje zraka i maksimalan broj testiranja. Obavlja se „Vsmall“ kalibracija za „Mali“ oblik ćelije, te se unosi volumen sfere. Pomoću termostabilnih rukavica postavlja se "mala" sfera u "malu" ćeliju te se kalibrira. Nakon toga se prema uputama određuje „smallspheerunverification“, ostavlja se oko pola sata, postupci se nakon toga ponavljaju s uzorkom. Uzorak je potrebno prethodno izvagati na četiri decimale (Slika 27b) uz uvjet da uzorak ispunjava  $\frac{3}{4}$  volumena tuljca.



(a)



(b)

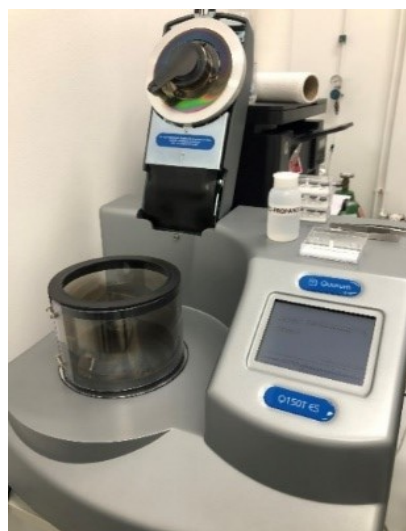
**Slika 27:** Ispitivanje svojstva gustoće na uređaju (a) plinski piknometar Ultrapyc 1200e uz (b) prethodno vaganje uzorka koji mora ispuniti  $\frac{3}{4}$  volumena tuljca u kojem se vrši ispitivanje

### 3.9 Određivanje morfoloških karakteristika

Morfološke karakteristike dobivenih vlakana ispitala su se pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa FE-SEM, Mira LMU, Tescan, Czech Republic (Slika 28).



(a)



(b)

**Slika 28:** Ispitivanje morfoloških karakteristika vlakana na: (a) FE-SEM mikroskopu uz prethodnu pripremu uzoraka na (b) naparivaču za povećavanje el. vodljivosti ispitivanog materijala

Prije snimanja mikrografa na mikroskopu, uzorci su se pripremili na dva načina:

1. priprema stabljike za određivanje morfoloških karakteristika poprečnog presjeka sastoji se od krio postupka uz pomoć tekućeg dušika, te naknadnim „naparivanjem“ s kromom (Cr) u uređaju Q150T ES, Quorum Technologies, UK, u trajanju od 90 sekundi.
2. priprema vlakana za određivanje morfoloških karakteristika uz „naparivanje“ s (Cr) u trajanju od 90 sekundi.

Snimanje unutar komore SEM-a provedeno je pri naponu od 5 kV uz povećanja 200x, 333x, 500x, 1000x, 1670x, 2000x i 6670x korištenjem detektora za sekundarne elektrone (SE).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 Dobivanje celulozne pulpe

Početne mase svih uzoraka bile su oko 4 g. Gubitak mase nakon obrade u kupeljima od K1-K3 iznosi 50% – 60% , te je dobivena masa smjese nakon obrade koja se sastoji od celuloznih vlakana (pulpe) i nečistoća prikazana u Tablici 4.

**Tablica 4:** Prikaz preliminarnih istraživanja optimalnog sastava kupelji za dobivanje celuloznih vlakana iz stabljike biljke *Arundo donax*

Oznaka	Sastav Kupelji	Početna masa stabljike (g)	Masa smjese nakon obrade (g)
K1	200 ml NaOH (5%)+200 ml $H_2O_2$ (5%)	4,062	2,332
K2	200 ml NaOH (5%)+200 ml $H_2O_2$ (10%)	4,000	2,475
K3	200 ml NaOH (5%)+200 ml $H_2O_2$ (15%)	4,053	2,067
K4	400 ml $H_2O_2$ (5%)	4,023	/
K5	400 ml $H_2O_2$ (10%)	4,058	/
K6	400 ml $H_2O_2$ (15%)	4,036	/

Zaključak je da se u tim kupeljima promijenila samo boja sirovine (Slika 17d-17f), te nije došlo do izdvajanja celuloznih vlakana stoga se daljnja istraživanja nastavljaju samo na kupeljima K1-K3.

Osim variranja različitih koncentracija vodikovog peroksida u kupeljima za obradu, varirao se i omjer kupelji (OK) kako bi se vidjelo da li masa početne sirovine (ručno usitnjena stabljika biljke *Arundo donax*) i volumen kupelji utječu na prinos dobivenih vlakana.

**Tablica 5:** Prikaz preliminarnih istraživanja dobivanja vlakana iz stabljike biljke *Arundo donax* (siječanj 2020) iz kupelji K1 do K3, uz OK 1:100

Oznaka kupelji	početna masa stabljike (g)	masa uzorka nakon obrade (g)	masa vlakana (g)	masa nečistoća (g)	prinos vlakana (%)
K1	4,062	2,332	0,832	1,500	20,48
K2	4,000	2,475	0,835	1,640	20,87
K3	4,053	2,067	0,887	1,180	21,88

**Tablica 6:** Prikaz preliminarnih istraživanja dobivanja vlakana iz stabljike biljke *Arundo donax* (siječanj 2020) iz kupelji K1 do K3, uz OK 1:50

Oznaka kupelji	početna masa stabljike (g)	masa uzorka nakon obrade (g)	masa vlakana (g)	masa nečistoća (g)	prinos vlakana (%)
K1	7,996	3,974	2,079	1,895	26,02
K2	8,021	4,456	2,496	1,960	31,12
K3	8,085	4,117	2,084	2,033	25,79

U navedenim tablicama (Tablica 5 i Tablica 6) može se uočiti da je veći prinos vlakana postignut korištenjem manjeg omjera kupelji. Najbolji rezultat u smislu prinosa vlakana iz Tablice 5 pokazuje ona kupelj kod koje je koncentracija vodikovog peroksida 15% (K2), dok je u Tablici 6 najbolja kupelj ona koja se sastoji od 10% vodikovog peroksida. Na smanjenje prinosa vlakana između ostalog može utjecati nestabilnost vodikovog peroksida. U navedenim kupeljima nedostaje stabilizator i zbog toga dolazi do burnih reakcija i gubitka mase uslijed kemijske reakcije, tj. do smanjenja količine dobivenih vlakana stoga se može zaključiti da iz biljke još uvijek nije izdvojena maksimalna količina vlakana.

#### 4.2 Određivanje pH vrijednosti

**Tablica 7:** pH vrijednosti za kupelji K1-K3

Oznaka	Sastav Kupelji	pH
K1	200 ml NaOH (5%) + 200 ml $H_2O_2$ (5%)	12,02
K2	200 ml NaOH (5%) + 200 ml $H_2O_2$ (10%)	11,19
K3	200 ml NaOH (5%) + 200 ml $H_2O_2$ (15%)	10,79

Određivanjem pH vrijednosti pomoću pH-metra ustanovljeno je da se sve navedene reakcije odvijaju u visoko lužnatom mediju. Intenzitet proizvodnje radikala u kemijskoj reakciji ovisi o pH vrijednosti kupelji. Preliminarna istraživanja su pokazala da lužina utječe na izdvajanje

vlakana. Ukoliko je pH kupelji za obradu veći od 9 moguće je provesti proces delignifikacije, a dodatnim povećanjem u smjeru pH vrijednosti 11 i više dolazi do maksimalne delignifikacije [54]. Nakon obrade u kupeljima K4-K6 može se uočiti kako dodavanje vodikovog peroksida uz povećanje njegove koncentracije nije utjecalo na dobivanje vlakana, dok je dodavanje lužine pomoglo u izdvajanju vlakana, što je vidljivo na Slici 17 i u Tablici 6.

#### 4.3 Određivanje vremena raspada vodikovog peroksida

Ovim ispitivanjem pokušala se odrediti optimalna koncentracija vodikovog peroksida koji se koristi u kupelji za izdvajanje vlakana iz stabljike biljke *Arundo donax* te koja je koncentracija najpovoljnija za daljnji nastavak rada.

**Tablica 8:** Rezultati ispitivanja stvarne koncentracije vodikovog peroksida

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	V1 (ml)	V2 (ml)	V <sub>sr</sub> (ml)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
30	36,7	36,2	36,45	30,98
5	6,6	6,5	6,55	5,57
10	13,1	12,9	13,00	11,05
15	19,8	19,3	19,55	16,62

Gdje je: V1 - volumen utrošene otopine KMnO<sub>4</sub> u različitim koncentracijama H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u vremenu od 0, 5, 10, 15 i 30 min.; V2 - volumen utrošene otopine KMnO<sub>4</sub> u različitim koncentracijama H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u vremenu od 0, 5, 10, 15 i 30 min.; V<sub>sr</sub> - srednja vrijednost volumena V1 i V2

U Tablici 8 pripremljene su otopine vodikovog peroksida koncentracije od 5 do 30% v/v te je metodom titracije određena stvarna koncentracija pripremljenih otopina.

Nakon provjere koncentracije čistog peroksida, započeli smo s praćenjem raspada vodikovog peroksida uslijed kuhanja rezane stabljike u kupeljima K1-K3 (Tablica 9 – Tablica 11).

U navedenim tablicama može se vidjeti kako se dodavanjem ručno usitnjene stabljike već u nultoj minuti obrade početna koncentracija vodikovog peroksida smanjila za otprilike 48%. Prebrza razgradnja vodikovog peroksida uzrokovana je nedostatkom stabilizatora u kupelji. S obzirom da stabljika *Arundo donaxa* u svom sastavu sadrži i određenu količinu teških metala,

npr.  $\text{Fe}^{3+}$  iona koji mogu utjecati na katalitički raspad vodikovog peroksida, neophodno je u daljnjem istraživanju uključiti i sekvestrant u recepturi za kupelj za obradu.

**Tablica 9:** Praćenje raspada vodikovog peroksida u kupelji K1 obradom biljke *Arundo donax* iz siječnja 2021.

<b>K1</b>				
t (min)	V1 (ml)	V2 (ml)	V <sub>sr</sub> (ml)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
0	3,4	3,4	3,40	<b>2,9</b>
10	2,3	2,3	2,30	<b>2,0</b>
20	1,8	1,8	1,80	<b>1,5</b>
30	1,1	1,0	1,05	<b>0,9</b>

Gdje je: V1 - volumen utrošene otopine  $\text{KMnO}_4$  u 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  u vremenu od 0, 5, 10, 20 i 30 min; V2 - volumen utrošene otopine  $\text{KMnO}_4$  u 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  u vremenu od 0, 5, 10, 20 i 30 min; V<sub>sr</sub> - srednja vrijednost volumena V1 i V2

**Tablica 10:** Praćenje raspada vodikovog peroksida u kupelji K2 obradom biljke *Arundo donax* iz siječnja 2021.

<b>K2</b>				
t (min)	V1 (ml)	V2 (ml)	V <sub>sr</sub> (ml)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
0	6,7	6,6	6,65	<b>5,7</b>
10	4,8	5,3	5,05	<b>4,3</b>
20	3,8	3,9	3,85	<b>3,3</b>
30	2,69	2,6	2,65	<b>2,2</b>

V1 - volumen utrošene otopine  $\text{KMnO}_4$  u 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  u vremenu od 0, 5, 10, 20 i 30 min; V2 - volumen utrošene otopine  $\text{KMnO}_4$  u 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  u vremenu od 0, 5, 10, 20 i 30 min; V<sub>sr</sub> - srednja vrijednost volumena V1 i V2

**Tablica 11:** Praćenje raspada vodikovog peroksida u kupelji K3 obradom biljke iz siječnja 2021.

<b>K3</b>				
t (min)	V1 (ml)	V2 (ml)	V <sub>sr</sub> (ml)	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(%)</b>
0	10	10	10	<b>8,5</b>
10	6,6	6,6	6,6	<b>5,6</b>
20	5	5	5,5	<b>4,5</b>
30	3,2	3,2	3,3	<b>2,8</b>

Gdje je: V1 - volumen utrošene otopine KMnO<sub>4</sub> u 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u vremenu od 0, 5, 10, 20 i 30 min; V2 - volumen utrošene otopine KMnO<sub>4</sub> u 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u vremenu od 0, 5, 10, 20 i 30 min; V<sub>sr</sub> - srednja vrijednost volumena V1 i V2

Iz dobivenih rezultata može se vidjeti kako vrijeme obrade utječe na koncentraciju vodikovog peroksida. U svim navedenim primjerima povećanjem vremena obrade snižava se koncentracija vodikovog peroksida.

Za daljnji rad odabrana je K2 kupelj zbog optimalnih ekonomskih i ekoloških uvjeta. Veća potrošnja vodikovog peroksida ukazuje na ekonomsku neisplativost, a samim time utrošak kemikalije s višom koncentracijom aktivne tvari je i ekološki nepovoljniji postupak obrade.

#### 4.4 Određivanje stupnja polimerizacije

Tablice 12. i 13. prikazuju rezultate određivanja stupnja polimerizacije (DP) za celuloznu pulpu iz stabljike kulture *Arundo donax* ubrane u siječnju 2020., odnosno siječnju 2021. dobivenu obradom u tri različite kupelji.

Viskozimetrom se mjeri vrijeme potrebno da ispitna tekućina prođe kroz kapilaru poznatog promjera određenog faktora između dvije označene točke. Početno vrijeme kod ispitivanja DP celulozne pulpe dobivene iz biljke ubrane u siječnju 2020. i vidljivo u Tablici 12 je jednako za sva ispitivanja i iznosi 59,270 s.



**Tablica 12:** Rezultati ispitivanja stupnja polimerizacije celuloze u pulpi dobivenoj obradom biljke iz siječnja 2020.

Oznaka	t0 [s]	m (uzorka) (g)	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	$\bar{t}$ (s)	C [g/ml]	$\eta_{sp}$	$\eta$	$\bar{\eta}$	log DP	DP	$\overline{DP}$
<b>K1</b>	59.270	0.0103	68.67	68.61	68.47	68.583	0.0003433	0.1571	437.73	473.68	2.9764	947.08	<b>1052.36</b>
	59.270	0.0102	70.10	70.10	70.05	70.083	0.0003400	0.1824	509.63		3.0636	1157.65	
<b>K2</b>	59.270	0.0112	70.98	70.94	70.96	70.960	0.0003733	0.1972	499.72	400.17	3.0523	1128.03	<b>852.38</b>
	59.270	0.0117	66.57	66.25	66.57	66.463	0.0003900	0.1214	300.61		2.7610	576.73	
<b>K3</b>	59.270	0.0100	66.57	66.25	66.57	66.463	0.0003333	0.1214	351.72	361.66	2.8510	709.54	<b>736.25</b>
	59.270	0.0102	66.94	67.11	67.08	67.043	0.0003400	0.1312	371.61		2.8825	762.97	

Gdje je: t0 -početno vrijeme potrebno da otapalo prođe kroz kapilaru (s); m (uzorka) – masa uzorka (g); t1,t2,t3 – vrijeme potrebno da otopina uzorka prođe kroz kapilaru (s);  $\bar{t}$  – srednja vrijednost vremena t1-t3 (s); C – koncentracija otopine uzorka (g/ml);  $\eta_{sp}$  – specifični viskozitet;  $\eta$  – granični viskozitetni broj; log DP – logaritam DP; DP – duljina polimernog lanca;  $\overline{DP}$  – srednja vrijednost DP

**Tablica 13:** Rezultati ispitivanja stupnja polimerizacije celuloze u pulpi dobivenoj obradom biljke iz siječnja 2021.

Oznaka	t0 [s]	m (uzorka) (g)	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	$\bar{t}$ (s)	C (g/ml)	$\eta_{sp}$	$\eta$	$\bar{\eta}$	log DP	DP	$\overline{DP}$
<b>K1</b>	59,883	0,0115	72,14	72,30	72,77	72,403	0,0003833	0,2091	514,25	511,44	3,0687	1171,51	<b>1163,09</b>
	59,883	0,0111	71,73	71,73	71,95	71,803	0,0003700	0,1991	508,64		3,0625	1154,68	
<b>K2</b>	59,883	0,0103	69,82	69,73	69,80	69,783	0,0003433	0,1653	459,51	464,06	3,0042	1009,78	<b>1023,01</b>
	59,883	0,0101	69,78	69,76	69,81	69,783	0,0003367	0,1653	468,61		3,0155	1036,25	
<b>K3</b>	59,883	0,0101	68,95	68,92	68,92	68,930	0,0003367	0,1511	429,91	420,86	2,9661	924,82	<b>899,31</b>
	59,883	0,0107	69,02	69,09	69,10	69,070	0,0003567	0,1534	411,82		2,9414	873,79	

Gdje je: t0 -početno vrijeme potrebno da otapalo prođe kroz kapilaru (s); m (uzorka) – masa uzorka (g); t1,t2,t3 – vrijeme potrebno da otopina uzorka prođe kroz kapilaru (s);  $\bar{t}$  – srednja vrijednost vremena t1-t3 (s); C – koncentracija otopine uzorka (g/ml);  $\eta_{sp}$  – specifični viskozitet;  $\eta$  – granični viskozitetni broj; log DP – logaritam DP; DP – duljina polimernog lanca;  $\overline{DP}$ - srednja vrijednost DP

Početno vrijeme kod ispitivanja DP celulozne pulpe dobivene iz biljke ubrane u siječnju 2021., a prikazano u Tablici 13 je također jednako za sva ispitivanja i iznosi 59,883 s. U ovom radu to vrijeme koje je potrebno za prijelaz varira od 66,463 do 70,960 s (Tablica 12), odnosno od 68,930 do 72,403 s (Tablica 13). Množenjem potrebnog vremena s faktorom viskozimetra dobiva se kinematička viskoznost.

Stupanj polimerizacije (DP) snižava se povećanjem koncentracije vodikovog peroksida. Može se zaključiti da povećanjem koncentracije vodikovog peroksida dolazi do uništenja vlakana tj. skraćuju se celulozni lanci unutar vlakna.

Istraživanje ukazuje da vrijeme žetve utječe na dobivene rezultate određivanja stupnja polimerizacije vlakana. Razlike u rezultatima uzrokovane su klimatskim čimbenicima koji utječu na rast i razvoj biljke. Razlika DP-a između žetve u siječnju 2020. i siječnju 2021. je oko 100 jedinica. Iako se DP može predstaviti kao indirektna mjera za čvrstoću vlakana čime bi veći DP indirektno ukazivao na čvršće vlakno, u ovom istraživanju se kao optimalni rezultat pokazao stupanj polimerizacije za vlakno dobiveno iz biljke ubrane u siječnju 2020 i obrađeno u kupelji K2 iz razloga što DP veći od 1000 može negativno utjecati na proizvodni proces stvaranja industrijskih filtera [54].

Na osnovi dobivenih rezultata, kupelj za obradu koja se sastoji od 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Kupelj K2) proglašena je optimalnom kupelji te će se nastaviti koristiti u daljnjem istraživanju. U usporedbi s 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dolazi do razlika u dužini celuloznih lanca pulpe (razlika je oko 100 jedinica, duži lanci su kod vlakana obrađenih u kupelji K2). Kod kupelji s 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> upotrebljava se manja količina kemikalija koje su štetne za okoliš pa je takva kupelj ekološki i ekonomski prihvatljivija. Kod kupelji s 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dobiva se manja količina pulpe što nije ekonomski isplativo.

#### 4.5 Određivanje vlage / reprize u vlaknima izdvojenim iz biljke *Arundo donax*

Količina upijene vlage u vlaknu ovisi o udobnosti nošenja tekstilnog materijala. Prirodna vlakna upijaju vlagu s ljudskog tijela efikasnije nego umjetna vlakna. Iz Tablice 14 vidljivo je kako vrijeme žetve utječe na postotak vlage i reprize.

**Tablica 14:** Određivanje vlage i reprize u vlaknima izdvojenim iz biljaka ubranih u siječnju 2020. i siječnju 2021.

Obrada	Oznaka uzorka	$m_{\text{posudice}} \text{ (g)}$	$m_{\text{posudice i z. s. uzorka}} \text{ (g)}$	$m_{\text{posudice i uzorka u std. atm}} \text{ (g)}$	$m_{\text{posudice i a.s. uzorka}} \text{ (g)}$	$m_{\text{uzorka}} \text{ (g)}$	$m_{\text{kondicioniranog uzorka}} \text{ (g)}$	$m_{\text{apsolutno suhog uzorka}} \text{ (g)}$	V (%)	V <sub>r</sub> (%)	$\bar{V}$ (%)	$\bar{v}_R$ (%)
K2	siječanj 2021	64,0042	64,5299	64,5591	64,4985	0,5257	0,5549	0,4943	6,4	12,3	6,07	11,93
		57,8371	58,3435	58,3709	58,3156	0,5064	0,5338	0,4785	5,8	11,6		
		70,0402	70,5574	70,5864	70,528	0,5172	0,5462	0,4878	6,0	12,0		
K1	siječanj 2020	73,7125	73,9164	73,9273	73,9051	0,2039	0,2148	0,1926	5,9	11,5	6,12	11,76
		73,5426	73,7657	73,7777	73,7538	0,2231	0,2351	0,2112	5,6	11,3		
		64,0817	64,2982	64,3095	64,2843	0,2165	0,2278	0,2026	6,9	12,4		
K2	siječanj 2020	73,7837	74,3184	74,3519	74,2874	0,5347	0,5682	0,5037	6,2	12,8	6,37	13,09
		61,6708	62,2299	62,266	62,1953	0,5591	0,5952	0,5245	6,6	13,5		
		71,141	71,6681	71,7009	71,6366	0,5271	0,5599	0,4956	6,4	13,0		
K3	siječanj 2020	72,0056	72,5068	72,5348	72,4772	0,5012	0,5292	0,4716	6,3	12,2	6,22	12,26
		75,3847	75,9181	75,9482	75,8863	0,5334	0,5635	0,5016	6,3	12,3		
		72,5781	73,0854	73,115	73,0565	0,5073	0,5369	0,4784	6,0	12,2		

Gdje je:  $m_{\text{posudice}}$  – masa posude (g);  $m_{\text{posudice i z. s. uzorka}}$  – masa posude i uzorka u suhom zraku (g);  $m_{\text{posudice i uzorka u std. atm.}}$  – masa posude i uzorka u standardnoj atmosferi (g);  $m_{\text{posudice i a.s. uzorka}}$  – masa posude i apsolutno suhog uzorka (g);  $m_{\text{uzorka}}$  – masa uzorka (g); V-vlaga(%); V<sub>r</sub>-repriza (%)

Rezultati vlage i reprize za vlakna dobivena iz biljke ubrane u siječnju 2021. koja su obrađena u kupelji K2 pokazuju vrijednost vlage 6,07% i reprize 11,93, dok vlakna dobivena iz biljke ubrane u siječnju 2020. i obrađena u kupelji K2 imaju vrijednost vlage 6,37% i reprize 13,09%. Veća količina vlage u celuloznom vlaknu utječe na veću čvrstoću takvog vlakna stoga su se daljnja istraživanja (ispitivanje gustoće i morfoloških svojstava) ispitala na uzorku vlakana dobivenih iz biljke ubrane u siječnju 2020. [52].

#### 4.6 Određivanje gustoće u vlaknima izdvojenim iz biljke *Arundo donax*

**Tablica 15:** Određivanje gustoće vlakana izdvojenih iz biljke ubrane u siječnju 2020. ručno rezano i obrađene u kupelji K1

K1	1		2		
	Br. mjerenja	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )
	1	0,4877	1,4774	0,4879	1,4768
	2	0,4899	1,4708	0,4818	1,4953
	3	0,4822	1,4941	0,4870	1,4794
	4	0,4859	1,4827	0,4838	1,4893
	5	0,4839	1,4889	0,4872	1,4790
	6	0,4851	1,4853	0,4838	1,4892
	7	0,4830	1,4917	0,4834	1,4906
	8	0,4799	1,5015	0,4813	1,4971
	9	0,4829	1,4920	0,4868	1,4801
	10	0,4821	1,4944	0,4845	1,4871
	11	0,4863	1,4816	0,4859	1,4828
	12	0,4823	1,4940	0,4812	1,4972

13	0,4850	1,4855	0,4820	1,4949
14	0,4826	1,4930	0,4812	1,4974
15	0,4771	1,5101	0,4824	1,4936
$\bar{X}$	0,4839	1,4889	0,4838	1,4892
s	0,0025	0,0077	0,0023	0,0070
$\sigma$ (%)	0,5166	0,5172	0,4754	0,4701
Pgg (%)	0,0014	0,0042	0,0013	0,0038

Gdje je:  $\bar{X}$  - srednja vrijednost (cm<sup>3</sup> ili g/cm<sup>3</sup>); s- standardna devijacija (cm<sup>3</sup> ili g/cm<sup>3</sup>);  $\sigma$ - koeficijent varijacije (%); Pgg - praktična granica pogreške (%)

**Tablica 16:** Određivanje gustoće vlakana izdvojenih iz biljke ubrane u siječnju 2020. ručno rezano i obrađene u kupelji K2

K2	1		2		
	Br. mjerena	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )
	1	0,4700	1,5427	0,4531	1,5455
	2	0,4663	1,5551	0,4522	1,5484
	3	0,4649	1,5598	0,4491	1,5594
	4	0,4636	1,5641	0,4530	1,5457
	5	0,4639	1,5630	0,4494	1,5581
	6	0,4629	1,5665	0,4533	1,5447
	7	0,4483	1,6176	0,4517	1,5503
	8	0,4613	1,5719	0,4498	1,5567

9	0,4617	1,5706	0,4507	1,5536
10	0,4613	1,5720	0,4512	1,5519
11	0,4631	1,5657	0,4510	1,5525
12	0,4628	1,5670	0,4522	1,5484
13	0,4624	1,5681	0,4560	1,5355
14	0,4614	1,5715	0,4527	1,5468
15	0,4621	1,5691	0,4581	1,5286
$\bar{X}$	0,4618	1,5702	0,4517	1,5502
s	0,0043	0,0151	0,0019	0,0064
$\sigma$ [%]	0,9311	0,9617	0,4206	0,4128
Pgg [%]	0,0023	0,0082	0,0010	0,0035

Gdje je:  $\bar{X}$  - srednja vrijednost (cm<sup>3</sup> ili g/cm<sup>3</sup>); s- standardna devijacija (cm<sup>3</sup> ili g/cm<sup>3</sup>);  $\sigma$ - koeficijent varijacije (%); Pgg - praktična granica pogreške (%)

**Tablica 17:** Određivanje gustoće vlakana izdvojenih iz biljke ubrane u siječnju 2020. ručno rezano i obrađene u kupelji K3

K3	1		2		
	Br. mjerenja	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )
	1	0,4594	1,6170	0,4561	1,6125
	2	0,4527	1,6411	0,4522	1,6264
	3	0,4417	1,6818	0,4457	1,6502
	4	0,4738	1,5681	0,4516	1,6284

5	0,4950	1,5009	0,4480	1,6414
6	0,4285	1,7336	0,4499	1,6347
7	0,4732	1,5699	0,4517	1,6282
8	0,4315	1,7216	0,4526	1,6250
9	0,4762	1,5602	0,4483	1,6406
10	0,4746	1,5653	0,4475	1,6435
11	0,4502	1,6501	0,4516	1,6286
12	0,4381	1,6955	0,4504	1,6327
13	0,4432	1,6763	0,4515	1,6287
14	0,5271	1,4095	0,4529	1,6240
15	0,4090	1,8163	0,4520	1,6270
$\bar{X}$	0,4620	1,6134	0,4503	1,6333
s	0,0282	0,0944	0,0023	0,0082
$\sigma$ [%]	0,0611	5,8510	0,5108	0,5021
Pgg [%]	0,0153	0,0513	0,0013	0,0045

Gdje je:  $\bar{X}$  - srednja vrijednost (cm<sup>3</sup> ili g/cm<sup>3</sup>); s- standardna devijacija (cm<sup>3</sup> ili g/cm<sup>3</sup>);  $\sigma$ - koeficijent varijacije (%); Pgg - praktična granica pogreške (%)

Tablice 15-17. prikazuju rezultate ispitivanja gustoće vlakana obrađenih u kupelji K1, K2 i K3. Tijekom ispitivanja odrađene su dvije serije po 15 mjerenja (ukupno 30 mjerenja). Prema uputama korištenja uređaja odbačeno je prvo i zadnje mjerenje. Srednja vrijednost gustoće vlakana dobivenih obradom u kupeljima K1, K2 i K3 iznosi 1,48905, 1,5602 i 1,6234 g/cm<sup>3</sup>.

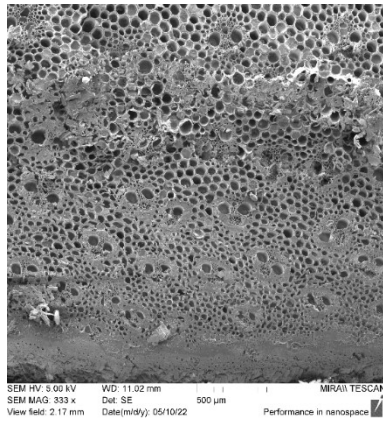
Povećanjem koncentracije vodikovog peroksida u kupelji za obradu stabljike povećava se gustoća izdvojenih vlakana. Također je primjetan i utjecaj pH kupelji na gustoću dobivenih



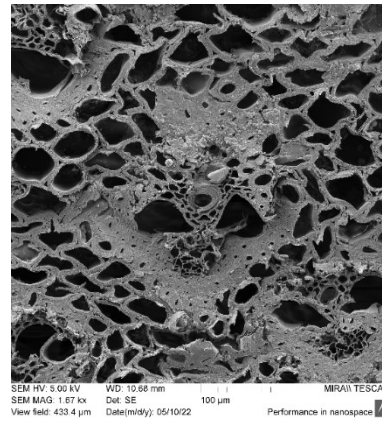
vlakana. Kupelj K1 ima najveći pH (Tablica 7) dok vlakna dobivena iz te kupelji imaju najmanju gustoću. Povećanjem pH vrijednosti dolazi do povećanje volumena celuloznog vlakna ali i smanjenja gustoće [55]. Uzimajući u obzir statističku analizu rezultata ispitivanja gustoće vlakana, može se primjetiti da je najmanje rasipanje rezultata tj. najmanja standardna pogreška kod određivanja gustoće vlakana obrađenih u kupeljima K1 (Pgg~0,004%) i K2 (Pgg~0,006%), stoga se ne preporuča obrada stabljike *Arundo donax* u kupeljima s koncentracijom vodikovog peroksida većom od 10%.

#### 4.7 Određivanje morfoloških karakteristika stabljike i vlakana *Arundo donax*

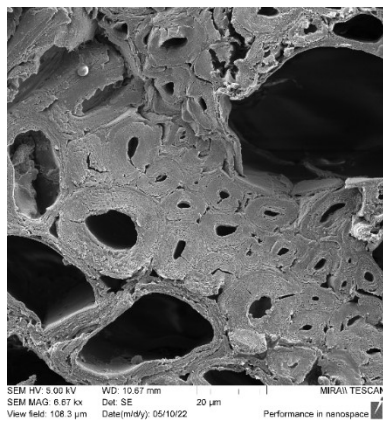
U ovom radu promatran je poprečni presjek stabljike s ciljem lociranja vlakana.



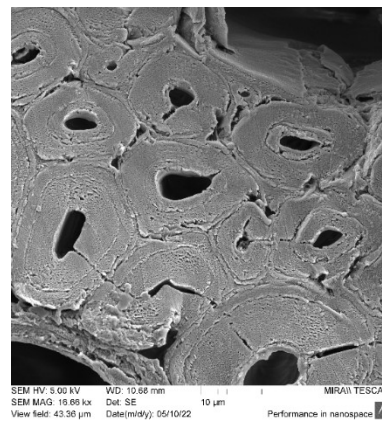
(a)



(b)



(c)

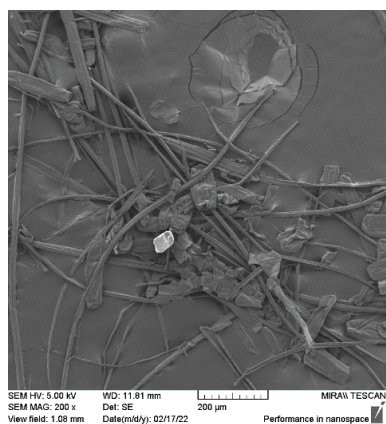


(d)

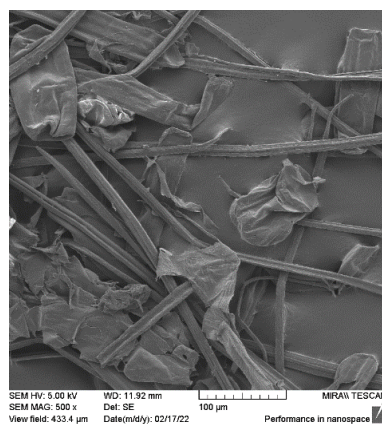
**Slika 29:** Ispitivanje morfoloških karakteristika poprečnog presjeka stabljike biljke *Arundo donax* siječanj 2020 snimljene pri povećanju od: (a) 333x; (b) 1067x; (c) 6067x i (d) 16066x

Slika 29 prikazuje da se vlakna nalaze kroz cijeli poprečni presjek stabljike. Vlakna su gusto zbijena i nehomogeno raspoređena u unutrašnjosti stabljike. Središnji dio vlakna različite je

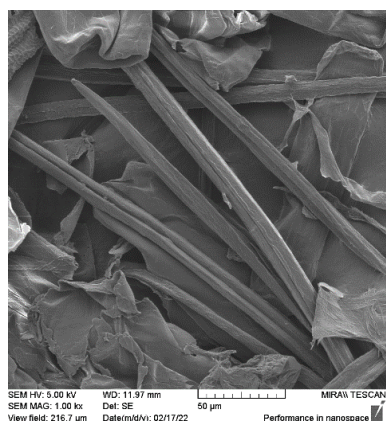
veličine, a naziva se lumen. Lumen je obavijen sekundarnim staničnim stijenkama koje su također različite širine. Stanične stijenke su zaslužne za mehanička svojstva vlakana.



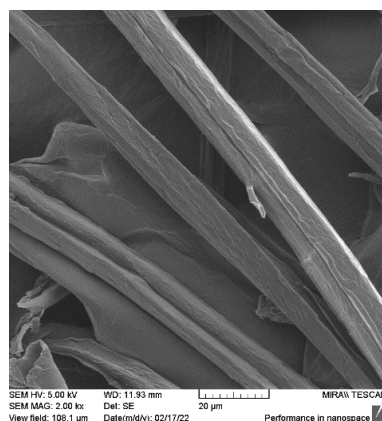
(a)



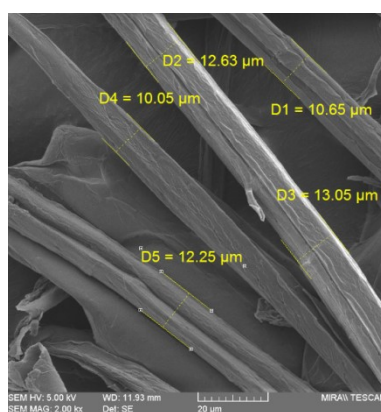
(b)



(c)

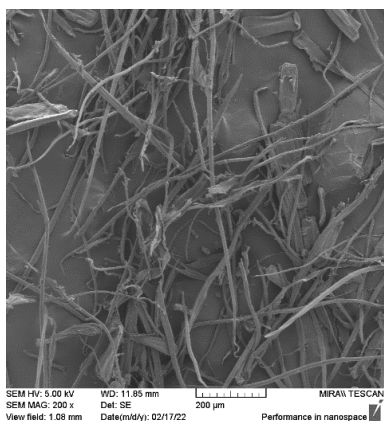


(d)

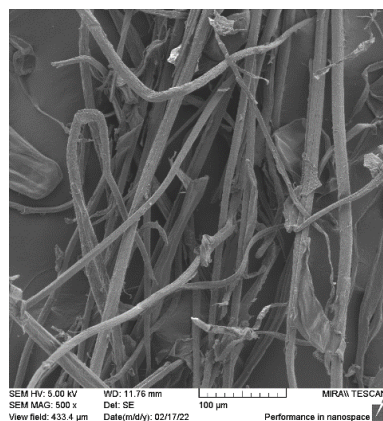


(e)

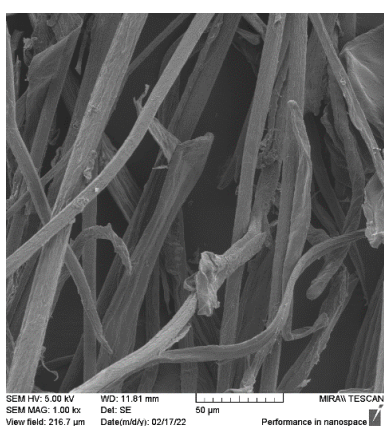
**Slika 30:** Ispitivanje morfoloških karakteristika vlakana izdvojenih iz biljke *Arundo donax* siječanj 2020 obrađene u kupelji K1 snimljene pri povećanju od: (a) 200x; (b) 500x; (c) 1000x i (d) 2000x. Analiza debljine ispitanih vlakana pri povećanju od: (e) 2000x



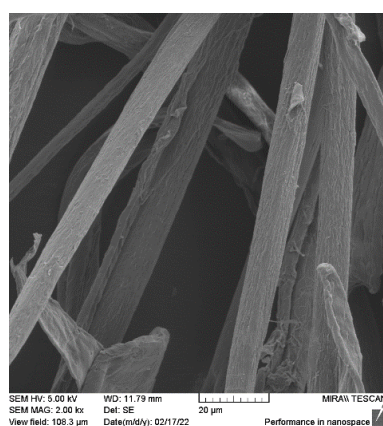
(a)



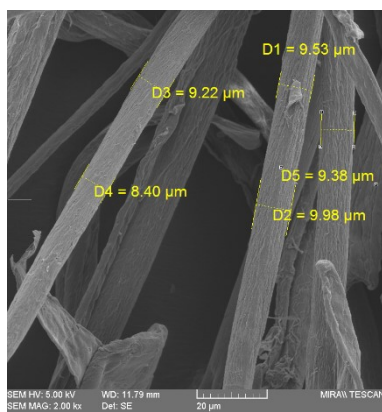
(b)



(c)

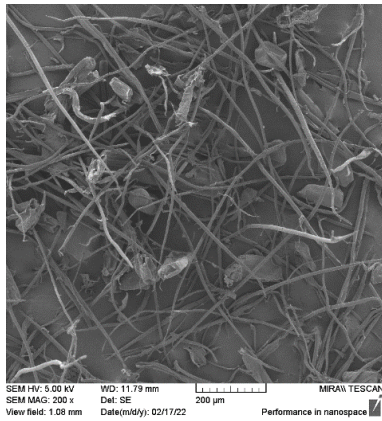


(d)

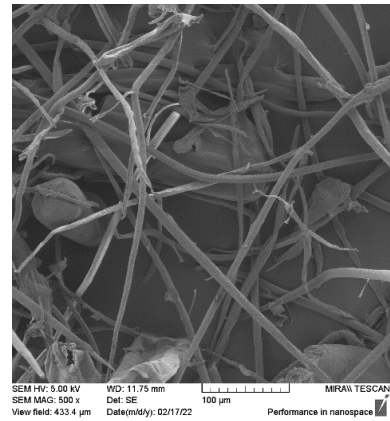


(e)

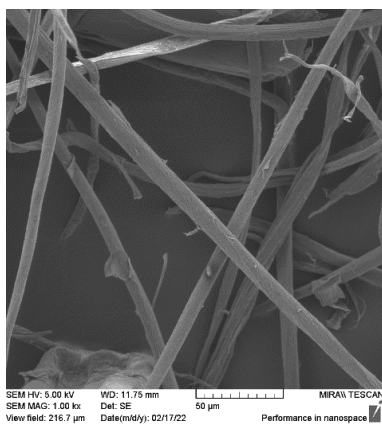
**Slika 31:** Ispitivanje morfoloških karakteristika vlakana izdvojenih iz biljke *Arundo donax* siječanj 2020 obrađene u kupelji K2 snimljene pri povećanju od: (a) 200x; (b) 500x; (c) 1000x i (d) 2000x. Analiza debljine ispitanih vlakana pri povećanju od: (e) 2000x



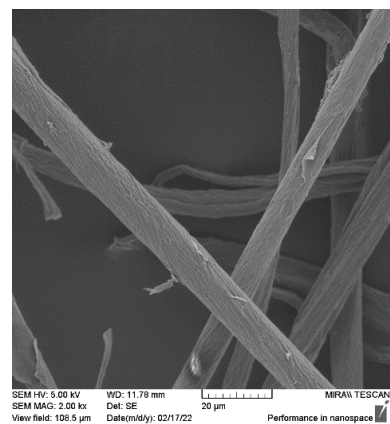
(a)



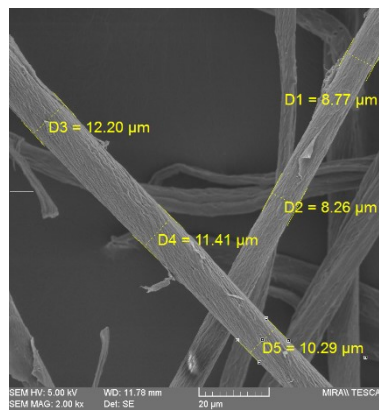
(b)



(c)



(d)



(e)

**Slika 32:** Ispitivanje morfoloških karakteristika vlakana izdvojenih iz biljke *Arundo donax* siječanj 2020 obrađene u kupelji K3 snimljene pri povećanju od: (a) 200x; (b) 500x; (c) 1000x i (d) 2000x. Analiza debljine ispitanih vlakana pri povećanju od: (e) 2000x

Na slikama 30-32 vide se vlakna *Arundo donax*, nečistoće zaostale nakon procesa izdvajanja vlakana, kao i izmjerene vrijednosti debljine vlakana. Pri povećanju od 1000 x vidljive su razlike u dimenziji vlakana. Ovakve razlike uzrokovane su prirodnim uvjetima rasta i načinom

sazrijevanja biljke. Umjetna vlakna su homogena u svojstvima, dok kod prirodnog vlakna to nije slučaj jer ono ovisi o prirodnim uvjetima rasta biljke čime se povećava heterogenost u njegovim svojstvima, a time i varijabilnost svih rezultata ispitivanja. Najmanji izmjereni promjer elementarnih *Arundo donax* vlakna u ovom istraživanju je 8,26  $\mu\text{m}$ , a najveći 13,05  $\mu\text{m}$  što ukazuje na veliku varijabilnost u finoći prirodnih vlakana. Vlakna dobivena obradom u kupelji K1 imaju raspon debljine od 10,05  $\mu\text{m}$  do 13,05  $\mu\text{m}$  (Slika 30e), vlakna iz kupelji K2 imaju raspon debljine od 8,40  $\mu\text{m}$  do 9,98  $\mu\text{m}$  (Slika 31e), a vlakna iz kupelji K3 pokazuju raspon debljine od 8,26  $\mu\text{m}$  do 12,20  $\mu\text{m}$  (Slika 32e). Najveći raspon debljine pokazuju vlakna dobivena obradom u kupeljima K1 i K3 koje u recepturi sadrže najmanju i najveću koncentraciju vodikovog peroksida. Najmanje rasipanje rezultata pokazuju vlakna dobivena obradom u kupelji K2. S obzirom da je ispitivanje debljine vlakana rađeno tehnikom mikroskopiranja na vrlo malom broju uzoraka i analizirano kroz vrlo mali broj mjerenja navedeni rezultati se ne mogu smatrati pouzdanima. Vizualnom opservacijom može se primijetiti da su vlakna dobivena obradom u kupelji K3 finija od ostalih, što je poželjno svojstvo u izradi fleksibilnih i mekih, a ujedno čvrstih materijala. U ovom slučaju, vlakna dobivena iz kupelji K2 pokazuju optimalne rezultate ako istovremeno gledamo debljinu vlakana (Slika 31), stupanj polimerizacije (Tablice 12 i 13) i ostala ispitana svojstva čime bi se ovakva vlakna mogla koristiti za izradu industrijskih filtera.

## 5. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata dobivenih tijekom ovog istraživanja htjelo se dokazati koji je optimalan sastav kupelji za dobivanje celuloznih vlakana iz stabljike biljke *Arundo donax*.

Korištenjem natrijeve lužine uz vodikov peroksid omogućena je delignifikacija stabljike.

Korištenjem ručno usitnjene sirovine, omjera kupelji 1:50, relativno niske koncentracije vodikovog peroksida (10%), te visoko lužnatog medija za obradu (pH kupelji >10) dobiven je najveći prinos vlakana (31,12%) u odnosu na početnu masu stabljike.

Iako je rezultat dobivanja vlakana u skladu s proučenom literaturom ipak se smatra da zbog nedostatka stabilizatora i sekvestranta u kupeljima nije došlo do izdvajanja maksimalne moguće količine vlakana.

Imajući na umu da klimatski čimbenici i razvoj tj. sazrijevanje biljke mogu utjecati na kvalitetu dobivenih vlakana usporedila su se neka od važnijih svojstava celuloznih vlakana s obzirom na period žetve.

Stupanj polimerizacije kao indirektna mjera za čvrstoću celuloznih vlakana ukazuje na relativno nisku značajnost u razlikama rezultata ispitivanja između različitih žetvi (siječanj 2020. i siječanj 2021.). S obzirom da jedna od metoda proizvodnje filtera zahtjeva dodatno otapanje celulozne sirovine i vrijednost DP-a manju od 1000 vlakna iz siječnja 2020. su izabrana kao optimalna sirovina.

Ispitivanjem vlage i reprize došlo se do sličnih zaključaka pa se zbog korelacije vlažnosti/reprize i čvrstoće celuloznih vlakana vlaknata sirovina dobivena iz biljke ubrane u siječnju 2020. pokazala kao najbolji izbor za nastavak istraživanja.

Povećanjem koncentracije vodikovog peroksida u kupelji za obradu stabljike povećava se gustoća izdvojenih vlakana. Vlakna kod veće pH vrijednosti više bubre i time im se smanjuje gustoća stoga je granična koncentracija vodikovog peroksida u kupelji 10%.

Na SEM mikrogramima je vidljivo da su vlakna raspoređena po cijelom poprečnom presjeku stabljike. Snimanjem vlakana pri povećanju većem od 1000x prikazana je nejednoličnost u debljini vlakana, što je karakteristično svojstvo za prirodna vlakna, a ujedno se primjećuje manja nejednoličnost u debljini vlakana povećanjem koncentracije vodikovog peroksida (> 5%) u kupelji za obradu.

Ispitivanjem svega navedenog zaključeno je kako se najbolji rezultati postižu obradom u kupelji koja sadrži 10%-tni vodikov peroksid. Iako navedena metoda daje zadovoljavajuće rezultate daljnjim istraživanjem i optimizacijom sastava kupelji dodavanjem stabilizatora i sekvestranata pridonijelo bi se još boljim i ekonomičnijim rezultatima. Zbog svega navedenog, preporuka bi bila uklopiti biljku *Arundo donax* u proizvodnju biomase pogodne ne samo za dobivanje energije, već i za potrebe dobivanja vlakna koje može imati široku primjenu od sirovine za proizvodnju industrijskih filtera do ojačala za biokompozitne materijale.

## 6. LITERATURA

- [1] Europska komisija: Komunikacija komisije europskom parlamentu, europskom vijeću, vijeću, europskom gospodarskom i socijalnom odboru i odboru regija; Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX:52020DC0380>, Bruxelles, 2019, Pristupljeno: 23.6.2021.
- [2] Ekovjesnik; Dostupno na: <https://www.ekovjesnik.hr/clanak/5513/parlament-podrza.va-povecanje-uporabe-energije-iz-obnovljivih-izvora-i-stednju-energije>, Pristupljeno: 20.9.2021.
- [3] Karačić, M.: Svojstva i primjena lanenim vlaknima ojačanih kompozita, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2018.
- [4] Fuk, B.; Tekstil i veza s onečišćenjem okoliša mikroplastikom, *Sigurnost*, 62 (2020) 191-195.
- [5] Dorotić, I., Tesla, T., Prstačić Vuković, A., Margan, T., Golubić, K.: Unaprjeđenje iskorištavanja resursa u tekstilnoj industriji prelaskom na kružno gospodarstvo, *Tekstil*, 9 (2019) 224-235.
- [6] Ekovijesnik; Dostupno na: <https://www.ekovjesnik.hr/clanak/4748/eu-premasila-cilj-koristenja-energije-iz-obnovljivih-izvora-za-2020>, Pristupljeno: 20.9.2121.
- [7] Kulišić, B., Biljana, I.: Energetika: obnovljivi izvori energije, *Sektorske analize*, 82 (2020) 1-25.
- [8] Petrović, D.: Proizvodnja električne energije iz biomase, Završni rad, Politehnika Pula - Visoka tehničko-poslovna škola s pravom javnosti, Pula, 2014.
- [9] Vorkapić, V.: Energija iz biomase, Dostupno na: [https://www.menea.hr/wp-content/uploads/2013/12/7\\_biomasa.pdf](https://www.menea.hr/wp-content/uploads/2013/12/7_biomasa.pdf), Pristupljeno: 26.7.2021.
- [10] Horvat, M.: Metode dobivanja i svojstva nanoceluloze, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [11] Jingliang, M., Grgic, G., Kadla, J., Kerekes, R.: Wood pulp based filters for removal of sub-micrometer, *Nordic Pulp and Paper Research*, 23 (2017) 420-425.
- [12] Al-Snafi, A. E.: The constituents and biological effects of *Arundo donax* - A review, *International Journal of Phytopharmacy research* 6 (2015) 34-40.
- [13] Pilu, R., Bucci, A., Badone, F., Landoni, M.: Giant reed (*Arundo donax* L.): A weed plant or a promising energy crop?, *African Journal of Biotechnology*, 11 (2012) 9163-9174.
- [14] Plantea; Dostupno na: <https://www.plantea.com.hr/trst/>, Pristupljeno: 13.7.2021.
- [15] Shatalov, A., Pereira, H.: Papermaking fibers from giant reed (*Arundo donax* L.) by advanced ecologically friendly pulping and bleaching technologies, *BioResources* 1 (2006) 45-61.
- [16] Payá, J., Roselló, J., Monzó, J., Escalera, A., Pilar Santamarina, M., Borrachero, M., Soriano, L.: An Approach to a New Supplementary Cementing Material: *Arundo donax* Straw Ash, *Sustainability*, 10 (2018) 2-16.
- [17] Mušak, L.: Proizvodnja etanola na hidrolizatima lignoceluloznih sirovina pomoću kvasca *Saccharomyces cerevisiae* u horizontalnom rotirajućem cijevnom bioreaktoru, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnoški fakultet, Zagreb, 2016.
- [18] Stanešić, J.: Utjecaj različitih kemijskih metoda predobrade drva crne topolovine (*Populus nigra* L.) na proces i proizvode enzimatske hidrolize, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, Zagreb, 2018.

- [19] Andričić, B: Prirodni polimerni materijali, Udžbenici sveučilišta u Splitu, Priručnik, Split, 2019.
- [20] Bačinić. A.: Ekstrakcija i karakterizacija celuloze i lignina iz biljke *Miscanthus giganteus*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2016.
- [21] Nađ, H.: Istraživanje primjene gljiva bijelog truljenja za razgradnju lignina i celuloze u piljevinama hrasta kitnjaka, bukve i cera, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2014.
- [22] Suárez, L., Castellano, J., Romero, F., Marrero, M., Benítez, A., Ortega, Z.: Environmental Hazards of Giant Reed (*Arundo donax* L.) in the Macaronesia Region and Its Characterisation as a Potential Source for the Production of Natural Fibre Composites, *Polymers*, 13, 2101. (2021) 1-17
- [23] Grubor, M., Jurišić, V., Bilandžija, N., Kovačević, Z., Krička, T.: *Arundo donax* L. kao sirovina u biorafinerijskom procesu, Zbornik radova 55. Hrvatski i 15. međunarodni simpozij agronoma; Mioč, B.; Širić, I. (ur.), Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb, Hrvatska, (2020), 558-562.
- [24] Jurišić, V., Bilandžija, N., Matin, A., Voća, N., Leto, J., Grubor, M., & Krička, T: Energetska valorizacija biomase kulture *Sida hermaphrodita* 12. Hrvatski dan biomase, rujna 2017, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zagreb, Hrvatska, (2017), 1-20.
- [25] Antonović, A., Krička, T., Matin, A., Jurišić, V., Bilandžijan, N., Voća, N., Stanešić, J.: Biochar raw material selection and application in the food chain: A review, *Science of The Total Environment* 836 (2016) 445-449.
- [26] *Arundo donax*; Dostupno na: [https://wiki.bugwood.org/Arundo\\_donax](https://wiki.bugwood.org/Arundo_donax), Pristupljeno: 17.9.2021.
- [27] *Phragmites australis* vs *Arundo donax*; Dostupno na: <https://www.doublepipes.info/phragmites-vs-arundo/>, Pristupljeno: 24.7.2022.
- [28] Azores islands handicraft. Objects made from giant reed (*arundo donax*) and wicker; Dostupno na: <https://www.alamy.com/stock-photo-azores-islands-handicraft-objects-made-from-giant-reed-arundo-donax-13583635.html>, Pristupljeno: 29.9.2022.
- [29] *Arundo BioEnergy*; Dostupno na: <https://arundobioenergy.com/paper-from-arundo-donax-a-non-wood-alternative-for-paper-cups/>, Pristupljeno: 29.9.2022
- [30] Pilu, R., Manca, A., Landoni, M.: *Arundo donax* as an energy crop: pros and cons of the utilization of this perennial, Open Access, *Maydica* 58 (2013) 1-6.
- [31] Šustar, R.: Proizvodnja bioplina iz invazivne kulture *Arundo donax* L. ovisno o roku žetve, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb, 2021.
- [32] Biokompoziti; Dostupno na: <https://biokompoziti.eu/>, Pristupljeno: 12.6.2021.
- [33] Fiore, V., Scalici, T., Valenza, A.: Characterization of a new natural fiber from *Arundo donax* L. as potential reinforcement of polymer composites, *Carbohydrate Polymers* 106 (2016) 77-89.
- [34] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje; Dostupno na: <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=65055>, Pristupljeno 15.6.2022.



- [35] Karačić, M.: Prirodna vlakna u industriji polimernih kompozita, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [36] Čunko, R., Andrassy, M.: Vlakna, Zrinski, Zagreb, 2005.
- [37] Counting the Virtues of Bassoon Reed Cane; Dostupno na: <http://koppreds.com/virtues.html#top>, Pristupljeno: 27.3.2022.
- [38] Miličić, N.: Komparativni prikaz građe i uporabe biljnih vlakana, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2020.
- [39] Kovačević, Z.: Development of advanced polylactide nanobiocomposite reinforced with *Spartium junceum* L. fibres, Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2019.
- [40] Biruš, T. D.: Utjecaj predobrade celuloznog materijala s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na vezanje ekološki povoljnijeg sredstva za smanjenje gorivosti, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2017.
- [41] CNBM; Dostupno na: <https://medium.com/@paperpulpmachine/comparison-of-chemical-pulp-mechanical-pulp-and-chemi-mechanical-pulp-7b32211e0fdf>, Pristupljeno: 13.7.2022.
- [42] Azeez, M.: Pulping of Non-Woody Biomass, IntechOpen, London, UK, (2018).
- [43] Lozo, B.: Papir, Nastavni tekstovi, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb, 2014.
- [44] Bahar, I. K., Cetecioglu, Z., Ince, O.: Pollution Prevention in the Pulp and Paper Industries, IntechOpen, Istanbul, 2011.
- [45] Properties of Textile Fibers; Dostupni na: <https://textilelearner.net/properties-of-textile-fibers/>, Pristupljeno: 19.9.2022.
- [46] Properties of pulp; Dostupno na: <https://www.paperonweb.com/pulppro.htm>, Pristupljeno: 22.9.2022.
- [47] Shatalov, A., Pereira, H.: High-grade sulfur-free cellulose fibers by pre-hydrolysis and ethanol-alkali delignification of giant reed (*Arundo donax* L.) stems, *Industrial Crops and Products* 43 (2013) 623-630.
- [48] Gharehkhani, S., Sadeghinezhad, E., Newaz Kazi, S., Yarmand, H., Badarudin, A., Safaei, M., & Mohd Zubir, M. Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review, *Carbohydrate Polymers* 22 (2015) 785-803.
- [49] Gudelj Velaga, A., Bilandžija, N., Grubor, M., Kovačević, Z., Krička, T. Energy utilisation of biofibre production residues – circular economy approach, *Proceedings of 48th Symposium "Actual Tasks on Agricultural Engineering"*, 2 - 4th March 2021, Kovačev, I., Bilandžija, N. (ur.), Online Symposium, University of Zagreb Faculty of Agriculture, Department of Agricultural Engineering, Zagreb (2021), 463-472
- [50] Inić, S.; Utjecaj obrade s limunskom kiselinom na generiranje prašine celuloznog materijala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2017.

- [51] Stamać, V.; Vrednovanje uporabne kvalitete pletiva izrađenih iz regeneriranih celuloznih vlakana, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2020.
- [52] Čunko R., D. Raffaelli, I. Šmit: Vlakna, Tehnička enciklopedija Leksikološki zavod M. Krleža, Zagreb, 1997, 500 –527.
- [53] Šimeg, L.; Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [54] Loor, E. V. A.: Novel use of hydrogen peroxide to convert bleached kraft pulp into dissolving pulp and microfibrillated cellulose, Doctoral thesis, Université Grenoble Alpes, France, 2022.
- [55] Mihalak, I., A.: Celulozni hidrogelovi, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.