

# Proizvodnja nanoceluloze iz odabranih posliježetvenih ostataka

---

**Garofulić, Iva**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:269553>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-24**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET

**PROIZVODNJA NANOCELULOZE IZ ODABRANIH  
POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA**

DIPLOMSKI RAD

Iva Garofulić

Zagreb, rujan, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:

Mikrobna biotehnologija u poljoprivredi

**PROIZVODNJA NANOCELULOZE IZ ODABRANIH  
POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA**

DIPLOMSKI RAD

Iva Garofulić

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Vanja Jurišić

Zagreb, rujan, 2024.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA  
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Iva Garofulić**, JMBAG 83838671584, rođen/a 08.04.1998. u Šibeniku, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

**PROIZVODNJA NANOCELULOZE IZ ODABRANIH POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
*Potpis studenta / studentice*

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice **Ive Garofulić**, JMBAG 83838671584, naslova

**PROIZVODNJA NANOCELULOZE IZ ODABRANIH POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA**

obranjen je i ocijenjen ocjenom \_\_\_\_\_, dana \_\_\_\_\_.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. Izv. prof. dr. sc. Vanja Jurišić mentor

\_\_\_\_\_

2. Izv. prof. dr. sc. Nikola Španić komentor

\_\_\_\_\_

3. Izv. prof. dr. sc. Ana Matin član

\_\_\_\_\_

4. Izv. prof. dr. sc. Nataša Hulak član

\_\_\_\_\_

## **Zahvala**

Zahvaljujem se Gabrijelu Barčiću bez kojeg ovaj rad ne bi bio moguć iz više razloga. Također se želim zahvaliti Ivani Tomić za strpljenje i pomoć u laboratoriju.

Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na podršci.

Na kraju se želim zahvaliti profesorici Vanji Jurišić za mentorstvo i profesoru Nikoli Španiću za komentorstvo.

## Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Cilj istraživanja .....	2
2. Pregled literature .....	3
2.1. Uvod u problem .....	3
2.2. Biomasa.....	4
2.3. Celuloza.....	11
3. Materijali i metode .....	15
3.1. Sadržaj vode.....	15
3.2. Sadržaj pepela.....	15
3.3. Sadržaj koksa, fiksiranog ugljika i hlapivih tvari .....	16
3.4. Sadržaj ukupnog ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika .....	16
3.5. Ogrjevna vrijednost.....	16
3.6. Priprema nanoceluloze .....	17
3.7. Analiza sadržaja vode u otopini nanoceluloze .....	24
3.8. Elektrolitička provodljivost nanoceluloze pri različitim temperaturama uzoraka .....	24
4. Rezultati i rasprava .....	26
4.1. Sadržaj vode.....	26
4.2. Sadržaj pepela.....	26
4.3. Sadržaj koksa, fiksiranog ugljika i hlapive tvari.....	27
4.4. Sadržaj ukupnog ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika .....	28
4.5. Ogrjevna vrijednost.....	28
4.6. Analiza sadržaja vode u otopini nanoceluloze .....	29
4.7. Elektrolitička provodljivost nanoceluloze pri različitim temperaturama uzoraka .....	30
5. Zaključak.....	32
6. Popis literature .....	33
Životopis .....	38

# Sažetak

Diplomskog rada studentice **Ive Garofulić**, naslova

## PROIZVODNJA NANOCELULOZE IZ ODABRANIH POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA

Problemi poput onečišćenja i propadanja okoliša ugrožavaju budućnost ljudske vrste na planetu. Kako bi promijenili smjer u kojem čovječanstvo ide potrebno je uklopiti održivi razvoj u postojeći način života. Jedan od načina je korištenje ekološki prihvatljivih materijala koji pomažu u smanjenju negativnog utjecaja antropogenih aktivnosti na okoliš, poput biokompozitnih materijala. Nanoceluloza je prirodni polimer dobiven iz celuloze koji služi kao dodatak u biokompozitnim materijalima za poboljšanje svojstava. U ovom radu detaljno su opisani uvod u problem, energija iz biomase i poljoprivredna biomasa te nanoceluloza; struktura, proizvodnja i korist.

Cilj ovog rada bio je analizirati svojstva posliježetvenih ostataka kukuruza (*Zea mays*), pšenice (*Triticum aestivum L.*) i ječma (*Hordeum vulgare L.*), proizvesti čestice nanokristalne celuloze procesom ekstrakcije te utvrditi njihova svojstva.

U ovom istraživanju analizirana su svojstva posliježetvenih ostataka kukuruza, pšenice i ječma. Provedene su analize za sadržaja vode, pepela, koksa, fiksiranog ugljika i hlapivih tvari, CHNS analiza i ogrjevna vrijednost. Potom je proizvedena nanokristalna celuloza iz spomenutih kultura. Nanokristalna celuloza je zatim analizirana za sadržaj vode i suhe tvari i elektrolitičku provodljivost na različitim temperaturama uzoraka.

Iz provedenog istraživanja može se zaključiti da su rezultati primarnih analiza usporedivi sa ostalim istraživanjima istih kultura. Pri kiselinjskoj hidrolizi u svrhu izvlačenja nanokristalne celuloze potrebna je kontrola procesa i točna koncentracija kiseline. S obzirom na miješanje čestica nanokristalne i mikrokristalne celuloze tijekom sedimentacije potrebno je filtrirati mješavinu u svrhu odvajanja nanokristalne celuloze. Nakon membranske dijalize potrebno je homogenizirati dobivenu nanokristalnu celulozu kako bi se čestice uzoraka pravilno rasporedile. Iz provedenih analiza nanoceluloze može se zaključiti kako je postotak suhe tvari vrlo nizak (ispod 1 %), te kako je elektrolitička provodljivost nanoceluloze niska, ali se linearno povećava sa povišanjem temperature uzoraka.

**Ključne riječi:** nanoceluloza, nanokristalna celuloza, kukuruz (*Zea mays*), pšenica (*Triticum aestivum L.*), ječam (*Hordeum vulgare L.*), posliježetveni ostaci, biomasa



## Summary

Of the master's thesis – student **Iva Garofulić**, entitled

### **PRODUCTION OF NANOCELLULOSE FROM SELECTED POST-HARVEST RESIDUES**

Issues such as pollution and environmental degradation threaten the future of the human species on the planet. To change the current direction of humanity, it is necessary to integrate sustainable development into our existing way of life. One approach is the use of environmentally friendly materials that help reduce the negative impact of anthropogenic activities on the environment, such as biocomposite materials. Nanocellulose is a natural polymer derived from cellulose, which is used as an additive in biocomposite materials to enhance their properties. This paper provides a detailed introduction to the problem, energy from biomass, agricultural biomass, and nanocellulose—its structure, production, and applications.

The goal of this study was to analyze the properties of post-harvest residues of corn (*Zea mays*), wheat (*Triticum aestivum L.*), and barley (*Hordeum vulgare L.*), to produce nanocrystalline cellulose particles through the extraction process, and to determine their properties.

In this research, the properties of post-harvest residues of corn, wheat, and barley were analyzed. The analyses included moisture content, ash content, coke, fixed carbon, volatile matter, CHNS analysis, and calorific value. Nanocrystalline cellulose was then produced from these crops. The nanocrystalline cellulose was subsequently analyzed for moisture and dry matter content, as well as for electrolytic conductivity at different sample temperatures.

The conducted research shows that the results of the primary analyses are comparable with other studies of the same crops. During acid hydrolysis to extract nanocrystalline cellulose, rigorous process control and precise acid concentration are required. Due to the mixing of nanocrystalline and microcrystalline cellulose particles during sedimentation, it is necessary to filter the mixture to separate the nanocrystalline cellulose. After membrane dialysis, the obtained nanocrystalline cellulose must be homogenized to ensure the uniform distribution of sample particles. The final analyses reveal that the percentage of dry matter is very low (below 1%) and that the electrolytic conductivity of nanocrystalline cellulose is low but increases linearly with rising sample temperatures.

**Keywords:** Nanocellulose, Nanocrystalline cellulose, Corn (*Zea mays*), Wheat (*Triticum aestivum L.*), Barley (*Hordeum vulgare L.*), Post-harvest residues, Biomass

## 1. Uvod

Problemi poput onečišćenja okoliša, globalnog zatopljenja i iscrpljivanja neobnovljivih izvora energije izravna su posljedica antropogene aktivnosti te imaju izniman utjecaj na održivost i kvalitetu ekosustava. Kako bi se spriječilo daljnje zagađenje i propadanje okoliša potrebno je poduzeti korektivne mjere, poput održivog razvoja. U svrhu održivog razvoja teži se zamjeni komercijalnih materijala sa ekološki prihvatljivim materijalima, odnosno ekomaterijalima. Oni se definiraju kao skup materijala koji pomažu u smanjenju negativnog utjecaja antropogenih aktivnosti na okoliš. Kako bi se materijali učinili što jeftinijima i učinkovitijima osmišljeni su kompozitni materijali koji su povoljni zbog mehaničkih karakteristika i male težine. U skladu sa principima održivog razvoja osmišljeni su biokompoziti – materijali ojačani prirodnim vlaknima koji imaju nisku gustoću i dobra mehanička svojstva, uz prednosti poput dostupnosti obnovljivih prirodnih resursa i biorazgradivosti. Prirodna vlakna su u prednosti pred sintetičkima zbog svojih mehaničkih, biorazgradivih i toplinskih svojstava, te su lakša i jeftinija. Osim u Europi, proizvodnja biokompozita ojačanih prirodnim vlaknima raste i u svijetu te se koristi u brojnim industrijama kao što su automobilska, vojna, zrakoplovna, pomorska, te u građevinske primjene.

Izvor prirodnih vlakana koji ima potencijal zamijeniti polimere na bazi nafte je lignocelulozna biomasa. Stanična stijenka biljaka sastoji se od hemiceluloze, lignina i celuloze, od kojih je celuloza znanstvenicima najzanimljivija kao najrasprostranjeniji prirodni polimer na planetu. Ona čini 35-50 % stanične stijenke biljaka. Poljoprivredna biomasa, odnosno poljoprivredni ostaci, iako se vode pod 'otpadom', mogu biti vrijedan izvor energije, te imaju velik potencijal za sekvestraciju ugljika i kruženje hranjivih tvari. Zapadnoeuropske zemlje iskorištavaju 48 % poljoprivrednih ostataka u ne-energetske svrhe, naprimjer za prehranu životinja, dok se 40-45 % ostataka ne može iskoristiti zbog tehničkih i/ili ekonomskih razloga.

Celuloza je biorazgradivi polimer što ju čini odličnom za proizvodnju biokompozita. S napretkom nanotehnologije pojavio se novi materijal izoliran iz celuloze – nanoceluloza. Nanoceluloza se definira kao materijal celuloznog podrijetla s najmanje jednom dimenzijom u nanometarskoj veličini. S obzirom na veličinu, nanoceluloza ima bolju optičku prozirnost te poboljšana mehanička, barijerna i toplinska svojstva te veću površinu. Može se koristiti za ojačanje polimernih nanokompozita zbog pozitivnih svojstava poput obnovljivosti, biokompatibilnosti, biorazgradivosti i netoksičnosti. Tako proizvedeni nanokompoziti su prozirni, lagani, s boljim mehaničkim i toplinskim svojstvima, te se koriste u automobilskoj industriji, u biomedicini te kao materijal za pakiranje hrane.

U ovom istraživanju analizirana su svojstva posliježetvenih ostataka kukuruza (*Zea mays*), pšenice (*Triticum aestivum L.*) i ječma (*Hordeum vulgare L.*). Provedene su analize sadržaja vode, pepela, koksa, fiksiranog ugljika i hlapivih tvari, CHNS analiza i ogrjevna vrijednost. Potom je proizvedena nanokristalna celuloza iz spomenutih kultura. Nanokristalna celuloza je zatim analizirana za sadržaj vode i suhe tvari i elektrolitičku provodljivost na različitim temperaturama uzoraka.

## **1.1. Cilj istraživanja**

Cilj ovog istraživanja bio je analizirati svojstva posliježetvenih ostataka kukuruza (*Zea mays*), pšenice (*Triticum aestivum L.*) i ječma (*Hordeum vulgare L.*), proizvesti čestice nanokristalne celuloze procesom ekstrakcije te utvrditi njihova svojstva.

## 2. Pregled literature

### 2.1. Uvod u problem

Problemi poput onečišćenja okoliša, globalnog zatopljenja, odnosno klimatskih promjena, gubitka bioraznolikosti, degradacije tla, nedostatka pitke vode, povećanja koncentracije stakleničkih plinova, iscrpljivanja neobnovljivih izvora energije i nakupljanja štetnih kemikalija u okolišu izravna su posljedica antropogene aktivnosti te imaju izniman utjecaj na održivost i kvalitetu ekosustava (Arora i sur., 2018.).

Kako bi se spriječilo daljnje zagađenje i propadanje okoliša potrebno je poduzeti korektivne mjere. Iako su ekološki problemi odavno poznati u znanstvenim krugovima, nije postignut značajan uspjeh u ostvarivanju ciljeva održivosti. Kako bi se uspješno provela korektivna rješenja za postizanje održivog razvoja moraju se uzeti u obzir ekološki pristupi i alternativna – biološka rješenja (Arora i sur., 2018.). Vezzoli i Manzini, 2008. (prema Arora i sur., 2018.) definiraju održivi razvoj kao 'razvoj koji zadovoljava potrebe sadašnjosti bez ugrožavanja sposobnosti budućih generacija da zadovolje vlastite potrebe' – koncept prvi puta predstavljen na Svjetskoj komisiji za okoliš i razvoj (WCED - World Commission for Environment and Development) u dokumentu pod naslovom 'Naša zajednička budućnost' ('Our Common Future') iz 1987. godine.

Ekološki prihvatljivi materijali, odnosno eko-materijali, definiraju se kao skup materijala koji pomažu u smanjenju negativnog utjecaja antropogenih aktivnosti na okoliš te su ključni u postizanju održivog razvoja. Kako bi se materijali učinili što jeftinijima i učinkovitijima osmišljeni su kompozitni materijali koji su povoljni zbog mehaničkih karakteristika i male težine, no s obzirom na negativni utjecaj na planet i u skladu sa održivim razvojem, teži se dizajniranju kompozita koji su ekološki prihvatljivi, sa što manjim utjecajem na okoliš – biokompoziti. To su materijali ojačani prirodnim vlaknima te imaju nisku gustoću i dobra mehanička svojstva, uz prednosti poput dostupnosti obnovljivih prirodnih resursa i biorazgradivosti. Prirodna vlakna su u prednosti pred sintetičkim zbog svojih mehaničkih, biorazgradivih i toplinskih svojstava, te su lakša i jeftinija. Osim u Europi, proizvodnja biokompozita ojačanih prirodnim vlaknima raste i u svijetu te se koristi u brojnim industrijama kao što su automobilska, vojna, zrakoplovna, pomorska, te u građevinske primjene (Elfaleh i sur., 2023.).

Izvor prirodnih vlakana koji ima potencijal zamijeniti polimere na bazi nafte je lignocelulozna biomasa. Stanična stijenka biljaka sastoji se od hemiceluloze, lignina i celuloze, od kojih je celuloza znanstvenicima najzanimljivija kao najrasprostranjeniji prirodni polimer na planetu. Ona čini 35-50 % stanične stijenke biljaka. Celuloza je biorazgradiva što ju čini odličnom za proizvodnju biokompozita. S napretkom nanotehnologije pojavio se novi materijal izoliran iz celuloze – nanoceluloza. Ona se dijeli na tri vrste: nanokristalna celuloza, celulozna nano-vlakna i bakterijska nanoceluloza. S obzirom na veličinu, nanoceluloza ima bolju optičku prozirnost te poboljšana mehanička, barijerna i toplinska svojstva te veću površinu. Može se koristiti za ojačanje polimernih nanokompozita zbog pozitivnih svojstava poput obnovljivosti, biokompatibilnosti, biorazgradivosti i netoksičnosti. Tako proizvedeni

nanokompoziti su prozirni, lagani, s boljim mehaničkim i toplinskim svojstvima, te se koriste u automobilske industriji, u biomedicini te kao materijal za pakiranje hrane (Fahma i sur., 2021.).

## 2.2. Biomasa

Zemlja pruža ključne biotičke i abiotičke resurse poput sirovina, energije, vode, zraka, tla, bioraznolikosti i ekosustava, koji su vitalni za ekonomiju i opstanak ljudskog društva. Ovi resursi čine osnovu opskrbnih lanaca, potiču ekonomski rast i podržavaju globalne funkcije. Sa rastućom svjetskom populacijom i sve većom potražnjom za ograničenim resursima, trenutni procesi proizvodnje i potrošnje u razvijenim, kao i u zemljama u razvoju, izazivaju zabrinutost zbog njihove održivosti, posebno u vezi s mogućim negativnim utjecajima na okoliš i klimu (Corrado i Sala, 2018.).

Opskrba energijom vrlo je bitna za budućnost čovječanstva, a trenutno globalno energetske tržište ovisi o fosilnim gorivima poput sirove nafte, ugljena i prirodnog plina. Oni nisu samo izvor energije i goriva nego se koriste i kao sirovina za kemikalije i materijale. Rezerve fosilnih goriva su ograničene te podložne iscrpljivanju što ih čini neobnovljivim izvorima energije (Balat i Ayar, 2005.). Kao alternativa pojavljuju se obnovljivi izvori energije poput energije vjetra, solarne energije, geotermalne i energije iz biomase te čine 14 % svjetske potražnje za energijom. Korištenje obnovljivih izvora energije može riješiti neke od problema poput poboljšanja pouzdanosti opskrbe energijom, povećanje životnog standarda i razine zaposlenosti lokalnog stanovništva, ispunjenje međunarodnih obveza u vezi sa zaštitom okoliša te rješavanje problema lokalne opskrbe energijom i vodom (Panwar i sur., 2011.). Globalna energetska transformacija potrebna je kako bi se stvorili energetske sustavi koji osiguravaju sigurnu i pristupačnu opskrbu energijom uz zaštitu okoliša na umu. Za takvu transformaciju potrebno je smanjenje ukupne potrošnje energije uz povećanu učinkovitost te smanjenje korištenja fosilnih goriva, gdje biomasa ima ključnu ulogu (IRENA, 2020.).

Jedina organska zamjena za fosilna goriva koje ima dovoljno je biomasa te se smatra obnovljivim izvorom energije jer je potrebno relativno kratko razdoblje za nadomjestiti izvor tog energetske resursa. Pojam 'biomasa' odnosi se na vegetaciju i drveće iz vodenih i kopnenih ekosustava, namjerno uzgojene poljoprivredne kulture, kao i na komunalni čvrsti otpad i otpadne vode (Balat i Ayar, 2005.). Biomasa ima mnoge primjene, osim za proizvodnju energije, koristi se i u prehrambene svrhe. Kao hrana za stoku ili za proizvodnju prirodnih vlakana, također u industriji papira te za drvnu industriju. Nažalost, neki od razloga korištenja biomase komplementarni su onima za korištenje biomase za energiju, poput posliježetvenih ostataka potrebnih za održavanje plodnosti tla i sprječavanje erozije. S druge strane, može se riješiti problem otpada koristeći izvore otpada iz stočarstva ili komunalnog, pilanskog ili otpada šećerne trske kao izvor sirovine za energiju iz biomase (Moriarty i Honnery, 2012.).

Dok energija iz biomase ima stvarni potencijal za smanjenje neto emisija ugljika u atmosferu i povećanje energetske sigurnosti u regijama bez rezervi fosilnih goriva, također nosi rizik kontaminacije vodotoka poljoprivrednim zagađivačima, ugrožavanja zaliha hrane te korištenje prirodnih područja za monokulture deforestacijom. Dok je potencijal stvaran, opravdane su i zabrinutosti, te je potrebna ozbiljna rasprava o strategijama za balans prednosti i nedostataka energije nastale iz biomase (Field i sur., 2008.).

### 2.2.1. Energija iz biomase

Energija iz biomase ključna je kao izvor obnovljive energije te je 2017. godine činila udio od 70 % svih obnovljivih izvora energije i 10 % sveukupne opskrbe primarnom energijom. Biomasa je sirovina koja može zamijeniti fosilna goriva u raznim sektorima poput građevinarstva, prometa i industrije te služiti kao faktor u uravnoteženju električne mreže u kojoj dolazi do problema kod dostupnosti energije nastale obnovljivim izvorima poput solarne ili energije vjetra. Potencijal energije iz biomase raste te daljnjim razvojem tehnologija očekuje se veći postotak korištenja u budućnosti (IRENA, 2020.).

Biomasa se može koristiti na dva različita načina; za direktno izvlačenje energije spaljivanjem ili pretvaranjem u neku vrstu goriva. Određene vrste mogu proizvesti goriva bolje kvalitete, a jeftinije, od drugih (Abbasi i Abbasi, 2010.).

Izvori biomase za proizvodnju energije mogu se podijeliti u pet kategorija (Abbasi i Abbasi, 2010.):

- *Poljoprivredna kultura/prehrambeni usjev* (primjeri: šećerna trska, kukuruz, soja, pšenica, šećerna repa, biljna ulja poput ulja repice, palme i suncokreta) – mogu se koristiti za proizvodnju biogoriva (etanol, biodizel, aditiv za gorivo)
- *Biljke bogate ugljikovodicima* (primjeri: jatrofa (sedam vrsta), euforbia (pet vrsta)) – potencijalni izvor goriva poput dizela
- *Otpad* (primjeri: poljoprivredni ostaci kao što su slama, kore povrća/voća i otpad od usjeva; šumski otpad kao što je lišće i otpad iz pilana; otpad od hrane; i komponente biomase krutog komunalnog otpada) – problem predstavlja pitanje kako brzo i jeftino pretvoriti lignoceluloznu komponentu otpada u jednostavne šećere kako bi se omogućila pretvorba goriva poput etanola i butanola
- *Korovi* (primjeri; mimoza, lantana, ipomea, vodeni zumbul, salvinija i pistija)
- *Lignocelulozna biomasa: brzorastuće trave i drvenaste vrste* (primjeri: drvenaste vrste; vrbe (*Salix* spp.), topole (*Populus* spp.) i drugo drveće, zeljaste vrste; divlje proso (*Panicum virgatum*), vlaska (*Andropogon gerardii*), svjetlica (*Phalaris arundinacea*) i miskantus (*Miscanthus* spp.).

Određeni faktori imaju utjecaj na dugoročni potencijal usjeva koji se uzgajaju za dobivanje energije; dostupnost zemljišta – koja ovisi o prehrambenom sektoru, te dostupnost vode. Također je bitan izbor usjeva koji određuje razinu prinosa, na koji može utjecati i biotehnologija razvojem genetički modificiranih organizama bolje prilagođenih nepovoljnim uvjetima (IEA, 2009.).

Prema IEA (2009.), za dobivanje energije iz biomase koriste se različiti procesi pretvorbe. Mogu se podijeliti na tri glavne klase:

- *Termokemijska pretvorba* – visoke temperature kemijski degradiraju biomasu. Vrste termokemijske konverzije su: piroliza, torefakcija, izgaranje i rasplinjavanje.
- *Fizikalno-kemijska pretvorba* – proizvodnja tekućih goriva biodizel iz uljarica ekstrakcijom ulja.
- *Biološka pretvorba* – korištenje mikroorganizama za razgradnju sirovine i proizvodnju tekućih i plinovitih goriva, poput fermentacije ili anaerobne digestije.

Proces pretvorbe koji se koristi ovisi o dostupnosti tehnologije, vrsti i količini korištene sirovine i željenom finalnom produktu (IEA, 2009.).

Prema Reid i sur. (2020.) biomasa nastala iz otpada trebala bi se dugoročno skladištiti u smislu sekvestracije ugljika i utjecaja na klimatske promjene; naprimjer u građevini. Može se koristiti i za proizvodnju energije, iako je to manje poželjno, samo ako procesi proizvodnje energije ne utječu na onečišćenje okoliša. Zbog raznih problema koje nosi sa sobom, biomasa za čiji uzgoj treba puno zemljišta do kraja stoljeća bi se trebala smatrati zastarjelim oblikom sirovine za energiju, te bi poticaji trebali biti usmjereni na sljedeću generaciju tehnologija koje bi mogle omogućiti budućnost s nultom emisijom ugljika.

### **2.2.2. Poljoprivredna biomasa**

Poljoprivredni ostaci čine većinu fitomase u poljoprivrednoj proizvodnji; gdje stabljike žitarica čine više od pola, uz vrhove, stabljike, listove i izbojke gomolja, uljarica, šećernih i povrtnih kultura; te otpad od orezivanja voćaka (Smil, 1999.).

Prema izvješću Iqbal i sur. (2016.) za Europsku komisiju poljoprivredni ostaci definiraju se kao "ostaci biomase koji potječu iz proizvodnje, žetve i prerade na farmama" (prema Europäisches Komitee für Normung, 2010.). U poljoprivredne ostatke ne spadaju ostaci prehrambene industrije kao ni ostaci uzgoja životinja. Poljoprivredni ostaci se također opisuju kao nejestivi dijelovi biljaka koji ostaju na poljima nakon žetve. Razlikuju se od ostalih izvora biomase jer nisu ciljano proizvedeni za dobivanje energije ili hranu. Iako se vode pod 'otpadom', poljoprivredni ostaci mogu biti vrijedan izvor energije, te imaju velik potencijal za sekvestraciju ugljika i kruženje hranjivih tvari. Zapadnoeuropske zemlje iskorištavaju 48 %



poljoprivrednih ostataka u ne-energetske svrhe, naprimjer za prehranu životinja, dok se 40-45 % ostataka ne može iskoristiti zbog tehničkih i/ili ekonomskih razloga (Iqbal i sur., 2016.).

Prema García-Condado i sur. 2017. godine u Europskoj uniji proizvelo se 439 milijuna tona suhe tvari godišnje poljoprivrednih ostataka, od kojih su 80 % činila četiri usjeva: pšenica, kukuruz, ječam i uljana repica.

Istraživanje iz 2019. godine ukazuje na procjene prosječnog prinosa poljoprivrednih ostataka (u tonama suhe tvari po hektaru) i površine žetve (u milijunima hektara) na razini EU u razdoblju 2011.–2015. godine za proučavane usjeve, prikazano u Tablici 1. (García-Condado i sur., 2019.).

Tablica 1. Procjene prosječnog prinosa poljoprivrednih ostataka (u tonama suhe tvari po hektaru) i površine žetve (u milijunima hektara) na razini EU u razdoblju 2011.–2015. godine

<b>Usjev</b>	<b>Prinos ostataka (suha tvar t/ha)</b>	<b>Površina (Mha)</b>
<b>Kukuruz</b>	8,9	9,6
<b>Uljana repica</b>	8,6	6,6
<b>Riža</b>	6,9	0,4
<b>Sirak</b>	6,4	0,1
<b>Pšenica</b>	5,9	26,3
<b>Soja</b>	5,7	0,5
<b>Šećerna repa</b>	5,5	1,6
<b>Tritikale</b>	5,2	2,7
<b>Raž</b>	4,7	2,4
<b>Zob</b>	4,1	2,6
<b>Ječam</b>	4,0	12,3
<b>Suncokret</b>	3,8	4,4
<b>Krumpir</b>	2,2	1,8

(García-Condado S., López-Lozano R., Panarello L., Cerrani I., Nisini L., Zucchini A., Baruth B. (2019.). Assessing lignocellulosic biomass production from crop residues in the European Union: Modelling, analysis of the current scenario and drivers of interannual variability. *GCB Bioenergy*, 11(6), 809-831.)

Poljoprivredni ostaci imaju razne namjene poput gnojidbe i za izradu i grijanje kućanstava, te za prehranu stoke ili za podlogu u stajama. Kada se poljoprivredni ostaci ostave

na polju, oni održavaju plodnost tla i poboljšavaju strukturu vezivanjem mineralnih čestica u agregate. Mogu se koristiti za dobivanje energije ili kao sirovina za biorafinerije gdje se proizvode organske kiseline, vlakna za biogoriva, građevinski materijali ili papir. Način korištenja poljoprivrednih ostataka značajno utječe na količinu emisija stakleničkih plinova s obzirom da poljoprivredni ostaci sadrže značajne količine ugljika. Također do onečišćenja okoliša može doći prekomjernom uporabom hranjivih tvari koje se ispiru u tlo. Sve te elemente treba uzeti u obzir pri razvoju održivih strategija za korištenje poljoprivrednih ostataka (Sommer i sur., 2015.).

Poljoprivredni ostaci sastoje se od lignoceluloze koja čini strukturu stanične stijenske biljaka. Ona čini 80-90 % ukupne organske tvari. 'Lignoceluloza se sastoji od tri glavna biopolimera: hemiceluloze, celuloze i lignina, koji su snažno isprepleteni u lignoceluloznoj matrici', gdje je celuloza najzastupljenija (Sommer i sur., 2015.).

### 2.2.3. Kukuruz, pšenica i ječam

Kukuruz (*Zea mays*) uzgaja se u cijelom svijetu no vodeće države u proizvodnji su Sjedinjene Američke Države, Kina i Brazil, proizvođači približno 563 od 717 milijuna tona godišnje (Ranum i sur., 2014.). Kukuruz (Slika 1. a)) je jednogodišnja biljka iz porodice trava (*Graminea* ili *Poaceae*). Muški cvjetovi rastu na kraju visoke uspravne stabljike, dok ženski rastu na bočnim izdancima odnosno klipovima. Ima po jedan list na svakom koljencu. Može biti visok do tri i pol metra, te se visina povećava sa dužim fotoperiodom, dok stres od suše smanjuje visinu (Tollenaar i Dwyer, 1999.). Koristi se u prehrambenoj industriji u obliku brašna, škroba, zaslađivača ili ulja, te se također od njega može proizvesti industrijski alkohol ili etanol, kao gorivo (Ranum i sur., 2014.).

Pšenica (*Triticum aestivum* L.) jedna je od glavnih poljoprivrednih kultura (Slika 1. b)), uz rižu i kukuruz (Si i sur., 2023.; Shewry, 2009.). U ljudskoj prehrani osigurava oko 20 % proteina i kalorija. Globalna proizvodnja pšenice u 2020. godini iznosila je otprilike 761 milijun tona (Si i sur., 2023.). Pšenica je jednogodišnja trava koja sadrži jednu do pet stabljika te na njima proizvodi klas. Varijabilne je visine, oko 85 cm kod modernih sorti. Pšenica može biti ozima ili jara; ovisno o vremenu sijanja i temperaturama koje joj odgovaraju (Kumar i sur., 2017.). Osim za ljudsku prehranu, gdje se koristi u obliku brašna ili škroba, pšenica se koristi i za prehranu životinja. U prehrambenoj industriji može se koristiti u obliku aditiva kao sredstvo za zgušnjavanje ili poboljšavanje strukture (Igrejas i Branlard, 2020.).

Ječam (*Hordeum vulgare* L.) žitarica je koja ima najširi svjetski raspon područja proizvodnje (Slika 1. c)). Nalazi se iza kukuruza, pšenice i riže, tek četvrti u svjetskoj proizvodnji žitarica (Horsley i sur., 2009.). Globalna proizvodnja ječma u 2022. godini iznosila je 147,05 milijuna tona, dok je Europska Unija proizvela 52,75 milijuna, kao vodeći svjetski proizvođač (Lukinac i Jukić, 2022.). Ječam je jednogodišnja trava visine 60–120 cm, koja ima dva korijenska

sustava: seminalni i adventivni. Stabljike ječma su šuplje, uspravne, cilindrične te imaju koljenca koja razdvajaju internodije. Zrela biljka ima središnju stabljiku i 2–5 bočnih stabljika, odnosno izdanaka. Glavna stabljika i svaki plodni izdanak završavaju klasom. Ima linearne listove, širine 5-15 mm, naizmjenično raspoređene po stabljici (OGTR, 2008.). Osim za ljudsku prehranu, koristi se i za prehranu stoke te za proizvodnju pića, poput piva. Često se uzgaja na mjestima kojima kukuruz nije prilagođen ili nije konkurentan (Horsley i sur., 2009.).



Slika 1. a) Kukuruz, b) Pšenica, c) Ječam

(<https://www.shutterstock.com/search/cornfield-sunset>, <https://www.world-grain.com/articles/20330-usda-lowers-us-wheat-production-estimate>, <https://www.britannica.com/plant/barley-cereal>)

Poljoprivredna biomasa, kao obnovljiv izvor energije, ima potencijal za proizvodnju biogoriva i generiranje električne energije bez ugrožavanja poljoprivrednog sektora u smislu dostupnosti hrane. U Tablici 2. prikazan je sastav poljoprivrednih ostataka pšenice, kukuruza i ječma (Saleem, 2022.).

Tablica 2. Sastav poljoprivrednih ostataka pšenice, kukuruza i ječma

Vrsta poljoprivrednog otpada	Celuloza (%)	Hemiceluloza (%)	Lignin (%)
Pšenična slama	43,2	34,1	22,0
Kukuruzna slama	42,6	21,3	8,2
Ječmena slama	40	30	15

(Saleem M. (2022.). Possibility of utilizing agriculture biomass as a renewable and sustainable future energy source. *Heliyon*, 8(2).)

Iz prethodno spomenute Tablice 1. navedeni su podaci za pšenicu, kukuruz i ječam, odnosno procjene prosječnog prinosa poljoprivrednih ostataka (u tonama suhe tvari po hektaru) i površine žetve (u milijunima hektara), uz izračunatu ukupnu proizvedenu količinu (u tonama) na razini EU u razdoblju 2011.–2015. godine (García-Condado i sur., 2019.).

Tablica 1. Procjene prosječnog prinosa poljoprivrednih ostataka (u tonama suhe tvari po hektaru) i površine žetve (u milijunima hektara), uz izračunatu ukupnu proizvedenu količinu (u tonama) na razini EU u razdoblju 2011.–2015. godine

<b>Usjev</b>	<b>Prinos ostataka (suha tvar t/ha)</b>	<b>Površina (Mha)</b>	<b>Ukupna količina (t)</b>
<b>Pšenica</b>	5,9	26,3	1 551 700
<b>Kukuruz</b>	8,9	9,6	854 400
<b>Ječam</b>	4,0	12,3	492 000

(García-Condado S., López-Lozano R., Panarello L., Cerrani I., Nisini L., Zucchini A., Baruth B. (2019.). Assessing lignocellulosic biomass production from crop residues in the European Union: Modelling, analysis of the current scenario and drivers of interannual variability. *GCB Bioenergy*, 11(6), 809-831.)

U Tablici 3. nalaze se količine poljoprivredne biomase pšenice, kukuruza i ječma u razdoblju od 2017. do 2021. godine u Republici Hrvatskoj.

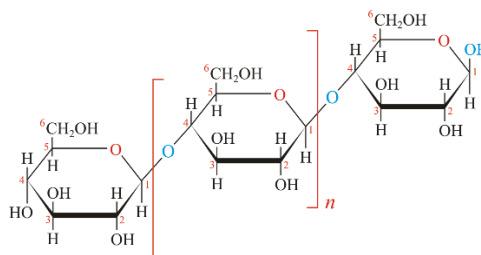
Tablica 3. Procjena ukupne količine biomase (t) koja zaostaje nakon sjetve i žetve žitarica u Republici Hrvatskoj u razdoblju od 2017. do 2021. godine

	<b>Pšenica</b>	<b>Ječam</b>	<b>Kukuruz</b>
<b>2017.</b>	513 963,75	194 220,00	1 167 637,28
<b>2018.</b>	549 617,40	172 084,50	1 606 277,40
<b>2019.</b>	594 728,40	205 257,15	1 727 237,25
<b>2020.</b>	641 859,53	243 759,08	1 816 907,40
<b>2021.</b>	721 263,38	228 735,90	1 684 659,60

### 2.3. Celuloza

U današnje vrijeme sve se više teži primjeni 'zelenih' i održivih materijala s minimalnim utjecajem na okoliš. Mnogi znanstvenici zainteresirali su se za materijale koji su se pokazali kao alternativno rješenje za korištenje neobnovljivih izvora, onečišćenje okoliša, energetske krizu i klimatske promjene (Trache i sur., 2020.). Polimeri na bazi nafte mogu se zamijeniti prirodnim vlaknima čiji je izvor lignocelulozna biomasa. Lignoceluloza čini staničnu stijenku biljaka te se sastoji od lignina, hemiceluloze i celuloze, od kojih je celuloza privukla najviše pažnje istraživača. Celuloza je prepoznata kao najzastupljeniji biopolimer na planetu te čini 35-50 % stanične stijenke biljaka. Ima odlična termička i mehanička svojstva i biorazgradiva je. Iz celuloze se može izolirati nanoceluloza, materijal sa najmanje jednom dimenzijom u nanometarskoj veličini (<100 nm). Postoje tri vrste nanoceluloze; nanokristalna celuloza, celulozna nano-vlakna i bakterijska nanoceluloza. Nanoceluloza je biorazgradiva, obnovljiva, netoksična i biokompatibilna što ju čini izvrsnom za razna područja upotrebe primjerice nanokompozitnim materijalima (Fahma i sur., 2021.).

Celuloza se sastoji od linearnog homopolisaharida – anhidro-D-glukoza, molekule međusobno vezane  $\beta$ -1,4-glikozidnom vezom, čiji se monomer naziva celobioza. Celobioza se sastoji od tri hidroksilne skupine koje stvaraju vodikove veze sa susjednom jedinicom u istom lancu (intramolekularna mreža), a i sa različitim lancima (intermolekularna mreža) prikazano na Slici 2. (Phanthong i sur., 2018.). Povezane jedinice celobioze čine kristalnu strukturu celuloze koja se naziva elementarni fibril. Oni se povezuju u mikrofibrile koji čine makrofibrile odnosno celulozna vlakna (Trache i sur., 2020.) Zbog ovih svojstava celuloze stanične stijenke biljaka su čvrste, vlaknaste, tvrde, netopljive u vodi i vrlo otporne na većinu organskih otapala. Orijehtacija molekula glukoze i mreža vodikovih veza rezultira različitim polimorfima celuloze; tipovima I, II, III i IV. Tip I je najčešći i to je prirodna celuloza. Ostali se razlikuju promjenama uzrokovanim kemikalijama u predtretmanima (Phanthong i sur., 2018.).



Slika 2. Kemijska struktura celuloze

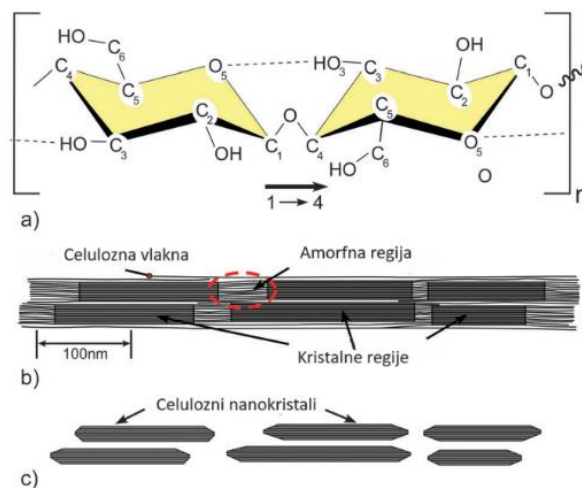
<https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=cellulose>

### 2.3.1. Vrste nanoceluloze

Nanoceluloza se klasificira na: (i) celulozna nano-vlakna, (ii) bakterijska nanoceluloza i (iii) nanokristalna celuloza. Dok su slične po kemijskom sastavu, razlikuju se po veličini čestica, morfologiji i kristaliničnosti zbog razlika u metodama ekstrakcije i izboru sirovine (Phanthong i sur., 2018.).

Celulozna nano-vlakna, poznata i pod imenom celulozni nanofibril ili nanofibrilarna celuloza, dobiva se iz celuloznih fibrila (vlakana) mehaničkim metodama. Fleksibilna je, duga i isprepletena vrsta nanoceluloze koja ima duga vlakna promjera 1–100 nm i duljine 500–2000 nm. Sadrži kristalne i amorfne regije (Slika 3., b)), sa 100 % kemijskog sastava celuloze (Phanthong i sur., 2018.). Celulozna nano-vlakna mogu se dobiti iz lanaca celuloze cijepanjem fibrila u uzdužnoj osi primjenjivanjem sile, odnosno fizičkim odvajanjem celuloznih vlakana; homogenizacija, mljevenje i ultrasonikacija (Phanthong i sur., 2018., Huang i sur., 2019.).

Bakterijska nanoceluloza razlikuje se od celuloznih nano-vlakana i nanokristalne celuloze – koje se dobivaju iz lignocelulozne biomase. Bakterijsku nanocelulozu proizvodi vrsta *Gluconacetobacter xylinus* koja koristi šećere niske molekularne mase te je zato ova vrsta nanoceluloze uvijek u čistom obliku, odnosno ne sadrži druge komponente lignocelulozne biomase poput hemiceluloze ili lignina. Ima veliku površinu po jedinici, a sastoji se od uvijenih vrpca promjera od 20 do 100 nm, mikrometarskih duljina (Phanthong i sur., 2018.).



Slika 3. a) Pojedinačna ponavljajuća jedinica lanca celuloze, prikazuje smjer β-1,4-glikozidne veze i vodikove veze unutar lanca (isprekidana linija), b) mikrofibril celuloze; prikazuje jednu od predloženih konfiguracija kristalnih i amornih regija, c) nanokristali celuloze nakon što su se amorfne regije otobile kiselinom hidrolizom

(Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. (2011.). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994.)

### 2.3.1.1. Nanokristalna celuloza

Nanokristalna celuloza ima oblik kratkih štapića te promjer od 2 do 20 nm i duljinu od 100 do 500 nm. Sadrži uglavnom kristalne regije (Slika 3., c)) te joj je kemijski sastav 100 % celuloza. Kristaliničnost je visoka; od 54 do 88% (Phanthong i sur., 2018.).

Nanoceluloza se proizvodi u dvije faze; (1) pred-tretman za dobivanje čiste celuloze i (2) transformacija celuloze u nanocelulozu. U prvoj fazi ekstraktivne tvari, hemiceluloza i lignin uklanjaju se iz sirovine – djelomično ili potpuno – ovisno o metodi pred-tretmana. U drugoj fazi hidrolizom se eliminiraju amorfne regije čime se dobiva nanokristalna celuloza – koja je otpornija na hidrolizu te ostaje netaknuta. Naknadno se cijepaju celulozni fibrili te stvaraju kratke nanokristale celuloze. Kako bi se dobio proizvod nanokristalne celuloze potrebni su post-tretmani poput uklanjanja otapala, neutralizacije, pranja, pročišćavanja, filtracije, centrifugiranja, sonikacije, dijalize, frakcioniranja, površinske modifikacije, stabilizacije i liofilizacije (Trache i sur., 2020.). S obzirom da su potrebni dodatni troškovi za obradu otpadnih voda kod konvencionalne obrade kiselinskom hidrolizom, korištenje ove metode smatra se ekonomski i ekološki nepovoljnom. Obrada enzimskom hidrolizom smatra se više ekološkom, te bi ova metoda u budućnosti mogla postati najčešće korištenom, pod uvjetom da se prethodno prevladaju ekonomska i tehnička ograničenja (Pires i sur., 2018.).

Veliki broj znanstvenika bavio se tematikom proizvodnje nanokristalne celuloze iz poljoprivrednih ostataka pšenice, kukuruza i ječma poput; pšenična slama (Sihag i sur., 2022., Nehra i Chauhan, 2022.), ječmena slama i ljuska (Fortunati i sur., 2016.), kukuruzna slama (Rehman i sur., 2014.), ljuska kukuruza (Kampeerappun, 2015., Smyth i sur., 2017.), pšenična slama i stabljika kukuruza (Liu i sur., 2019.), pšenična i ječmena slama (Oun i Rhim, 2016.).

Također je bitno spomenuti istraživanja koja koriste poljoprivredne ostatke drugih kultura za proizvodnju nanokristalne celuloze; deblo mangrove palme (*Nypa fruticans*), vlakna kokosove ljuske, rižina ljuska (Nang An, 2020.), rižina ljuska (Johar i sur., 2012.), list od ananasa (Dos Santos i sur., 2013.), mladice vinove loze (El Achaby i sur., 2018.), deblo uljane palme (Lamaming i sur., 2015.), vlakna jute (Thomas i sur., 2015.), kora sa grana murve/duda (Li i sur., 2009.), peteljka jabuke (Phanthong i sur., 2015.), lupina od graška (Chen i sur., 2009.), stabljika češnjaka (Kallel i sur., 2016.), slama šećerne trske (Lu i sur., 2022.), ljuska oraha (Hemmati i sur., 2018.).

Na površini nanokristalne celuloze nalazi se obilje hidroksilnih grupa koje čine nanocelulozu iznimno hidrofilnom što stvara problem zbog sklonosti spajanju hidroksilnih skupina, a to doprinosi stvaranju inter- i intramolekularnih vodikovih veza. Zbog toga su potrebne kemijske modifikacije. Moguće je provesti više vrsta različitih modifikacija koje imaju isti cilj: poboljšanje disperzibilnosti i kompatibilnosti u različitim otapalima ili matricama koje su pogodne za proizvodnju nanokompozita (Peng i sur., 2011., Haldar i Purkait, 2020.).

Nanokristalna celuloza ima širok spektar primjena poput dodataka u nanokompozitnim filmovima, korištenje kao šablona odnosno kalupa za sintezu polupropusnih materijala i imobilizaciju proteina. Također se može koristiti u sigurnosnom papiru, na temelju svojstva očvrnutih tekućih kristala. Može se koristiti i u litij baterijama kao sredstvo za mehaničko ojačanje (Peng i sur., 2011.). Koristi se i u pakiranju odnosno za materijale za pakiranje hrane, gdje se nanokristalna celuloza koristi kao sredstvo za ojačanje. Posjeduje antimikrobna svojstva, te svojstva za upijanje vlage – s obzirom da višak vlage može rezultirati rastom mikroba i kvarenjem hrane. Može se koristiti i u energetskom sektoru za organske fotonaponske ćelije ('organic photovoltaic (OPV) cells') koje se sastoje od organskih slojeva polimera koji upijaju fluorescenciju i pretvaraju ju u struju. Također se može koristiti u nanokompozitima za super kondenzatore. To su elektrokemijski kondenzatori s dvostrukim slojem koji uključuju materijale s visokom kapacitetom i kratkim ciklusom punjenja. Nanokristalna celuloza se još može koristiti za proizvodnju pametnih materijala, odnosno materijala za imobilizaciju bioaktivnih molekula, nanokompozita osjetljivih na temperaturu ili na pH (Shojaeiarani i sur., 2021.).

Nanokristalna celuloza koristi se u biomedicini u obliku dodatka hidrogelovima za primjenu lijekova i obloga za rane, s obzirom da nije toksična i ne predstavlja problem za okoliš. Hidrogelovi su trodimenzionalne polimerne mreže međusobno povezane pomoću umreživača, koji mogu biti sintetski ili prirodni. Kontrolirano oslobađanje lijeka ovisi o količini lijeka unesenoj tijekom formulacije hidrogela. Napredni oblozi za rane u obliku hidrogelova posjeduju antimikrobna svojstva, posebno bitna za sojeve otporne na antibiotike. Tkivno inženjerstvo pojam je iz biomedicine koji se bavi razvojem bioloških materijala koji se ponašaju kao 'kalup' za zamjenu oštećenih tkiva. Korištenje nanokristalne celuloze u tom području pokazalo se korisno zbog mehaničke stabilnosti hidrogelova i sposobnosti da podrži stanice u izvanstaničnoj matrici. Koristi se i u pročišćavanju otpadnih voda kao adsorbent u obliku aerogela te se pokazao veoma učinkovitim. Aerogelovi uklanjaju razne zagađivače te se kod nekih pokazalo kako imaju korisna antimikrobna svojstva protiv određenih patogena (Halдар i Purkait, 2020.).



### 3. Materijali i metode

U istraživanju su se koristili uzorci tri vrste žitarica: kukuruz (*Zea mays*), pšenica (*Triticum aestivum*) i ječam (*Hordeum vulgare*), nakon žetve provedene u 2023. godini. Svi eksperimenti provedeni su u Laboratoriju za istraživanja biomase u poljoprivredi, Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport, Agronomskog fakulteta u Zagrebu, u suradnji sa Zavodom za tehnologije materijala, Sveučilišta u Zagrebu Fakultetom šumarstva i drvne tehnologije. Sve analize provedene su u najmanje tri ponavljanja.

#### 3.1. Sadržaj vode

Sadržaj vode odredio se prema standardnoj metodi HRN EN 18134- 2:2015 u laboratorijskoj sušnici pri temperaturi od 105 °C tijekom 4 sata ili do postizanja konstantne mase. Postupak se sastoji od utvrđivanja razlike u masi uzorka prije i nakon sušenja.

#### 3.2. Sadržaj pepela

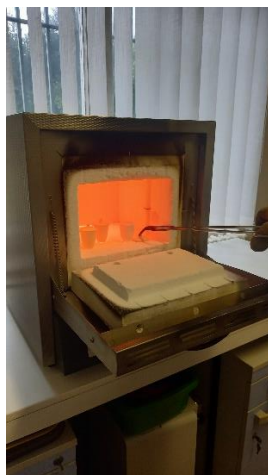
Sadržaj pepela određuje se u tri ponavljanja prema standardnoj metodi HRN EN ISO 18122:2015 u mufolnoj peći (Nabertherm Controller B170) (Slika 4.) pri temperaturi od 550 ±10 °C u trajanju od 4 sata. Postupak se sastoji od određivanja razlike mase prije i poslije izgaranja. Sadržaj pepela predstavlja količinu ukupnih minerala prisutnih u biomasi te je važan pokazatelj kvalitete uzorka (Liu, 2019.).



Slika 4. Mufolna peć Nabertherm Controller B170

### 3.3. Sadržaj koksa, fiksiranog ugljika i hlapivih tvari

Sadržaj koksa određuje se u tri ponavljanja prema standardnoj metodi HRN EN ISO 15148:2015 u mufolnoj peći (Nabertherm Controller B170) pri temperaturi od 900 °C u trajanju od 5 minuta (Slika 5.). Postupak se sastoji od utvrđivanja razlike u masi uzorka prije i poslije izgaranja.



Slika 5. Postavljanje uzoraka u mufolnu peć

### 3.4. Sadržaj ukupnog ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika

Sadržaji ugljika, vodika, dušika određuju se prema standardnoj metodi HRN EN ISO 16948:2015, dok se sumpor određuje metodom HRN ISO 16994:2015 pomoću CHNS Vario Macro Elemental analizatora. Udio elemenata ovisi o vrsti biomase. Sadržaj kisika utvrđuje se računski prema sljedećoj formuli:

$$\text{Kisik (\%)} = 100 - \text{C (\%)} - \text{H (\%)} - \text{N (\%)} - \text{S (\%)}$$

### 3.5. Ogrjevna vrijednost

Ogrjevna vrijednost uzorka predstavlja količinu topline koja se oslobađa tokom izgaranja. Gornja ogrjevna vrijednost ('Higher heating value', HHV) određuje se prema standardnoj metodi HRN EN 14918:2010 u tri ponavljanja u adijabatskom kalorimetru (IKA C200 Analysentechnik GmbH) gdje se uzorak (0,5 g) spaljuje se u kontroliranim uvjetima (Slika 6.).



Slika 6. Postavljanje uzorka u adijabatski kalorimetar

### 3.6. Priprema nanoceluloze

U ovom istraživanju korištene su modificirane metode proizvodnje nanoceluloze iz radova Bešić (2018.) i Barbash i sur. (2019.).

#### 3.6.1. Predtretman

U svrhu dobivanja čiste celuloze iz uzorka potrebno je provesti predtretman kako bi se uklonile hemiceluloza, lignin i ekstraktivne tvari. Prethodno posušeni uzorci kukuruza, pšenice i ječma usitnjeni su na veličinu 3-5 mm, te je odvagano 40 g svakog uzorka i premješteno u laboratorijsku bocu (500 mL). Uzorci su prekriveni mješavinom vodikova peroksida i ledene octene kiseline u omjeru volumena 1:1 te potom stavljeni u vodenu kupelj 4 sata na 80-100 °C kako bi se izbjjelili (Slika 7.).



Slika 7. Uzorci u vodenoj kupelji - izbjeljivanje

Nakon što u uzorci izbjeljeni, mješavina kiselina je dekantirana te je uzorak temeljito ispran nekoliko puta sa destiliranom vodom (do 1000 mL). Isprani uzorak premješten je u blender sa jednom litrom vode kako bi bio defibriliran (razvlaknjen) (Slika 8.).



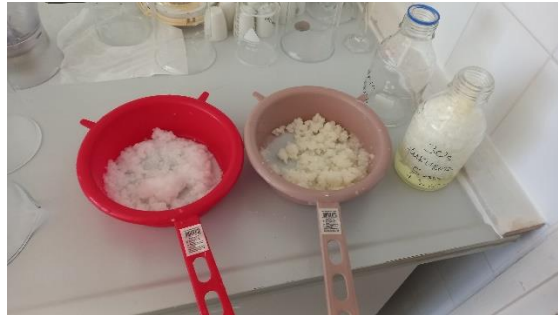
Slika 8. Uzorak u blenderu

Nakon procjeđivanja viška vode kroz cjedilo uzorak se stavlja u staklenu laboratorijsku posudu u koju se dodaje otopina natrijeva hidroksida (4 %) sa ciljem neutralizacije zaostale kiseline, te se stavlja u vodenu kupelj na 2 sata, na temperaturama između 80 i 100 °C (Slika 9.).



Slika 9. Uzorci u vodenoj kupelji - neutralizacija

Nakon neutralizacije, višak tekućine se dekantira te se uzorak premješta u cjedilo i ispire kombinacijom destilirane i obične vode do neutralnog pH (Slika 10.).



Slika 10. Uzorci u procesu ispiranja

Uzorci su potom premješteni na satno staklo (Slika 11.) te postavljeni u laboratorijski sušionik na 100 °C do postizanja konstantne mase.



Slika 11. Uzorci prije procesa sušenja

Nakon procesa sušenja potrebno je razvlaknuti uzorak do teksture pamuka koristeći univerzalni laboratorijski mlin i time ga pripremiti za kiselinsku hidrolizu (Slika 12.).



Slika 12. (s lijeva na desno) Uzorak prije razvlaknjivanja, uzorak nakon razvlaknjivanja, laboratorijski mlin

### 3.6.2. Kiselinska hidroliza

Kiselinska hidroliza provodi se s ciljem razgradnje amorfnih područja dok kristalna područja ostaju netaknuta što rezultira stvaranjem nanokristalne celuloze. Ona se provodi koristeći sumpornu kiselinu (58 %). U laboratorijsku čašu od 600 mL izvaže se 5 g razvlaknjenog uzorka koji se stavlja u vodenu kupelj sa ledom kako bi se reakcija stabilizirala, dok se u čašu sa uzorkom ispušta sumporna kiselina iz birete, kap po kap, a uzorak se konstantno miješa (Slika 13.). Termometrom se provjerava temperatura kako bi se mogla održavati između 40 °C i 45 °C. Nakon što sva kiselina isteče iz birete uzorak se nastavlja miješati još pola sata uz provjeravanje temperature i dodavanje leda, ako je potrebno.



Slika 13. Kiselinska hidroliza

Nakon isteka pola sata reakcija se zaustavlja dodatkom 3000 mL destilirane vode. Uzorak je ostavljen preko noći kako bi se nanokristalna celuloza sedimentirala uz mikrokristalnu celulozu. Nakon sedimentacije višak vode uklanja se uz pomoć pumpe, a uzorak se provlači kroz stakleni laboratorijski lijevak sa filterom G1 (50-70  $\mu\text{m}$ ) (Slika 14.).



Slika 14. Uzorak nakon prolaska kroz lijevak sa filterom

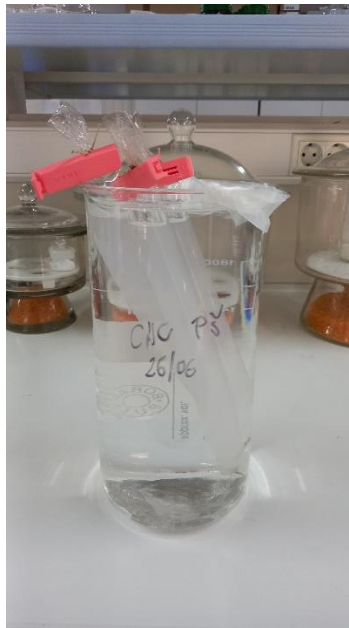
Nakon što se uzorak filtrira stavlja se u centrifugu (13800 o/min) na 20 °C, 10 minuta (Slika 15.) te se proces ponavlja dok ne ponestane uzorka, nakon čega se ispire sa destiliranom vodom još dva puta u centrifugi.



Slika 15. Uzorak u procesu centrifugiranja



Nakon procesa centrifugiranja slijedi proces membranske dijalize sa ciljem izdvajanja preostale sumporne kiseline iz uzorka. Korištene su polupropusne membrane 12-14 kilodaltona (kD), a medij za dijalizu je voda. Polupropusne membrane sa uzorkom potopljene su u staklenu čašu punu vode (Slika 16.) i postavljene pod slabi mlaz vode u trajanju od 5 do 6 dana, odnosno dok se ne postigne pH između 7 i 7,5, što se postiglo korištenjem pH indikator traka.



Slika 16. Polupropusne membrane sa uzorkom

Završetkom procesa membranske dijalize slijedi ultrazvučna homogenizacija kojoj je cilj pravilno dispergiranje čestica uzorka. Korišten je ultrazvučni homogenizator Bandelin Sonoplus, sonda TT13 i rozeta u koju je stavljena mješavina uzorka i destilirane vode (Slika 17.). Homogenizacija je trajala 10 minuta, pri 60 % snage uređaja (amplituda), te se koristio led kako bi se temperatura uzorka održavala između 17 °C i 20 °C.





Slika 17. Uzorak u ultrazvučnom homogenizatoru

Kako bi iz uzorka uklonili višak vode i time ga ugustili koristio se 'rotovapor' (rotacijski uparivač 'IKA'). Uzorak je postavljen u vodenu kupelj na 60 °C, pri tlaku od 950 mb te je postavljen na rotaciju 10 okretaja po minuti do željene konzistencije (Slika 18.).



Slika 18. Uzorak u procesu ugušćivanja

### **3.7. Analiza sadržaja vode u otopini nanoceluloze**

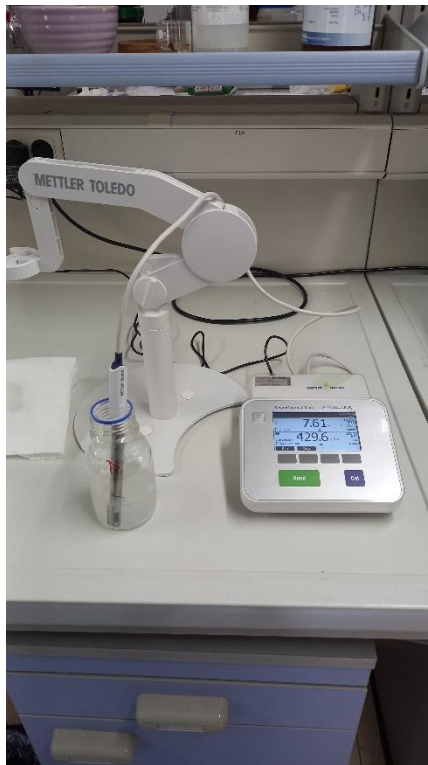
Sadržaj vode određuje se u 10 ponavljanja od 1 mL otopine prema standardnoj metodi HRN EN 18134- 2:2015 u laboratorijskoj sušnici (Slika 19.) pri temperaturi od 80 °C do postizanja konstantne mase. Postupak se sastoji od utvrđivanja razlike u masi uzorka prije i nakon sušenja.



Slika 19. Uzorci u procesu sušenja

### **3.8. Elektrolitička provodljivost nanoceluloze pri različitim temperaturama uzoraka**

Elektrolitička provodljivost određila se korištenjem konduktometra (Mettler Toledo). Uzorci su premješteni u laboratorijske boce od 500 mL i grijani u vodenoj kupelji s tresilicom (Memmert) na 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C i 50 °C te mjereni na svakoj od temperatura uranjanjem sonde u uzorak i očitavanjem mjerenja (Slika 20.).



Slika 20. Uzorci u procesu mjerenja elektrolitičke provodljivosti

## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1. Sadržaj vode

Sadržaj vode definira se kao količina vode koja se nalazi u biomasi izražena u postotku ukupne mase materijala. U prirodi, sadržaj vode u biomasi jako varira, odnosno ovisi o vrsti biomase. Kod slame žitarica je do 15 %, dok je kod biomase algi i više od 90 %. Sadržaj vode ima značajan utjecaj na učinkovitost pretvorbe u goriva i na ogrjevnu vrijednost (Sánchez i sur., 2019.).

Analize su provedene u tri ponavljanja te je iz njih izračunata srednja vrijednost. U Tablici 3. nalaze se prikazi srednjih vrijednosti sadržaja vode u uzorcima kukuruza, pšenica i ječma.

Tablica 3. Prikaz srednjih vrijednosti sadržaja vode u uzorcima

Uzorak	Kukuruz	Pšenica	Ječam
Voda (%)	10,41	9,58	10,16

Analizom je utvrđeno kako je sadržaj vode u posliježetvenim ostacima kukuruza 10,41 %, dok su rezultati istraživanja Meng i sur. (2018.) pokazali niže vrijednosti, od 6,23 %. Analiza sadržaja vode pšenice pokazala je udio od 9,58 %, dok su rezultati istraživanja koje su proveli Tavakoli i sur. (2009.a) nešto više vrijednosti, odnosno 10,20 %. Analiza sadržaja vode ječma pokazala je sadržaj od 10,16 %, dok je kod istraživanja Tavakoli i sur. (2009.b) sadržaj vode slične vrijednosti, odnosno 10,80 %.

### 4.2. Sadržaj pepela

Sadržaj pepela definira se kao anorganski ostatak koji nastaje potpunim izgaranjem biomase, izražen u postotku. Služi za procjenu mase anorganske tvari i može ukazati na moguće onečišćenje biomase (Vassilev i sur., 2010.).

Analize su provedene u tri ponavljanja te je iz njih izračunata srednja vrijednost. Tablica 4. prikazuje srednje vrijednosti sadržaja pepela u analiziranim uzorcima kukuruza, pšenica i ječma.

Tablica 4. Prikaz srednjih vrijednosti sadržaja pepela u uzorcima

Uzorak	Kukuruz	Pšenica	Ječam
Pepeo (%)	6,62	6,55	7,85

Analiza sadržaja pepela pokazala je kako je udio pepela u kukuruzu 6,62 %, dok je u istraživanju Melikoglu i sur. (2023.) udio pepela viši, odnosno 9 %. Udio pepela kod pšenice iznosi 6,55 %, dok je kod Islam i sur. (2021.) iznosio 2,21 %. Za ječam, udio pepela iznosi 7,85 %, a kod Raud i sur. (2021.) udio je dosta niži te iznosi 3,40 %.

### 4.3. Sadržaj koksa, fiksiranog ugljika i hlapive tvari

Sadržaj koksa definira se kao sekundarni ugljen koji nastaje pri višim temperaturama. Veći udio koksa označava veću kvalitetu goriva (Kontek, 2023.). Sadržaj fiksiranog ugljika označava masu koja ostaje nakon isparavanja hlapivih tvari, u što sadržaj pepela i vlage nije uključen. Sadržaj hlapivih tvari definira se kao udio koji se zagrijavanjem izdvaja kao plin, što uključuje i vlagu (McKendry, 2002.).

Analize su provedene u tri ponavljanja te je iz njih izračunata srednja vrijednost. Tablica 5. prikazuje srednje vrijednosti sadržaja koksa, fiksiranog ugljika i hlapivih tvari za ispitivane uzorke kukuruza, pšenice i ječma.

Tablica 5. Prikaz srednjih vrijednosti sadržaja koksa, fiksiranog ugljika i hlapivih tvari

Uzorak	Kukuruz	Pšenica	Ječam
<b>Koks (%)</b>	15,13	19,25	19,64
<b>C<sub>fix</sub> (%)</b>	8,51	12,70	11,79
<b>Hlapive tvari (%)</b>	69,73	61,49	60,72

Analiza sadržaja koksa pokazala je da kukuruz sadrži 15,13 % koksa, dok u istraživanju Kramar (2018.) udio koksa u kukuruzu iznosi 12,93 %. Sadržaj koksa za analiziranu pšenicu iznosi 19,25 %, dok je u istraživanju Grubor i sur. (2015.) za pšenicu koks iznosio 16,20 %. Udio koksa za ječam iznosi 19,64 %, dok je iz istog istraživanja, Grubor i sur. (2015.), udio koksa za ječam iznosio nešto manje, 17,76 %.

Vrijednost fiksiranog ugljika u ispitivanom uzorku kukuruza iznosi 8,51 %, dok Tan i sur. (2019.) navode vrijednosti od 15,32 %. Za pšenicu rezultati fiksiranog ugljika su pokazali 12,70 %, dok je u istraživanju Islam i sur. (2021.) vrijednost iznosila 3,32 %. Rezultati fiksiranog ugljika za ječam iznose 11,79 %, dok je u istraživanju Reza i sur. (2023.) rezultat bio 18,15 %.

Sadržaj hlapivih stvari kod kukuruza iznosi 69,73 %, dok je kod Tan i sur. (2019.) sadržaj hlapivih tvari za kukuruz iznosio 68,88 %. Kod pšenice, sadržaj hlapivih tvari iznosi 61,49 %, a u istraživanju Islam i sur. (2021.) za pšenicu je sadržaj nešto viši, 76,66 %. Sadržaj hlapivih tvari za ječam iznosi 60,72 %, dok je kod Reza i sur. (2023.) za ječam iznos isto veći, 73,41 %.

#### 4.4. Sadržaj ukupnog ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika

Određivanje ukupnog ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika određuje se korištenjem CHNS analizatora u kojem organska tvar prolazi kroz oksidativnu razgradnju i redukciju dušikovih i sumpornih oksida kako bi se stvorili konačni proizvodi; ugljikov dioksid, voda, elementarni dušik i sumporov dioksid (Fadeeva i sur., 2008.).

Analize su provedene u tri ponavljanja te je iz njih izračunata srednja vrijednost. U Tablici 6. nalaze se srednje vrijednosti ispitivanih uzoraka kukuruza, pšenice i ječma.

Tablica 6. Prikaz srednjih vrijednosti elemenata u uzorcima

Uzorak	Dušik (%)	Ugljik (%)	Sumpor (%)	Vodik (%)	Kisik (%)
Kukuruz	0,87	45,21	0,05	5,88	47,68
Pšenica	0,51	43,37	0,03	6,31	49,77
Ječam	0,66	45,49	0,03	5,79	48,04

Analiza uzoraka izvedena je u tri ponavljanja iz kojih se izračunala srednja vrijednost. Za analizirani uzorak kukuruza dobivene su vrijednosti za dušik 0,87 %, za ugljik 45,21 %, za sumpor 0,05 %, za vodik 5,88 % i za kisik 47,68 %. U istraživanju Tan i sur. (2019.) za kukuruz dobiveni su rezultati za dušik 0,22 %, za ugljik 40,66 %, za sumpor 0,42 %, za vodik 5,59 % i za kisik 39,80 %.

Za analizirani uzorak pšenice dobiveni su rezultati za dušik 0,51 %, za ugljik 43,37 %, za sumpor 0,03 %, za vodik 6,31 % i za kisik 49,77 %. U prethodno spomenutom istraživanju Tan i sur. (2019.) za pšenicu dobiveni su rezultati za dušik 0,60 %, za ugljik 42,20 %, za sumpor 0,36 %, za vodik 5,57 % i za kisik 38,64 %.

Za analizirani uzorak ječma dobiveni su rezultati za dušik 0,66 %, za ugljik 45,49 %, za sumpor 0,03 %, za vodik 5,79 % i za kisik 48,04 %. U istraživanju Nazos i sur. (2020.) za ječam dobiveni su rezultati za dušik 0,99 %, za ugljik 45,53 %, za sumpor 0,12 %, za vodik 5,50 % i za kisik 43,84 %.

#### 4.5. Ogrjevna vrijednost

Ogrjevna vrijednost predstavlja sadržaj energije ili toplinske vrijednosti koja se oslobađa izgaranjem. Mjeri se kao sadržaj energije po jedinici mase, odnosno MJ/kg za čvrste tvari. Gornja ogrjevna vrijednost (HHV) je ukupni sadržaj energije koji se oslobađa kada gorivo izgori u prisutnosti kisika te predstavlja maksimalnu količinu energije koja se potencijalno može izvući iz izvora biomase (McKendry, 2002.).

Analize su provedene u tri ponavljanja te je iz njih izračunata srednja vrijednost. U Tablici 7. nalazi se prikaz srednjih vrijednosti gornje ogrjevne vrijednosti.

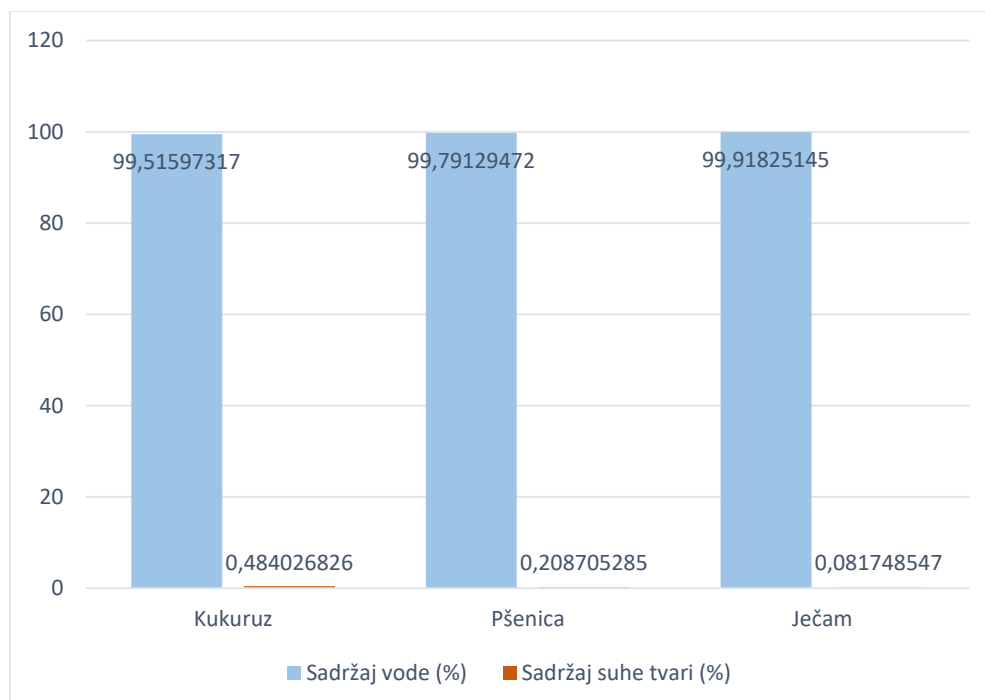
Tablica 7. Prikaz srednjih vrijednosti gornje ogrjevne vrijednosti u uzorcima

Uzorak	Kukuruz	Pšenica	Ječam
Gornja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	16,05	16,35	15,95

Gornja ogrjevna vrijednost za ispitivani uzorak kukuruza iznosi 16,05 MJ/kg, dok je u istraživanju Tan i sur. (2019.) HHV za kukuruz bila 17,50 MJ/kg. HHV za uzorak pšenice iznosi 16,35 MJ/kg, dok je u istraživanju Rashedi i sur. (2022.) HHV vrijednost za pšenicu iznosila 22,19 MJ/kg. HHV za uzorak ječma iznosi 15,95 MJ/kg, dok je kod Reza i sur. (2023.) iznos HHV za ječam 20,06 MJ/kg.

#### 4.6. Analiza sadržaja vode u otopini nanoceluloze

Analiza sadržaja vode u nanocelulozi provedena je u 10 ponavljanja po 1 mL uzorka iz čega se izračunala srednja vrijednost sadržaja vode te postotak suhe tvari. Na Grafu 1. nalaze se srednje vrijednosti sadržaja vode i suhe tvari u uzorcima.



Graf 1. Prikaz srednjih vrijednosti sadržaja vode i suhe tvari u uzorcima

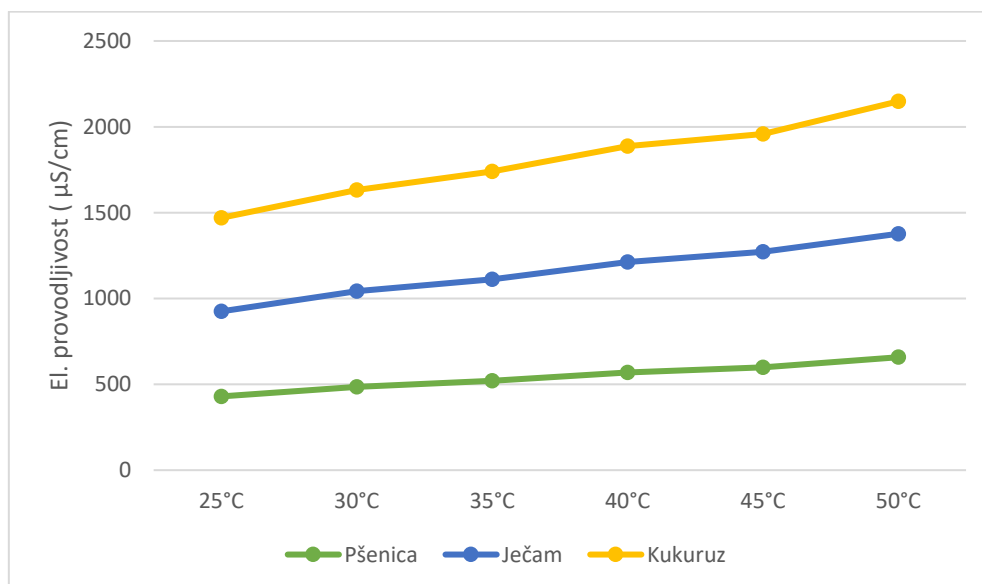
Analiza nanoceluloze proizvedene od posliježetvenih ostataka kukuruza rezultirala je sadržajem vode od 99,52 % i sadržajem suhe tvari od 0,48 %. Analiza nanoceluloze proizvedene od posliježetvenih ostataka pšenice dala je rezultat sadržaja vode od 99,79 % i sadržaja suhe tvari od 0,21 %. Analiza nanoceluloze proizvedene od posliježetvenih ostataka ječma rezultirala je sadržajem vode od 99,92 % i sadržajem suhe tvari od 0,08 %.

S obzirom da pregledom dostupne literature nisu pronađena slična istraživanja, dobiveni rezultati nisu mogli biti uspoređeni. Rezultati prezentirani u ovom radu mogu poslužiti za buduća istraživanja.

#### 4.7. Elektrolitička provodljivost nanoceluloze pri različitim temperaturama uzoraka

Elektrolitička provodljivost definira se kao sposobnost otopine elektrolita da provodi električnu struju. Provodljivost ovisi o koncentraciji iona, naboju, temperaturi, vrsti elektrolita i otapalu (Ue, 2009.).

El. provodljivost određivala se korištenjem konduktometra na temperaturama 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C i 50 °C uzoraka te se na Grafu 2. može očitati povećanje el. provodljivosti povećanjem temperature uzoraka. U Tablici 8. prikazane su točne brojčane vrijednosti iz navedenog grafa.



Graf 2. Prikaz elektrolitičke provodljivosti uzoraka nanoceluloze pri različitim temperaturama



Tablica 8. Prikaz elektrolitičke provodljivosti nanoceluloze pri različitim temperaturama uzoraka

<b>Elektrolitička provodljivost</b>			
<b>Temperatura</b>	<b>Pšenica (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b>	<b>Ječam (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b>	<b>Kukuruz (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b>
<b>25 °C</b>	429,6	495,5	544,7
<b>30 °C</b>	485,5	557,1	588,5
<b>35 °C</b>	519,7	592,2	629,1
<b>40 °C</b>	568,9	643,3	676
<b>45 °C</b>	598	674,4	685
<b>50 °C</b>	657,7	719,4	771,1

El. provodljivost se povećava sa povećavanjem temperature zato što se na višim temperaturama povećava broj slobodnih iona. Međumolekulska sila opada s porastom temperature, što znači da se smanjuje otpor gibanju iona i povećava brzina migracije iona (Zhang i sur., 2020.).

S obzirom da pregledom dostupne literature nisu pronađena slična istraživanja, dobiveni rezultati nisu mogli biti uspoređeni. Rezultati prezentirani u ovom radu mogu poslužiti za buduća istraživanja.

## 5. Zaključak

Problemi poput onečišćenja i propadanja okoliša ugrožavaju budućnost ljudske vrste na planetu. Kako bi promijenili smjer u kojem čovječanstvo ide, potrebno je uklopiti održivi razvoj u postojeći način života. Jedan od načina je korištenje ekološki prihvatljivih materijala koji pomažu u smanjenju negativnog utjecaja antropogenih aktivnosti na okoliš, poput biokompozitnih materijala. Nanoceluloza je prirodni polimer dobiven iz celuloze koji služi kao dodatak u biokompozitnim materijalima za poboljšanje svojstava.

U ovom istraživanju analizirana su svojstva posliježetvenih ostataka kukuruza (*Zea mays*), pšenice (*Triticum aestivum L.*) i ječma (*Hordeum vulgare L.*). Provedene su analize sadržaja vode, pepela, koks, fiksiranog ugljika i hlapivih tvari, CHNS analiza i ogrjevna vrijednost. Potom je proizvedena nanokristalna celuloza iz spomenutih kultura. Nanokristalna celuloza je zatim analizirana za sadržaj vode i suhe tvari te elektrolitičku provodljivost na različitim temperaturama uzoraka.

Iz provedenog istraživanja može se zaključiti da su rezultati primarnih analiza usporedivi s ostalim istraživanjima istih kultura. Prilikom predtretmana kiselinom hidrolizom, a u svrhu ekstrakcije nanokristalne celuloze, potrebna je kontrola procesa i precizna koncentracija kiseline. S obzirom na miješanje čestica nanokristalne i mikrokristalne celuloze tijekom sedimentacije, potrebno je filtrirati mješavinu u svrhu odvajanja nanokristalne celuloze. Nakon membranske dijalize potrebno je homogenizirati dobivenu nanokristalnu celulozu kako bi se čestice uzoraka pravilno rasporedile. Iz provedenih analiza proizvedene nanoceluloze, može se zaključiti kako je sadržaj suhe tvari vrlo nizak (ispod 1 %) te kako je elektrolitička provodljivost nanokristalne celuloze niska, ali se linearno povećava s povišanjem temperature uzoraka.

Potrebna su daljnja istraživanja u svrhu optimizacije procesa proizvodnje nanokristalne celuloze iz poljoprivrednih ostataka kukuruza, pšenice i ječma te analize dobivene nanoceluloze, a s ciljem utvrđivanja potencijala korištenja nanoceluloze iz biomase kukuruza, pšenice i ječma u proizvodnji biokompozitnih materijala.

## 6. Popis literature

1. Abbasi T., Abbasi S. A. (2010.). Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(3), 919-937.
2. Arora N. K., Fatima T., Mishra I., Verma M., Mishra J., Mishra V. (2018.). Environmental sustainability: challenges and viable solutions. *Environmental Sustainability*. doi:10.1007/s42398-018-00038-w
3. Balat M., Ayar G. (2005.). Biomass energy in the world, use of biomass and potential trends. *Energy sources*, 27(10), 931-940.
4. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Vasylieva O. A. (2019.). Preparation and Properties of Nanocellulose from *Miscanthus x giganteus*. *Journal of Nanomaterials*, 2019(1), 3241968.
5. Bešić, H. (2018). *Priprema i karakterizacija drvnog bio nano kompozitniog materijala* (Diplomski rad). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije. Preuzeto s <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:670885>
6. Bioenergy, I. E. A. (2009.). Bioenergy—a sustainable and reliable energy source. *International Energy Agency Bioenergy, Paris, France*.
7. Chen Y., Liu C., Chang P. R., Cao X., Anderson D. P. (2009.). Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. *Carbohydrate polymers*, 76(4), 607-615.
8. Corrado S., Sala S. (2018.). Bio-economy contribution to circular economy. *Designing sustainable technologies, products and policies: from science to innovation*, 49-59.
9. Dos Santos R. M., Neto W. P. F., Silvério H. A., Martins D. F., Dantas N. O., Pasquini D. (2013.). Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*, 50, 707-714.
10. El Achaby M., El Miri N., Hannache H., Gmouh S., Aboulkas A. (2018.). Production of cellulose nanocrystals from vine shoots and their use for the development of nanocomposite materials. *International journal of biological macromolecules*, 117, 592-600.
11. Elfaleh I., Abbassi F., Habibi M., Ahmad F., Guedri M., Nasri M., Garnier C. (2023.). A comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials, *Results in Engineering*, Volume 19, 101271, ISSN 2590-1230, <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101271>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123023003985>)
12. Fadeeva V. P., Tikhova V. D., Nikulicheva, O. N. (2008.). *Elemental analysis of organic compounds with the use of automated CHNS analyzers*. *Journal of Analytical Chemistry*, 63(11), 1094–1106. doi:10.1134/s1061934808110142
13. Fahma F., Febiyanti I., Lisdayana N., Arnata I. W., Sartika D. (2021.). Nanocellulose as a new sustainable material for various applications: A review. *Archives of Materials*

*Science and Engineering*, 109(2), 49-64. DOI:

<https://doi.org/10.5604/01.3001.0015.2624>

14. Field C. B., Campbell J. E., Lobell D. B. (2008.). Biomass energy: the scale of the potential resource. *Trends in ecology & evolution*, 23(2), 65-72.
15. Fortunati E., Benincasa P., Balestra G. M., Luzi F., Mazzaglia A., Del Buono D., ... Torre L. (2016.). Revalorization of barley straw and husk as precursors for cellulose nanocrystals extraction and their effect on PVA\_CH nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, 92, 201-217.
16. García-Condado S., López-Lozano R., Panarello L., Cerrani I., Nisini L., Zucchini A., Baruth B. (2019.). Assessing lignocellulosic biomass production from crop residues in the European Union: Modelling, analysis of the current scenario and drivers of interannual variability. *GCB Bioenergy*, 11(6), 809-831.
17. García-Condado S., López-Lozano R., Van der Velde M., Panarello L., Zucchini A., Cerrani I., Nisini L., Baruth B. (2017.) European Commission's Joint Research Centre.
18. Grubor, M., Krička, T., Jurišić, V., Bilandžija, N., Voća, N., Matin, A. i Antunović, A. (2015.). ISKORISTIVOST SLAME ŽITARICA ZA PROIZVODNJU ZELENE ENERGIJE. *Krmiva*, 57 (2), 63-68. Preuzeto s <https://hrcak.srce.hr/173050>
19. Haldar D., Purkait M. K. (2020.). *Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements. Carbohydrate Polymers*, 116937. doi:10.1016/j.carbpol.2020.116937
20. Hemmati F., Jafari S. M., Kashaninejad M., Motlagh M. B. (2018.). Synthesis and characterization of cellulose nanocrystals derived from walnut shell agricultural residues. *International journal of biological macromolecules*, 120, 1216-1224.
21. Horsley R. D., Franckowiak J. D., Schwarz P. B. (2009.). Barley. *Cereals*, 227-250.
22. Huang J., Ma X., Yang G., Alain D. (2019.). Introduction to nanocellulose. *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Materials*, 1-20.
23. Igrejas G., Branlard G. (2020.). The importance of wheat. *Wheat quality for improving processing and human health*, 1-7.
24. International Renewable Energy Agency. (2020). *Recycle: Bioenergy*.
25. Iqbal Y., Lewandowski I., Weinreich A., Wippel B., Pforte B., Hadai O., Peters D. (2016.). *Maximising the yield of biomass from residues of agricultural crops and biomass from forestry*. Ecofys.
26. Islam M. K., Khatun M. S., Arefin M. A., Islam M. R., Hassan M. (2021.). Waste to energy: An experimental study of utilizing the agricultural residue, MSW, and e-waste available in Bangladesh for pyrolysis conversion. *Heliyon*, 7(12).
27. Johar N., Ahmad I., Dufresne A. (2012.). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 93-99.
28. Kallel F., Bettaieb F., Khiari R., García A., Bras J., Chaabouni S. E. (2016.). Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. *Industrial Crops and Products*, 87, 287-296.

29. Kampeerappun P. (2015.). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals produced by acid hydrolysis from corn husk. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 25(1), 19-26.
30. Kramar, B. (2018). *Iskoristivost posliježetvenih ostataka kukuruza i pšenice za energetske svrhe* (Diplomski rad). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet. Preuzeto s <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:628840>
31. Kumar A., Prasad B., Bharati A., Kumar A. (2017.). BotaniCal desCriPtion of Wheat. *Wheat a Premier Food CroP*, 23.
32. Lamaming J., Hashim R., Sulaiman O., Leh C. P., Sugimoto T., Nordin N. A. (2015.). Cellulose nanocrystals isolated from oil palm trunk. *Carbohydrate Polymers*, 127, 202-208.
33. Li R., Fei J., Cai Y., Li Y., Feng J., Yao J. (2009.). Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydrate polymers*, 76(1), 94-99.
34. Liu Z., He M., Ma G., Yang G., Chen J. (2019.). Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from wheat straw and corn stalk. *펄프. 종이기술*, 51(2), 40-48.
35. Liu, K. (2019.). Effects of sample size, dry ashing temperature and duration on determination of ash content in algae and other biomass. *Algal Research*, 40, 101486.
36. Lu S., Ma T., Hu X., Zhao J., Liao X., Song Y., Hu X. (2022.). Facile extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agricultural waste sugarcane straw. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 102(1), 312-321.
37. Lukinac J., Jukić M. (2022.). Barley in the production of cereal-based products. *Plants*, 11(24), 3519.
38. McKendry P. (2002.). *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. *Bioresource Technology*, 83(1), 37–46. doi:10.1016/s0960-8524(01)00118-3
39. Melikoglu M., Ozdemir M., Ates M. (2023.). Pyrolysis kinetics, physicochemical characteristics and thermal decomposition behavior of agricultural wastes using thermogravimetric analysis. *Energy Nexus*, 11, 100231.
40. Meng X., Sun R., Ismail T. M., Zhou W., Ren X., Zhang R. (2018.). Parametric studies on corn straw combustion characteristics in a fixed bed: Ash and moisture content. *Energy*, 158, 192-203.
41. Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. (2011.). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994.
42. Moriarty P., Honnery D. (2012.). What is the global potential for renewable energy?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 244-252.
43. Nang An V., Chi Nhan H. T., Tap T. D., Van T. T. T., Van Viet P., Van Hieu L. (2020.). Extraction of high crystalline nanocellulose from biorenewable sources of Vietnamese agricultural wastes. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 1465-1474.
44. Nazos A., Grammelis P., Sakellis E., Sidoras D. (2020.) Acid-Catalyzed Wet Torrefaction for Enhancing the Heating Value of Barley Straw. *Energies*, 13, 1693. <https://doi.org/10.3390/en13071693>

45. Nehra P., Chauhan R. P. (2022.). Facile synthesis of nanocellulose from wheat straw as an agricultural waste. *Iranian Polymer Journal*, 31(6), 771-778.
46. Office of the Gene Technology Regulator (OGTR). (2008.). The Biology of *Hordeum vulgare* L. (barley). Australian Government, Department of Health and Ageing. ([https://bangladeshbiosafety.org/wp-content/uploads/2017/06/Biology\\_of\\_Barley\\_Au.pdf](https://bangladeshbiosafety.org/wp-content/uploads/2017/06/Biology_of_Barley_Au.pdf))
47. Oun A. A., Rhim J. W. (2016.). Isolation of cellulose nanocrystals from grain straws and their use for the preparation of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, 150, 187-200.
48. Panwar N. L., Kaushik S. C., Kothari S. (2011.). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(3), 1513-1524.
49. Peng B. L., Dhar N., Liu H. L., Tam K. C. (2011.). Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. *The Canadian journal of chemical engineering*, 89(5), 1191-1206.
50. Phanthong P., Ma Y., Guan G., Abudula A. (2015.). Extraction of nanocellulose from raw apple stem. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 94(8), 787-793.
51. Phanthong P., Reubroycharoen P., Hao X., Xu G., Abudula A., Guan G. (2018.). Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*, 1(1), 32-43.
52. Pires J. R., de Souza V. G. L., Fernando A. L. (2018.). Production of nanocellulose from lignocellulosic biomass wastes: Prospects and limitations. In *International Conference on Innovation, Engineering and Entrepreneurship* (pp. 719-725). Cham: Springer International Publishing.
53. Ranum P., Peña-Rosas J. P., Garcia-Casal M. N. (2014.). Global maize production, utilization, and consumption. *Annals of the new York academy of sciences*, 1312(1), 105-112.
54. Rashedi A., Gul N., Hussain M., Hadi R., Khan N., Nadeem S. G., Kumar V. (2022.). Life cycle environmental sustainability and cumulative energy assessment of biomass pellets biofuel derived from agroforest residues. *PLoS One*, 17(10), e0275005.
55. Raud M., Rocha-Meneses L., Lane D.J., Sippula O., Shurpali N.J., Kikas T. (2021.) Utilization of Barley Straw as Feedstock for the Production of Different Energy Vectors. *Processes*. 9(4):726. <https://doi.org/10.3390/pr9040726>
56. Rehman N., de Miranda M. I. G., Rosa S. M., Pimentel D. M., Nachtigall S. M., Bica C. I. (2014.). Cellulose and nanocellulose from maize straw: an insight on the crystal properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 22, 252-259.
57. Reid W. V., Ali M. K., Field C. B. (2020.). The future of bioenergy. *Global change biology*, 26(1), 274-286.
58. Reza M.S., Taweekun J., Afroze S., Siddique S.A., Islam M.S., Wang C., Azad A.K. (2023.) Investigation of Thermochemical Properties and Pyrolysis of Barley Waste as a Source for Renewable Energy. *Sustainability*, 15, 1643. <https://doi.org/10.3390/su15021643>
59. Sánchez J., Curt M. D., Robert N., Fernández J. (2019.). *Biomass Resources. The Role of Bioenergy in the Bioeconomy*, 25–111. doi:10.1016/b978-0-12-813056-8.00002-9

60. Shewry P. R. (2009.). Wheat. *Journal of experimental botany*, 60(6), 1537-1553.
61. Shojaeiarani J., Bajwa D. S., Chanda S. (2021.). Cellulose nanocrystal based composites: A review. *Composites Part C: Open Access*, 5, 100164.
62. Si Z., Qin A., Liang Y., Duan A., Gao Y. (2023.). A review on regulation of irrigation management on wheat physiology, grain yield, and quality. *Plants*, 12(4), 692.
63. Sihag S., Pal J., Yadav M. (2022.). Extraction and characterization of nanocellulose from wheat straw: facile approach. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 7(3), 317-331.
64. Smil V. (1999.). Crop Residues: Agriculture's Largest Harvest: Crop residues incorporate more than half of the world's agricultural phytomass. *Bioscience*, 49(4), 299-308.
65. Smyth M., García A., Rader C., Foster E. J., Bras J. (2017.). Extraction and process analysis of high aspect ratio cellulose nanocrystals from corn (*Zea mays*) agricultural residue. *Industrial Crops and Products*, 108, 257-266.
66. Sommer S. G., Hamelin L., Olesen J. E., Montes F., Jia W., Chen Q., Triolo J. M. (2015.). Agricultural waste biomass. *Supply chain management for sustainable food networks*, 67-106.
67. Tan F., He L., Zhu Q., Wang Y., Hu G., He M. (2019.). "Characterization of different types of agricultural biomass and assessment of their potential for energy production in China," *BioRes.* 14(3), 6447-6464.
68. Tavakoli H., Mohtasebi S. S., Jafari A., Galedar M. N. (2009.b). Some engineering properties of barley straw. *Applied Engineering in Agriculture*, 25(4), 627-633.
69. Tavakoli, H., Mohtasebi, S. S., & Jaferi, A. (2009.a). Physical and mechanical properties of wheat straw as influenced by moisture content. *International Agrophysics*, 23(2), 175-181.
70. Thomas M. G., Abraham E., Jyotishkumar P., Maria H. J., Pothen L. A., Thomas S. (2015.). Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization. *International journal of biological macromolecules*, 81, 768-777.
71. Tollenaar M., Dwyer L. M. (1999.). Physiology of maize. In *Crop yield: physiology and processes* (pp. 169-204). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
72. Trache D., Tarchoun A. F., Derradji M., Hamidon T. S., Masruchin N., Brosse N., Hussin M. H. (2020.). Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications. *Frontiers in Chemistry*, 8, 392.
73. Ue, M. (2009.). *SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS | Electrolytes: Nonaqueous. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 71–84. doi:10.1016/b978-044452745-5.00207-0
74. Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., Vassileva, C. G. (2010.). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913–933. doi:10.1016/j.fuel.2009.10.022
75. Zhang W., Chen X., Wang Y., Wu L., Hu Y. (2020.). Experimental and modeling of conductivity for electrolyte solution systems. *ACS omega*, 5(35), 22465-22474

## Životopis

Iva Garofulić rođena je u Šibeniku 8. travnja 1998. Osnovno obrazovanje završila je u osnovnoj školi u Tisnom, a srednju školu provela je u općoj gimnaziji u Šibeniku. Strane jezike učila je u sklopu osnovnoškolskog i gimnazijskog obrazovanja gdje je stekla vještine u talijanskom i engleskom jeziku. Na Agronomskom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu, završila je preddiplomski studij 'Hortikultura', u sklopu čega je napisala eksperimentalni završni rad na temu 'Fenotipska karakterizacija autohtonih sojeva *Rhizobium hidalgonense* izoliranih iz tala sjeverozapadne Hrvatske'. Upisala je diplomski studij 'Mikrobna biotehnologija u poljoprivredi' te je obavezni dio stručne prakse obavila na Institutu Ruđer Bošković. Od malih nogu zanimala se za sport i umjetnost te i danas svira u amaterskom puhačkom orkestru KUD 'Hartić' u Tisnom. Također je volontirala u sklopu udruge Argonauta iz Murtera. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja bila je aktivni član video sekcije Kluba studenata elektrotehnike (KSET).



