

Hidroliza kao predtretman u proizvodnji biokompozita iz ljuske oraha

Jovičić, Nives

Doctoral thesis / Disertacija

2022

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:204:311515>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

AGRONOMSKI FAKULTET

Nives Jovičić

**HIDROLIZA KAO PREDTRETMAN U
PROIZVODNJI BIOKOMPOZITA IZ
LJUSKE ORAHA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022.



University of Zagreb

FACULTY OF AGRICULTURE

Nives Jovičić

**HYDROLYSIS AS A PRETREATMENT IN
THE PRODUCTION OF
BIOCOMPOSITES FROM WALNUTS
SHELLS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2022.



Sveučilište u Zagrebu

AGRONOMSKI FAKULTET

NIVES JOVIČIĆ

**HIDROLIZA KAO PREDTRETMAN U
PROIZVODNJI BOKOMPOZITA IZ
LJUSKE ORAHA**

DOKTORSKI RAD

Mentorice:

prof. dr. sc. Tajana Krička
izv. prof. dr. sc. Sanja Kalambura

Zagreb, 2022.



University of Zagreb

FACULTY OF AGRICULTURE

Nives Jovičić

**HYDROLYSIS AS A PRETREATMENT IN
THE PRODUCTION OF
BIOCOMPOSITES FROM WALNUTS
SHELLS**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Full prof. Tajana Krička, PhD
Assoc. Prof. Sanja Kalambura, PhD

Zagreb, 2022.

Bibliografski podaci:

- Znanstveno područje: Biotehničko područje
- Znanstveno polje: Poljoprivreda
- Znanstvena grana: Tehnika i tehnologija
- Institucija: Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zavod za poljoprivrednu tehniku, skladištenje i transport
- Voditeljice doktorskog rada: prof. dr. sc. Tajana Krička, izv. prof. dr. sc. Sanja Kalambura
- Broj stranica: 175
- Broj slika: 51
- Broj grafikona: 0
- Broj tablica: 24
- Broj priloga: 0
- Broj literaturnih referenci: 229
- Datum obrane doktorskog rada: 14. 12. 2022.
- Sastav povjerenstva za obranu doktorskog rada:
 1. izv. prof. dr. sc. Ana Matin
 2. prof. dr. sc. Neven Voća
 3. izv. prof. dr. sc. Alan Antonović

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Ulica Hrvatske bratske zajednice 4 p.p. 550, 10 000 Zagreb, Knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog Fakulteta, Svetošimunska cesta 25, 10 000 Zagreb.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Agronomskog Fakulteta Sveučilišta u Zagrebu održanoj dana 15. listopada 2019., te odobrena na 5. sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu, održanoj dana 15. siječnja 2020. u 351. akademskoj godini (2019./2020.).

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja, **Nives Jovičić**, izjavljujem da sam samostalno izradila doktorski rad pod naslovom:

**HIDROLIZA KAO PREDTRETMAN U PROIZVODNJI BIOKOMPOZITA IZ LJUSKE
ORAHA**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica ovoga dokorskog rada;
- da je doktorski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istog nisam koristila drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni;
- da sam upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, 14. 12. 2022.

Potpis doktorandice

Ocjena doktorskog rada

Disertacija je obranjena na Sveučilištu u Zagrebu Agronomskom fakultetu, dana 14. prosinca 2022. godine pred povjerenstvom u sastavu:

1. Izv. prof. dr. sc. Ana Matin _____
izvanredna profesorica Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta

2. Prof. dr. sc. Neven Voća, _____
redoviti profesor Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta

3. Izv. prof. dr. sc. Alan Antonović, _____
izvanredni profesor Sveučilišta u Zagrebu Fakulteta šumarstva i drvne tehnologije

Informacije o mentorima

Prof. dr. sc. Tajana Krička

Prof. dr. sc. Tajana Krička je redovita profesorica u trajnome zvanju na Sveučilištu u Zagrebu Agronomskom fakultetu od 2011.godine. Rođena je u Zagrebu 18. rujna 1958. godine, gdje je završila osnovnu i srednju elektrotehničku školu. Po nacionalnosti je Hrvatica. Diplomirala, magistrirala i doktorirala je na Fakultetu poljoprivrednih znanosti (Agronomskom fakultetu) gdje je i zaposlena od 1983. godine. Tijekom tog vremena bila je zamjenica direktora Instituta za poljoprivrednu mehanizaciju, tehnologiju i graditeljstvo (1989-1992), kao i Predstojnica Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport (1999-2001, 2003-2006, 2009-2012, 2018-danas) te je od 2012. do 2015. godine obnašala funkciju dekanice Agronomskog fakulteta. Njezini znanstveni interesi uključuju posliježetvenu tehnologiju, sušenje i skladištenje poljoprivrednih proizvoda, poljoprivrednu biomasu te proizvodnju biogoriva. Prof. dr. sc. Tajana Krička bila je voditeljica ili suradnica na 41 hrvatski ili međunarodni znanstveni, tehnologijski ili kohezijski projekat od kojih i sad neki su aktivni. Autorica je ili koautorica brojnih (516) znanstvenih i stručnih radova te studija i sažetaka. Od toga su 43 objavljena u časopisima indeksiranih u prvoj skupini radova (a1), 73 objavljen u časopisima indeksiranih u drugoj skupini radova (a2), 122 objavljeni u časopisima s međunarodno priznatom recenzijom indeksiranih u trećoj skupini (a3) te ostali radovi objavljeni u međunarodnim i domaćim znanstvenim časopisima, a nisu indeksirani u skupinama baza podataka (a1, a2, a3). Napisala je kao autorica ili koautorica 5 knjiga i 7 sveučilišnih udžbenika, priručnika, monografija i skripta. Dobitnica je Zahvalnice Sveučilišta u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta za izvanredan doprinos na promicanju visokog obrazovanja (2006), Medalje za znanstveno istraživačku nastavnu i stručnu djelatnost Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakultet (2007), Medalje za znanost „Central Institute for Supervising and Testing in Agriculture – Czech Republic“ (2011), nagradu za znanstvenu suradnju Edukacijsko- rehabilitacijskog fakulteta (2013), nagradu „Zlatno pero“ (2015.) Veleučilišta u Kninu te Povelju Agronomskog fakulteta (2018) - najviše priznanje za posebne zasluge i doprinos za unapređenje znanstvenog, nastavnog i stručnog rada te širenja ugleda Fakulteta i agronomske struke kod nas i u svijetu, kao i desetak nagrada iz područja poljoprivredne struke. Bila je voditeljica Vladine radne grupe „Uvođenje biodizelskoga goriva u Republiku Hrvatsku“, članica Povjerenstva Nacionalnog programa BIOEN te Stručna savjetnica za bioenergiju pri Ujedinjenim narodima. Također je bila i članica Savjeta Vlade Republike Hrvatske za zaštitu okoliša i održivi razvitak. Kao predsjednica ili članica znanstvenog ili organizacijskog odbora sudjelovala je u organizaciji 30 znanstvenih skupova. Nadalje, dopredsjednica je Akademije poljoprivrednih znanosti - Odjel za interdisciplinarne znanosti,

tajnica Znanstvenog vijeća za poljoprivredu i šumarstvo HAZU te članica Znanstvenog vijeća za zaštitu prirode HAZU.

Više je od 39 godina aktivno uključena u nastavu na Agronomskom fakultetu. Do sada je bila mentorica 60 diplomskih i završnih radova, 4 magistarska i 6 doktorskih radova. Nositeljica je ili suradnica nekoliko dodiplomskih, diplomskih i doktorskih modula na Sveučilištu u Zagrebu, Agronomskom fakultetu. Osnovala je studij Poljoprivredna tehnika pri Bolonjskom procesu na Agronomskom fakultetu 2005/2006, kao i Laboratorij za istraživanje biomase i energetske iskoristivost u poljoprivredi na Zavodu za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport. Također, jedna je od utemeljiteljica interdisciplinarnog studija DAFM- Sustainability in Agriculture, Food Production and Food Technology in the Danube Region u suradnji s Austrijskim i Mađarskim sveučilištima.

Cijeli svoj radni vijek aktivno radi s gospodarstvom i u njemu je ostavila duboki trag, što se može dokumentirati sa 79 studija i izvješća koje je izradila zajedno sa svojim suradnicima, kao i zahvalnicama koje je dobila. Uvela je u poljoprivredu proizvodnju biogoriva, a poglavito biodizela, bioetanola i bioplina, kao i proizvodnju biomase za njihovu proizvodnju.

Izv.prof.dr.sc. Sanja Kalambura, znanstvena savjetnica

Rođena je 03. svibnja 1971. godine u Zagrebu, gdje je završila osnovnu školu i V. gimnaziju. Nakon završene srednje škole upisala je Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, smjer kemija, a diplomirala 1997. godine. Nakon što je diplomirala, zaposlila se u tvrtci Pekaso d.o.o., vlasničkoj kući tvrtke IGM Lepoglava d.d. na poslovima vođenja i koordinacije projekata zaštite okoliša kao i unaprjeđenja tehnološkog procesa ciglane. Paralelno s radom u toj tvrtki otvorila je vlastitu tvrtku BBS Projekt za izrade projekata i poslovno savjetovanje. Od 2004. do 2007. godine radila je kao voditelj i koordinator odjela zaštite okoliša u Fondu za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost.

Kao vanjski suradnik sudjelovala je u realizaciji niza projekata iz područja obnovljivih izvora energije i suradnik je na Agronomskom fakultetu u Zagrebu. Kao stručni suradnik bila je angažirana i na projektu izrade upravljačke jedinice modernog bioplinskog postrojenja na Elektrotehničkom fakultetu u Osijeku. U okviru rada u Fondu za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost sudjelovala je kao član pregovaračkog tima u predpristupnim pregovorima za poglavlje zaštite okoliša. Kao ekspert za područje zbrinjavanja otpada životinjskog podrijetla sudjelovala je u Ministarstvu zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva u različitim komisijama za procjene utjecaja na okoliš, pisanju Strategije gospodarenja otpadom RH, Plana gospodarenja otpadom kao i mnogim drugim provedbenim propisima.

Koautor i autor je četrnaest (14) autorskih knjiga od čega su (4) Sveučilišni udžbenici iz područja kojim se pristupnica znanstveno bavi. Uz navedeno je i autorica (4) znanstvena poglavlja u Sveučilišnim knjigama te (1) stručnog poglavlja u knjigi.

U akademskoj godini 2004/2005 upisala je Sveučilišni interdisciplinarni doktorski studij Ekoinženjerstvo te je disertaciju obranila 2009. godine čime je stekla naziv doktorice znanosti iz biotehničkih znanosti, područje poljoprivreda (agronomija), grana zaštita okoliša. Znanstveno i stručno se usavršavala u Švedskoj 2004. i 2005. godine iz područja zaštite okoliša i gospodarenja otpadom, „Solid waste management“. Završila je izobrazbu iz projektnog menadžmenta, Algebra, kao i izobrazbu ugovaranja projekata prema Fidicu - „Fidic course on practical management of contract claims and the resolution of disputes“ te seminar o mikrobiološkim standardima za hranu. U okviru izobrazbe za internog auditora završila je seminar Quality management development programe ISO 9001:2008 Quality System auditing. Posjeduje certifikat stručnjaka vanjske neovisne periodične prosudbe sustava osiguravanja kvalitete na visokim učilištima od 2010. godine te je kao predsjednica sudjelovala na čitavom nizu vanjskih vrednovanja.

U znanstveno zvanje znanstvenog suradnika izabran je 2011. godine, a u naslovno-nastavno zvanje docenta izabrana je 2013. godine, u znanstveno zvanje višeg znanstvenog suradnika izabrana je 2016. godine a u naslovno-nastavno zvanje izvanrednog profesora izabrana je 2017. godine. U znanstveno zvanje znanstvenog savjetnika izabrana je 2022. godine.

Od strane Agencije za znanost i visoko obrazovanje imenovana je predsjednicom Matičnog povjerenstva za područje biotehničkih znanosti. Obnaša funkciju prodekanice za znanost i kvalitetu na Veleučilištu Velika Gorica. U Hrvatskoj akademiji znanosti i umjetnosti pročelnica je sekcije za gospodarenje otpadom u okviru Znanstvenog vijeća za zaštitu prirode.

Za svoj znanstveni rad dobila je državnu nagradu za znanost 2019. godine te nagradu National Geographica 2020.

Područje znanstvenog istraživanja orijentirano je na obnovljive izvore energije – bioplin, te analizu različitih metoda zbrinjavanja otpada.

*Na kraju ovog dugog puta želim se zahvaliti
svojoj obitelji na podršci i ljubavi.*

SAŽETAK

Nakon uporabe jezgre oraha ostaju velike količine ljuske koja predstavlja neiskorišteni ostatak. Mogućnosti korištenja biomase za proizvodnju ekološki prihvatljivih biokompozita u posljednje vrijeme znatno su se povećale, a ljuska oraha ima kvalitetna svojstva biomase za proizvodnju biokompozita. Zbog nižih količina higroskopskih komponenti i većih količina hidrofobnih komponenti u biomasi ljuske oraha u usporedbi sa šumskom biomasom, kompozitni materijali na bazi polimera koji sadrže punila iz ljuske oraha imaju značajne komercijalne prednosti u proizvodima na otvorenom koji zahtijevaju visoku otpornost. Također, ljuska oraha predstavlja vrlo korisnu biomasu koja se koristi u mnogim proizvodnim procesima.

Hidroliza je proces kemijske obrade lignocelulozne biomase, a cilj je degradiranje lignina iz materijala. Predtretman hidrolizom obuhvaća postupak obrade lignocelulozne sirovine pri tlaku i temperaturi tijekom koje dolazi do razgradnje hemiceluloze i celuloze na jednostavne ugljikohidrate koji se kasnije mogu upotrebljavati u biorafinerijama za proizvodnju goriva, ali i drugih proizvoda kao što su biokompoziti i utekućena biomasa. U procesu hidrolize dolazi do pucanja kemijskih veza uslijed umetanja molekula vode između atoma u vezama, odnosno velike se molekule u agresivnom mediju hidroliziraju u manje.

Istraživanje se sastojalo od nekoliko faza i to: prikupljanje uzoraka, osnovne fizikalne analize, mehanička predobrada, osnovne kemijske analize, predtretman ljuske oraha hidrolizom na tri načina: kiselinom, lužinom i alkoholom u sljedećim uvjetima: vrijeme (15 min, 30 min, 45 min), temperatura (80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C), analiza kemijske strukture ljuske oraha nakon predtretmana, utekućenje biomase ljuske oraha, analiza karakteristika utekućene biomase.

Ljuske oraha općenito su karakterizirane visokim udjelom lignina što im omogućuje posebnu čvrstu i gustu strukturu stanične stijenke. Udio lignina u početnom (netretiranom uzorku) iznosio je 53,87%, a pretretmanom je postignuto smanjenje udjela lignina kod svih uzoraka neovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja predtretmana, a nakon provedene alkalne hidrolize utvrđeni su najniži udjeli lignina (42,33%) u usporedbi sa svim srednjim vrijednostima udjela lignina nakon predtretmana kiselinom i alkoholom. Predtretmanom je također postignuto povećanje udjela celuloze kod svih istraženih uzoraka neovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja. Nakon alkalne hidrolize utvrđeni su najviši udjeli celuloze (42,53%). Biomasa ljuske oraha zbog svog strukturnog kemijskog sastava je prikladna za pripremu smolastih materijala kao npr. poliuretanske pjene i poliuretanskog ljepila, epoksi smola te urea-uretanskih elastomera stoga korištenje ovog nusproizvoda može dati dodatnu vrijednost sektoru poljoprivrede odnosno proizvodnji oraha.

Udio ekstraktivnih tvari netretiranog uzorka (2,46%) značajno je smanjen predtretmanom, a najniži udio (0,31%) postignut je predtretmanom alkoholom. Također je utvrđen i znatno manji udio pepela u svim uzorcima koji su bili podvrgnuti hidrolizi kiselinom (najniži na temperaturi od 120 °C tijekom 45 minuta - 0,04%) i alkoholom (na temperaturi od 120 °C tijekom 30 minuta - 0,19%) u usporedbi s netretiranim uzorkom (1,23%), dok je kod uzoraka koji su podvrgnuti alkalnoj hidrolizi udio pepela značajno veći u usporedbi s netretiranim uzorkom prije hidrolize (do 3,05%). Biomasa ljuske oraha nakon predtretmana hidrolizom neovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja predtretmana ima vrlo visoke vrijednosti hidroksilnog broja (od 385,67 mg KOH/g kod netretiranog uzorka do 1288,03 mg KOH/g kod uzoraka nakon alkalne hidrolize pri 90 °C tijekom 30 minuta), što je pretpostavka za moguću daljnju primjenu u različitim vrstama polimerizacija, na što se nadovezuje vrlo povoljan postotak netopivog ostatka i postotak utekućenja.

Ključne riječi: biomasa, ljuska oraha, predtretman, hidroliza, biokompozit

EXTENDED ABSTRACT

Unsustainable depletion of resources and large amounts of waste have an adverse impact on the environment. After using a walnut kernel, large amounts of shell remain, which represent unused residue. Recently, the possibilities of using biomass to produce environmentally friendly biocomposites have increased significantly, and the walnut shell has the quality properties of biomass to produce biocomposites. Due to the lower amounts of hygroscopic components and higher amounts of hydrophobic components in shell walnut biomass compared to forest biomass, polymer-based composite materials containing walnut shell fillers have significant commercial advantages in outdoor products that require high resistance. Also, walnut shell represents a very useful biomass that is used in many production processes.

Hydrolysis pretreatment includes the process of processing lignocellulosic raw material at pressure and temperature, during which hemicellulose and cellulose are hydrolyzed into simple carbohydrates that can later be used in biorefineries to produce fuel, but also other products such as biocomposites and liquefied biomass. Hydrolysis is a process of chemical treatment of lignocellulosic biomass, and the goal is to degrade lignin from the material. In the process of hydrolysis, chemical bonds break due to the insertion of water molecules between the atoms in the bonds, that is, large molecules in an aggressive medium are hydrolyzed into smaller ones.

The research consisted of several phases: collection of samples, basic physical analyses, mechanical pre-treatment, basic chemical analyses, pre-treatment of walnut shells by hydrolysis in three ways: with acid, alkali and alcohol under the following conditions: time (15 min, 30 min, 45 min), temperature (80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C), analysis of the chemical structure of walnut shell after pretreatment, liquefaction of walnut shell biomass and the analysis of characteristics of liquefied biomass.

Walnut shells are generally characterized by a high content of lignin, and the high lignin content in walnut shells enables a special firm and dense structure of the cell wall. The pretreatment achieved a reduction in the proportion of lignin in all investigated samples comparing to untreated sample (53.87%). Comparing the highest and lowest values of the proportion of lignin depending on the type of hydrolysis, it was determined that the lowest proportion (42.33%) was achieved by alkaline hydrolysis, followed by acid hydrolysis (42.72%), while the lowest proportion of lignin after alcohol hydrolysis was 45.66%.

The pretreatment also achieved an increase in the cellulose content of all investigated samples, regardless of the type of hydrolysis, temperature, and duration. After alkaline

hydrolysis, the highest proportions of cellulose were determined (42.26% at 120 °C for 45 minutes). At the same time, the pretreatment with hydrolysis did not significantly affect the proportion of hemicellulose.

The pretreatment significantly reduced the proportion of extractives in almost all samples (except those that underwent acid hydrolysis at 100 °C for 15 minutes). It can be determined that after the alcohol hydrolysis, the lowest proportions of extractive substances were determined (0.31% at 120 °C for 30 minutes). Pretreatment also reduced the ash content in all samples after acid and alcohol hydrolysis, while in the samples after alkaline hydrolysis the ash content was significantly higher compared to the untreated sample before hydrolysis. Acid hydrolysis had the most significant effect on reducing the ash content since the highest ash content was only 0.16% (at 110 °C for 30 and 45 minutes).

Samples after hydrolysis with alcohol had the lowest degree of liquefaction (85.00% at 120 °C for 45 min), while the highest degree of liquefaction was found in samples after alkaline hydrolysis (90.76% at 90 °C for 15 minutes).

According to the functional groups of natural walnut shell biomass components formed during the addition of polyhydric alcohols, glycols and organic acids that are activated by the liquefaction process, the liquefied walnut shell biomass has further applications in various bioproducts and represents a useful source for further synthesis into various bioproducts. The high amount of lignin makes the walnut shell a suitable raw material for the production of glue, which can provide added value to the agricultural sector, i.e. walnut production. Likewise, walnut shell biomass, due to its group chemical composition, is suitable for the preparation of resinous materials such as polyurethane foam and polyurethane glue, epoxy resins and urea-urethane elastomers.

Also, the pretreatment achieved a significant increase in the OH-number regardless of the type of hydrolysis, temperature and duration of the pretreatment compared to the untreated sample (385.67 KOH/g). The samples after alkali hydrolysis had the highest OH-number (1288.03 KOH/g) compared to all mean OH-number values after pretreatment with acid and alcohol.

Based on all of the above, the research confirms the first and third hypotheses - (H1) walnut shell has quality properties of biomass for biocomposite production and (H3) - higher temperature and duration of pretreatment depending on the type of reagent will have a positive effect on the quality and quantity of biocomposite, while the second hypothesis – (H2) the process of alcoholic hydrolysis of the walnut shell will yield biocomposites with a more

favorable composition of lignin, cellulose and hemicellulose and better polymer properties – is rejected.

Key words: biomass, walnut shell, pretreatment, hydrolysis, biocomposite

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Ciljevi i hipoteze istraživanja	3
2. PREGLED LITERATURE	4
2.1. Zastupljenost i značaj oraha	4
2.1.1. Zastupljenost oraha u Republici Hrvatskoj i Svijetu.....	5
2.1.2. Porijeklo, sistematizacija i morfologija oraha.....	7
2.1.3. Fizikalna i fiziološka svojstva ploda i ljuske oraha.....	9
2.1.4. Ljuska oraha kao potencijalna sirovina	10
2.3. Biokompoziti kao dio Zelenog plana Eeuropske unije	11
2.3.1. Biogospodarstvo i biorafinerije.....	13
2.3.2. Biokompoziti - mogućnosti upotrebe i prednosti korištenja.....	16
2.3. Lignocelulozna biomasa	22
2.3.1. Celuloza	25
2.3.2. Lignin.....	26
2.3.3. Hemiceluloza.....	28
2.3.4. Ekstraktivne tvari	29
2.3.5. Neorganske tvari	30
2.4. Tehnička i elementarna analiza biomase	31
2.4.1. Gorive tvari biomase.....	31
2.4.2. Negorive tvari biomase.....	35
2.4.3. Ogrjevna vrijednost.....	37
2.5. Predtretmani lignocelulozne biomase	38
2.5.1. Fizikalna predobrada	41
2.5.2. Hidroliza kao kemijski predtretman	41
2.6. Utekućenje biomase	43
3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA.....	47
3.1. Mehanička predobrada ljuske oraha	49
3.2. Osnovne kemijske analize ljuske oraha	50
3.2.1. Sadržaj vode	50
3.2.2. Sadržaj pepela	51
3.2.3. Sadržaj fiksiranog ugljika	52
3.2.4. Udio koksa.....	52

3.2.5. Udio hlapivih tvari	53
3.2.6. Udio ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika	53
3.3. Predtretman ljuske oraha - hidroliza	54
3.4. Određivanje lignoceluloznog sastava.....	56
3.4.1. Određivanje sadržaja ekstraktivnih tvari	56
3.4.2. Određivanje sadržaja celuloze.....	60
3.4.3. Određivanje sadržaja lignina	62
3.4.4. Određivanje sadržaja hemiceluloze	65
3.4.5. Određivanje sadržaja pepela	65
3.5. Postupak utekućenja i analiza utekućene biomase ljuske oraha	65
3.5.1. Određivanja suhe tvari utekućene biomase	68
3.5.2. Određivanje stupnja utekućenja.....	69
3.5.3. Određivanje hidroksilnog broja utekućene biomase	71
3.5.3.1. Priprema otopina i korištene kemikalije za određivanje OH - broja	71
3.5.3.2. Postupak određivanja OH-broja	73
3.6. Statistička analiza rezultata istraživanja.....	77
4. REZULTATI	79
4.1. Mehanička predobrada i krivulja prosijavanja ljuske oraha.....	79
4.2. Osnovna fizikalno-kemijska svojstva ljuske oraha.....	80
4.3. Analiza biomase ljuske oraha nakon predtretmana hidrolizom.....	82
4.3.1. Strukturalna analiza biomase ljuske oraha	86
4.3.1.1. Udio celuloze u ljusci oraha nakon pretretmana	86
4.3.1.2. Udio lignina u ljusci oraha nakon pretretmana.....	89
4.3.1.3. Udio hemiceluloze u ljusci oraha nakon pretretmana	93
4.3.1.4. Udio ekstraktivnih tvari u ljusci oraha nakon pretretmana.....	96
4.3.1.5. Udio pepela u ljusci oraha nakon pretretmana	99
4.3.2. Analiza utekućene biomase ljuske oraha	102
4.3.2.1. Stupanj utekućenja biomase ljuske oraha	102
4.3.2.2. Udio suhe tvari utekućene biomase ljuske oraha.....	105
4.3.2.3. Hidroksilni broj utekućene biomase ljuske oraha.....	108
4.3.3. Korelacija udjela celuloze i lignina i svojstava utekućene biomase ljuske oraha	110
4.3.3.1. Analiza utjecaja udjela celuloze i lignina na postotak utekućenja	110
4.3.3.2. Analiza utjecaja udjela celuloze i lignina na hidroksilni broj	112

5. RASPRAVA	114
5.1. Veličina čestica prosijavanjem ljuške oraha	114
5.2. Osnovna fizikalno-kemijska svojstva ljuške oraha.....	114
5.2.1. Negorive tvari biomase ljuške oraha	115
5.2.1.1. Sadržaj vode	115
5.2.1.2. Sadržaj pepela	115
5.2.1.3. Sadržaj koksa	116
5.2.1.4. Sadržaj fiksiranog ugljika.....	116
5.2.1.5. Sadržaj dušika	116
5.2.2. Gorive tvari ljuške oraha	117
5.2.2.1. Sadržaj ugljika.....	117
5.2.2.2. Sadržaj vodika	118
5.2.2.4. Sadržaj kisika	119
5.2.2.5. Sadržaj hlapljivih tvari	119
5.2.3. Ogrjevna vrijednost.....	120
5.2.4. Strukturalna analiza ljuške oraha prije predtretmana	121
5.2.5. Svojstva utekućene biomase ljuške oraha prije predtretmana hidrolizom	122
5.3. Analiza biomase ljuške oraha nakon predtretmana hidrolizom.....	123
5.3.1. Strukturalna analiza biomase ljuške oraha	124
5.3.1.1. Udio celuloze nakon predtretmana hidrolizom.....	124
5.3.1.2. Udio lignina nakon predtretmana hidrolizom.....	127
5.3.1.3. Udio hemiceluloze nakon predtretmana hidrolizom	130
5.3.1.3. Udio ekstraktivnih tvari nakon predtretmana hidrolizom.....	132
5.3.1.4. Udio pepela nakon predtretmana hidrolizom	134
5.4. Utekućenje biomase ljuške oraha	136
5.4.1. Udio suhe tvari utekućene biomase	136
5.4.2. Stupanj utekućenja i netopivi ostatak biomase ljuške oraha	137
5.4.3. Hidroksilni broj utekućene biomase	140
6. ZAKLJUČAK	143
7. LITERATURA	145
ŽIVOTOPIS	167

POPIS TABLICA:

Tablica 1. Proizvodnja oraha u Hrvatskoj od 2016. do 2021. godine (Izvor: DZS, 2022.).....	6
Tablica 2. Proizvodnja oraha u Svijetu od 2016. do 2020. godine (Izvor: FAOSTAT, 2022.)..	6
Tablica 3. Udio celuloze, hemiceluloze i lignina ovisno o porijeklu biomase (Izvor: Sun i Cheng, 2002.).....	24
Tablica 4. Gorive i negorive tvari ljuske oraha prije predtretmana.....	81
Tablica 5. Strukturalna analiza ljuske oraha prije predtretmana.....	81
Tablica 6. Svojstva utekućene biomase ljuske oraha prije predtretmana.....	82
Tablica 7. Univarijantna analiza za podatke o vlazi.....	83
Tablica 8. Udio vlage nakon predtretmana hidrolizom pomoću kiseline, lužine i alkohola.....	84
Tablica 9. Univarijantna analiza za podatke o celulozi.....	86
Tablica 10. Udio celuloze u ljusci oraha nakon predtretmana kiselinom, lužinom i alkoholom.....	88
Tablica 11. Univarijantna analiza za podatke o ligninu.....	90
Tablica 12. Udio lignina u ljusci oraha nakon predtretmana kiselinom, lužinom i alkoholom.....	91
Tablica 13. Univarijantna analiza za podatke o hemicelulozi.....	93
Tablica 14. Udio hemiceluloze u ljusci oraha nakon predtretmana kiselinom, lužinom i alkoholom.....	94
Tablica 15. Univarijantna analiza za podatke o ekstraktivnim tvarima.....	96
Tablica 16. Udio ekstraktivnih tvari u ljusci oraha nakon predtretmana kiselinom, lužinom i alkoholom.....	97
Tablica 17. Univarijantna analiza za podatke o pepelu.....	99
Tablica 18. Udio pepela u ljusci oraha nakon hidrolize kiselinom, lužinom i alkoholom.....	100
Tablica 19. Univarijantna analiza za podatke o postotku utekućenja.....	102
Tablica 20. Stupanj utekućenja biomase ljuske oraha nakon hidrolize kiselinom, lužinom i alkoholom.....	103
Tablica 21. Univarijantna analiza za podatke o udjelu suhe tvari.....	105

Tablica 22. Udio suhe tvari u biomasi ljuske oraha nakon hidrolize kiselinom, lužinom i alkoholom.....	106
Tablica 23. Univarijantna analiza za podatke o OH-broju	108
Tablica 24. OH-broj utekućene biomase ljuske oraha nakon hidrolize kiselinom, lužinom i alkoholom.....	109

POPIS SLIKA:

Slika 1. Proizvodnja oraha u Svijetu, 2020. god. (Izvor: FAOSTAT, 2022.).....	7
Slika 2. Stablo i dijelovi oraha (Izvor: Jahanban-Esfahlan i sur., 2019.).....	9
Slika 3. Usporedba ciljeva iz direktiva o obnovljivoj energiji do 2020. god. i do 2030 god. (Izvor: direktiva 2018/2001/EU)	12
Slika 4. Klasična rafinerija i biorafinerija (Izvor: Hülsey, 2018.).....	15
Slika 5. Struktura monomera i polimera.....	17
Slika 6. Mogućnost zamjene plastike biokompozitima u širokom rasponu primjena i proizvoda (Izvor: prema www.storaenso.com)	20
Slika 7. Biokompozitni materijal kao ambalaža a) za kozmetičke proizvode b) za hranu (zvor: www.storaenso.com)	21
Slika 8. Struktura lignocelulozne biomase (Izvor: Wang i sur., 2017.).....	23
Slika 9. Dijagram strukturalnog sastava lignocelulozne biomase (Izvor: Feng i sur., 2020.)..	24
Slika 10. Struktura celuloze (Izvor: Li i Takkellapati, 2018.)	26
Slika 11. Struktura lignina (Izvor: Serrano i sur., 2019.).....	28
Slika 12. Struktura hemiceluloze (Izvor: Li i Takkellapati, 2018.)	29
Slika 13. Van Krevelenov dijagram (Izvor: Rashidian, 2016.).....	34
Slika 14. Predobrada lignocelulozne biomase (Izvor: Ashok, 2009.).....	38
Slika 15. Grupni kemijski sastav biomase (Izvor: Fengel i Wegener, 1984.)	44
Slika 16. Sitotresilica	49
Slika 17. Laboratorijska sušnica	51
Slika 18. Određivanje sadržaja pepela	51
Slika 19. Određivanje sadržaja koksa u mufolnoj peći	53
Slika 20. CHNS analizator	54
Slika 21. Uvjeti predtretmana ljuske oraha hidrolizom.....	55
Slika 22. Određivanje kemijskog sastava biomase (Izvor: Antonović i sur., 2018.)	56
Slika 23. Ekstrakcija na Soxhlet uređaju.....	57
Slika 24. Celulozni tuljac nakon ekstrakcije	58
Slika 25. Ekstraktivne tvari u tikvici	59

Slika 26. Određivanje sadržaja celuloze	60
Slika 27. Celuloza na filter papiru	61
Slika 28. Vaganje uzorka celuloze	62
Slika 29. Smjesa uzorka i sumporne kiseline na sobnoj temperaturi.....	63
Slika 30. Uzorci pripremljeni za autoklav	63
Slika 31. Filter papir s ligninom.....	64
Slika 32. Shema utekućenja biomase ljuske oraha	66
Slika 33. Utekućenje biomase (a - tikvica s pripremljenom reakcijskom smjesom; b – tikvica sa zagrijanim otapalom i uzorkom)	67
Slika 34. Utekućena biomasa ljuske oraha pripremljena za daljnje analize	68
Slika 35. Osušeni uzorci utekućene biomase	69
Slika 36. Određivanje stupnja utekućenja – miješanje uzorka na magnetnoj ploči	70
Slika 37. Određivanje OH-broja	74
Slika 38. Slijepa proba - titracija do ružičastog obojenja otopine.....	75
Slika 39. Mjerenje pH kako bi se utvrdila ekvivalentna točka	76
Slika 44. Udio čestica ljuske oraha na situ nakon mljevenja	79
Slika 45. Granulometrijski sastav.....	80
Slika 42. Udio vlage u ljusci oraha nakon pretretmana - analiza glavnih komponenti.....	85
Slika 43. Udio celuloze u ljusci oraha nakon pretretmana - analiza glavnih komponenti	89
Slika 44. Udio lignina u ljusci oraha nakon pretretmana - analiza glavnih komponenti.....	92
Slika 45. Udio hemiceluloze u ljusci oraha nakon pretretmana - analiza glavnih komponenti	95
Slika 46. Udio ekstraktivnih tvari u ljusci oraha nakon pretretmana - analiza glavnih komponenti	98
Slika 47. Udio pepela u ljusci oraha nakon pretretmana - analiza glavnih komponenti	101
Slika 48. Stupanj utekućenja i netopivi ostatak – analiza glavnih komponenti.....	104
Slika 49. Udio suhe tvari utekućene biomase ljuske oraha – analiza glavnih komponenti...	107
Slika 50. Korelacija udjela celuloze i lignina i postotka utekućenja	111
Slika 51. Korelacija udjela celuloze i lignina i OH-broja.....	112

1. UVOD

Aktivnosti ljudi tijekom zadnjih nekoliko desetljeća uvelike su odgovorne za većinu ekoloških pitanja koja se suvremenom čovjeku nameću u vidu onečišćenja okoliša. Ako se ne djeluje brzo i učinkovito na ovo pitanje, čovječanstvo će se morati nositi s velikim izazovom u nadolazećoj budućnosti. Stopa rasta u korištenju obnovljivih izvora na bazi fosilnih naftnih resursa predstavlja ozbiljnu prijetnju okolišu i cjelokupnoj kvaliteti ljudskog života. Smanjenje upotrebe proizvoda koji nisu ekološki prihvatljivi i uporaba biorazgradivih proizvoda predstavlja izazov i priliku. Potrebe za energijom i kemikalijama u svijetu neprestano rastu zbog razvoja tehnologije, industrijalizacije i porasta stanovništva. Štoviše, zalihe izvora fosilnih goriva ubrzano se smanjuju zbog ovih činjenica stoga je korištenje novih i obnovljivih resursa, kao i ekološki prihvatljivih goriva, materijala i kemikalija postalo dobra alternativa rješavanju problema fosilnih goriva i njihovih proizvoda (Alma i sur., 2017.).

Poljoprivredna je biomasa važan izvor obnovljive sirovine (Hodgson i sur., 2010.) s velikim proizvodnim potencijalom, a korištenje biomase kao sirovine kontinuirano raste diljem Europe (Bilandžija i sur., 2018.; Krička i sur., 2017.). Velik dio poljoprivrednog otpada čini upravo lignocelulozni materijal, a najvažnija svojstva lignocelulozne biomase su vrlo dobra čvrstoća, zapaljivost, biorazgradivost i reaktivnost (Ashok, 2009.). Poljoprivrednu biomasu moguće je koristiti kao sirovinu za proizvodnju prirodnih vlakana te kao izvor sirovina neovisan o naftnim derivatima (Krička i sur., 2016.; Bhat Subrahmanya i sur., 2018.).

Globalno, lignocelulozna biomasa ima veliki potencijal za industrijsku proizvodnju materijala i proizvoda, ali taj se resurs mora koristiti na okolišno povoljan, društveno prihvatljiv i održiv način (Samir i sur., 2005.). Strukturni polimeri lignoceluloznih materijala su celuloza, hemiceluloza i lignin, a njihovi udjeli ovise o vrsti biljke (Fernandes i sur., 2009.). Općenito lignoceluloza sadrži 25-50 % celuloze, 20-40 % hemiceluloze i 10-35 % lignina (Ioelovich, 2014.). Lignocelulozni materijali teško su razgradivi zbog kristalične strukture celuloze i kompleksne strukturne organizacije celuloze, hemiceluloze i lignina (Hatti-Kaul i sur., 2007.). Stoga je, prije samog procesa, npr. utekućenja biomase za dobivanje biokompozita (Tišler, 2002.), potrebno provesti odgovarajuće postupke predobrade (Fernandez i sur., 2009.; Misra i sur., 2015.). Predtretmanom je moguće poboljšati razgradnju sirovine, uklanjanje lignina, te tako omogućiti djelomičnu ili potpunu hidrolizu hemiceluloze te smanjenje količine kristalinične frakcije celuloze (Cardona i Sánchez, 2007.).

Jedan od procesa kemijske obrade lignocelulozne biomase koji se može koristiti u svrhu zbrinjavanja ljuske oraha i dobivanja proizvoda visoke dodane vrijednosti je hidroliza. Cilj takvog predtretmana je degradiranje lignina iz materijala (Dawson i Boopathy, 2007.). Tijekom procesa hidrolize dolazi do pucanja kemijskih veza uslijed umetanja molekula vode između atoma u vezama, odnosno velike se molekule u agresivnom mediju hidroliziraju u manje (Kalambura i sur., 2015.), a sam učinak predtretmana ovisi o udjelu lignina u materijalu (Dawson i Boopathy, 2007.).

Globalno zatopljenje i očuvanje prirode usmjerili su pažnju na ispitivanja svojstava prirodnih vlakana iz biomase. Taj je proces rezultirao širenjem uporabe prirodnih vlakana i zamjenom sintetičkih u različitim primjenama. Mnoga su istraživanja potvrdila da izrada biokompozita dodavanjem prirodnih lignoceluloznih vlakana u sintetičke polimerne matrice ima manje štetan utjecaj na okoliš od kompozita na bazi nafte (Olszewski i sur., 2020.; Thakur i sur., 2017.). Prirodna vlakna mogu se koristiti kao ojačanje u poliuretanskim smolama koje su sintetski polimeri, a koji u svojoj strukturi imaju uretanske skupine. Jedna od metoda dobivanja poliola na prirodnoj bazi je proces utekućenja biomase. Ova se metoda oslanja na pretvaranje cijele biomase u tekućinu reakcijom biomase s odgovarajućim otapalom i katalizatorom. Opći interes za dobivanje poliola iz obnovljivih sirovina uzrokovan je smanjenjem naftnih resursa i stalnim rastom cijena plina i nafte kao i brigom za okoliš (Olszewski i sur., 2020.). Utekućenje je obećavajuća tehnologija za pretvaranje biomase u tekuće vrijedne proizvode putem složenih kemijskih i fizičkih reakcija, a utekućena biomasa predstavlja moguću alternativnu sirovinu za sintezu polimera. Polioli dobiveni utekućenjem biomase mogu se koristiti za razne materijale. Porastom razine ekološke svijesti biomasa i prirodna vlakna u polimernim kompozitima sve se više koriste te predstavljaju održivu alternativu sintetskim vlaknima (Adhikari, 2012.). Stoga, kao jedno od rješenja smanjenja utjecaja na okoliš sve se češće spominje mogućnost zamjene polimernih materijala biokompozitima jer su ekološki prihvatljiviji u usporedbi s tradicionalnim polimernim materijalima (Thakur i sur., 2017.).

Poljoprivreda je kao gospodarska grana vrlo važna za ukupan razvoj pojedinih zemalja i regija. U poljoprivrednoj proizvodnji ostaju velike količine neiskorištene biomase koja se ne sakuplja i ne koristi (Jukić i sur., 2006.). Poljoprivredni ostaci dostupni su u većim količinama te stoga postoji potencijal da postanu izvor obnovljivih sirovina. Nakon upotrebe jezgre oraha u prehrambene svrhe ostaju velike količine ljuske budući da ljuska čini i preko 50% ploda oraha (Akca i sur., 2014.; Baojun i sur., 2010.; Botu i Tudor, 2010.). Ljuska oraha ima kvalitetna svojstva biomase za proizvodnju biokompozita. Zbog nižih količina higroskopskih komponenti i većih količina hidrofobnih komponenti u biomasi ljuske oraha u

usporedbi sa šumskom biomasom, kompozitni materijali na bazi polimera koji sadrže punila iz ljuske oraha imaju značajne komercijalne prednosti u proizvodima na otvorenom koji zahtijevaju visoku otpornost. Također, ljuska oraha predstavlja vrlo korisnu biomasu koja se koristi u mnogim proizvodnim procesima.

1.1. Ciljevi i hipoteze istraživanja

Cilj doktorskog rada je utvrditi sastav i kvalitetu ljuske oraha kao sirovine za proizvodnju biokompozita te optimalnu temperaturu i trajanje predtretmana u ovisnosti o vrsti hidrolize.

Na osnovi navedenih ciljeva neophodno je utvrditi:

- sastav i kvalitetu ljuske oraha kao sirovine za proizvodnju biokompozita,
- sastav lignina, celuloze i hemiceluloze te polimernih svojstava nakon predtretmana hidrolizom pomoću alkohola, kiseline i lužine,
- optimalnu temperaturu i trajanje predtretmana za pojedinu vrstu hidrolize.

Hipoteza disertacije je postojanje razlika u sastavu i kvaliteti ljuske oraha kao sirovine za proizvodnju biokompozita obzirom na temperaturu i trajanje predtretmana te vrstu hidrolize. Stoga će se utvrditi sljedeće:

Hipoteza 1: Ljuska oraha ima kvalitetna svojstva biomase za proizvodnju biokompozita.

Hipoteza 2: Postupkom alkoholne hidrolize prije utekućenja ljuske oraha dobit će se biokompoziti povoljnijeg sastava lignina, celuloze i hemiceluloze i boljih polimernih svojstava.

Hipoteza 3: Veća temperatura i duljina trajanja predtretmana prije utekućenja, ovisno o vrsti reagensa, pozitivno će utjecati na kvalitetu i kvantitetu biokompozita.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Zastupljenost i značaj oraha

Orah je jedna od najznačajnijih vrsta jezgričavog voća u Svijetu. Uzgaja se prvenstveno zbog plodova odnosno jezgre, a u manjoj mjeri i radi drveta. Za različitu namjenu mogu se koristiti i drugi dijelovi biljke kao što je kora, lišće te ljuska ploda (Janković i Janković, 2014.; Milatović, 2014.). Jezgra oraha predstavlja lijek koji je poznat već stoljećima budući da je orah dobar stimulans, poboljšava kondiciju te štiti organizam, a bogat je i mineralima. Orah se konzumira sirov, mljeven kao dodatak kolačima, salatama, voću, sladoledu te raznim drugim jelima. Jezgra oraha se preporučuje svim osobama s niskim tlakom, kod djece u razvoju, kod slabe jetre, za jačanje imunološkog sustava te za regulaciju tlaka i kolesterola. Također se konzumacija oraha preporučuje trudnicama jer pozitivno djeluje na razvoj mozga djeteta (Britton i sur., 2009.; Feldman i sur., 1999.; Ruibal i sur., 2003.).

Jezgra oraha ima veliku energetska, hranjivu, dijeta-profilaktičku i dijeta-terapeutsku vrijednost (Britton i sur., 2009.; Milind i Deepa, 2011.; Liu i sur., 2010.; Losso i sur., 2004.). Sadrži oko 60-70% ulja, 15-20% proteina, 12-14% ugljikohidrata, vitamine A, B1, B2, C, E, folnu kiselinu, niacin te pantotensku kiselinu i 2-3% minerala (kalij, magnezij, fosfor, kalcij, natrij, željezo, cink, magnezij). U ukupnom sadržaju masti u jezgri samo oko 15% su zasićene masne kiseline, a ostatak su nezasićene, što predstavlja značajan faktor u smanjenju rizika od oboljenja kardiovaskularnog sustava (Tsamouris i sur., 2002.). Proteini u jezgri oraha su vrlo korisni jer sadrže esencijalne aminokiseline koje ljudski organizam ne može samostalno sintetizirati (Taha i Al-wadaan, 2011.).

Lišće oraha sadrži čvrsto ulje žućkaste boje, tanin, kiseline te tvari gorkog okusa, a od njega se mogu praviti sirupi, ekstrakti, čajevi, ljekoviti napitci i slični preparati, a može se koristiti i kao repelent za insekte. Zelene ljuske oraha pokazuju veći antioksidativni kapacitet nego bilo koji drugi orašasti plodovi (Jalili i sur., 2012.) jer se ljuska uglavnom sastoji od lignina, snažnog izvora fenola (Han i sur., 2018.). Prirodni antioksidansi, poput fenolnih spojeva, dobivaju na važnosti zbog svojih pozitivnih učinaka na ljudsko zdravlje kao što je smanjenje rizika od degenerativnih bolesti smanjenjem oksidativnog stresa i inhibicijom makromolekularne oksidacije (Oliveira i sur., 2008.; Xu i sur., 2012.). Ostale zdravstvene dobrobiti uključuju širok raspon fizioloških svojstava, kao što su antialergijski, protuupalni, antimikrobni, antioksidativni, antitrombotski i kardioprotektivni učinci (Balasundram i sur., 2006.; Xu i sur., 2012.).

Za stavljanje u promet orah u ljusci treba imati zdravu, čistu i cijelu ljusku, bez stranog mirisa i okusa te ljuska treba biti dobro ispunjena. Zbog velike količine ulja u jezgri (60-80%) i masnih kiselina koje na višim temperaturama oksidiraju, jezgra s vremenom gubi karakterističan okus i postaje neupotrebljiva za jelo. Zato plodove oraha treba čuvati na temperaturi od oko 4°C i pri relativnoj vlažnosti 65-70% ili doraditi termičkim postupkom. Na tim uvjetima plodovi oraha mogu se uspješno čuvati do godinu dana (Šoškić, 2006.).

2.1.1. Zastupljenost oraha u Republici Hrvatskoj i Svijetu

Orah na području Hrvatske je najviše raširen na brežuljkastim terenima Hrvatskog zagorja, oko Bjelovara, Požege, Koprivnice, Daruvara, Siska, Kutine, Ozlja, Jastrebarskog, u istočnoj Slavoniji oko Iloka i Vukovara u Baranji, a u Dalmaciji oko Zadra i Splita te u Istri (Litvay, 2011.). Sedamdesetih godina prošloga stoljeća se u sastavu tadašnjega Šumskog gospodarstva Sisak, u Šumariji Dvor i rasadniku Volinja počelo s proizvodnjom bugarskih sorata, Šeinovo i Drenovo (Litvay, 2001.).

Danas je rasprostranjenost običnog oraha u Hrvatskoj više rezultat povoljnih pedoloških i klimatskih uvjeta nego organiziranog uzgoja. Od polovine prošloga stoljeća u Europi se intenzivno radi na selekciji i oplemenjivanju običnog oraha i kao vrste za tehničko drvo. Istraživanja su usmjerena za uporabu u šumskom uzgoju na većim površinama, ali ne kao monokulture već u zajednici s pitomim kestenom ili divljim vočkama te introdukcijom u postojeće šumske površine hrasta kitnjaka i lužnjaka te crnog oraha (Malvolti i sur., 1998.; Litvay, 2011.).

Količine proizvodnje u Hrvatskoj za tržište i za vlastite potrebe kao i ukupne količine prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Proizvodnja oraha u Hrvatskoj od 2016. do 2021. godine (Izvor: DZS, 2022.)

Proizvodnja oraha u RH (t)			
godina	ukupna	intenzivna (za tržište)	u ekstenzivnim voćnjacima (pretežno za vlastite potrebe)
2016	279	241	38
2017	484	294	190
2018	622	401	221
2019	266	201	65
2020	531	382	149
2021	339	163	176

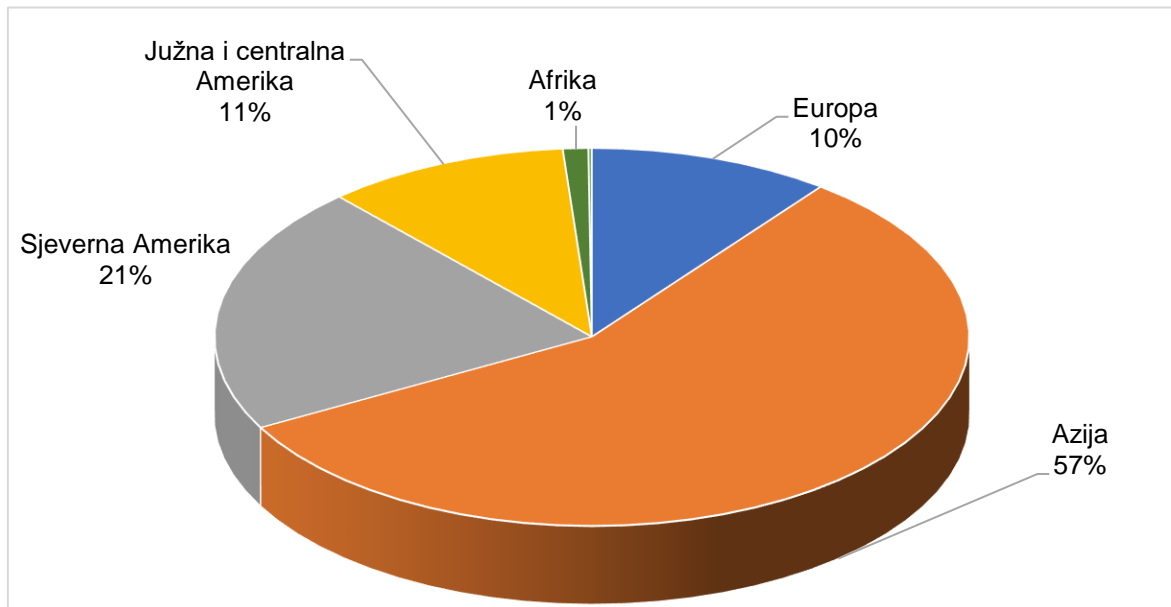
Proizvodnja oraha, prema podacima Državnog zavoda za statistiku, od 2016. godine u RH je krenula rasti da bi 2019. godine pala.

Prema podacima FAO (2022.), ukupna proizvodnja oraha u ljusci 2020. godine u Svijetu se povećala i iznosila je 3.323.964 tona (tablica 2).

Tablica 2. Proizvodnja oraha u Svijetu od 2016. do 2020. godine (Izvor: FAOSTAT, 2022.)

Ukupna proizvodnja oraha u tonama							
	Svijet	Europa	Azija	Sjeverna Amerika	Južna i centralna Amerika	Afrika	Australija i Oceanija
2016	3009468	340196	1751346	625050	256025	33901	2950
2017	2963969	349742	1725461	571530	273817	36669	6750
2018	2863851	368319	1501751	615980	337450	36641	3710
2019	2985845	351123	1681422	594206	320598	34025	4471
2020	3323964	344728	1882901	707604	347691	36112	4928

Najviše oraha uzgaja se u Aziji, potom u Sjevernoj Americi, a najmanje u . Prema posljednjim podacima FAO više od polovice (57%) ukupne proizvodnje oraha u Svijetu je u Aziji (slika 1).



Slika 1. Proizvodnja oraha u Svijetu, 2020. god. (Izvor: FAOSTAT, 2022.)

Na području Azije proizvodnja oraha 2020. godine iznosila je 1.882.901 tona, a od toga više od polovice (1.100.000 tona) je proizvedeno u Kini, što znači da je upravo Kina proizvođač trećine ukupne količine oraha.

2.1.2. Porijeklo, sistematizacija i morfologija oraha

Orah (*Juglans regia* L.) potječe iz Male Azije, a mnogi autori smatraju da mu je postojbina Iran. U Grčku je prenesen pod imenom „*persicom*“, odakle se širio na Zapad. Na temelju iskopina zna se da je rastao prije više desetaka milijuna godina u šumskim područjima Kine, Indije, Afganistana, Irana, Rusije, Turske i na Balkanskom poluotoku (Britton i sur., 2009.).

Danas se orah uzgaja na prostoru od Himalaja do Sibira, na obroncima Karpata, u mnogim europskim zemljama i drugim dijelovima svijeta. Orah se uzgaja na istoku Europe

do 52° sjeverne geografske širine, a u zapadnoj Europi do 56° (Šoškić, 2006). Prema navodima istog autora u Aziji, Europi, Sjevernoj i Južnoj Americi je poznato 15 vrsta oraha.

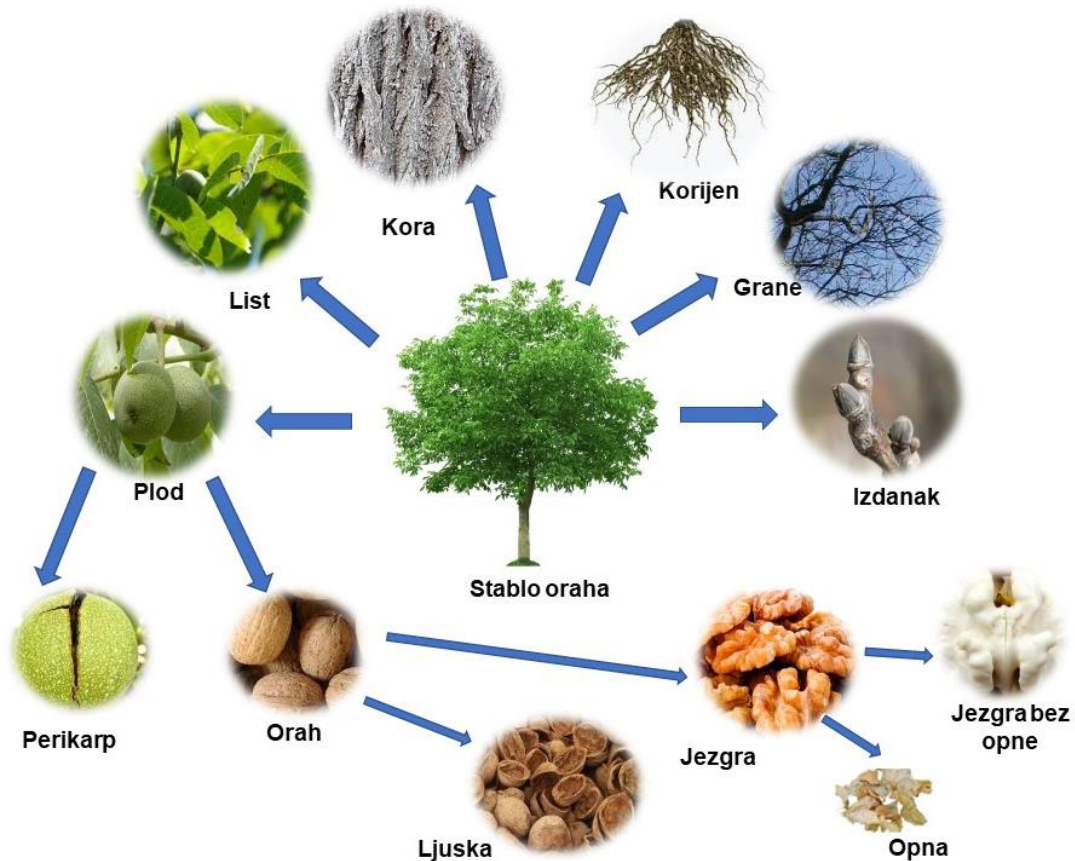
Latinski naziv *Juglans* potječe od riječi „*Jovis*“ i „*Glans*“ što znači „*Jupiterov žir*“, jer je orah oduvijek smatran voćkom plodnosti. Porodica *Juglandaceae* obuhvaća 6 rodova sa oko 70 vrsta. Za voćarstvo je najvažniji rod *Juglans*, a potom *Carya*. Unutar roda *Juglans* najveći privredni značaj ima vrsta *Juglans regia* L. (običan, domaći, perzijski, grčki, kraljevski orah), a znatno manji *Juglans nigra* L. (crni orah), uglavnom kao dekorativno drvo i kao podloga za kalemljenje domaćeg oraha.

Stablo oraha je visoko do 30 metara sa slabije razgranatom, ali širokom krošnjom i snažnim glavnim granama. Krošnja je ovalna i gusta s jakim granama. U sustavu korijena ima žilu srčanicu, ali i široko rašireno površinsko korijenje (Franjić i Škvorc, 2010.) Upravo zbog jako razgranatog korijenovog sustava i duboke žile srčanice te guste krošnje, stabla oraha sprječavaju odrone i ispiranja tla pa se u mnogim zemljama orah koristi kao vrsta za erodirane prostore (Korać i Cerović, 1998.).

Kora je pepeljasto sive ili maslinasto sive boje debljine oko 2 cm. Kod mladih stabala kora je glatka, a kasnije ispuca dubokim brazgotinama koje poprime tamniju pa čak i crnu boju. Mladi izboji su zelenkastosmeđi do sivosmeđi, debeli i valjkasti. Pupovi su veliki, sa 2-4 sivosmeđe ljuske, vršni pupovi su jajasti, ušiljeni, znatno veći od postranih koji su kuglasti i otklonjeni od izboja (Franjić i Škvorc, 2010; Litvay, 2011.).

Cvjetovi su jednospolni i jednodomni. Ženski cvjetovi se razvijaju po 2-4 u skupinama ili pojedinačno, a nalaze se na završecima ovogodišnjih izdanaka. Plod je okruglasta koštunica koja dozrijeva u rujnu. Obavijena je glatkim, zelenim i mesnatim ovojem debljine oko 3 mm, koji dozrijevanjem posmeđi. Unutar se nalazi koštica veličine 3-4 cm koja ima čvrstu ljusku koja se može odvojiti na dvije polutke unutar koje se nalazi jezgra odnosno plod (Franjić i Škvorc, 2010.).

Plod, grana, list, izdanak i kora smatraju se glavnim dijelovima stabla. Plod oraha je najvažniji dio biljke jer sadrži jezgru. Plod oraha sastoji se od pet glavnih dijelova: vanjske zelene ljuske (perikarp), središnjeg ljuske i na kraju jezgre prekrivene smeđim kožastim slojem kao kožicom. Različiti dijelovi stabla i ljuske oraha prikazani su na slici 2.



Slika 2. Stablo i dijelovi oraha (Izvor: Jahanban-Esfahlan i sur., 2019.)

2.1.3. Fizikalna i fiziološka svojstva ploda i ljuske oraha

Na razvoj i formiranje ploda oraha utječu vremenski uvjeti u razdoblju dozrijevanja, a to se odražava na kemijskom sastavu, strukturi i krupnoći ploda. Fizikalna i fiziološka svojstva ploda ovise o sorti, uvjetima razvoja biljke, formiranju ploda, vremenu i načinu berbe, uvjetima čuvanja nakon berbe te načinu skladištenja. Ekonomičnost u tehnologiji čuvanja ploda ovisi o pravilnom iskorištavanju fizikalnih svojstava ploda. Poznavanje tih svojstava za vrijeme transporta, dorade, a posebice za vrijeme čuvanja uvjetuje poboljšanje kakvoće skladištenog proizvoda te daje mogućnost smanjenja negativnih utjecaja i šteta koje mogu nastati pri čuvanju, a to snižava troškove. Ove veličine međusobno su zavisne i promjenom nekog od vanjskih utjecaja kao što je vlažnost zraka ili temperatura se mijenjaju (Ujević, 1988.).

Izrada opreme za berbu, obradu, sortiranje, dimenzioniranje te proizvodnju prehrambenih proizvoda zahtijeva podatke o njihovim fizikalnim i geometrijskim svojstvima. Oblici i proporcije plodova pri ocjeni odnosa pojedinih dimenzija plodova bilo koje kulture

obično se predstavlja trima izmjerama – dužina, širina i debljina. Upotrebom tih mjera može se s dovoljno točnosti odrediti ukupna površina i volumen plodova (Židko i sur., 1982.). Veličinu plodova (dužinu, širinu i debljinu) potrebno je poznavati i radi odabira sita prilikom čišćenja i odvajanja manjih ili većih primjesa (Krička i sur., 2012.). Veličina plodova također utječe na proces sušenja. Ovaj se proces može svesti na veličinu slobodne površine ploda s kojeg se tijekom sušenja odnosi voda, kao i na otpor prolasku zraka kroz sloj ploda.

Oblik ploda prikazuje se kao indeks okruglosti „ir“ (indeks of roundness) koji se izračunava iz fizikalnih karakteristika ploda (Prgomet, 1991) na osnovu formule:

$$ir = \frac{\text{širina ploda} + \text{debljina ploda}}{2 \times \text{dužina ploda}}$$

Kod okruglastih plodova Ir iznosi 1, kod izduženih plodova je manji od 1, a kod plosnatih plodova je veći od 1.

2.1.4. Ljuska oraha kao potencijalna sirovina

Zelena tvrda opna i ljuska oraha su karakteristični nusproizvodi ploda koji nastaju prilikom uzgoja oraha. Zelena opna i ljuska oraha pokazuju različite karakteristike biomase u pogledu sadržaja, uporabe, pristupačnosti i distribucije (Jahanban-Esfahlan i Amarowicz, 2018.). Oboje su dio poljoprivrednog ostatka te su usko povezani i predstavljaju rezultat proizvodnje orašastih plodova. U ruralnim područjima nekih zemalja tvrda ljuska tradicionalno se koristi kao izvor energije za grijanje. Nedavno su se počeli istraživati različiti oblici korištenja tvrde ljuske oraha, pa je stoga ljuska postala zanimljiva kao predmet daljnjih istraživanja (Demirbas, 2006.). Iako se zelena opna naširoko koristi u tradicionalnoj medicini te postoje podaci o trenutnoj primjeni u industriji, biomasa tvrde ljuske ploda oraha ima prednost u pogledu korištenja u usporedbi sa zelenom opnom (Demirbas, 2006.; Srinivasan i Viraraghavan, 2010.; Srinivasan i Viraraghavan, 2009.). Na primjer, korištenje ljuske oraha kao punila u pripremi polimernih kompozita je jedna od mogućih upotreba. Prema Jahanban-Esfahlan i sur. (2019.) kemijski sastav vlakana orahove ljuske uključuje pepeo (3,4%), lignin (50,3%), hemicelulozu (22,4%) i celulozu (23,9%). Zbog nižih količina higroskopskih komponenti i većih količina hidrofobnih komponenti u ljusci oraha u usporedbi s drvetom, kompozitni materijali na bazi polimera koji sadrže punila iz ljuske oraha imaju značajne komercijalne prednosti u proizvodima na otvorenom koji zahtijevaju visoku

otpornost, kao što su podovi ili ograde (Ayrilmis i sur., 2013.; Montava-Jordà i sur., 2019.; Barczewski i sur., 2019.; Salasinska i sur., 2018.; Güngör i sur., 2019.).

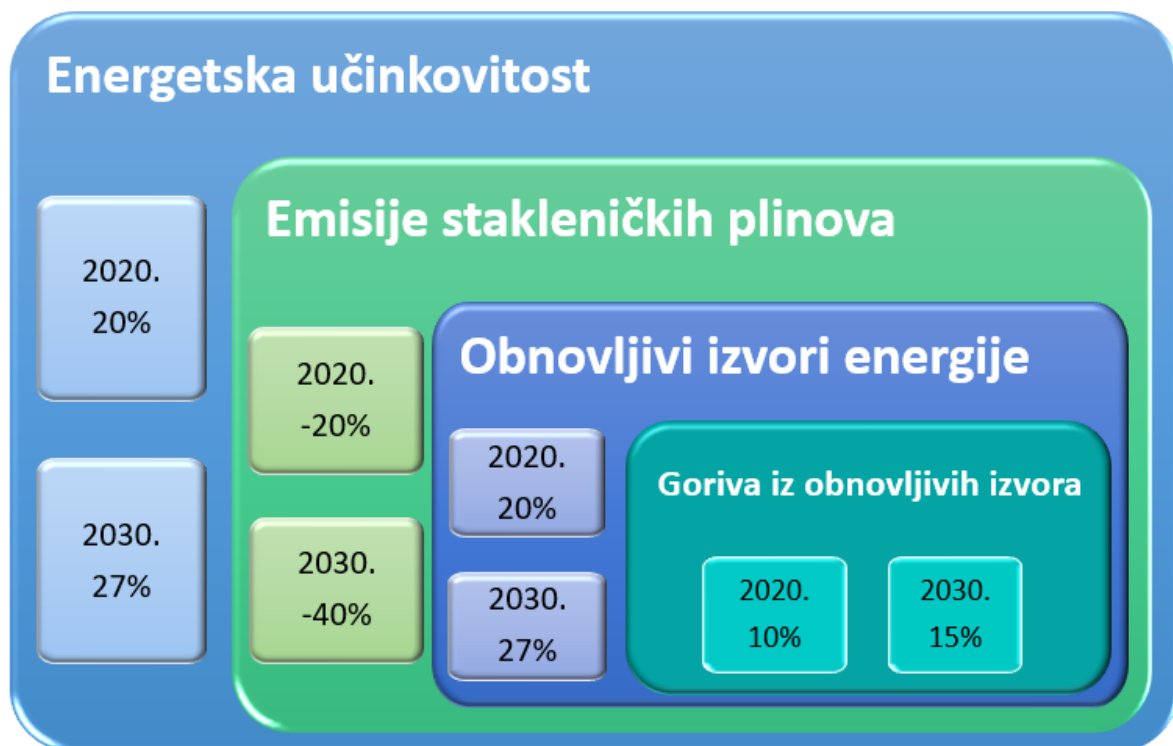
Također, ljuska oraha predstavlja vrlo korisnu biomasu koja se koristi u mnogim proizvodnim procesima. Izdržljiva je i može se ponovo koristiti. Koristi se za pjeskarenje gdje se koristi mljevena ljuska. Tipične podloge su metali, stakloplastike, drvo, plastika i kamen. Ljuska oraha može se koristiti u različitim veličinama od grube do ekstra fine, ovisno o primjeni. Ljuska oraha je biorazgradiva, neotrovna, ekološki sigurna i isplativa za pjeskarenje. Koristi se i kao medij za poliranje ili čišćenje finog metala, legura, mehaničkih dijelova, stijena, kamenja, koralja, slonove kosti. Zlatari ljusku oraha koriste za poliranje dragulja i nakita. Kozmetička industrija koristi ljusku oraha kao piling za lice, tijelo i stopala. Biomasa ljuske oraha može se koristiti i u energetske svrhe što može značajno doprinijeti smanjenju emisija ugljikovog dioksida, najznačajnijeg plina za stvaranje efekta staklenika. Upotreba biomase ne ubrzava proces klimatskih promjena jer biljke koriste CO₂ tijekom svoga rasta i pohranjuju ga, a kod spaljivanja se pohranjena količina CO₂ ispusti u atmosferu te je druge biljke koriste ponovno u procesu fotosinteze stoga se tako zatvara krug očuvanja CO₂ pa se stoga biomasa naziva i „CO₂ neutralno gorivo“ (Li i sur., 2004.).

Posljednjih godina uočen je značajan porast u razvoju materijala na biološkoj osnovi u području polimera i biokompozita. Materijali kao što je lignocelulozna biomasa (piljevina, orahova ljuska ili biljna vlakna) mogu se koristiti za izradu ekološki prihvatljivih kompozitnih materijala (Garcia-Garcia i sur., 2015.; Orue i sur., 2020.). Na primjer, korištenje poljoprivrednog otpada za pripremu biokompozita zanimljiva je opcija budući da je ekonomičan i lako dostupan (Bano i Negi, 2017.) stoga se ljuske orašastih plodova mogu koristiti za proizvodnju biokompozita temeljenih na različitim polimernim matricama (Alvarez-Chaves i sur., 2017.; Balart i sur., 2016.; Essabir i sur., 2015.; Laaziz i sur., 2017.; Quiles-Carrillo i sur., 2018.).

2.3. Biokompoziti kao dio Zelenog plana Europske unije

Europska komisija usvojila je niz dokumenata kako bi se postigli ciljevi energetske politike. Energetska politika temelji se na sigurnosti opskrbe energijom, zaštiti okoliša i smanjenju ovisnosti o uvozu nafte (Russo i sur., 2012.). Proizvodnja biomase povezana je neposredno s korištenjem tla te kao takva mora biti proizvodno održiva, a održivost je ispunjena kada proizvodnja biomase ima neutralan odnos ugljikovog dioksida (CO₂) tijekom životnog ciklusa. Obzirom na polemike oko biogoriva I. generacije, a kako više ne bi dolazilo

do nesuglasica između proizvodnje hrane i proizvodnje biomase, Direktiva 2009/28/EZ, tzv. RED direktiva, donosi pojam „održive biomase“ (Krička i sur., 2017a). Tom direktivom određeno je da udio energije iz obnovljivih izvora u potrošnji energije u EU-u do 2020. mora biti 20%, a udio goriva iz obnovljivih izvora namijenjenog za uporabu u prometu u svim državama članicama 10%. Također određeno je i smanjenje emisija stakleničkih plinova 20% te povećanje energetske učinkovitosti 20%. Zatim je 30. studenog 2016. Europska komisija objavila formalni prijedlog Europskom parlamentu za preoblikovanje Direktive o obnovljivoj energiji (RED) 2009/28/EZ koja je istekla na kraju 2020. godine. Nova direktiva koja je predložena, tzv. RED II (2018/2001/EZ) podržava ciljeve Okvira za klimatsku i energetska politiku do 2030. godine kroz povećanje zahtjeva na smanjenje emisije stakleničkih plinova za 40%, povećanje energetske učinkovitosti na 27% i ostvarenje udjela obnovljivih izvora energije u ukupnoj potrošnji od najmanje 27%. Usporedba ciljeva direktiva o obnovljivoj energiji (RED direktive i RED II direktive) prikazana je na slici 3.



Slika 3. Usporedba ciljeva iz direktiva o obnovljivoj energiji do 2020. god. i do 2030. god. (Izvor: direktiva 2018/2001/EU)

S ciljem sprečavanja sve većih klimatskih promjena i uništavanja okoliša krajem 2019. godine Europska komisija donosi novu strategiju rasta, tzv. Europski zeleni plan koji je

putokaz za postizanje klimatske neutralnosti Europe do 2050. godine, s ciljem čisteg okoliša, jeftinije energije, pametnog prijevoza te osiguranja novih radnih mjesta i bolje kvalitete života. Dio Zelenog plana je i „Spremni za 55“ odnosno pravni okvir za klimu. Europski parlament je 24. lipnja 2021. godine usvojio propis o klimi. Time su ciljevi smanjenja emisija od 55% do 2030. godine i postizanje klimatske neutralnosti do 2050. godine postali pravno obvezujući, približavajući Europsku uniju (u daljnjem tekstu: EU) cilju postizanja negativnih emisija nakon 2050. godine. Pravni okvir za klimu treba omogućiti lakše uvođenje ciljeva u zakonodavstvo i donijeti razne koristi, uključujući čišći zrak, vodu i tlo odnosno cjelokupni okoliš te manje račune za energiju, bolji javni prijevoz, obnovljene domove, veći broj stanica za punjenje električnih automobila, manje količine otpada, zdraviju hranu kao i zdravlje i bolju kvalitetu života za sadašnje, ali i buduće generacije (COM/2019/640).

Zeleni plan treba EU pretvoriti u moderno, resursno učinkovito i konkurentno društvo u kojem 2050. godine nema neto emisija stakleničkih plinova i niti jedna osoba ni jedna regija nisu zapostavljene (COM/2019/640). U rujnu 2022. godine EU parlament podržao je prijedlog da se do 2030. godine udio obnovljivih izvora energije u konačnoj potrošnji energije u EU-u poveća na 45% u okviru revizije Direktive o energiji iz obnovljivih izvora (RED III), što je cilj koji je podržala i Europska komisija u okviru paketa „RepowerEU“.

Zelenim financiranjem se podupiru aktivnosti i projekti koji se bave klimatskim promjenama, kojima se podržava zelena tranzicija te se ublažavaju financijski rizici povezani s klimom. To uključuje i biorafinerije čiji je koncept vrlo sličan današnjim naftnim rafinerijama, a biorafinerija je samostalna jedinica ili skup postrojenja koje integrira procese pretvorbe biomase i opremu za proizvodnju biogoriva, energije i kemikalija iz biomase (Cherubini, 2010.).

2.3.1. Biogospodarstvo i biorafinerije

U 20. i 21. stoljeću došlo je do intenzivnog tehnološkog i društvenog napretka u svim sferama ljudskog života. Industrijalizacija i globalizacija te potrošački mentalitet društva i linearno gospodarstvo doveli su do sve veće proizvodnje i eksponencijalne potrošnje materijalnih dobara čime se crpe izvori iz prirode. Nasuprot linearnog modela ekonomije, cirkularna ekonomija predstavlja zatvoreni sustav u kojemu se otpad i nusproizvodi ponovno koriste kao primarni izvor sirovine za proizvodnju te se na taj način smanjuje utjecaj na okoliš u svim fazama ciklusa (Korhonen i sur., 2018.).

Biogospodarstvo predstavlja zatvoreni sustav u kojem se otpad i nusproizvodi ponovno koriste kao izvor sirovine te se na taj način smanjuje utjecaj na okoliš. Poljoprivredna biomasa, kao sirovina za proizvodnju energije i prirodnih vlakana osobito je zanimljiva zbog svoje dostupnosti, obnovljivosti i prihvatljivosti. U posljednje vrijeme mogućnosti korištenja biomase kao novog izvora sirovine za proizvodnju ekološki prihvatljivih biokompozita, kemikalija i smola znatno su se povećale. U skladu s načelima biogospodarstva, poljoprivredni otpad ima veliki potencijal postati važan izvor sirovine za proizvodnju biokompozita. Stoga biorafinerije mogu predstavljati rješenje za sve veću potražnju za razgradivim kemikalijama proizvedenim na održiv i ekološki prihvatljiv način (Ecker i sur., 2012.). „Biorafinerija je održivo procesiranje biomase u niz tržišno vrijednih proizvoda i energije“ (The International Energy Agency (IEA) Bioenergy Task 42, 2007.). Koncept biorafinerije obuhvaća široki spektar tehnologija koje pretvaraju biomasu u sirovine koje mogu biti prerađene dalje u proizvode s dodanom vrijednošću kao što su biogoriva, biokompoziti ili kemikalije. Biorafinerija zahtijeva integraciju mnogo različitih područja znanja koja obuhvaćaju kemijsko inženjerstvo, kemiju, biologiju, biokemiju, biomolekularni inženjering i mnoga druga područja (Clark i sur., 2006.).

Proizvodi biorafinerija se mogu podijeliti u dvije velike skupine: energetske proizvodi i materijalni proizvodi. Energetske proizvodi su oni koji se koriste zbog njihovog energetskog sastava za dobivanje električne energije, topline ili mogućnost korištenja u prijevozu kao biogorivo. Materijalni proizvodi se ne koriste zbog njihovog energetskog sastava, nego zbog svojih kemijskih ili fizikalnih svojstava (Cherubini, 2010.).

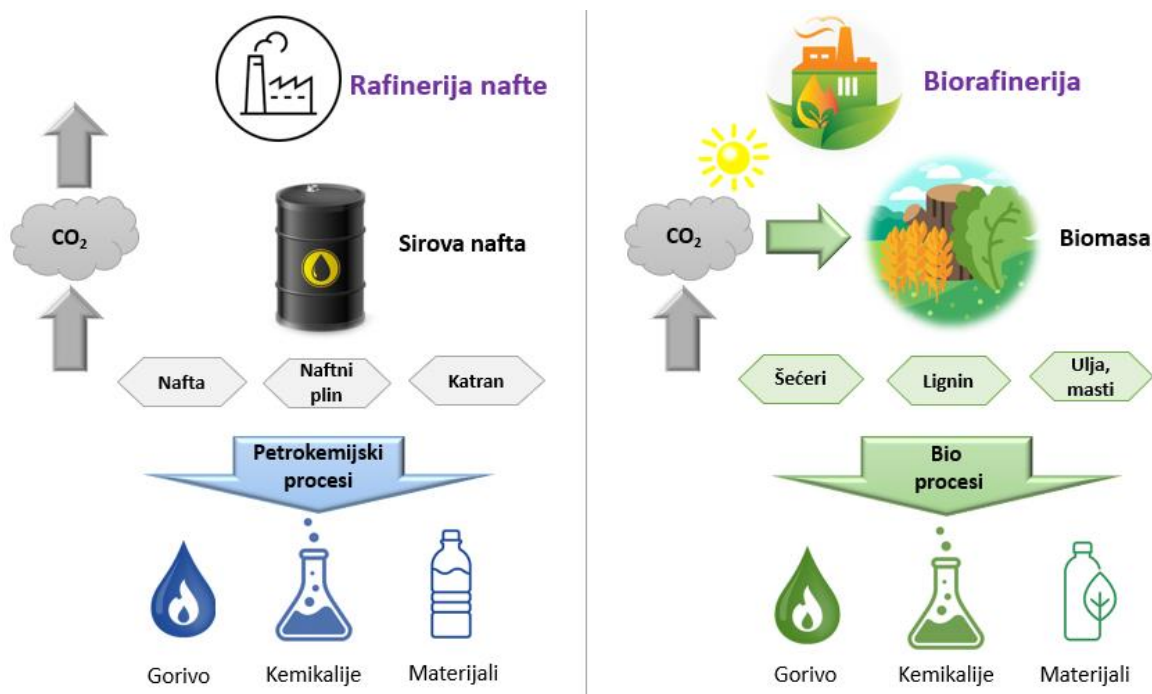
U biorafinerijama prve generacije, šumska biomasa se pretvara u energiju i biomaterijale. U drugoj generaciji biorafinerija sirovine se frakcioniraju u vrijedne komponente procesima kao što su fermentacija, ekstrakcija i kontrolirana piroliza, a dobiveni kemijski proizvodi se dalje pretvaraju u proizvode s dodanom vrijednošću. Biorafinerije druge generacije se temelje na proizvodnji održivih kemijskih proizvoda kroz moderne i dokazane zelene kemijske tehnologije kao što su bioprociranje, kontrolirana piroliza, kataliza u vodi i mikrovalno zračenje (Clark, 2007.).

Zapravo, pojam „biorafinerija“ odnosi se na pretvorbu biomase u mnoštvo proizvoda s dodanom vrijednošću s minimalnom količinom otpada tijekom proizvodnje kao i minimalnom emisijom štetnih plinova (Demirbas, 2010.). Najistaknutija klasifikacija biorafinerija je ona po boji biomase koja se prerađuje pa tako postoje „žute“ biorafinerije koje iskorištavaju „suhi“ lignocelulozni materijal, „plave“ biorafinerije koriste morske alge, „sive“ biorafinerije koriste otpad od hrane dok „zelene“ biorafinerije koriste trave i nezrele

usjeve. Zelene biorafinerije su višekratni sustavi koji koriste zelenu biomasu kao svestranu sirovinu za proizvodnju industrijskih proizvoda, a najpoznatiji proizvodi koji se mogu dobiti iz biomase travnjaka su proteini (Cherubini i sur., 2009.).

Najvažniji energetske proizvodi proizvedeni u biorafinerijama su kruta biogoriva kao što su peleti, lignin i drveni ugljen, zatim plinovita biogoriva kao npr. bioplina, vodik i biometan te tekuća biogoriva za transport (biodizel, bioetanol, FT-goriva i bio-ulje). Najvažniji materijalni i kemijski proizvodi su kemikalije, polimeri i smole kao npr. furanske i fenolne smole te organske kiseline odnosno derivati šećera, zatim biomaterijali kao što su drvene ploče, celuloza i papir te hrana i gnojivo (Cherubini, 2010.).

Koncept biorafinerije analogan je rafineriji nafte. Rafinerija nafte iskorištava cijeli barel nafte za proizvodnju transportnih goriva, ali i za sve ostale proizvode od butana za upaljače do asfalta pa do širokog spektra petrokemikalija koje se koriste za izradu mnogih materijala uključujući i plastiku. Tijekom proizvodnje sve se koristi, a vrlo malo toga postaje otpad. Tako je cilj i biorafinerije iskoristiti sve u biomasi, ne ostavljajući otpad. Drugi cilj je zamijeniti proizvode proizvedene u rafineriji nafte (Hülsey, 2018.). Usporedni shematski prikaz klasične rafinerije nafte i biorafinerije prikazan je na slici 4.



Slika 4. Klasična rafinerija i biorafinerija (Izvor: Hülsey, 2018.)

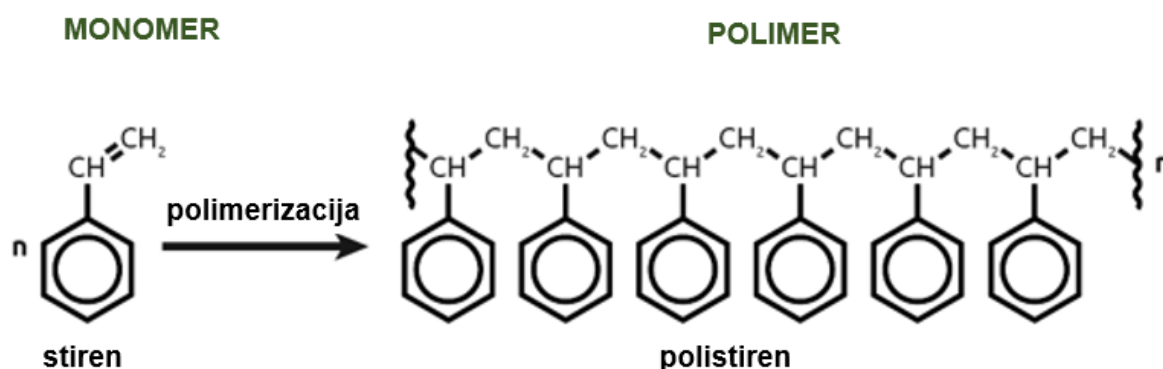
Općenito, jedna od najvažnijih razlika između rafinerije klasične sirove nafte i biorafinerije je da je rafinerija nafte u razvoju više od 150 godina, dok je koncept biorafinerije puno mlađi i stoga manje razvijen i uspostavljen. Razlike postaju očite kada se usporede strukture naftnog ulja i biomase te je stoga potreban daljnji tehnološki napredak kako bi se razvio puni potencijal biomase kao resursa.

Na globalnoj, pa tako i nacionalnoj razini postoje tri važna pokretača za korištenje biomase u biorafinerijama za proizvodnju bioenergije i biokemikalija, a to su klimatske promjene, energetska sigurnost i ruralni razvoj (Cherubini, 2010.). S obiljem raspoloživih količina biomase, razvoj novih tehnologija koje će iskoristiti biomasu za proizvodnju materijala uz biogoriva predstavljaju važnu priliku za potpuno iskorištavanje resursa (FitzPatrick i sur., 2010.). Pa tako i biomasa, ne samo korištena u energetske svrhe, nego i kroz proizvodnju biokompozita, može doprinijeti očuvanju okoliša i održivom razvoju (Demirbas, 2010.).

2.3.2. Biokompoziti - mogućnosti upotrebe i prednosti korištenja

Upotreba polimera i plastične ambalaže je obilježila prošlo stoljeće pa se često govori i o "stoljeću polimernih materijala". Plastika ima brojne prednosti jer je povoljna, izuzetno lagana, izdržljiva i dostupna. Upravo zbog svojih prednosti koristi se u gotovo svim industrijama i za brojne proizvode, pa se tako koristi i kao ambalaža za pakiranje voća kako bi se produljilo vrijeme skladištenja. Međutim, već i prije nego se proizvod potroši, ambalaža koja dolazi uz proizvod postaje otpad. Upotreba nerazgradivih polimera kao ambalažnih materijala u svijetu neprekidno raste, a velike količine ambalažnog otpada utječu sve negativnije na sve sastavnice okoliša. Naziv polimer potječe od dvije grčke riječi: *πολλά-polla* što znači mnogo i *μέρος-meros* što znači dio. Polimer je zajednički naziv za svaku prirodnu i sintetsku polimernu tvar i materijal kojemu je osnovni sastojak sustav makromolekula. Monomer je mala molekula, a polimer je dugi lanac molekula stvorenih od ponavljajućih monomera (Čatić i sur., 2010.).

Danas postoje polimeri koji nastaju potpuno sintetski ili kemijskom pretvorbom prirodnih tvari. Proces polimerizacije odvija se povezivanjem malih molekulskih jedinica, monomera, obično po pravilnom poretku. Meri su karakteristične građevne jedinice koje se ponavljaju u makromolekulama (Čatić i sur., 2010.). Na slici 5 prikazana je struktura monomera i proces povezivanja monomera u polimer.



Slika 5. Struktura monomera i polimera

(Izvor: <https://www.syrris.com/applications/polymerization/>)

Polimerizacija je reakcija u kojoj reagiraju reakcijski sposobni monomeri uz dodatak katalizatora s molekulama iste vrste. Monomer mora imati dvostruku vezu koja pod pogodnim uvjetima reakcije puca pri čemu dolazi do oslobađanja privlačnih sila koje omogućuju povezivanje monomera u duge, lančane makromolekule (Čatić i sur., 2010.).

Sinteza polimera kemijskim putem razvija se kao grana petrokemijske industrije početkom prošlog stoljeća, a danas je život bez polimera gotovo nezamisliv. Upotreba polimera toliko je isprepletena sa suvremenim životom da je gotovo nejasno kako bismo sve što koristimo nadomjestili nekim drugim materijalima. Predmeti koji su se nekada izrađivali od kože ili drveta danas se izrađuju od plastike, a polimerni materijali u današnje doba ubrajaju se u najvažnije tehničke materijale. Primjena plastike se proširila, a predmeti izrađeni od polimera, kao što su boce, plastične vrećice, razni kućanski aparati i još mnogi drugi proizvodi koji se svakodnevno koriste, postali su neizostavni (Yu i sur., 2006.; Čatić i sur., 2010.).

Danas plastika prijete cjelokupnom okolišu, a plastični otpad zauzima oko 90% količine otpada koji pluta po morima i oceanima. Stoga je upravo otpad u moru najbrže rastuća prijetnja s golemim okolišnim i gospodarskim posljedicama budući da bacanje polimernog otpada u okoliš predstavlja rizik za zdravlje ljudi i okoliša (Tullo i sur., 2018.). Otpad koji se nalazi na plažama otežava izlazak životinjama na obalu, a to se posebno odnosi na sredozemnu medvjedicu, tuljane i morske kornjače. Već i najmanja količina otpada na obali predstavlja smrtonosnu zamku za mladunce brojnih morskih vrsta koji izlaze na obalu

(Koelmans, Besseling i Foekema, 2014.). Isto tako, polimerni otpad koji se nakuplja na morskom dnu onemogućava pristup kisiku algama (Karbalaee i sur., 2018.). Unošenje plastike u organizam može smanjiti kapacitet želuca morskih životinja što smanjuje osjećaj gladi i kasnije nakupljanje masnoća (Franzellitti i sur., 2019.).

Plastika za jednokratnu upotrebu čini veliku štetu ekosustavima i predstavlja prijetnju okolišu. Stoga se već duže vrijeme upozorava na važnost pravilnog zbrinjavanja plastičnog otpada, ograničavanje proizvodnje, kao i potpune zabrane plastike za jednokratnu upotrebu, a nova pravila koja EU propisuje Strategijom odnose se posebice na zabranu plastike u određenim proizvodima kao što su: pribor za jelo, tanjuri, slamke, štapovi za balone, bočice za piće, i drugo. Zemlje članice EU morat će smanjiti upotrebu plastičnih spremnika za hranu i piće, a proizvođači će pomagati oko pokrivanja troškova gospodarenja otpadom te podizanja razine svijesti o ambalaži za hranu, paketima i oмотnicama (slatkiši), duhanskim proizvodima s filterima itd.

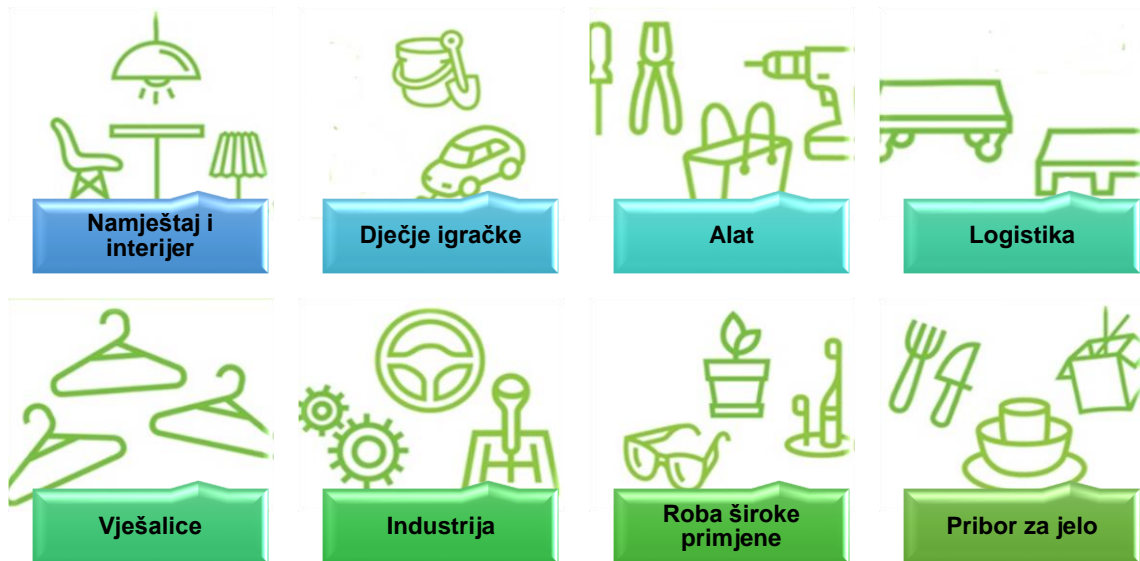
Udio ambalažne plastike koja ulazi u otpadni tok, prema podacima iz studije Geyer i sur. (2017.), veći je od udjela bilo koje druge proizvedene plastike. Više od 40% sintetskih polimera koji se koriste za proizvodnju plastičnih ambalažnih materijala dobiveni su iz naftnih derivata, a u 2015. god. ambalažna plastika činila je 36% od ukupno proizvedenih plastičnih masa, ali i 46,7% ukupno generiranog plastičnog otpada iz razloga što većina ambalažne plastike postaje otpad u istoj godini u kojoj je proizvedena, za razliku od npr. građevinske plastike. Porastom razine ekološke svijesti u društvu biomasa i prirodna vlakna u polimernim kompozitima sve se više koriste budući da predstavljaju održivu alternativu sintetskim vlaknima. Tako danas prirodna vlakna postaju sve popularnija u primjeni te raste i njihova proizvodnja na globalnoj razini (Adhikari, 2012.). Stoga, kao jedno od rješenja smanjenja utjecaja na okoliš sve se češće spominje mogućnost zamjene polimernih ambalažnih materijala biokompozitima jer su ekološki prihvatljiviji u usporedbi s tradicionalnim polimernim materijalima fosilnog podrijetla (Thakur i sur., 2017.).

Prirodni polimeri i biokompoziti poznati su od davnina, ali u drugoj polovici 20. stoljeća ekspanzijom upotrebe sintetičkih polimera, njihova upotreba u potpunosti je zanemarena (Mihelcic i sur., 2003). Međutim, kao rezultat zabrinutosti za stanje okoliša i prekomjerne eksploatacije prirodnih resursa, u 21. stoljeću ponovno raste zanimanje za biopolimere i biokompozite što dokazuje eksponencijalno rastući broj patenata i publikacija o biokompozitnim materijalima (Satyanarayana i sur., 2019.; Vilaplana i sur., 2010.). Također, interes za razvoj biorazgradivih materijala koji datira do današnjih dana pridonio je i porastu cijene nafte 1970-ih.

Biokompoziti su materijali dobiveni umjetnim spajanjem dva ili više materijala koja imaju različita svojstva s ciljem dobivanja materijala takvih svojstava kakve ne posjeduje niti jedna komponenta zasebno sama za sebe (Fowler i sur., 2006.). Kompozitni se materijali sastoje od dvije faze i to diskontinuirane faze - punila ili ojačavala i kontinuirane faze - matrice (Krajinović i sur., 2011.). Ako su i matrica i ojačalo prirodnog podrijetla, takav se materijal naziva zeleni kompozit, a ako je matrica ili ojačalo prirodnoga podrijetla, riječ je o biokompozitima (Thakur, 2013.; Ndazi, 2006.).

Zadaća matrica je da drži ojačala zajedno i štiti ih od vanjskih utjecaja. Ima važnu funkciju u prijenosu opterećenja na ojačalo i daje vanjsku formu kompozitu te određuje njegovo ponašanje s obzirom na djelovanje atmosfere itd. (John i Thomas, 2008.). Zadaća ojačala je da bude nosivi element kompozita, odnosno da osigura visoku čvrstoću i visoki modul elastičnosti te krutost i otpornost na trošenje (Bhat Subrahmanya i sur., 2018.).

Tijekom posljednjih godina ulažu se značajni naponi da se neki od sintetičkih kompozita zamjene s biokompozitima koji koriste obnovljive izvore. Upotreba vlaknima ojačanih kompozita već je promijenila tržište pomorskog, automobilskog i zrakoplovnog prostora, a industrija kompozita i dalje se razvija. Postoji potencijal za kompozitnu primjenu u arhitektonskom segmentu i građevinskom sektoru jer biokompoziti nude fleksibilnost dizajna, čvrstoću, malu masu, otpornost na koroziju i druga svojstva. Upotreba prirodnih vlakana omogućit će reciklične kompozite i čitav niz ekološki prihvatljivih proizvoda (slika 6).



Slika 6. Mogućnost zamjene plastike biokompozitima u širokom rasponu primjena i proizvoda (Izvor: prema www.storaenso.com)

Danas poljoprivreda može puno ponuditi bioekonomiji budući da proizvodi na bazi vlakana iz biomase pohranjuju ugljik i mogu zamijeniti neobnovljive materijale poput plastike. Učinkovitom upotrebom materijala i resursa djeluje se kroz bioekonomiju koja je također kružna, a u takvim ciklusima proizvodi napravljeni od biokompozita izrađeni su kako bi se održali u uporabi.

U posljednje vrijeme, porastom razine ekološke svijesti u društvu prirodna vlakna u polimernim kompozitima sve se više koriste predstavljajući održivu alternativu sintetskim vlaknima. Tako danas prirodna vlakna postaju sve popularnija u primjeni i stoga njihova proizvodnja raste na globalnoj razini (Adhikari, 2012.). Glavni čimbenici koji doprinose ubrzanom rastu primjene biokompozita su ograničenost i porast cijene fosilnih resursa, djelovanje u pravcu održivog razvoja kroz aktivnosti za smanjenje klimatskih promjena te reindustrijalizacija EU i razvoj bioekonomije (Thakur i Kessler, 2017.). EU ima značajnu ulogu u promicanju zaštite okoliša uporabom ekoloških kompozitnih proizvoda izdavanjem smjernica i nizom zakonskih regulativa koje potiču uporabu oporabljivih materijala, a upotreba biokompozita dobiva brzi zamah i na globalnoj razini.

Kompoziti ojačani prirodnim vlaknima predstavljaju materijal koji kombinira najbolja svojstva oba materijala, a suvremena tehnologija uvelike je pridonijela novom razvoju u području polimernih kompozita (Carole i sur., 2004.). Zemlje EU naglašavaju upotrebu biorazgradivih tvari, a tu naročito svoj doprinos daje automobilska industrija koja je

pokazuje sve veći interes za korištenje biokompozitnih materijala. Biokompoziti se koriste za ploče vrata, naslone sjedala, nadzorne ploče i još mnogo toga (Adhikari, 2012.). Razvoj novih vlakana i smola pomoći će stvoriti još više proizvoda od kompozitnih materijala.

Biokompoziti kao alternativa plastičnoj ambalaži nude odgovor na pitanje održivog razvoja te su vrlo zanimljivi s ekološkog, ali i ekonomskog gledišta. Neki od razloga zašto su biokompoziti probudili interes su: očuvanje resursa i sirovina baziranih na fosilnim gorivima, smanjenje volumena otpada i mogućnost kompostiranja u prirodnom ciklusu te biorazgradivost, zaštita atmosfere kroz smanjenje emisija stakleničkih plinova i manji utjecaj na klimu te mogućnost primjene otpadne poljoprivredne biomase u proizvodnji (Jayasekara i sur., 2003.; Mohantya i sur., 2000.).

Polimeri na biološkoj osnovi optički se ne razlikuju od plastike napravljene na bazi nafte. U kombinaciji s drvetom ili prirodnim vlaknima nude izvrsne mogućnosti za ekološki marketing ambalaže. Biokompozitni materijal izrađen je od prirodnih vlakana i različitih polimera koji se mogu koristiti kao ambalaža za hranu ili u kozmetičkoj industriji (slika 7).



Slika 7. Biokompozitni materijal kao ambalaža a) za kozmetičke proizvode b) za hranu (zvor: www.storaenso.com)

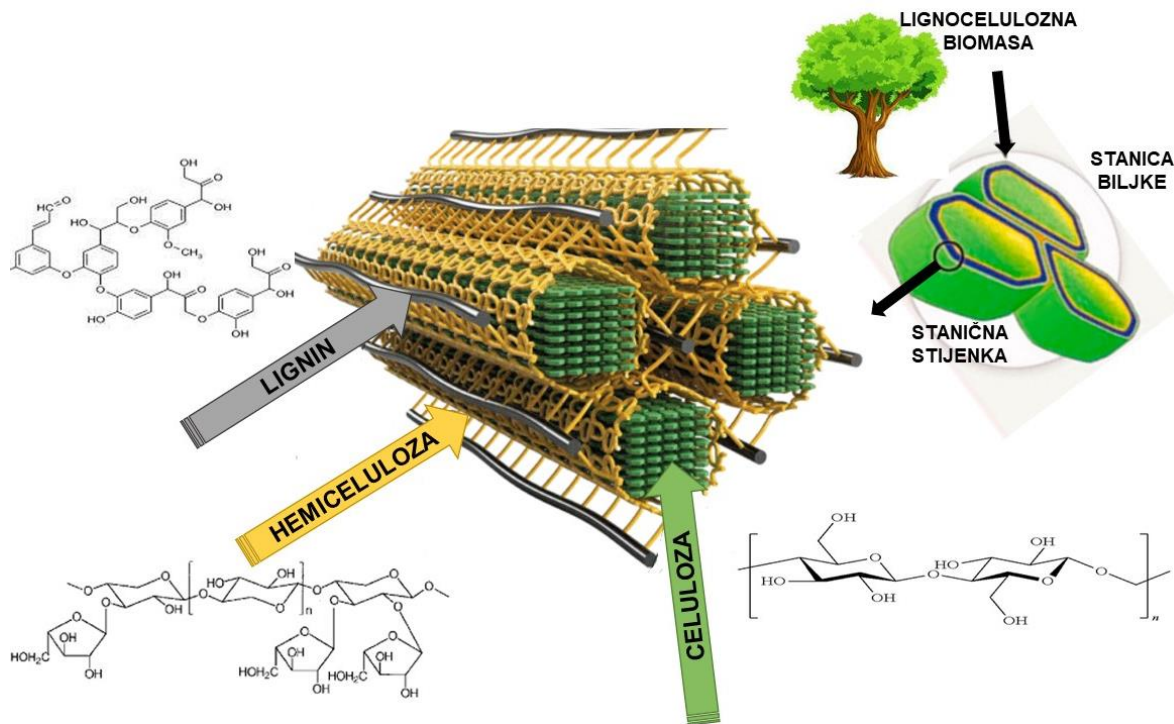
U usporedbi sa sintetičkim polimerima koji se koriste za pakiranje, ovakav proizvod nudi bolje performanse u smislu održivosti. Prema informacijama proizvođača, materijal za pakiranje izrađen od biomase može se ponovno koristiti do sedam puta, a zatim se može reciklirati s plastikom ili spaliti uz proizvodnju energije. Biokompozitni materijali imaju vrlo slične karakteristike kao plastika u procesu proizvodnje, što znači da prelazak na održiviju alternativu ne zahtijeva velike promjene u proizvodnom procesu jer se čak i postojeći kalupi

za plastiku mogu koristiti za dizajniranje rješenja za pakiranja izrađena od biokompozita (Satterfield i sur., 2009.). Potrošači su također postali sve više svjesniji odnosa između kvalitete hrane i zdravlja, a time i zahtjeva za onim ambalažnim materijalima koji omogućavaju čuvanje kvalitete i jamče sigurnosti hrane (Cirillo, Kozłowski i Spizzirri, 2018.).

2.3. Lignocelulozna biomasa

Biomasa predstavlja prvi i najstariji izvor energije koji su ljudi upotrebljavali u obliku raznih drvnih ostataka koje su skupljali i koristili za grijanje, kuhanje i ostale potrebe. Sve do početka intenzivne primjene fosilnih goriva, čija je upotreba uvelike utjecala na razvoj civilizacije, biomasa je bila primarni i gotovo jedini izvor energije. Nakon intenzivne primjene fosilnih goriva i njihovog negativnog utjecaja na okoliš, biomasa ponovno postaje značajan energent i zanimanje za nju ponovno počinje rasti.

Najvažniji izvor biomase danas je lignocelulozna biomasa, koja predstavlja najsigurniji obnovljivi izvor energije i izvor sirovina za proizvodnju biomaterijala i biokemikalija. Lignocelulozna biomasa odnosi se na sve biorazgradive tvari biljnog i životinjskog porijekla, dobivene od otpada i ostataka poljoprivredne (slama, oklasak, kukuruzovina, koštice, stabljike, ljuške) i šumarske industrije (ostaci i otpad pri piljenju). Lignoceluloza predstavlja jedan od najčešćih polimera u prirodi i glavninu strukture lignocelulozne biomase (Huang i Ramaswamy, 2009.). Lignoceluloza je sastavni dio stanične stijenke biljnih stanica koja štiti biljke od vanjskih utjecaja te biljkama daje čvrstoću (slika 8).



Slika 8. Struktura lignocelulozne biomase (Izvor: Wang i sur., 2017.)

Lignocelulozne sirovine imaju složenu strukturu koju čine tri polimera:

- celuloza ($C_6H_{10}O_5$) - sastoji se od dugih nizova međusobno povezanih molekula disaharida celobioze, od koje potpunom hidrolizom nastaje glukoza,
- lignin ($C_6H_{11}O_2$) - čini ključnu komponentu stanične stjenke i tvori zaštitni sloj između celuloze i hemiceluloze, te na taj način štiti polisaharide od enzimske razgradnje,
- hemiceluloza ($C_5H_8O_4$) – sastoji se od kraćih polimera raznih šećera koji sljepuju svežnjeve celuloze zajedno (Gray i sur., 2006.).

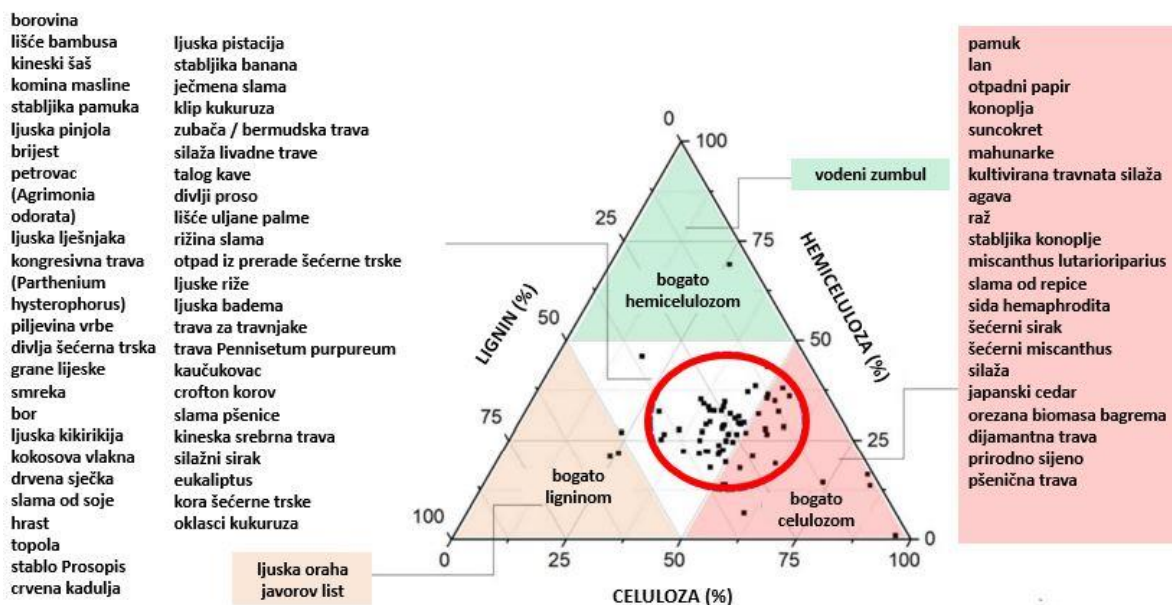
Odnos navedenih komponenti ovisi o vrsti kulture (Gray i sur., 2006.), te uz njih sadrži i druge komponente kao što su proteini, masne kiseline, terpenka ulja i anorganske tvari uglavnom na bazi dušika, kalija i fosfora (Lange, 2007.).

Sastav lignoceluloze u velikoj mjeri ovisi od izvora biomase. Postoje značajne razlike u udjelu strukturnih komponenti kao i u kemijskom sastavu hemiceluloze i lignina, ovisno o porijeklu biomase, a razlike su posebice očite, ovisno o tome radi li se o tvrdom ili mekom drvetu ili npr. o zeljastim biljkama. Udio tih komponenti u biomasi ovisno o sirovini prikazan je u tablici 3.

Tablica 3. Udio celuloze, hemiceluloze i lignina ovisno o porijeklu biomase (Izvor: Sun i Cheng, 2002.)

<i>Lignocelulozni materijal</i>	<i>Celuloza (%)</i>	<i>Hemiceluloza (%)</i>	<i>Lignin (%)</i>
<i>Stablo tvrdog drveta</i>	40-55	24-40	18-25
<i>Stablo mekog drveta</i>	45-50	25-35	25-35
<i>Trave</i>	25-40	35-50	10-30
<i>Klip kukuruza</i>	45	35	15
<i>Slama pšenice</i>	30	50	15
<i>Lišće</i>	15-25	80-85	0
<i>Stabljika kukuruza</i>	25	28	11
<i>Ljuske orašastih plodova</i>	25-30	25-30	30-40

Općenito, među različitim vrstama biomase, lignocelulozna biomasa je prepoznata kao najveći izvor ugljika (Ahmad i sur., 2018.). Nova klasifikacija takve biomase prema Fengu i suradnicima (2020.) temeljena je na lignoceluloznom sastavu biomase, a sažima distribuciju lignocelulozних komponenti iz 70 odabranih uobičajenih poljoprivrednih biomasa i prikazana je na slici 9.



Slika 9. Dijagram strukturalnog sastava lignocelulozne biomase (Izvor: Feng i sur., 2020.)

Dijagram se može segmentirati u četiri područja, predstavljajući biomasu bogatu hemicelulozom, ligninom, celulozom i onu s uravnoteženim sastavom. Od svih navedenih, odnosno od 70 vrsta lignocelulozne biomase, većina (~ 95%) ima uravnotežen lignocelulozni sastav ili je bogata celulozom, osim ljuške oraha, lišća javora i vodenog zumbula. Štoviše, unutar 67 vrsta biomase koje su u kategoriji bogate celulozom i uravnoteženog strukturnog sastava, njih 88% (59 od 67) može se grupirati u uže područje označeno crvenim krugom sa sljedećim strukturalnim sastavom: celuloza 25% – 60%, lignin 10% – 45%, hemiceluloza 12% – 40% (Feng i sur., 2020.). Općenito, zeljaste biljke kao što su npr. trave, imaju najniži sadržaj lignina, dok šumska biomasa mekog drveća ima najveći sadržaj lignina (Jørgensen i sur., 2007.).

Osim celuloze, lignina i hemiceluloze lignocelulozna biomasa sadrži i ekstraktivne te neorganske tvari.

2.3.1. Celuloza

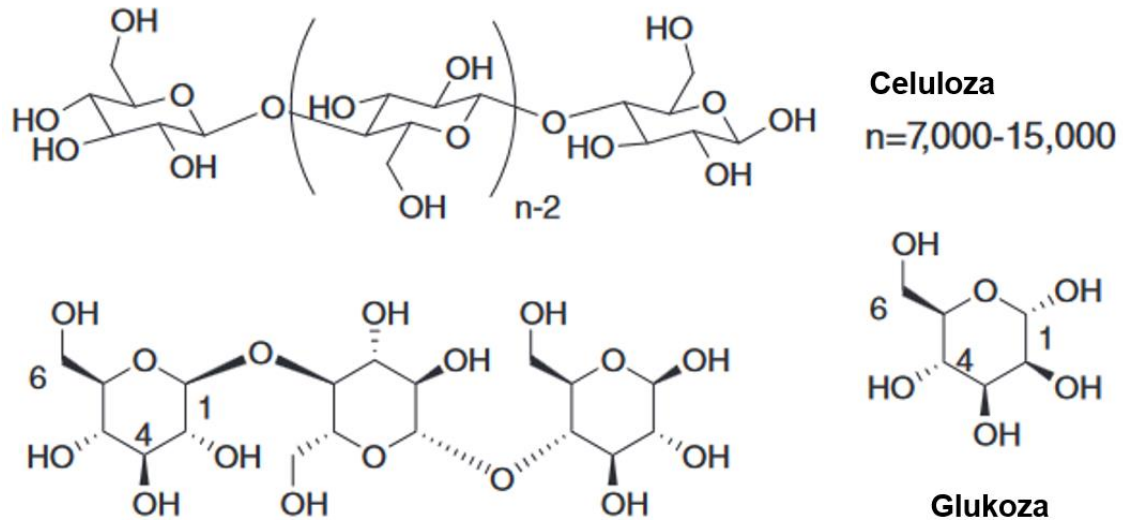
Celuloza je jedan od najrasprostranjenijih polisaharida. Prirodno je netopiva, ali u određenim uvjetima može se razgraditi pomoću enzima (French i sur., 2002.).

Kemijska formula celuloze je $(C_6H_{10}O_5)_n$, a atomi unutar polimera su povezani kovalentnim vezama, vodikovim vezama i Van Der Waalsovima silama¹, pa je po sastavu polisaharid na bazi glukoze (Tursi, 2019.). Celuloza je osnovna molekula u staničnoj stijenci viših biljaka, a čini ju bijela vlaknasta tvar bez mirisa i okusa. Nadalje, celuloza je građena od dugih nizova međusobno povezanih disaharida, a budući da se obnavlja u relativno kratkim vremenskim periodima uz konstantan primarni izvor poput šuma, celuloza pripada obnovljivim izvorima. U prirodi se rijetko kad pojavljuje u potpuno čistom obliku (kao npr. pamuk), a uz nju se najčešće nalaze hemiceluloza i lignin. (Lynd i sur., 2002.).

Količina celuloze u lignoceluloznoj biomasi može varirati ovisno o vrsti i starosti biljke. Celuloza je hidrofilni glukanski polimer koji se sastoji od linearnog lanca od 1,4- β -vezanih anhidroglukoznih jedinica i koji sadrži alkoholne hidroksilne skupine (Li i sur., 1987.). Te hidroksilne skupine formiraju intramolekularne vodikove veze u samoj makromolekuli i između drugih makromolekula celuloze kao i s hidroksilnim skupinama iz zraka. Stoga su

¹ Van der Waalsove sile su slabo privlačne sile između dviju molekula

sva prirodna vlakna po svojoj prirodi hidrofилна, a sadržaj vlage doseže 8-12,6 % (Li i sur., 1987.). Na slici 10 prikazana je struktura lanca celuloze.



Slika 10. Struktura celuloze (Izvor: Li i Takkellapati, 2018.)

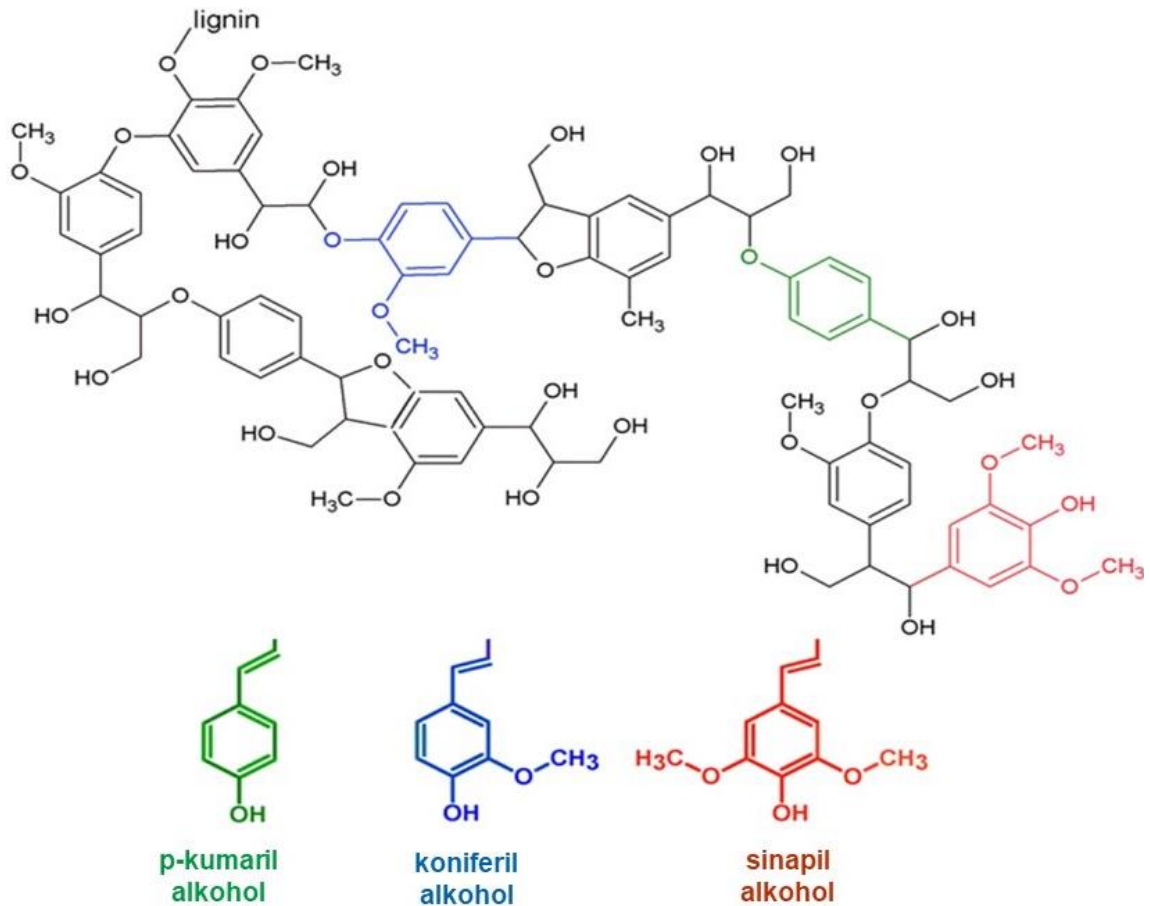
Glavna funkcija celuloze je osigurati čvrstoću biljke. Zbog velikog broja vodikovih veza između lanaca, celulozna vlakna imaju veliku čvrstoću rastezanja u aksijalnom smjeru. Celuloza se nalazi u mikrovlaknima, a nikada kao pojedinačna molekula. Takva mikrovlakna sadrže oko 40 celuloznih lanaca u poprečnim presjecima te imaju amorfna i kristalna područja (Thomsen i sur., 2005.). Obzirom da celuloza pokazuje izraženu tendenciju formiranja intermolekularnih veza to molekulama omogućuje formiranje mikrovlakana koji dijelom čine područje s visokom razinom uređenosti - kristalna te s manjom razinom uređenosti - amorfna (Vigouroux, 2001.).

2.3.2. Lignin

Lignin je fenolni spoj otporan na mikrobnu razgradnju, ali ga predtretman vlakana čini podložnim djelovanju celuloznih enzima (David i Fornasier, 1986.; Paillet i Peguy, 1990.). Većina funkcionalnih skupina i jedinica koje čine molekulu lignina je visoki sadržaj ugljika i niski sadržaj vodika što upućuje na nezasićenu ili aromatsku prirodu lignina (Zakzeski i sur.,

2009.). Lignin se karakterizira po njegovim pridruženim hidroksilnim i metoksi skupinama. Pronađene su i etilenske skupine koje sadrže sumpor (Crawford, 1998.; Hon, 1992.). Lignin je biokemijski polimer koji služi kao materijal koji daje strukturnu potporu biljkama. Tijekom sinteze staničnih stijenki biljke, polisaharidi kao što su celuloza i hemiceluloza se slažu prvi, dok lignin ispunjava prostor između polisaharidnih vlakana, vezujući ih skupa. Ovaj proces lignifikacije uzrokuje skrutnjavanje staničnih stijenki te zaštitu ugljikohidrata od kemijskih i fizikalnih oštećenja. Topologija lignina iz različitih izvora može se razlikovati, ali osnovni sastav je isti (Calvo-Flore i Dobado, 2010.). Lignin se s dijelom ugljikohidrata veže na dva načina, jedan alkalno osjetljivi i drugi alkalno otporni. Alkalno osjetljivo vezivanje formira estersku vezu između celuloze. Lignin, budući je polifunkcionalan, postoji u kombinaciji s više od jedne susjedne lančane molekule celuloze i/ili hemiceluloze stvarajući umreženu strukturu, a nastaje polimerizacijom fenilpropanskih jedinica koji se nazivaju još i monolignolni monomeri (Zhao i sur., 2016.).

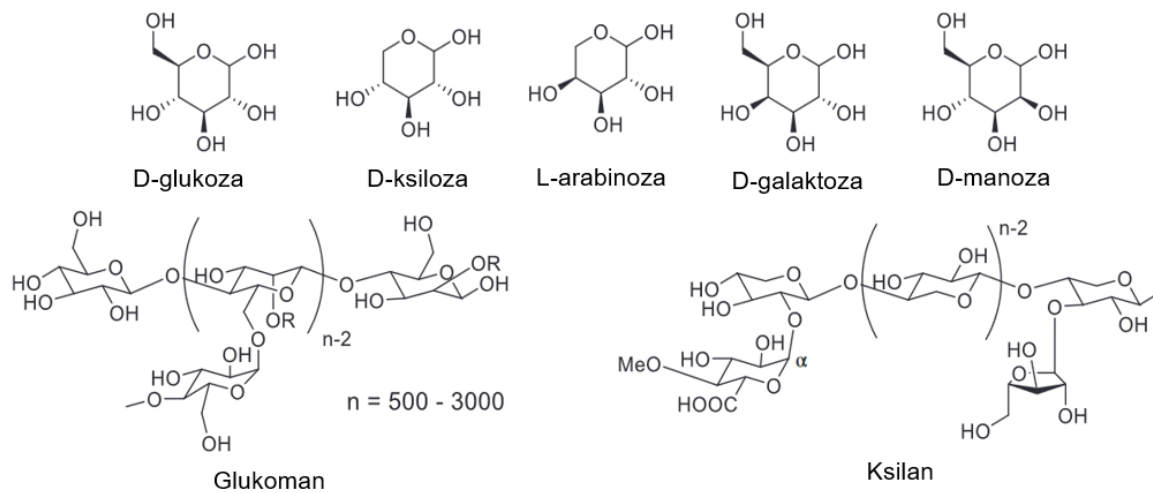
Lignin se sastoji od tri glavne fenolne komponente: p-kumaril, koniferil i sinapil alkohol (Rowell i sur., 2005.). Sinteza lignina odvija se polimerizacijom tih komponenti te njihov omjer varira između različitih kultura, tkiva i staničnih stijenki (Potters i sur., 2010.; Glazer i Nikaido, 2007.). Najčešće zastupljeni monomer je koniferil alkohol. Model kemijske strukture lignina prikazan je na slici 11.



Slika 11. Struktura lignina (Izvor: Serrano i sur., 2019.)

2.3.3. Hemiceluloza

Hemicelulozu čini skupina šećera heksoza (D-glukoze, D-manoze, D-galaktoze, L-ramnoze) i pentoza (D-kсилоze, L-arabinoze) i drugih šećera koji se nalaze u staničnom zidu biljke (slika 12).



Slika 12. Struktura hemiceluloze (Izvor: Li i Takkellapati, 2018.)

Hemiceluloza se od celuloze razlikuje po znatno kraćem molekulskom lancu i grananju lanca molekula te po sastavu jedinica šećera. Glavni lanac hemiceluloze može sadržavati samo jednu jedinicu-homopolimer (ksilani) ili dvije i više jedinica – heteropolimer (glukomani). Stupanj polimerizacije hemiceluloze manji je u usporedbi sa celulozom, a dostiže oko $n=500-3000$ (Li i Takkellapati, 2018.), uglavnom u razgranatoj strukturi (Rowell i sur., 2005.). Zahvaljujući velikom udjelu amorfne strukture građene od različitih šećera, hemiceluloza je bolje topljiva u vodi i lakše razgradiva nego celuloza. U lignoceluloznim materijalima, celuloza i lignin su čvrsto povezani pomoću hemiceluloze koja predstavlja „ljepilo“ između ta dva dijela (Fengel i Wegener 1984.; Chen i sur., 2014.).

2.3.4. Ekstraktivne tvari

Akcesorne tvari, koje zbog načina njihove izolacije nazivaju još i ekstraktivnim tvarima, obuhvaćaju velik broj različitih kemijskih tvari akumuliranih u određenim tkivima biomase (Rowell, 2021.). Ekstraktivne tvari odnose se na veliki broj kemijskih spojeva koji se iz biomase mogu ekstrahirati s polarnim ili nepolarnim otapalima (Fengel i Wegener, 1989.; Hayes, 2013.). U biomasi je poznato preko stotinu ekstraktivnih tvari odnosno ekstraktiva i njihova uloga je većinom poznata, dok u drugim slučajevima njihova prisutnost nije sasvim razjašnjena (Rowell, 1997.). Ekstraktivne tvari su komponente različitog kemijskog sastava kao što su monosaharidi, polisaharidi, hlapiva ulja, terpeni,

masne kiseline i njihovi esteri, vosak, polihidrološki alkoholi, alkaloidi i aromatski spojevi (Goldstein i Lewin, 1991.). Sastav varira ovisno o vrsti biomase, ali u odnosu na celulozu i lignin, udio ekstraktivnih tvari u biomasi je relativno nizak. Kod šumske biomase udio ekstraktiva se razlikuje od vrste do vrste drva, pa se tako vrlo visoki udio ekstraktiva nalazi kod suptropskih i tropskih vrsta drva, kao i kod vrsta visoke biološke otpornosti. Unutar samog stabla postoji razlika u količini ekstraktiva, pa se tako veća količina ekstraktiva nalazi u zonama grana, srca i kvrga (Fengel i Wegener, 1989.). Ekstraktivne tvari koje se nalaze u staničnoj stijenci drva se uglavnom sastoje od masti, masnih kiselina, masnih alkohola, fenola, terpena, steroida, smola kiselina, smola, voskova i svih drugih manjih organskih komponenti (Rowell, 2012.). Ekstraktivne tvari su u prošlosti bile upotrebljavane kao vodootporna zaštitna sredstva za brodove te kao ljepila i supstance korištene u bakljama, a kasnije se pronalazi primjena i u medicini te kozmetičkoj industriji (Hillis, 1989.).

2.3.5. Neorganske tvari

Neorganske tvari uključuju uglavnom mineralne tvari, odnosno mineralne vrste i slabo kristalizirane mineraloide iz različitih mineralnih skupina i klasa (Vassilev i sur., 2012.). Neorganski dio je obično veoma malen i čine ga alkalijski metali (natrij, kalij), zemljo-alkalijski metali (magnezij, kalcij), teški metali (kadmij, cink, arsen, olovo, bakar, živa) i druge komponente kao što su sumpor, klor, dušik, fosfor, silicij, aluminij. Posebna pažnja se mora posvetiti alkalijskim metalima i zemljo-alkalijskim metalima budući da oni imaju značajnu ulogu u taloženju pepela, ali i u koroziji te emisijama čestica. Alkalijski i zemljo-alkalijski metali, u kombinaciji s drugim gorivnim elementima kao što su silicij i sumpor, a s prisutnošću klora, odgovorni su za mnoge neželjene reakcije u ložištima i kotlovima (Jenkins i sur., 1998.). Preostali neorganski dio nakon potpunog izgaranja naziva se pepeo. Neorganske tvari u biomasi variraju od 0,1 do 12% te također imaju važnu ulogu u sastavu biomase (Brankov, 2016.). Neorganske tvari u biomasu dopijevaju isključivo kroz korjenov sustav, a neke od njih su neophodne za rast biomase (Rowell, 2012.).

2.4. Tehnička i elementarna analiza biomase

Općenito, gorivo je smjesa složenih kemijskih spojeva koje pripadaju u kategoriju organskih spojeva kao što su ugljik (C), vodik (H) i sumpor (S). Poljoprivredna biomasa, kao i ostala goriva, sastoji se od ugljika (C), vodika (H), dušika (N), sumpora (S), kisika (O), mineralnih tvari (A) i vlage (w). Mineralne tvari u procesu izgaranja stvaraju pepeo.

Osnovni podaci o kvaliteti biomase kao goriva dobivaju se izradom tehničke i elementarne analize izražene u postocima. Elementarna analiza goriva daje podatke o masenim udjelima ugljika, vodika, sumpora, dušika i kisika u biomasi. Tehnička analiza obuhvaća određivanje masenih udjela vlage, pepela, sumpora (ukupnog, u pepelu i sagorivog), koksa, fiksiranog ugljika, hlapivih i gorivih tvari u biomasi izraženih u postocima (%) i ogrjevnu vrijednost (gornju i donju) izraženu u kilodžulima po kilogramu (kJ/kg) (Brkić i sur., 2006.).

U sastav goriva ulaze gorive tvari i negorive tvari, takozvani balast. Pod gorivim tvarima se podrazumijeva dio goriva stvoren od organskih tvari koje čine njegovu osnovu, odnosno, to su tvari koje dovedene na svoju temperaturu zapaljenja, pod utjecajem kisika iz zraka, uz stvaranje plamena ili žara prelaze u plinovite spojeve i nesagorive ostatke. Ugljik (C), vodik (H), kisik (O), sumpor (S) i hlapive tvari (HT) su gorive tvari biomase. Balast je dio goriva unesen u materijal u procesu pretvorbe. Negorive tvari su one tvari koje se u normalnim uvjetima neće zapaliti, čak ni onda kada su izložene djelovanju povišene temperature. Posebno su izražene kod krutih goriva. Voda, dušik (N), pepeo, fiksirani ugljik (C_{fix}) i koks su negorive tvari biomase (Krička i sur., 2017.).

2.4.1. Gorive tvari biomase

Gorive tvari biomase su: ugljik (C), vodik (H), kisik (O), sumpor (S) i hlapive tvari (HT). Demirbas (2005.) je istražujući biomasu jezgričavog voća utvrdio da ljuska oraha sadrži 53,5% ugljika (C) i 0,1% sumpora (S) dok npr. ljuska badema ima 47,9% ugljika (C) i 0,06% sumpora (S). Garcia i sur. (2012.) navode da je sadržaj ugljika (C) u biomasi ljuske oraha 46%, a sadržaj vodika (H) 6,27%, dok su Uzun i Yaman (2015.) dobili udio ugljika (C) 47,5%, a vodika (H) 6,39% za ljusku oraha. Garcia i sur. (2012.) navode da je sadržaj sumpora (S) u ljusci oraha 0,10%, a kisika (O) 46,44%.

Ugljik (C) je kruta komponenta biogoriva čijom se oksidacijom otpušta sadržaj energije goriva. Osnovni je i najvažniji gorivi element svih vrsta goriva. Količina ugljika u gorivu određuje kvalitetu goriva, stoga i toplinska vrijednost biomase raste s povećanjem ugljika jer se osobine goriva približavaju osobini čistog ugljika. Ogrjevna vrijednost čistog ugljika iznosi 33.900 kJ/kg, a adijabatska temperatura izgaranja bez toplinskih gubitaka mu je 2.240 °C (Gulič i sur., 1991.). Šumska biomasa prosječno sadrži 50,1 % ugljika, čime predstavlja nešto kvalitetnije gorivo u odnosu na poljoprivrednu biomasu koja prosječno sadrži 47,6 % ugljika (Oberberger i Thek, 2004.; McKendry, 2002a; Krička i sur., 2012.). Ugljik izgaranjem prelazi u ugljikov dioksid (CO₂) te se tako vraća u prirodu i proces se ponavlja (Vassilev i sur., 2010.).

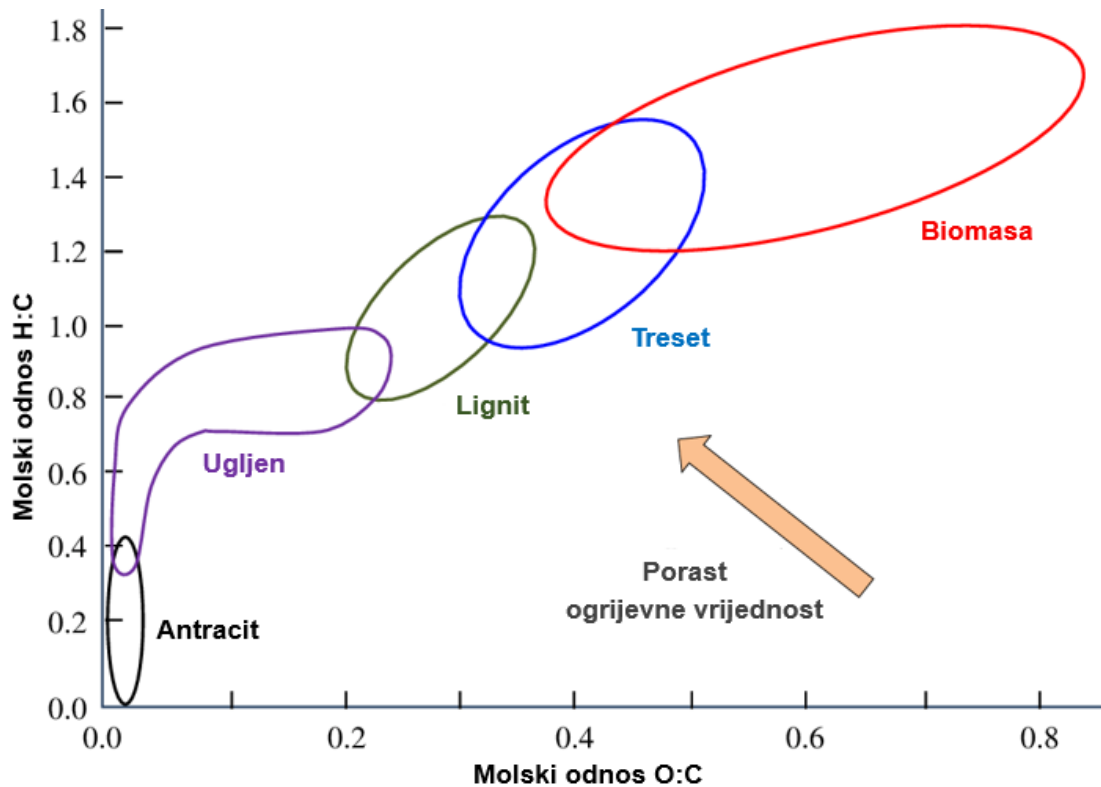
Vodik (H) je drugi i najvažniji sastojak svih vrsta goriva. U biomasi se nalazi vezan s ugljikom, stvarajući različite složene spojeve i s kisikom stvarajući vodu. Vodik u gorivu može biti: slobodan, u obliku ugljikovodika odnosno spojen s ugljikom te vezan (u vodi). Prilikom izgaranja vodik se spaja s kisikom u vodu, što rezultira različitim količinama oslobođene energije, ovisno o agregacijskom stanju nastalog produkta izgaranja. Budući da se izgaranjem 1 kilograma vodika u vodu dobiva nekoliko puta više energije nego izgaranjem 1 kilograma ugljika, može se zaključiti da vodik, u odnosu na ugljik, više pridonosi ogrjevnoj vrijednosti goriva nego ugljik (Vassilev i sur., 2010.; Šilić i sur., 2012.). Potpunim izgaranjem 1 kg vodika oslobađa se 143.200 kJ topline, ako je produkt izgaranja u tekućem obliku (voda), odnosno 119.600 kJ, ako je produkt izgaranja u plinovitom obliku. Temperatura izgaranja čistog vodika je približna temperaturi izgaranja ugljika i iznosi 2235 °C (Brankov, 2016). Šumska biomasa prosječno sadrži 6,32 % vodika, dok je u poljoprivrednoj biomasi vodik prosječno zastupljen s 5,59 % (Dimitrijević, 1984.; McKendry, 2002a; Demirbas, 2001.; Krička i sur., 2012.). Vodik je onaj element goriva koji stvara plinove i čija prisutnost u većim količinama uvjetuje izdvajanje smolastih hlapivih tvari koje daju čađav plamen (Vassilev i sur., 2010.).

Sumpor (S) se u gorivu nalazi u tri oblika: sumporovi spojevi s metalima, organski spojevi, soli sumporne kiseline. Sadržaj sumpora u biomasi mnogo je niži nego u usporedbi s fosilnim gorivima koja sadrže ugljik. Najveći dio sumpora ostaje u pepelu (40 do 90%), dok se iz ostatka formira nestabilni SO₂. Gorivi sumpor, ako pri svom izgaranju gradi sumporov dioksid (SO₂), oslobađa 10.500 kJ/kg topline, a ako gradi sumporov trioksid (SO₃), oslobađa 13.800 kJ/kg topline. Izgaranjem biomase emisije SO₂ mogu se smanjiti do 75 %, iako se većina sumpora veže u pepelu. U svim vrstama biomase sumpora ima gotovo u tragovima (0,02-0,23 %), što biomasu s ekološkog aspekta čini povoljnom za korištenje u energetske svrhe, u odnosu na fosilna goriva. Sumporov dioksid (SO₂) u

atmosferi reagira s kisikom i vodenom parom, te tvori sumpornu kiselinu (H_2SO_4). Sumporna kiselina je komponenta kiselih kiša koja smanjuje vrijednost tla i voda, te ih onečišćuje odnosno zakiseljava što često ima kobne posljedice za okoliš (Dimitrijević, 1984.). Prednost niskog udjela sumpora, osim kroz smanjenje emisije štetnih plinova u atmosferu, očituje se i u procesima tijekom stvaranja korozije na ložištimu za biomasu (Dimitrijević, 1984.; Obernberger i Thek, 2004.; Vassilev i sur., 2010.; McKendry, 2002a; Van Loo i Koppejan, 2008.; Saidur i sur., 2011.; Krička i sur., 2012.).

Kisik (O) ne gori, ali podržava gorenje. Nepoželjan je element u biomasi jer ne izgara nego sudjeluje u izgaranju i zapravo predstavlja balast u biomasi. U većoj ili manjoj količini gotovo sve vrste goriva sadrže kisik koji se nalazi u spoju s drugim elementima i čini ih negorivima kao na primjer u spoju s vodikom (voda). Smanjuje učinak gorivih elemenata s kojima je u spoju kao što su ugljik i vodik, što rezultira i smanjenjem ogrjevnosti goriva (Šilić i sur., 2012.). U usporedbi s ugljikom, kisika u biomasi ima mnogo više (oko 44 %), što za posljedicu ima snižavanje temperature izgaranja.

Porast masenih udjela ugljika i vodika, za razliku od kisika, doprinosi ogrjevnoj vrijednosti goriva, budući da su različite ogrjevnosti različitih vrsta goriva pa tako i biomase neposredno povezane s molskim odnosom kisika i ugljika (O : C) te vodika i ugljika (H : C). Biomasa, koja je siromašna ugljikom, ima veći molski odnos O : C za razliku od antracita, koji je bogat ugljikom, što je vidljivo na Van Krevelenovom dijagramu (slika 13).



Slika 13. Van Krevelenov dijagram (Izvor: Rashidian, 2016.)

Na slici 13 prikazani su odnosi moljskih udjela H : C i O : C za različite vrste goriva, od antracita bogatog ugljikom do biomase siromašne ugljikom. Odnos H : C i O : C kod biomase je znatno viši u usporedbi s fosilnim gorivima. Veliki moljski udjeli kisika i vodika u biomasi dovode do velikih prinosa hlapiva i smanjenja njene ogrijevne vrijednosti (Rashidian, 2016.; Jones i sur., 2006.).

Hlapive tvari su u uskoj vezi s kisikom. Ukoliko se smanjuje sadržaj kiska smanjuje se i sadržaj hlapivih tvari u gorivu. Hlapive tvari odnose se na isparljive spojeve kao što su ugljikov monoksid (CO), ugljikov dioksid (CO₂) i metan (CH₄), a nastaju termičkim razlaganjem suhe mase goriva. Hlapive tvari zajedno s fiksiranim ugljikom (C_{fix}) čine gorivu masu goriva. Na maseni udio hlapivih tvari, kao i na temperaturu pri kojoj će se hlapive tvari oslobađati, utječu geološko porijeklo i starost fosilnog goriva. Što je gorivo starije, to je maseni udio hlapivih tvari manji, a također je potrebna i viša temperatura pri kojoj se izdvajaju. Goriva kao što je biomasa imaju vrlo visok sadržaj hlapivih tvari (70-80 %) i samim time relativno nisku temperaturu njihovog izdvajanja i paljenja te upravo ta karakteristika biomasu čini lako zapaljivim gorivom (McKendry, 2002a; Van Loo i Koppejan, 2008.; Saidur i sur., 2011.). Maseni udio hlapivih tvari u gorivu ima veliki značaj za ocjenu

njegovih karakteristika i kvaliteta. Nakon ishlapljivanja suhe mase goriva ono što ostaje je koks, koji se sastoji od fiksnog ugljika i mineralnih tvari u pepelu. Poljoprivredna biomasa sadrži prosječno 84,4 % hlapivih tvari, dok udio hlapivih tvari u šumskoj biomasi prosječno iznosi 72,8 % (Khan i sur., 2009.; Vassilev i sur., 2010.; Krička i sur., 2012.; Jurišić i sur., 2014.).

2.4.2. Negorive tvari biomase

Negorive tvari biomase su: voda, dušik (N), pepeo, fiksirani ugljik (Cfix) i koks (Krička i sur., 2017.).

Vlaga se u gorivu javlja u tri oblika: gruba, higroskopna i konstitucijska. Ravnotežna (higroskopska) vlažnost biomase se kreće u intervalu od 8 do 20 % (Basu, 2013.). Vlaga odnosno voda predstavlja štetnu komponentu goriva, kako zbog toga što smanjuje sadržaj gorivih tvari, tako i zbog trošenja topline za njeno isparavanje pri izgaranju (oko 2.500 kJ/kg). Udio vode utječe na korisnu energiju svježje dobivene biomase jer se toplina koja se oslobađa tijekom izgaranja gubi isparavanjem vode te izravno negativno utječe na ogrjevnu vrijednost. Osim toga, vlaga usporava proces izgaranja i snižava temperaturu izgaranja goriva te povećava volumen produkata izgaranja. Maseni udio vlage u poljoprivrednoj biomasi može značajno varirati jer ovisi o klimatskim uvjetima, dobu godine kada se prikuplj, duljini i načinu skladištenja itd. Udio vlage ulazne biomase varira u širokim granicama sve do 80 % (Jenkins i sur., 1998.; Van Loo i Koppejan, 2008.; Vassilev i sur., 2010.).

Mineralne čestice u biomasi povezane su s organskom tvari. Tijekom procesa izgaranja prolaze kroz niz termokemijskih promjena koje dovode do njihovog razlaganja i oksidacije, a tvar koja nastaje nakon toga naziva se pepeo. Mineralne tvari odnosno pepeo u biomasi također predstavlja balast jer zauzima mjesto gorivim tvarima. Pepeo je neorganski dio goriva koji ostaje nakon njegovog potpunog izgaranja i sadrži najveći dio mineralnih frakcija koje su se nalazile u gorivu. Sastav mineralnih tvari u biomasi ovisi o nekoliko čimbenika, kao što su vrsta biomase i starost biomase, priroda elementa, vrsta tla i pH, agroklimatski uvjeti, blizina vanjskih izvora onečišćenja (Femenia i sur., 1995.; El-Jendoubi i sur., 2013.). Glavni elementi koji čine pepeo su Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, Cl i P. Temperatura topljenja pepela nastalog izgaranjem poljoprivredne biomase je znatno niža od temperature topljenja pepela nastalog izgaranjem ugljena ili drvne biomase, što je posljedica različitih kemijskih sastava ovih vrsta goriva (Jenkins i sur., 1998.). Pepeo se nalazi u poljoprivrednoj biomasi od 1,4 % do 7,1 %, pa čak i više dok se u šumskoj biomasi

kreće u rasponu od 0,2 % do 2,8 % (Cassida i sur., 2005.; Khan i sur., 2009.; Telmo i sur., 2010.; Hodgson i sur., 2010.). U odnosu na kruta fosilna goriva sadržaj pepela u poljoprivrednoj biomasi je mali i to čak i do 7 puta manji od količine pepela u ugljenu (Brkić i sur., 2007.).

Dušik (N) se u biomasi nalazi u obliku organskih spojeva i u procesu izgaranja se izdvaja te s produktima izgaranja odlazi u slobodnom obliku. Međutim, pri visokim temperaturama izgaranja dušik se spaja s kisikom formirajući dušikove okside (NO_x) koji predstavljaju onečišćujuće tvari u atmosferi (Čepić, 2018.). Osim dušikova (I) oksida (N₂O) svi dušikovi oksidi koji su prisutni u atmosferi su u manjoj ili većoj mjeri otrovni te mogu djelovati štetno na ljudsko zdravlje nadražujući dišne organe. Oni su glavna komponenta onečišćenja atmosfere te su uključeni u stvaranje fotokemijskoga smoga i kiselih kiša te u stvaranje i razgradnju ozonskoga sloja u stratosferi. Dušik se u biomasi nalazi u vrlo malim količinama (0,5 do 1 %), ne razvija toplinu, ne sudjeluje u procesu izgaranja, pa zbog toga smanjuje toplinsku vrijednost goriva kao i kisik (Van Loo i Koppejan, 2008.).

Fiksirani ugljik (C_{fix}) predstavlja nehlapivi, čvrsti ugljik u biomasi, koji nakon procesa hlapljenja zajedno s mineralnim tvarima čini koks (Basu, 2010.). Ugljik u biomasi nastaje fotosintetskim vezanjem ugljikovog dioksida i stoga je u potpunosti organski, odnosno on predstavlja količinu vezanog ugljika pomoću fotosinteze u biomasi (McKendry, 2002.). Kako je ugljik nosilac ogrjevnosti goriva, poželjno je da njegov udio bude što veći. Povećanjem fiksiranog ugljika (C_{fix}) povećava se ogrjevna vrijednost, čime se poboljšava kvaliteta biomase. Fiksirani ugljik (C_{fix}) sadrži elementarni ugljik iz prvobitnog goriva zajedno s ugljikovim ostacima koji nastaju prilikom zagrijavanja. Tijekom određivanja hlapivih tvari, dio organskog ugljika se transformira u fiksirani ugljik. Fiksirani ugljik ovisi o količini hlapivih tvari te se stoga ne može neposredno odrediti (Garcia i sur., 2012.). Fiksirani ugljik (C_{fix}) nije fiksna veličina, ali njegova vrijednost, mjerena pri standardnim uvjetima, daje korisnu procjenu parametara goriva (Brankov, 2016.). Budući da su reakcije izgaranja krutine sporije od reakcija izgaranja plinova, visok sadržaj fiksiranog ugljika ukazuje da će zahtijevati duže vrijeme izgaranja. Biomasa općenito sadrži manje fiksiranog ugljika, pri čemu je prihvatljiva razina do 20% (Garcia i sur., 2012.). Fiksirani ugljik ima veliku poroznu površinu koja cijelo vrijeme oksidira, te zbog velike aktivne površine stvara i mnogo topline. Fiksirani ugljik tijekom gorenja prelazi u ugljen te gori kao kruto gorivo u sustavu izgaranja biomase (Garcia i sur., 2012., Glassman, 2008.). Fiksirani ugljik se u poljoprivrednoj biomasi nalazi u rasponu od 11,33 % do 22,14 % dok se u šumskoj biomasi nalazi u udjelu od 12,4 % do 22,5 % (McKendry, 2002a; Telmo i sur., 2010.).

Količina pepela šumske biomase je znatno manja što nam ukazuje da je šumska biomasa kvalitetnija. Također, sadržaj fiksiranog ugljika te koksa, dušika, kisika i sumpora kod šumske biomase manji je u odnosu na poljoprivrednu biomasu, dok šumska biomasa ima nešto veći sadržaj vodika.

2.4.3. Ogrjevna vrijednost

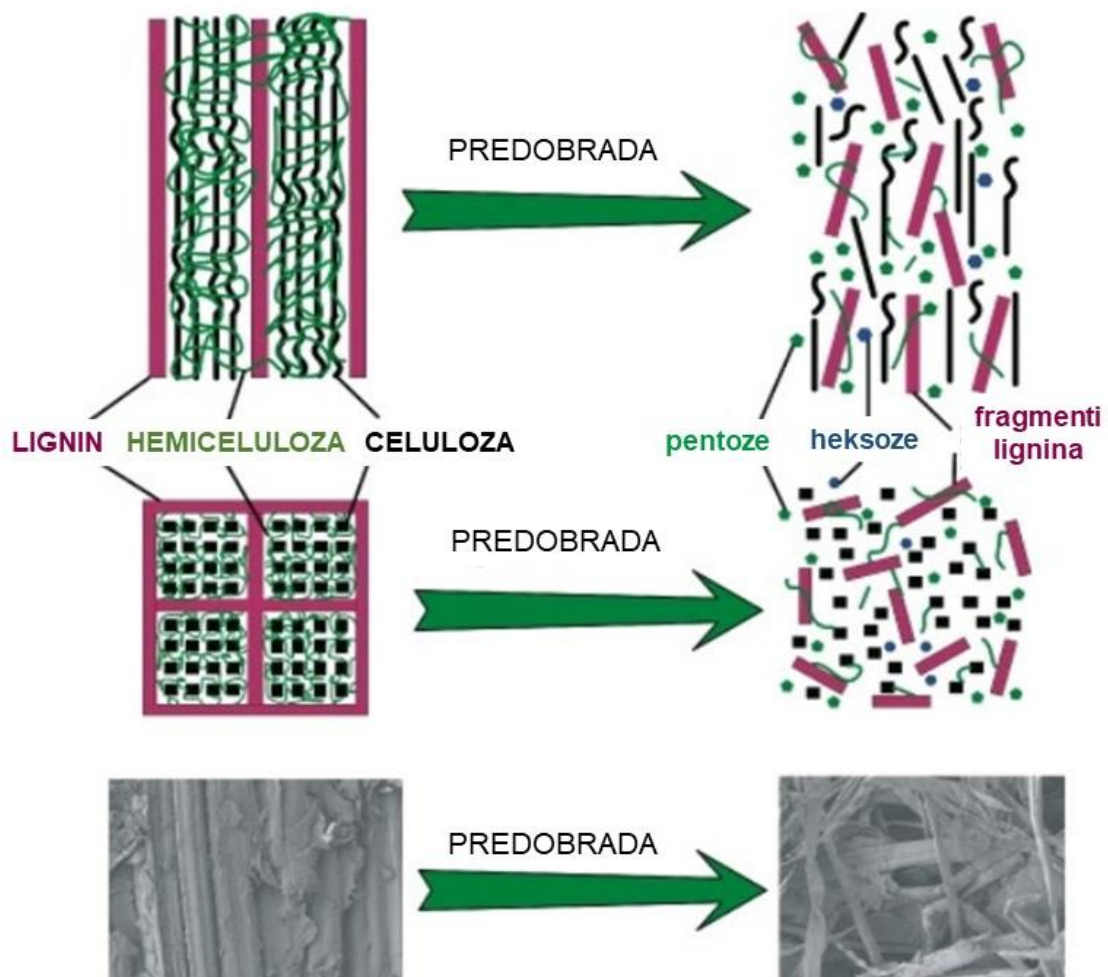
Ogrjevna vrijednost je također poznata i kao kalorijska vrijednost. Izražava se po jedinici mase, odnosno MJ/kg, a određuje se mjerenjem u kalorimetru. Kako gorivo sadrži vlagu koja pri izgaranju isparava i vodik koji izgaranjem stvara vodenu paru, razlikuju se donja i gornja ogrjevna vrijednost (Jones i sur., 2006.).

Gornja ogrjevna vrijednost (H_g ili HHV) je količina topline koja se oslobađa kod potpunog izgaranja, prilikom kojeg se voda u produktima izgaranja, zajedno s njima, ohladi na početnu temperaturu. Donja ogrjevna vrijednost (H_d ili LHV) je količina topline koja se oslobodi kod potpunog izgaranja prilikom kojeg voda ostaje u parnom stanju i zajedno s drugim produktima izgaranja odlazi u atmosferu (Dimitrijević, 1984). To je energija raspoloživa u sirovini koja se procjenjuje iz topline oslobođene tijekom potpunog izgaranja u CO₂, H₂O (plinoviti H₂O za nižu toplinsku vrijednost - LHV ili tekući H₂O za višu toplinsku vrijednost - HHV) i druge manje proizvode (N₂, pepeo, itd.) (Jones i sur., 2006.). Ogrjevna vrijednosti jedan je od osnovnih parametara u proračunu potencijala energije biomase (Bilandžija, 2015.).

Ogrjevna vrijednost poljoprivredne biomase varira ovisno o vrsti biomase te sastavu, ali najviše o sadržaju vlage. Prema istraživanju Quaak i sur. (1999.) ako je sadržaj vlage u poljoprivrednoj biomasu oko 87 %, donja ogrjevna vrijednost jednaka je nuli. Donja i gornja ogrjevna vrijednost se kod poljoprivredne biomase kreće u prosjeku od 15,8 do 19,9 MJ/kg (H_g), odnosno 14,61 do 17,77 MJ/kg (H_d), dok se kod šumske biomase u prosjeku kreću od 16,0 do 20,7 MJ/kg (H_g), odnosno od 16,5 do 18,2 MJ/kg (H_d) (Telmo i sur., 2010.; Krička i sur., 2012.; Bilandžija, 2015.).

2.5. Predtretmani lignocelulozne biomase

Lignocelulozni materijali, kao što je ljuska oraha, teško su razgradivi zbog kristalične strukture celuloze i kompleksne strukturne organizacije celuloze, hemiceluloze i lignina, stoga je potrebno provesti odgovarajuće postupke predobrade (Fernandez i sur., 2009.). Predtretmanom je moguće poboljšati razgradnju sirovine, uklanjanje lignina, te tako omogućiti djelomičnu ili potpunu hidrolizu hemiceluloze te smanjenje količine kristalinične frakcije celuloze (Cardona i Sánchez, 2007.). Ukratko, lignocelulozna biomasa se prevodi iz prirodnog oblika koji je nepristupačan celulazama, u oblik na kojem je moguća enzimska hidroliza (Ashok, 2009.). Mehanizam predobrade prikazan je na slici 14.



Slika 14. Predobrada lignocelulozne biomase (Izvor: Ashok, 2009.)

Procesi predobrade koji se provode prije enzimske hidrolize mogu se podijeliti na: fizikalne, fizikalno-kemijske, kemijske i biološke postupke.

Željeni učinci predobrade su sljedeći:

- poboljšati djelovanje enzima,
- povećati proizvodnju drugih vrijednih nusprodukata,
- svesti na minimum gubitak fermentabilnih šećera,
- smanjiti uporabu kemikalija, energije i kapitalne opreme i
- izbjeći upotrebu kemijska sredstava koja narušavaju enzimsku aktivnost ili onih koja su pak toksična za mikroorganizme.

Mehanička predobrada lignocelulozne biomase obično se preporučuje kao neizostavni prvi korak u procesu proizvodnje biokompozita jer se mehaničkim usitnjavanjem reducira stupanj polimerizacije i kristaličnost celuloze, a mehanički usitnjene čestice supstrata imaju veću dostupnu površinu što omogućuje učinkovitiju hidrolizu supstrata (Risberg i sur., 2013., Brown i sur., 2012.).

Fizikalno-kemijske metode su znatno efikasnije od fizikalnih, a obuhvaćaju eksploziju vodenom parom, ugljikovim dioksidom ili amonijakom i predtretman toplom vodom. Prednosti ovih metoda su odsutstvo agresivnih kemikalija, mali utošak energije i efikasna hidroliza kao i mali udio nastalih inhibitora (Mosier i sur., 2005.). Osnovni nedostaci ovih metoda su niži stupanj hidrolize hemiceluloze i mali prinos glukoze iz celuloze (Kumar i sur., 2009.).

Eksplozija vodenom parom, poznata kao i autohidroliza, najčešće je korištena metoda za prethodnu obradu lignoceluloznih materijala. Voda djeluje kao kiselina pri visokim temperaturama, a usitnjena biomasa se tretira visokim tlakom zasićene pare tijekom određenog vremena, a zatim se pritisak naglo smanjuje, odnosno provodi se eksplozivna dekompresija. Predtretman vodenom parom obično započinje na temperaturi od 200 do 210 °C uz tlak od 20 do 50 bara kroz nekoliko sekundi do nekoliko minuta prije nego što je materijal izložen atmosferskom tlaku, iako se proizvoljno može odabrati drugi interval tlaka i temperature (Hamelick i sur., 2005.).

Tijekom ovog postupka, primjenom zasićene pare pod visokim tlakom zapravo dolazi do reakcije autohidrolize u kojoj se dio celuloze i lignina prevodi u rastvorljive oligomere. Faktori koji utječu na predtretman eksplozije vodenom parom su vrijeme zadržavanja, temperatura, veličina čestica biomase te sadržaj vlage. U nekim slučajevima, kao što je na

primjer biljni otpad, nije poželjna upotreba vrlo sitnih čestica zbog ekonomičnosti (Ballesteros i sur., 2002.). Ova metoda se smatra jednom od najisplativijih metoda predobrade za tvrdo drvo (topola, hrast, breza i javor) i poljoprivredne ostatke, ali je manje učinkovita za meko drvo kao npr. bor (Soderstrom, 2003.).

Od fizikalno-kemijskih metoda, važna je i eksplozija vlakana amonijakom (eng. *ammonia fiber explosion* – AFEX), koja je u osnovi vrlo slična eksploziji vodenom parom, budući da eksplozivna dekompozicija u prisustvu ugljikovog dioksida (CO₂) ima isti princip, ali su prinosi relativno niski (Sun i Cheng, 2002.).

Biološki predtretman provodi se organizmima koji su sposobni proizvoditi enzime i druge kemijske tvari koje mogu ukloniti lignin i osloboditi šećere (pentoze i heksoze) iz složenog lignoceluloznog supstrata. U biološkoj predobradi lignocelulozne biomase najčešće se koriste mikroorganizmi kao što su plijesni i saprofitne gljive koje razgrađuju lignin i hidroliziraju hemicelulozu (Kumar, 2009., Sun i Cheng, 2002.). Gljive bijelog i mekog truljenja napadaju i celulozu i lignin dok gljive smeđeg truljenja najčešće utječu na strukturu celuloze, pa se smatra da su gljive bijelog truljenja najučinkovitija biološka metoda predobrade lignocelulozne biomase (Kumar i sur., 2009.).

Biološki predtretman ne zahtijeva korištenje skupih kemikalija, niti velik utrošak energije, a u kombinaciji s drugim metodama omogućuje veći prinos i smanjuje energetske potrebe i ekološki je siguran (Itoh i sur., 2003.; Balan, 2008.). Budući da spomenuti organizmi ne mogu iskoristiti ugljik iz lignina, već iz oslobođenih šećera, biološki predtretman može dovesti do gubitka dijela ugljikohidrata. Iako bi represija hidrolitičkih enzima mogla usporiti ovaj proces, dodatno bi produžila trajanje predtretmana, čija duljina već predstavlja problem. Rješenje može biti korištenje brzorastućih organizama koji proizvode veće količine enzima ili primjena neke druge metode predtretmana prije biološke. Studija na rižinim ljuskama pokazala je da se nakon primjene vodikovog peroksida vrijeme inkubacije *Pleurotus ostreatus* skratilo sa 60 na 18 dana (Yu i sur., 2009.).

Prednosti biološkog procesa predobrade su jednostavnost postupka i nizak utrošak energije (Ioelovich, 2014.), a nedostaci su visoka cijena, osjetljivost mikroorganizama na derivate lignina, mali prinos i duže vrijeme trajanja bioprocasa u odnosu na ostale metode (Sun i Cheng, 2002.).

2.5.1. Fizikalna predobrada

Otpadni materijali mogu se usitniti kombinacijom lomljenja, drobljenja i mljevenja kako bi se smanjila kristaliničnost strukture celuloze. To daje enzimu celuloze pristup većoj površini biomase, što povećava stupanj pretvorbe celuloze.

Fizikalne metode predobrade biomase najčešće se odnose na usitnjavanje materijala s ciljem smanjenja kristaliničnosti celuloze te kako bi se povećala dodirna površina za djelovanje enzima. Veličina materijala nakon rezanja iznosi 10-30 mm, dok je nakon mljevenja 0,2-2mm. Veličina čestica sirovina može utjecati na ekonomičnost biotehnološke proizvodnje koja se temelji na lignoceluloznim sirovinama jer utječe na prinos i na energetske troškove (Vidal i sur., 2011.).

Za ovakvu metodu fizikalne predobrade troše se velike količine energije. Iako metode mehaničke predobrade povećavaju učinkovitost enzimatske hidrolize celuloze, glavni nedostatak ovih postupaka je velika potrošnja energije (Ghosh i Ghose, 2003.) pa je zbog toga usitnjavanje skupo (Kumar i sur., 2009.).

2.5.2. Hidroliza kao kemijski predtretman

Kemijska predobrada lignoceluloznih materijala podrazumijeva obradu pomoću kemikalija, kao što su ozon, kiseline, lužine, peroksidi itd., kako bi se modificirala kristalinična struktura celuloze te kako bi se uklonili hemiceluloza i lignin. Kemijska predobrada osigurava povećanje dodirne površine i pora lignoceluloznog materijala, djelomično uklanjajući lignin (delignifikacija), smanjenje stupnja polimerizacije lignina te djelomičnu ili potpunu hidrolizu hemiceluloze (Dodds i Gross, 2007.).

Najčešće se primjenjuju neorganske kiseline kao što su sumporna kiselina ili klorovodonična. Postupak hidrolize razrijeđenom sumpornom kiselinom je uspješno razvijen te se mogu postići veliki prinosi reakcije čime se znatno pospješuje sljedeći proces hidrolize celuloze. Međutim, troškovi predtretmana razrijeđenom kiselinom su viši nego kod parne eksplozije ili eksplozija vlakana amonijakom, zbog toga što je pri konstrukciji reaktora za ovu vrstu predtretmana neophodno koristiti materijale otporne na koroziju i visok tlak (Sun i Cheng, 2002.).

Hidroliza je jedan od procesa kemijske obrade lignocelulozne biomase, a cilj takvog predtretmana je degradiranje lignina iz materijala, a sam učinak predtretmana ovisi o udjelu

lignina u materijalu (Dawson i Boopathy, 2007.). Čimbenici koji pogoduju tome su temperatura i vrijeme zagrijavanja (Neyens i sur., 2003.; Kalambura i sur., 2015.; Krička i sur., 2014.). Katalizira se enzimima, metalnim solima, kiselinama ili lužinama (Li i sur., 2007.). Tijekom hidrolize dolazi do pucanja kemijskih veza uslijed umetanja molekula vode između atoma u vezama, odnosno velike se molekule u agresivnom mediju hidroliziraju u manje (Kalambura i sur., 2015.; Kalambura, 2012.). Postupak hidrolize obuhvaća postupak obrade lignocelulozne sirovine pri tlaku i temperaturi tijekom koje dolazi do hidrolize hemiceluloze i celuloze na jednostavne ugljikohidrate (Hodgson i sur., 2010.; Kalambura i sur., 2011.; Zacchi, 1994.) koji se kasnije mogu upotrebljavati u biorafinerijama za proizvodnju goriva visoke energetske vrijednosti, ali i drugih proizvoda kao što je utekućena biomasa. Dosadašnja istraživanja pokazala su da je hidroliza učinkovit tretman lignoceluloznih sirovina jer se značajno smanjuje udio lignina u sirovini, uklanja se hemiceluloza i uništava se kristalična struktura celuloze (Ashok, 2009.; Chen i sur., 2013.).

Tretman kiselinom uključuje korištenje sulfatne, nitratne ili neke druge mineralne kiseline za uklanjanje komponenata hemiceluloze i izlaganje celuloze enzimskoj hidrolizi (Silverstein, 2008.). Postoje dva osnovna tipa predtretmana: kontinuirani s niskom koncentracijom kiseline (razrijeđena kiselina, 5 - 10 mas.%) pri visokim temperaturama i diskontinuirani s koncentriranom kiselinom (visoka koncentracija kiseline, 10 – mas. 40%) pri niskim temperaturama što rezultira hidrolizom celuloze i hemiceluloze na jednostavne monosaharide (Taherzadeh i Karimi, 2007.). Više temperature i kraće vrijeme boravka u reaktoru utječu na veću topivost ksiloze. Najčešće korištene kiseline u postupku predtretmana su razrijeđena sumporna, klorovodična (Karakake i sur., 2005.) i fosforna kiselina (Li i sur., 2004.), a najveći interes u istraživanjima je za postupak s razrijeđenom sumpornom kiselinom. Postupci s kiselinama su skuplji u odnosu na fizikalno-kemijske postupke zbog nužnosti opreme otporne na korozivno djelovanje kiselina. Također, poslije postupka hidrolize potrebna je neutralizacija pH-vrijednosti te izdvajanje soli što dodatno povećava troškove (Hamelinck i sur., 2005.).

Predobrada lužinom podrazumijeva procese koji uključuju korištenje otopina lužina kao što su natrijev hidroksid, kalcijev hidroksid ili amonijak. Ova metoda je jedna od najefikasnijih metoda predobrade, pogotovo za tvrdo drvo i poljoprivredne ostatke obzirom da povećava poroznost lignoceluloznih sirovina te se njenim korištenjem može ukloniti lignin i modificirati hemiceluloza. Ova vrsta kemijskog predtretmana vrlo često rezultira malim količinama zaostalog lignina te smanjenom kristaliničnosti strukture celuloze (Kumar i sur., 2013.).

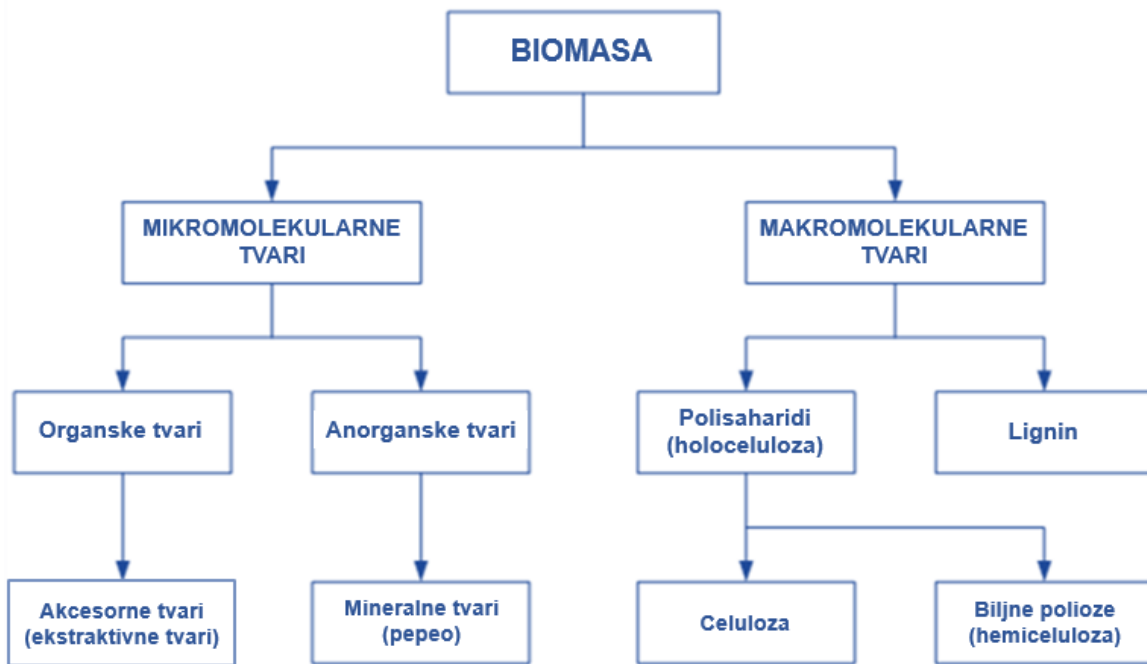
Nedostaci kemijske predobrade su korištenje agresivnih kemikalija, te potrebe za njihovim zbrinjavanjem kao i procesna oprema otporna na djelovanje kemikalija. Prednost kemijske predobrade je efikasnost. Najčešće se koriste anorganske kiseline (koncentrirane i razrijeđene), lužine ili organska otapala (Silverstein, 2009.)

2.6. Utekućenje biomase

Razvoj novih tehnologija i proizvoda uključuje i utekućenu biomasu (Shiarishi, 1985.; Lin i sur., 1997.). Istraživanja na utekućenoj biomasi razvijaju se u dva smjera. Jedan je prema razvijanju novih kemikalija, smola i adheziva, a drugi prema razvijanju zamjena za fosilna goriva (Kurimoto, 1999.). U skladu s principima održivog razvoja istražuju se metode i tehnologije alternativnog te prije svega efektivnog korištenja biomase za dobivanje „zelenih“ proizvoda i uporabe prirodnih polimernih materijala kao alternative petrokemijskim produktima.

Pojam utekućenje ili otapanje lignoceluloznog materijala uglavnom se odnosi na one postupke kojima se iz biomase u određenim uvjetima dobivaju uljasti tekući materijali. Tako su Appel i sur. (1957.) pretvorili celulozu u ulje uz natrijev karbonat (Na_2CO_3) katalizator u vodi u kojoj je bila smjesa otapala (antracitno ulje, krezol i dr.) visoke temperature vrenja, pod tlakom od 140-240 atm, uz pomoć sintetičkog plina (CO/H_2). Postupkom u trajanju od 60 min na 300-350 °C dobili su 40-60% otopljenog benzena u smjesi (ulje), pri čemu je 95-99% početnog materijala utekućeno. Taj tip utekućenja naziva se i "uljenje" lignoceluloznog materijala (Lin i sur., 1997.).

Utekućenje biomase temelji se na tome da se biljne komponente kemijski derivatiziraju, čime se povećava njihova topljivost u određenim otapalima, a otopljene se makromolekule nakon toga upotrebljavaju za pripremu korisnih polimernih materijala ili se makromolekule djelomično razgrade u manje topljive oligomere koji se onda koriste kao izvor sirovine za daljnju uporabu (Antonović i sur., 2018.). Cilj je pretvoriti drveni materijal u biorazgradive polimerne materijale i povećati postotak iskorištenja biomase. Prijašnjih godina istraživači su utekućili kemijske komponente drva kao što su celuloza, hemiceluloza i lignin u bioaktivne tekuće materijale (Antonović i sur., 2018.). Općenita shema grupnog kemijskog sastava biomase je prikazana na slici 15.



Slika 15. Grupni kemijski sastav biomase (Izvor: Fengel i Wegener, 1984.)

Postupak utekućenja biomase sastoji se od složenog skupa reakcija koje se odvijaju na polimernim komponentama biomase. One uključuju derivatizaciju kao što je esterifikacija ili eterifikacija slobodnih hidroksilnih skupina u celulozi ili ligninu kao i reakcije koje kidaju polimerni lanac celuloze. Osim toga, na utekućenje utječu fizička ograničenja reaktivnosti biomase kao što je visoka kristaličnost strukture celuloze. Kako bi se prevladalo ovo ograničenje i ubrzalo utekućenje, korišteni su sve oštiji katalizatori i reakcijski uvjeti, kao što su jake mineralne kiseline te visoke temperature. Ukratko, makromolekulski spojevi u biomasi se razgrađuju u mikromolekule, a dobivene male molekule su nestabilne, reaktivne i mogu se ponovno polimerizirati u uljaste proizvode sa širokim rasponom distribucije molekularne mase (Ioelovich, 2014.).

Dosada se velik broj istraživanja proveo na utekućenju drvene biomase, a vrlo mali broj na poljoprivrednoj biomasi. Utekućenje drva jedan je od nekoliko kemijskih postupaka kojim se drvo derivatizira ili razgradi bez skupih izolacija i purifikacija, prije reakcija u kojima se drvo pretvara u multifunkcionalne tekućine. Postupak se normalno zbiva pri određenim temperaturama uz uporabu reagensa i katalizatora koji uz postojeće drvene komponente daju dodatnu reaktivnost. Većina objavljenih istraživanja napravljena su uporabom fenola i različitih polihidričnih alkohola kao reagensa utekućenja, najčešće u kombinaciji s jakim kiselinama kao katalizatorima. Obzirom da su osnovne kemijske komponente biomase

visokomolekularni polimeri i tvore isprepletenu mrežu u staničnoj stijenci, na sličan način može se provesti i utekućenje lignocelulozne biomase (Antonović i sur., 2018.).

Upravo je utekućenje biomase uz prisutnost nekih organskih reagensa privuklo najviše pozornosti, a najzanimljivije su dvije metode. Prva je priprema biomase u prisutnosti fenola koja rezultira produktima utekućenja bogatih fenolnim jedinicama, a druga je metoda utekućenja uspjela uz prisutnost polihidričnih alkohola. Mehanizam utekućenja polisaharida (celuloza i hemiceluloza), koji su glavna drvene mase, događa se s fenolom uz uporabu katalizatora, metodom fenolize glukozidne veze, a reakcija između polisaharida i fenola je kompleksnija nego reakcija između polisaharida i polihidričnih alkohola zbog svojstava fenola. Tijekom utekućenja s fenolima nastaju spojevi s višom molekulskom težinom, što produžava reakcijsko vrijeme (Lin i sur., 1997.; Ugovšek i sur., 2011.).

Najčešće opisana metoda utekućenja drva polihidričnim alkoholima jest ona kojom se drvena sječka ili drveno brašno utekućuje kod 150 °C tijekom 15 min. Kao reagens za utekućenje služi polietilen glikol (srednja molekularna masa 400) i glicerol. Kao katalizator se rabi sumporna kiselina (H₂SO₄).

Parametri utekućenja analizirani su u brojnim istraživanjima šumske biomase te je utekućenje drva moguće i pri 250 °C te u vremenu između 15-180 min, uz uporabu polihidričnih alkohola kao što su 1,6-heksandiol i 1,4-butandiol, glicerol te hidroksi eter, npr. dietilen glikol, trietilen glikol i polietilen glikol. Utekućenje se obavlja pri atmosferskom tlaku, uz uporabu organskih otapala i kiselih katalizatora. Za to su još kao katalizator rabljeni fenolsulfonska kiselina, fosforna kiselina, klorovodična kiselina i oksalna kiselina. Pri utvrđivanju iskorištenja zamijećeno je da je na taj način moguće utekućiti do 70% početne sirovine. Utekućenjem se komponente drva pretvaraju u reaktivne molekule, i to zbog razgradnje i reakcije s polioliima (Antonović i sur., 2018.).

Mehanizam utekućenja biomase još uvijek nije potpuno razjašnjen, iako je dokazano slijedeće (Antonović, 2008.):

- utekućenje polisaharida, koji su glavna drvene mase, postiže se alkoholima, odnosno fenolom, uz uporabu sumporne kiseline (H₂SO₄) kao katalizatora, metodom alkoholize ili fenolize glukozidne veze,
- pri uporabi alkohola, anomerne hidroksilne skupine reducirajućih završnih skupina ili onih iz slobodne glukoze protoniraju se ili alkoholiraju tako da nastane isti glikozid kao pri prethodno spomenutoj alkoholizi,

- brzina utekućenja polisaharida ovisi o svojstvima otapala. Utekućenje amorfno polisaharida kao što je škrob vrlo je brzo, dok je utekućenje celuloze dosta dugotrajno,
- pri utekućenju polisaharida alkoholima ili fenolima najprije nastanu odgovarajući glukozidi,
- reakcija između polisaharida i fenola kompleksnija je nego reakcija između polisaharida i alkohola. Uzrok tome su svojstva fenola. Pri njegovoj uporabi nastaju tvari viših molekularnih masa, što produžuje reakcijsko vrijeme,
- mehanizam utekućenja lignina pri uporabi fenola istraživan je s kiselim katalizatorima, ali i bez njih. Izabrana je modelna tvar, i to gvajacil glicerol- β gvajacil eter (GG). Ustanovljeno je da se GG pri povišenoj temperaturi, bez katalizatora, homolitički raspada na različite radikale,
- octena kiselina kao katalizator izrazito ubrzava homolizu. Ako joj se doda modelna tvar GG, reakcija teče već pri 150 °C, a reakcijski su produkti slični onima koji se dobiju pri visokim temperaturama bez katalizatora. Ako se kao katalizator upotrijebi sumporna kiselina (H₂SO₄), nastanu reakcije razgradnje i kondenzacijske reakcije razgrađenih produkata s dodanim fenolom i
- svojstva novonastalih smola s utekućenim drvom ne ovise samo o lignoceluloznom materijalu i polimeru, nego i o prosječnoj veličini čestice drvene mase. Općenito se može reći da srednje velike čestice daju kompozite boljih svojstava u usporedbi sa sitnijim ili krupnijim česticama od navedene.

Utekućenje je obećavajuća tehnologija za pretvaranje biomase u vrijedne proizvode, a utekućena biomasa predstavlja moguću alternativnu sirovinu za sintezu polimera i proizvodnju biokompozita iz lignocelulozne biomase kao što je ljuska oraha.

3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

Za istraživanje je korištena biomasa ljuske oraha sorte Šejново. Šejново je najstarija sorta oraha, porijeklom iz Bugarske, a od 1964. godine uzgaja se u Hrvatskoj.

Istraživanje se sastojalo od nekoliko faza i to:

1. Prikupljanje uzoraka

Uzorci su prikupljeni u voćnjaku OPG-a Janković, u istom nasadu kako bi se izbjegla razlika utjecaja lokaliteta i agrotehničkih mjera na plod. Nasad oraha nalazi se u Sisačko-moslavačkoj županiji, Općina Dvor (zemljopisne koordinate voćnjaka: 45° 04' 23.5" N 16° 22' 35.0" E). Orasi su prikupljeni slučajnim odabirom samo zdravih plodova s 8 različitih stabala u voćnjaku.

Uzorci su prikupljeni u optimalno vrijeme zriobe (rujan 2018. godine), po lijepom odnosno suhom vremenu kad je većina plodova već sama otpala na tlo. Plodovi su prikupljeni ispod svakog prethodno odabranog stabla te su spremni u zasebne mrežaste vreće s posebnim oznakama stabla. Berba se obavljala ručno kako se ne bi oštetila ljuska. Svi sakupljeni uzorci ručno su očišćeni od nečistoća te pripremljeni za daljnju doradu. Sa svakog stabla prikupljeno je po 20 kg, odnosno ukupna količina od 160 kg oraha te je metodom četvrtanja pripremljen konačni uzorak (40 kg) za daljnje analize.

2. Osnovne fizikalne analize

Prvo su određena fizikalna svojstva kao što su: odnos mase ploda, ljuske i jezgre, veličina ploda te sferičnost. Zatim je odvojena ljuska od jezgre oraha, a nakon odvajanja ljuske i jezgre, ljuska se osušila prirodno zrakom okoline.

3. Usitnjavanje ljuske oraha

U ovoj fazi istraživanja napravljena je mehanička predobrada lignoceluloznih supstrata. Uzorci su usitnjeni u laboratorijskom mlinu za usitnjavanje te prosijani kroz standardizirana sita na sitotresilici. Određena je i raspodjela veličine čestica na istraživanim uzorcima odnosno granulometrija (CEN / TS 15149-1: 2009).

4. Osnovne kemijske analize

Nakon usitnjavanja uzorka napravljene su analize koje obuhvaćaju određivanje sadržaja vode (CEN/TS 14774-2:2009) u laboratorijskoj sušnici (INKO ST-40, Croatia),

određivanje sadržaja pepela (CEN/TS 14775:2009) u mufolnoj pećnici (Nabertherm GmbH, Nabertherm Controller B170, Germany). Također, određen je sadržaj fiksiranog ugljika i hlapivih tvari (CEN/TS 15148:2009). Ugljik, vodik, dušik i sumpor određeni su istovremeno, metodom suhog izgaranja u Vario, Macro CHNS analizatoru (elementarnom Analysensysteme GmbH, Njemačka), u skladu s protokolima za određivanje ugljika, vodika, dušika (EN 15104: 2011) i sumpora (EN 15289: 2011), dok se sadržaj kisika izračao iz razlike. Zatim je određen grupni kemijski sastav uzoraka ljuske oraha odnosno analiza omjera celuloze, hemiceluloze i lignina (NREL / TP-510-42618).

5. Predtretman ljuske oraha

Nakon početnih analiza provedena je predobrada lignoceluloznih supstrata (ljuska oraha) postupkom hidrolize na tri načina: kiselinom, lužinom i alkoholom u sljedećim uvjetima: vrijeme (V1 – 15 min, V2 – 30 min, V3 – 45 min), temperatura (T1 - 80°C, T2 - 90°C, T3 - 100°C, T4 – 110°C, T5 - 120°C) i tlak (4 bara).

6. Analiza kemijske strukture ljuske oraha nakon predtretmana

Nakon hidroliza napravljene su analize kemijskih karakteristika hidrolizirane biomase ljuske oraha: udio ekstraktivnih tvari, pepela i vlage te grupni kemijski sastav uzoraka ljuske oraha odnosno strukturalna analiza omjera celuloze, hemiceluloze i lignina (NREL / TP-510-42618).

7. Utekućenje biomase ljuske oraha

U ovoj fazi biomasa ljuske oraha je utekućena na temelju prethodnih istraživanja koja su pokazala najbolje parametre za utekućenje šumske biomase prema modificiranoj metodi (Antonović i sur., 2008.). Utekućena je netretirana (prirodna) ljuska oraha te ljuska podvrgnuta predtretmanima iz prethodne faze.

8. Analiza karakteristika utekućene biomase

Nakon provedenog utekućenja u konačnom proizvodu je određen udio suhe tvari i hidroksilni broj (OH-broj) te postotak utekućenja i netopivi ostatak.

Dio analiza je provedeno u laboratoriju Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport Agronomskog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu, dok je većina analiza provedena u laboratoriju za kemiju drva Zavoda za tehnologije materijala Fakulteta šumarstva i drvne tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

Nakon početnih osnovnih kemijskih analiza netretirane biomase sve analize nakon predtretmana su napravljene u odnosu na vrstu hidrolize, vrijeme i temperaturu u tri ponavljanja kao trofaktorijalni pokus: hidroliza (3 razine) x vrijeme (3 razine) x temperatura (5 razina).

3.1. Mehanička predobrada ljuske oraaha

Za postupak usitnjavanja i prosijavanja uzoraka primjenjena je TAPPI-jeva ispitna metoda T264 cm-97. Usitnjavanje je izvršeno primjenom laboratorijskog reznog mlina proizvođača Retsch, tip SM 300, opremljenim trapeznim sitom otvora oko 1 mm.

Za prosijavanje je korišten laboratorijski elektromagnetski uređaj (tresilica sita) Retsch AS 200 (slika 16).



Slika 16. Sitotresilica

Vrijeme prosijavanja po uzorku iznosilo je 10 min, frekvencija trešnje 6 kHz – srednje snage, vibracijska amplituda 1,45 mm. Uzorci su prosijani kroz standardizirana sita (ISO – 3310.1) različitih dimenzija oka u rasponu od < 0,30 do > 1,40 mm te je napravljen granulometrijski sastav. Napravljen je i modul uniformnosti (ujednačenosti) čestica:

$\mu = \text{grube čestice} : \text{srednje čestice} : \text{fine čestice}$

Nakon usitnjavanja i prosijavanja uzoraka ljuske oraha odabrane su čestice između 600 μm – 1,25 mm budući da je modul uniformnosti pokazao da u više puta usitnjenim i prosijanim uzorcima prevladavaju upravo srednje čestice.

Na odabranom uzorku napravljene su početne kemijske analize (početni - „sirovi uzorak“) te je nadalje usitnjena ljuska oraha (600 μm – 1,25 mm) podvrgnuta kemijskim predtretmanima.

3.2. Osnovne kemijske analize ljuske oraha

3.2.1. Sadržaj vode

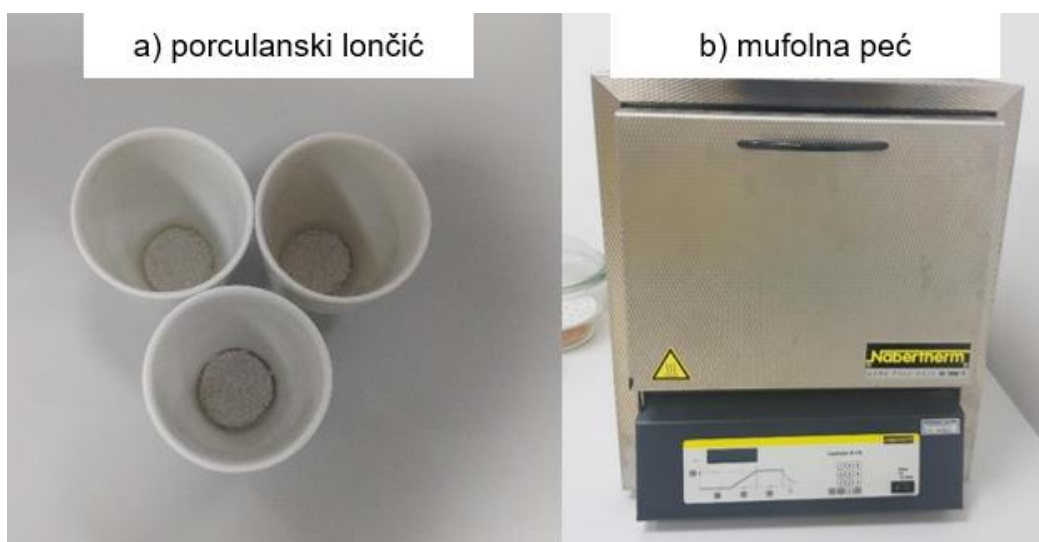
Određivanje sadržaja vode provedeno je prema protokolu (CEN/TS 14774-2:2004) u laboratorijskoj sušnici. Voda (vlaga) se određuje metodom sušenja u sušnici na 103°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) tijekom 3 sata do konstantne mase, kad se pretpostavlja da uzorak, osim vlage, ne sadrži nikakve druge hlapive sastojke ili produkte koji mogu izazvati promjenu mase istraživanog uzorka. Sušenje uzorka provedeno je u laboratorijskoj sušnici (INKO ST-40, Hrvatska) s mogućnošću regulacije temperature od 40 do 240°C prema protokolu. Točnost mjerenja je $\pm 0,1^\circ\text{C}$, a volumen radnog prostora 20 L (slika 17).



Slika 17. Laboratorijska sušnica

3.2.2. Sadržaj pepela

Određivanje sadržaja pepela provodi se prema protokolu (CEN/TS 14775:2004) u mufolnoj pećnici Nabertherm B170 (Lilienthal, Njemačka) na temperaturi 550°C u vremenu od 5 sati i 30 minuta. Postupak se sastoji od spaljivanja uzorka analiziranog materijala poznate mase i mjerenja ostatka (slika 18).



Slika 18. Određivanje sadržaja pepela

Postotak pepela izračunava se prema slijedećem izrazu:

$$P = \frac{a}{b} \times 100 \quad [\%]$$

gdje je: a – masa pepela (g), b – masa apsolutnog suhog uzorka (g).

3.2.3. Sadržaj fiksiranog ugljika

Pojam fiksirani ugljik se odnosi na čvrstu frakciju koja ostaje nakon isparavanja hlapivih komponenti. Uglavnom se sastoji od ugljika, ali i određene količine vodika, kisika, sumpora i dušika. Može se odrediti računski sukladno CEN/TS 15148:2009:

$$\text{Fiksirani ugljik (\%)} = \text{koks (\%)} - \text{pepeo (\%)}$$

3.2.4. Udio koksa

Sadržaj koksa se odredio pri temperaturi od 900 ± 10 °C u mufolnoj peći (Nabertherm Controller B170, Njemačka), u trajanju od 5 minuta, sukladno standardnoj metodi za određivanje koksa (CEN/TS 15148:2009) (slika 19).



Slika 19. Određivanje sadržaja koksa u mufolnoj peći

3.2.5. Udio hlapivih tvari

Sadržaj hlapivih tvari određuje se računski sukladno CEN/TS 15148:2009:

$$\text{Hlapiva tvar (\%)} = \text{goriva tvar (\%)} - \text{fiksirani ugljik (\%)}$$

$$\text{Goriva tvar (\%)} = 100 - \text{vlaga (\%)} - \text{pepeo (\%)}$$

3.2.6. Udio ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika

Određivanje ukupnog ugljika, vodika, dušika i sumpora provedeno je simultano, metodom suhog spaljivanja na Vario, Macro CHNS analizatoru (Elementar Analysensysteme GmbH, Njemačka) prema protokolima za ugljik, vodik i dušik (HRN EN ISO 16948:2015) te sumpor (HRN EN ISO 16994:2015). Postupak se bazira na spaljivanju uzorka u struji kisika na 1150°C uz prisutnost volfram (VI) oksida kao katalizatora. Prilikom spaljivanja oslobađaju se dušikovi oksidi (NO_x), ugljikov dioksid (CO₂), sumporov (IV) oksid (SO₃) i vodena para (H₂O). U redukcijskoj koloni, koja je zagrijana na 850°C, uz pomoć bakra kao redukcijskog sredstva, plinovi dušikovih oksida (NO_x) se reduciraju do dušika

(N₂), a plinovi sumporovog trioksida (SO₃) do sumporovog dioksida (SO₂). Nastale dušikove plinove (N₂) plin nosioc (helij) nosi direktno na detektor TCD (termo-vodljivi detektor), dok ostali plinovi CO₂, H₂O, SO₂ prije dolaska na detektor prolaze kroz adsorpcijske kolone za ugljikov dioksid (CO₂), vodenu paru (H₂O) i sumporov dioksid (SO₂).



Slika 20. CHNS analizator

Ukupni kisik dobiven je računski:

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

3.3. Predtretman ljuske oraha - hidroliza

Nakon početnih analiza ljuske oraha provedena je predobrada lignocelulozne biomase postupkom hidrolize. Hidroliza je provedena u laboratorijskom autoklavu (reaktor WR2, Indianapolis, SAD) na tri načina:

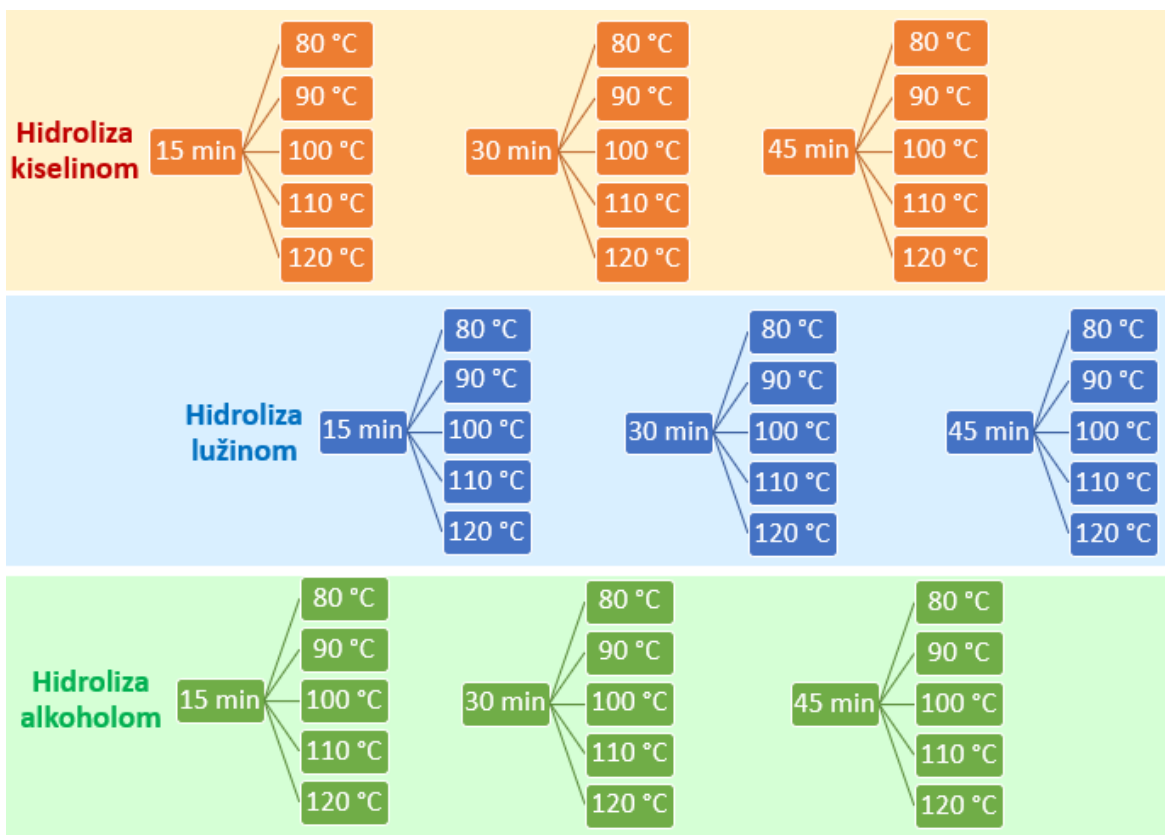
- predtretman kiselinom,
- predtretman lužinom i
- predtretman alkoholom

te u sljedećim uvjetima:

- vrijeme (V1 – 15 min, V2 – 30 min, V3 – 45 min),
- temperatura (T1 - 80°C, T2 - 90°C, T3 - 100°C, T4 – 110°C, T5 - 120°C) i
- tlak 4 bara.

Navedene temperature su niže nego u dosadašnjim istraživanjima navedenim u literaturi, a izabrane su iz razloga uštede energije, stoga je i vrijeme trajanja hidrolize duže nego u prijašnjim literaturnim navodima.

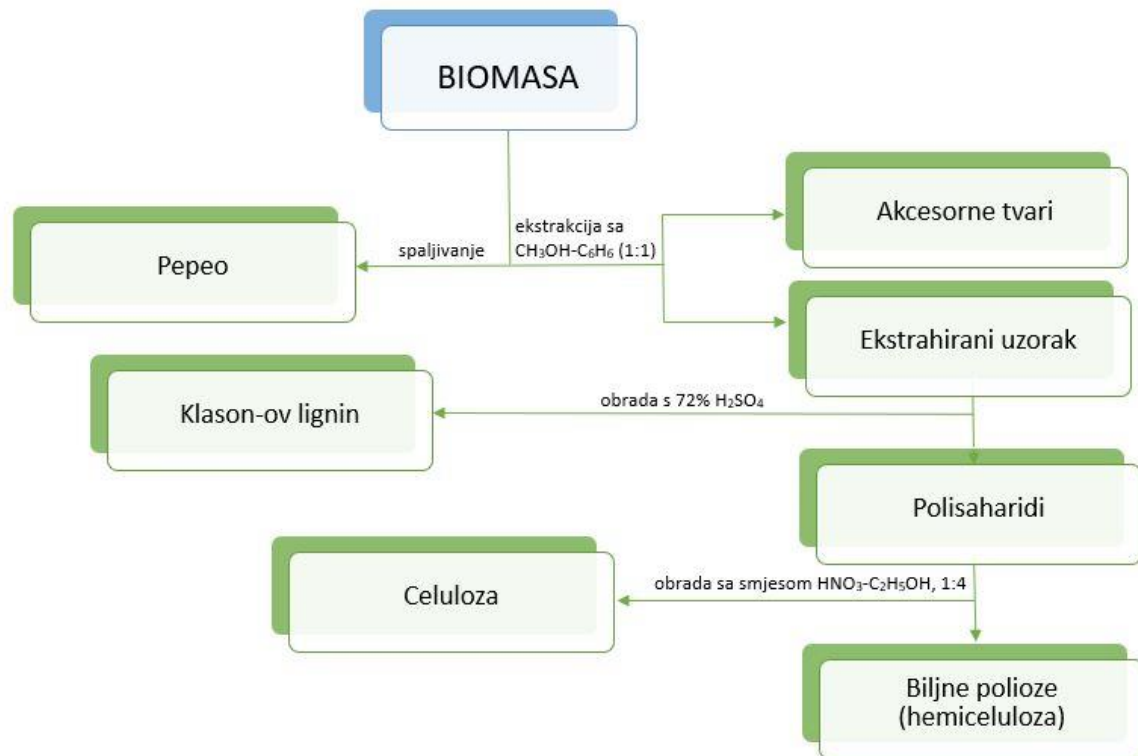
Na slici 21 shematski je prikaz uvjeta prettretmana ljuske oraha hidrolizom.



Slika 21. Uvjeti prettretmana ljuske oraha hidrolizom

3.4. Određivanje lignoceluloznog sastava

Prije predtretmana i nakon predtretmana određen je strukturni kemijski sastav. Analize kemijskog sastava biomase sastoje se od niza metoda izolacije glavnih komponentata, što se može shematski prikazati prema prikazu na slici 22.



Slika 22. Određivanje kemijskog sastava biomase (Izvor: Antonović i sur., 2018.)

3.4.1. Određivanje sadržaja ekstraktivnih tvari

Svrha ekstrakcije je iz uzorka odstraniti akcesorne tvari koje bi smetale tijekom daljnjih kemijskih analiza (na taj način je kao zaostala kruta tvar određen sadržaj akcesornih tvari). Izolacija te određivanje sadržaja ekstraktivnih tvari izvršena je sukladno TAPPI-jevom ispitnom metodom T 204 cm-97. Sadržaj ekstraktivnih tvari određen je ekstrakcijom uzoraka ljuske oraha, metodom kruto-tekuće, primjenom smjese toluena i etilnog alkohola ($C_7H_8 : C_2H_6O$) u volumnom omjeru 2 : 1, kao prikladnog otapala. Toluen (metilbenzen) je odabran kao otapalo jer pripada, kao i benzen, u skupinu aromatskih ugljikovodika, te su vrlo sličnih svojstava. Osim zadovoljavajućih rezultata metode ekstrakcije, prednost toluena

je što se nakon ekstrakcije može gotovo u potpunosti regenerirati destilacijom. Kod ekstrakcije nisu korišteni kemijski indikatori koji boje otapalo jer se po završetku ekstrakcije napravila regeneracija kemikalija, što bi upotreba indikatora onemogućila. Prilikom upotrebe indikatora dolazi do onečišćenja uzorka ekstrahiranog drva i nije ga moguće destilacijom izdvojiti iz smjese otapala.

Nakon odabrane kemijske smjese otopine za ekstrakciju je korišten Soxhlet in-line uređaj sa 6 mjesta. Navedeno otapalo koristilo se u volumnom omjeru 2:1 sa zagrijavanjem na 120 °C. Proces ekstrakcije trajao je 8 sati po svakom punjenju ekstraktora (slika 23).



Slika 23. Ekstrakcija na Soxhlet uređaju

Korišten je celulozni tuljac za ekstrakciju prikladne veličine koji je punjen sa približno 10 g uzorka. Nakon ekstrakcije tuljac s uzorkom je izvađen iz ekstraktora (slika 24).



Slika 24. Celulozni tuljac nakon ekstrakcije

Tikvica s dobivenim ekstraktivnim tvarima sušena je u sušnici na temperaturi od 80 °C do konstantne mase te nakon sušenja stavljena na hlađenje i čuvana u eksikatoru do trenutka vaganja (slika 25).



Slika 25. Ekstraktivne tvari u tikvici

Postotni sadržaj ekstraktivnih tvari izračunat je prema formuli:

$$AT = \frac{b - a}{c} \times 100 \quad [\%]$$

gdje je:

AT – ukupan sadržaj ekstraktivnih tvari [%]

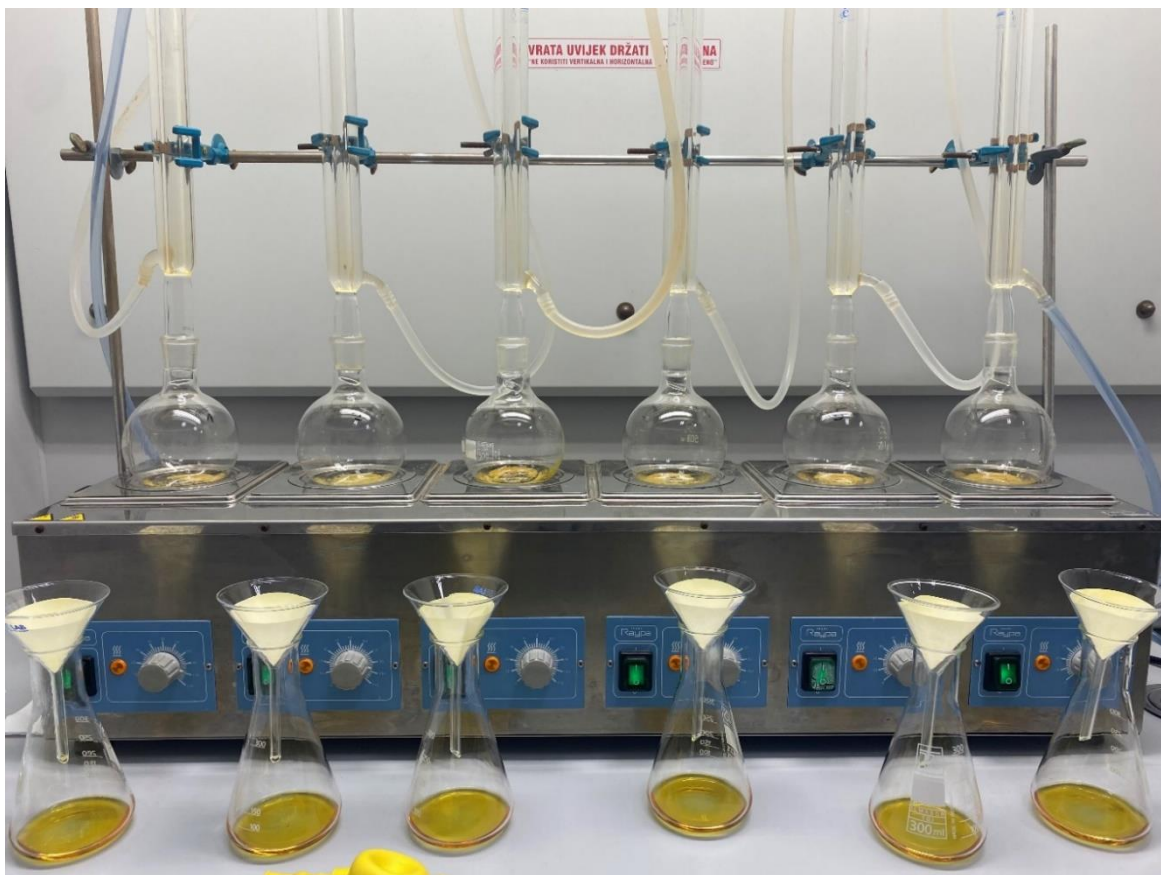
a – masa prazne tikvice [g]

b – masa tikvice s osušenim ekstraktivnim tvarima [g]

c – masa apsolutno suhog uzorka [g].

3.4.2. Određivanje sadržaja celuloze

Za izolaciju celuloze iz ljuske oraha korištena je *Kürschner-Hofferova* metoda. Navedenom metodom moguće je direktno u jednom koraku dobiti relativno čistu celulozu. Sadržaj celuloze određen je na 1 g uzorka bez ekstraktivnih tvari, odvrnut je u tikvicu s okruglim dnom kapaciteta 250 ml. Zatim je u tikvicu dodano 25 ml smjese etanola i nitratne kiseline volumnog omjera 4:1. Tako pripremljena tikvica, uz povratno hladilo duljine plašta 400 mm, stavljena je na vodenu kupelj proizvođača RAYPA dok uzorak nije izbijelio (slika 26).



Slika 26. Određivanje sadržaja celuloze

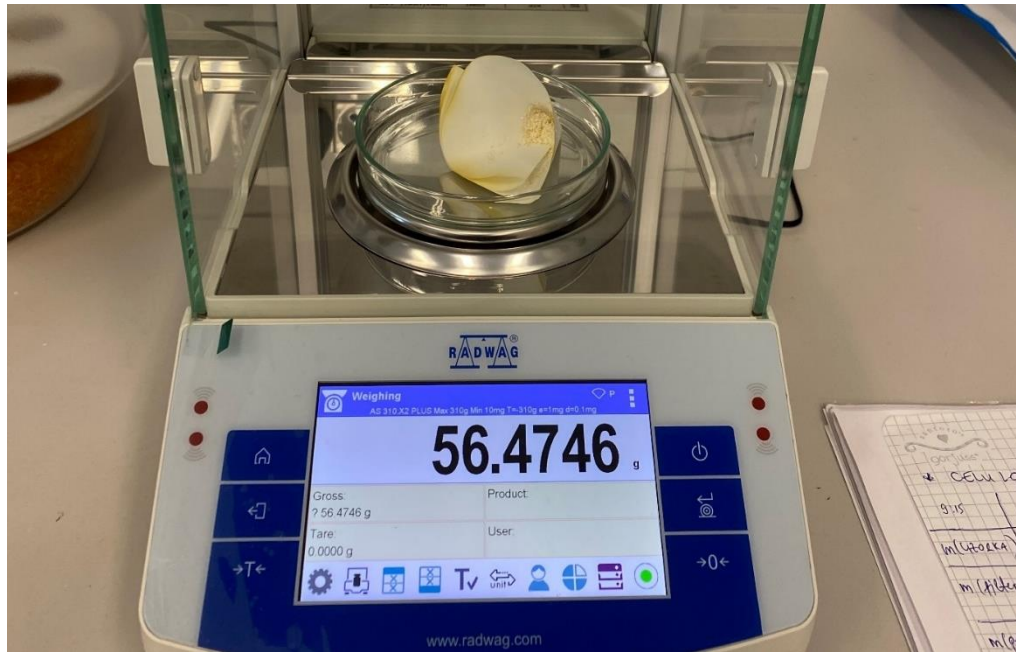
Nakon prvih 60 minuta sadržaj iz tikvice je dekantiran u *erlenmeyerovu* tikvicu te je ponovno dodano 25 ml smjese etanola i nitratne kiseline. Kuhanje se ponavljalo pet puta sve dok sadržaj u tikvici nije postao potpuno bijel. Po završetku uzorak je ispran sa smjesom

etanola i nitratne kiseline. Uzorak je filtriran kroz filter papir i ispiran kipućom destiliranom vodom do neutralne reakcije (slika 27).



Slika 27. Celuloza na filter papiru

Nakon filtracije, filter papir sa zaostalim uzorkom stavljen je u sušionik na sušenje pri temperaturi od 103 ± 2 °C do konstantne mase te nakon sušenja izvagan (slika 28).



Slika 28. Vaganje uzorka celuloze

Potom se sadržaj celuloze izračunava prema izrazu:

$$C = \frac{b - a}{c} \times 100 \quad [\%]$$

gdje je:

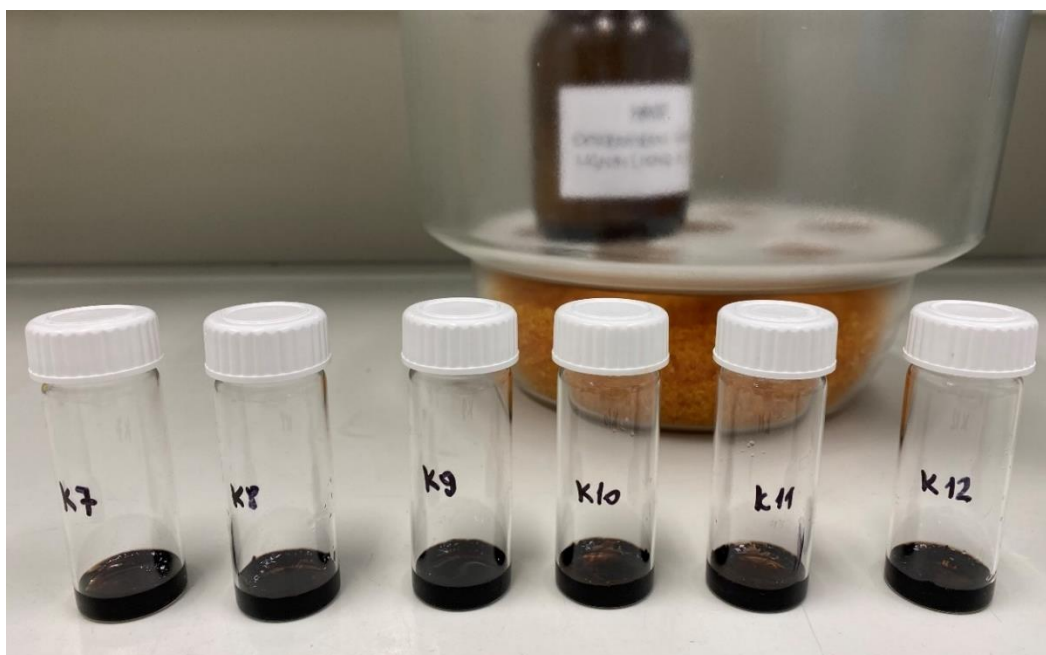
a – masa praznog lončića za filtriranje (g),

b – masa lončića za filtriranje sa celulozom (g) i

c – masa apsolutno suhog uzorka (g).

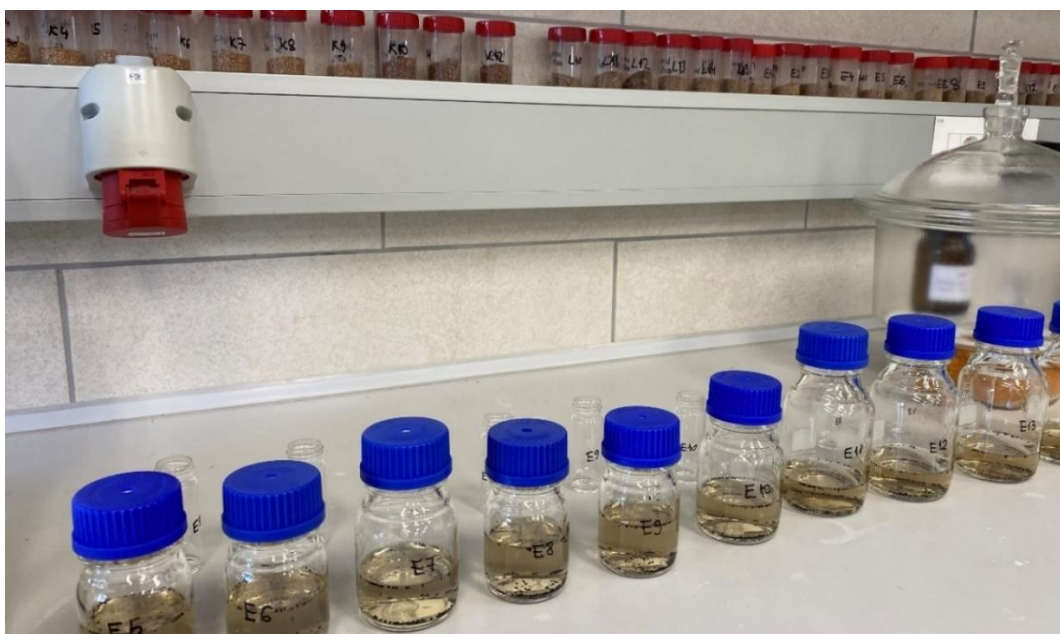
3.4.3. Određivanje sadržaja lignina

Izolacija i određivanje sadržaja lignina izvršeno je u skladu s TAPPI-jevom ispitnom metodom T 222 om-11. Upotrebom ove metode, pomoću 72% otopine sulfatne kiseline, izoliran je lignin sumporne kiseline. Postupak izolacije provodio se na način da je odvagano 0.1 g uzorka usitnjene ljuske oraha bez ekstraktivnih tvari. Zatim je pipetom dodana otopina 72% sulfatne kiseline, pri čemu se vodila briga da se preliju sve čestice ljuske. Nakon toga smjesa uzorka i kiseline ostavljena je 120 min na sobnoj temperaturi (slika 29).



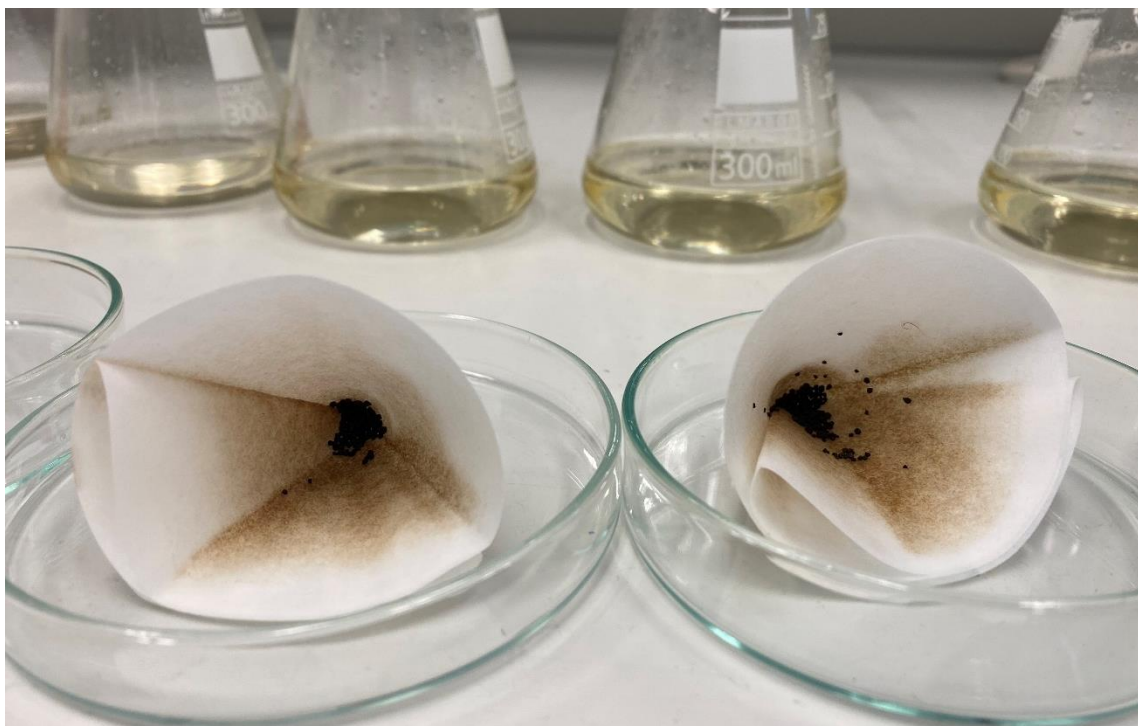
Slika 29. Smjesa uzorka i sumporne kiseline na sobnoj temperaturi

Nakon toga je uzorak prenešen u staklenu bocu dodavanjem 560 ml destilirane vode (slika 30).



Slika 30. Uzorci pripremljeni za autoklav

Tako pripremljena smjesa u bocama stavljena je u autoklav i kuhana 120 minuta pri temperaturi od 121 °C. Nakon kuhanja otopina se hladila kako bi se sve čestice staložile, a nakon toga je uslijedilo filtriranje. Filter papir s ligninom (slika 31) stavljen je u sušnicu na temperaturu 103± 2 °C i sušen do konstantne mase.



Slika 31. Filter papir s ligninom

Sadržaj lignina izračunao se na osnovu izraza:

$$L = \frac{b - a}{c} \times 100 \quad [\%]$$

gdje je:

a – masa praznog lončića za filtriranje (g),

b – masa lončića s ligninom (g) i

c – masa apsolutno suhog uzorka (g).

3.4.4. Određivanje sadržaja hemiceluloze

Udio hemiceluloze (HC) određuje se računski, na temelju dobivenih podataka za sadržaj celuloze i lignina, prema jednadžbi:

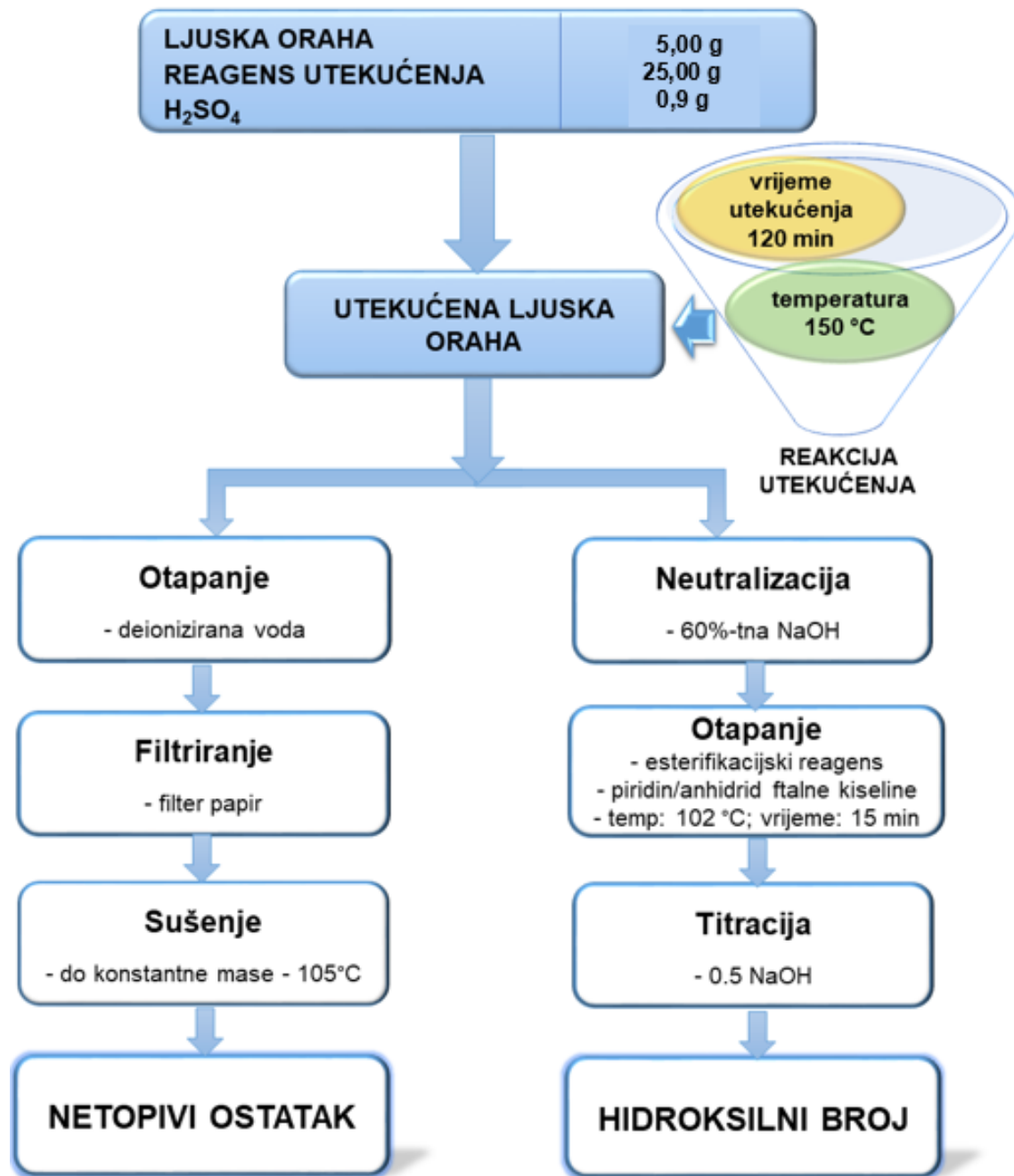
$$\text{HC (\%)} = w (\text{holoceluloza}) - w (\text{lignin})$$

3.4.5. Određivanje sadržaja pepela

Udio pepela određen je prema protokolu (CEN/TS 14775:2004) u mufolnoj pećnici Nabertherm B170 (Lilienthal, Njemačka).

3.5. Postupak utekućenja i analiza utekućene biomase ljske oraha

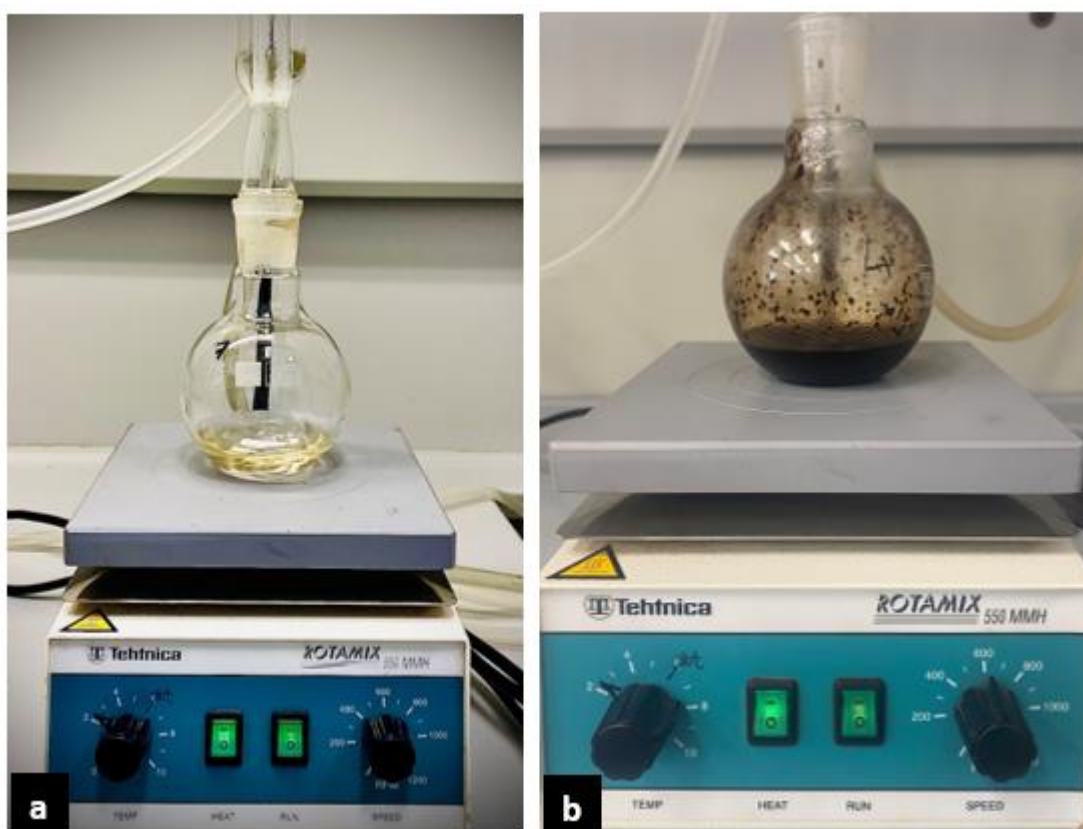
Dosadašnja su istraživanja utekućenja napravljena na šumskoj biomasi, a ne na poljoprivrednoj biomasi, stoga je utekućenje biomase ljske oraha napravljeno prema modificiranoj metodi utekućenja šumske biomase (Antonović i sur., 2008). Kao reakcijski reagens utekućenja, odnosno polihidrični alkohol korišten je glicerol, a sumporna kiselina korištena je kao kiseli katalizator, pa se može reći da je utekućenje obavljeno metodom kiselog katalizatora. Sve upotrijebljene kemikalije su bile visokog stupnja čistoće, a nabavljene su iz komercijalnih izvora. Tijek procedure utekućenja ljske oraha, kao i redosljed analiza dobivenih uzoraka utekućenoga drva prikazan je na slici 32.



Slika 32. Shema utekućenja biomase ljuske oraha

U suhu i čistu okruglu tikvicu s ravnim dnom, volumena 250 mL dodano je 25 g otopine glicerola ($C_3H_8O_3$, volumnog udjela 88%), a nakon toga i 0,9 g koncentrirane otopine sumporne kiseline (H_2SO_4). Dodavanje otopina obavljalo se dok je tikvica smještena na analitičkoj vagi točnosti $\pm 0,1$ mg. Smjesa se lagano promiješala, a u tikvicu je postavljen magnet koji služi za miješanje. Tikvica s pripremljenom reakcijskom smjesom se stavila grijati na električni grijač koji ima mogućnost magnetskog miješanja te se na tikvicu s

gornjeg otvora postavilo *Liebigovo* hladilo kroz koje uz pomoć cijevi teče hladna voda. *Liebigovo* hladilo ima ulogu ohladiti hlapive komponentne te ih povratiti u reakcijsku smjesu tako da se na hladnim stijenkama hladila hlapljevine kondenziraju i potom vraćaju u reakcijsku smjesu. Grijanje se obavlja dok smjesa ne postigne temperaturu od 150 °C. Usitnjena ljuska oraha dodala se u reakcijsku otopinu sačinjenu od glicerola i sumporne kiseline tek kada je otopina dostigla navedenu temperaturu. 5,00 g uzorka, prethodno izvaganog na tehničkoj vagi, preko lijevka se ubacuje u tikvicu u kojoj je već zagrijana reakcijska smjesa. Tikvica se ponovno poklopi hladilom i započinje se s mjerenjem vremena (slika 33).



Slika 33. Utekućenje biomase (a - tikvica s pripremljenom reakcijskom smjesom; b – tikvica sa zagrijanim otapalom i uzorkom)

Nakon proteka 120 minuta tikvica s uzorkom se hladi te se uzorak dekantira u novu, čistu i suhu plastičnu bočicu s čepom koja je prethodno označena naljepnicom na kojoj pišu podaci o uzorku (slika 34).



Slika 34. Utekućena biomasa ljuske oraha pripremljena za daljnje analize

3.5.1. Određivanja suhe tvari utekućene biomase

Satno stakalce koje je čisto i posušeno do konstantne mase čuva se u eksikatoru i vadi tek netom prije mjerenja mase. Mjerenje mase utekućene ljuske oraha obavlja se na analitičkoj vagi točnosti $\pm 0,1$ mg. Nakon izmjerene mase praznog satnog stakalca izvaže se 1 g uzorka s istom točnošću mjerenja te taj podatak predstavlja masu uzorka ($m(\text{uz})$). Prije postavljanja uzorka na satno stakalce ono se označi s donje strane kako bi se kasnije moglo raspoznati koji je uzorak na stakalcu. Pripremljeni uzorci zatim idu na sušenje odnosno zagrijavanje vrućim zrakom u sušnici koja može održavati stalnu temperaturu te se tako suše na temperaturi od $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ do konstantne mase odnosno u trajanju od 24 sata (slika 35).



Slika 35. Osušeni uzorci utekućene biomase

Nakon toga uzorci se važu zajedno sa satnim stakalcem, te je to podatak koji predstavlja masu stakalca zajedno s osušenim uzorkom ($m(ss+s.uz)$). Na koncu se masa suhe tvari izračuna prema formuli:

$$S.T. = \frac{(m(ss + s. uz) - m(ps))}{m(uz)} \times 100 \quad [\%]$$

gdje je:

S.T. – sadržaj suhe tvari (%),

$m(ss+s.uz)$ – masa satnog stakalca zajedno s osušenim uzorkom (g),

$m(ps)$ – masa praznog satnog stakalca (g)

$m(uz)$ – masa uzorka prije sušenja (g).

3.5.2. Određivanje stupnja utekućenja

U čistu i suhu staklenu čašu volumena 100 ml važe se 1 g uzorka utekućene biomase s točnošću od $\pm 0,1$ mg ($m(uz)$). Zatim se u čašu s uzorkom pipetom doda 50 ml destilirane vode te se u čašu stavi magnet. Čaša se postavlja na magnetnu ploču na kojoj se uz pomoć magneta uzorak miješa 1 sat (slika 36).



Slika 36. Određivanje stupnja utekućenja – miješanje uzorka na magnetnoj ploči

Dok se uzorak miješa izvažuje se masa filter papira ($m(fp)$). Budući da je filter papir sam po sebi vrlo higroskopan, odnosno na sebe vrlo lako i brzo veže vlagu iz zraka te na taj način može doći do promjene mase, filter papir mora biti osušen do konstantne mase te se čuva u eksikatoru do početka vaganja. Kako bi se izvršilo mjerenje mase, prvo se označe petrijeve zdjelice za svaki pojedini uzorak kako bi se naknadno olakšalo praćenje te se u njima mjeri masa filter papira (posebno se zapisuje masa prazne petrijeve zdjelice, a posebno masa filter papira). Zatim se, uzorci koji su miješani jedan sat filtriraju preko filter papira koji je uz pomoć destilirane vode smješten na stakleni lijevak, a koji se pak nalazi na *erlenmeyerovoj* tikvici. Na filter papiru zaostaje neotopljeni dio, dok se u *erlenmeyerovu* tikvicu ispušta tekući dio. Čaša s uzorkom se u nekoliko navrata ispire destiliranom vodom i prelijeva preko filter papira dok se ne utvrdi da je pokupljen sav neotopljeni dio koji se nalazi u čaši. Filter papir s pripadajućom petrijevom zdjelicom se potom ostavlja na sušenje u trajanju od 24 sata na temperaturi od $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, odnosno do konstantne mase. Na slici 40 je prikazan postupak filtriranja uzorka preko filter papira i izgled osušenog uzorka na filter papiru. Nakon toga se važe masa filter papira zajedno s neotopljenim dijelom uzorka ($m(fp+s. uz)$). Neotopljeni dio se računa prema formuli:

$$\text{N. D.} = \frac{(m(fp + s. uz) - m(fp))}{m(uz)} \times 100 \quad [\%]$$

Stupanj utekućenja odnosno topivost računa se prema formuli:

$$S.U. = 100 - \left(\frac{m(fp + s.uz) - m(fp)}{m(uz)} \right) \times 100 = 100 - N.D. \quad [\%]$$

gdje je:

S.U. – stupanj utekućenja (%),

N.D. – neotopljeni dio (%),

$m(mfp+s.uz)$ – masa filter papira zajedno s osušenim uzorkom (g),

$m(fp)$ – masa samog filter papira (g)

$m(uz)$ – masa uzorka (g).

3.5.3. Određivanje hidroksilnog broja utekućene biomase

Postupak određivanja hidroksilnog broja (OH-broja) napravljen je po modificiranom postupku određenim normom ASTM D4274-05.

3.5.3.1. Priprema otopina i korištene kemikalije za određivanje OH - broja

Korištene kemikalije:

- esterifikacijski reagens,
- piridin (destiliran iz ftalnog anhidrida, visoke čistoće, skladišten u tamnoj boci),
- imidazol (prah),
- standardizirana otopina natrijevog hidroksida.

Priprema esterifikacijskog reagensa:

- Potrebno je izvagati između 111 i 116 g ftalnog anhidrida u tamnu bocu volumena 1 l.
- U bocu dodati 700 ml piridina i začepiti te dobro i dugotrajno ju protresti dok se sav anhidrid ne otopi. Kada se sve otopi dodati između 16 i 18 g imidazola te lagano promiješati staklenim štapićem.

- Ovako pripremljeni reagens mora odstajati 24 sata prije uporabe.

Priprema otopine fenolftaleinskog indikatora:

- Potrebno je pripremiti otopinu masene koncentracije 10 g/l, što se postiže otapanjem 1 g fenolftaleina u 100 ml piridina.

Priprema standardizirane otopine natrijevog hidroksida (0,5 N):

- Otapanjem natrijevog hidroksida u odmjernoj tikvici uz dodatak destilirane vode pripremi se otopina natrijevog hidroksida normaliteta 0,5 N.
- Prije pripreme otopine za određivanje normaliteta potrebno je usitnjeni prah kalij hidrogen ftalata u odmjernoj čašici s čepom osušiti na 100 °C u trajanju od 2 sata te ostaviti u eksikatoru da se ohladi.
- Potom se važe između 4,0 i 4,5 g (s točnošću od $\pm 0,1$ mg) osušenog kalij hidrogen ftalata (zapisati masu - W) kojeg je potrebno potom prenijeti u *erlenmeyerovu* tikvicu volumena 500 mL.
- U tikvicu se nakon toga doda 200 ml destilirane vode te se začepi brušenim čepom. Tikvica se nježno promiješa kako bi se prah otopio.
- Otopini se zatim doda fenolftaleinski indikator i titrira se do trenutka kada otopina postane ružičaste boje. Titracija se obavlja prethodno pripremljenom otopinom natrijevog hidroksida (okvirnog normaliteta 0,5 N) koja je dobivena otapanjem natrijevog hidroksida u odmjernoj tikvici uz dodatak destilirane vode. Normalitet natrijevog hidroksida se zaokružuje na tri decimale i računa se prema formuli:

$$\text{Normalitet} = \frac{W}{V \cdot 0,2042}$$

gdje je:

W – masa natrijevog hidrogen ftalata (g),

V – volumen natrijevog hidroksida potreban za titraciju otopine natrijevog hidrogen ftalata (m)

Potrebno je izvršiti korekciju ukoliko su istraživani uzorci veoma kiseli ili lužnati i utječu u znatnoj mjeri na pH vrijednost. U praznu *erlenmeyerovu* tikvicu volumena 250 ml pipetom se prenese 60 ml piridina i 10 ml destilirane vode te se doda par kapljica otopine fenolftaleinskog indikatora. Potom se ta otopina neutralizira natrijevim hidroksidom (oko 0,1

N) ili sumpornom kiselinom (oko 0,1 N). Potom se u tikvicu doda i procijenjena masa uzorka i dobro se promiješa. Ukoliko je nakon dodatka uzorka u otopinu otopina bezbojna, onda se radi titracija natrijevim hidroksidom (0,5 N) do trenutka kada se pojavi ružičasto obojenje koje zaostaje bar 15 sekundi. S druge strane, ukoliko je nakon dodatka uzorka u otopinu, otopina ružičasta, onda se radi titracija sumpornom kiselinom (0,5 N) do gubitka boje. Korekcija se računa prema formuli:

$$D = \frac{E \cdot N \cdot 56,1}{m(u)}$$

gdje je:

E – volumen utroška kiseline odnosno lužine (m),

N – normalitet kiseline/lužine (N),

m(u) – masa uzorka.

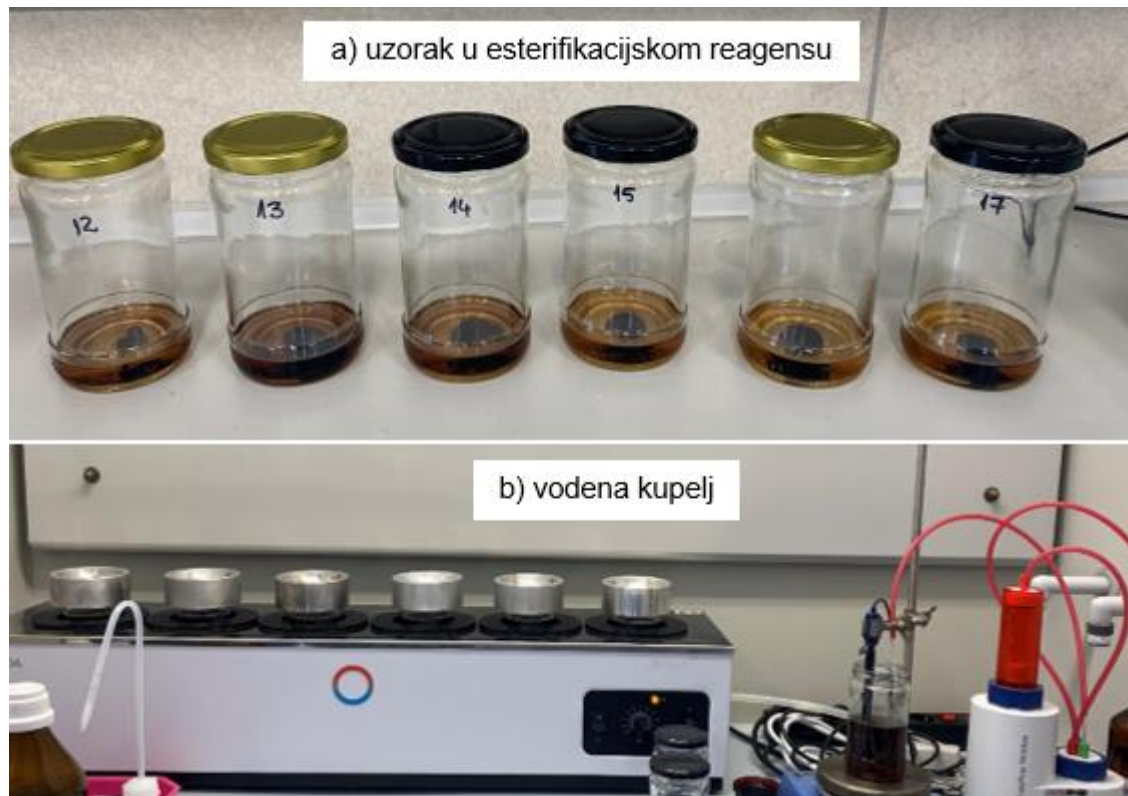
Budući da je prema prethodnim mjerenjima utvrđeno kako je pH vrijednost utekućenog drva izuzetno niska (izrazito kiselo) na početku je bilo potrebno napraviti nekoliko mjerenja kako bi se ustanovilo kako to utječe na postupak istraživanja. Ustanovljeno je da optimalna količina istraživanih uzoraka iznosi između 0,51 i 0,56 g, odnosno da pri tim vrijednostima korekcija OH broja iznosi do 20, što je greška u odnosu na ukupni OH broj uzoraka od 2,2%. Pri manjim količinama zahtjevno je izvagati točnu masu, a i premala količina rezultira netočnim podacima. S druge strane, u slučaju uzorka većih od navedenog, a posebice kod uzoraka većih od 1,50 g, korekcija OH je izrazito velika. Stoga se u daljnjem postupku određivanja OH broja ciljalo na masu uzorka između 0,51 i 0,56 g kako se ne bi trebala provoditi korekcija nakon svakog mjerenja.

3.5.3.2. Postupak određivanja OH-broja

Postupak je napravljen prema novoj metodi koja je izrađena za potrebe ovog doktorskog rada temeljem norme ASTM D4274-05.

U staklenu čašu pipetom se prenese 25 ml esterifikacijskog reagensa te se zatim doda između 0,51 i 0,56 g uzorka (slika 37 - a).

Tako pripremljen uzorak se stavi iznad vodene kupelji na zagrijavanje u trajanju od 5 do 10 minuta odnosno dok se uzorak ne odlijepi s dna. Potom se uzorak stavi u vruću kupelj na temperaturu od 98 ± 2 °C na period od 15 minuta. Tijekom cijelog procesa u kupelji je potrebno održavati razinu vode dovoljnu da dio čaše u kojoj je uzorak bude potopljen (slika 37 - b).



Slika 37. Određivanje OH-broja

Kad odstoji u kupelji 15 minuta onda se vadi na hlađenje. Zatim se u čašu s uzorkom pipetira 50 ml piridina i 10 ml vruće destilirane vode te se dobro promiješa i stavi se magnet. Čaša se postavlja na magnetnu ploču na kojoj se uz pomoć magneta uzorak miješa, a u čašu se s gornjeg otvora postavlja pH-metar. Upravo iz ovog razloga korištene su staklene čaše s poklopcem, a ne tikvice.

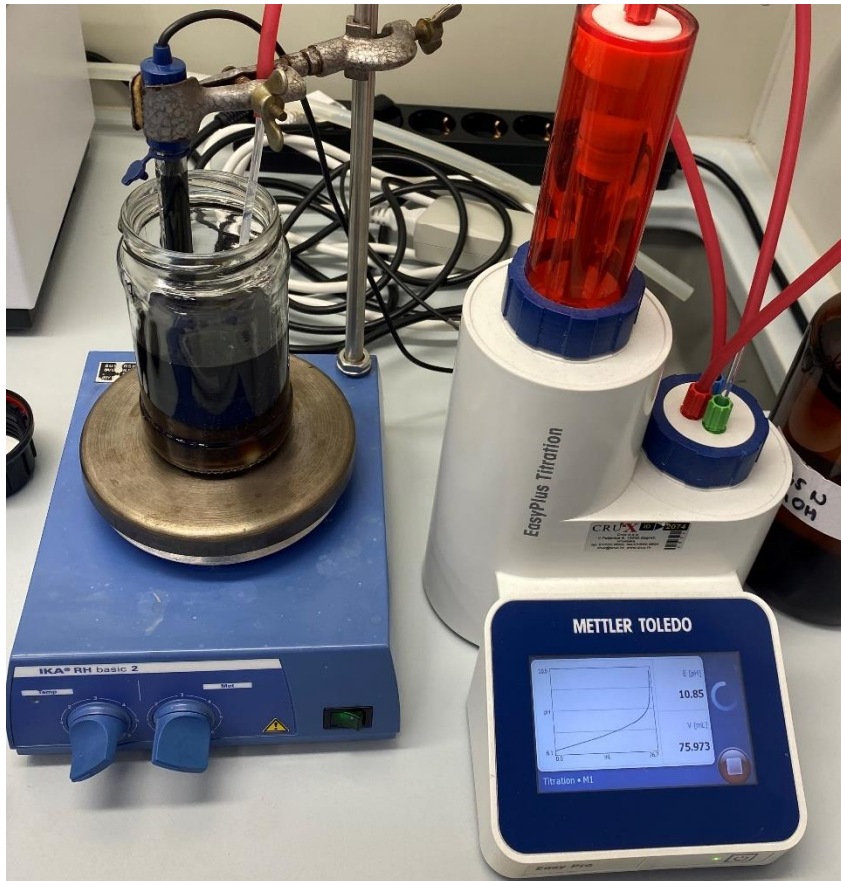
Ovako pripremljen uzorak se titrira prethodno standardiziranom otopinom natrijevog hidroksida do točke ekvivalencije. Titracija se, sukladno normi ASTM D4274-05, radi do ružičastog obojenja otopine, a budući da nakon titracije uzorka utekućene biomase ljuske

oraha ne nastaje ružičasto obojenje otopine, kao što je u slučaju sa slijepom probom (slika 38), već nastaje vrlo tamno obojenje crvene boje, metoda je modificirana.



Slika 38. Slijepa proba - titracija do ružičastog obojenja otopine

Takva tamna boja je vjerojatno posljedica činjenice da već dodatkom uzorka esterifikacijskom reagensu nastaje tamno smeđe obojenje koje je posljedica boje utekućene biomase ljuske oraha. Budući da je bilo teško raspoznati trenutak neutralizacije odnosno ekvivalentnu točku na temelju promjene boje, metoda je u ovom dijelu izmijenjena pa se prilikom titracije u otopini konstantno mjerio pH kako bi se utvrdila ekvivalentna točka te točan utrošak natrijevog hidroksida (slika 39).



Slika 39. Mjerenje pH kako bi se utvrdila ekvivalentna točka

Cijeli postupak se obavlja jednako za slijepu probu kod koje se dodaje samo esterifikacijski reagens bez dodatka uzorka, a svi daljnji koraci su isti. Utrošak natrijevog hidroksida za slijepu probu mora biti u između 95 i 100 ml 0,5 N otopine natrijevog hidroksida.

OH broj u mg KOH/g uzorka utekućene biomase računa se prema formuli:

$$OH\ broj = \frac{(B - A) \cdot N \cdot 56,1}{m} \quad [mg\ KOH/g]$$

gdje je:

A – utrošak NaOH za slijepu probu (ml),

B - utrošak NaOH (ml),

N – normalitet otopine NaOH,

m – masa uzorka utekućene biomase (g).

3.6. Statistička analiza rezultata istraživanja

Statistička obrada provedena je pomoću programskog paketa TIBCO STATISTICA 13.3.0 (StatSoft TIBCO Software Inc.). Analizirani podaci prikazani su kao srednje vrijednosti sa standardnom devijacijom. Korišten je random blok dizajn s varijablom vremena (15 min, 30 min, 45 min) i pet temperaturnih režima (80 °C, 90°C, 100 °C, 110 °C i 120 °C).

Analiza kojom je utvrđena korelacija među parametrima celuloze i lignina te svojstava utekućene biomase ljuske oraha provedena je putem *Rstudia* i pripadajućih programskih paketa (corrplot).

Provedena je analiza varijance odnosno skraćeno ANOVA (engl. ANalysis Of VAriance), koja se upotrebljava kada se želi testirati postoji li statistički značajna razlika između aritmetičkih sredina više populacija (osnovnih skupova) ili tzv. grupa te se donosi zaključak pripadaju li uzorci (grupe) istoj populaciji. Ovom metodom se analizira utjecaj jedne ili više kategorijalnih (nezavisnih) varijabli na jednu numeričku kontinuiranu (zavisnu) varijablu (Arnerić i Protrka, 2019.).

Nakon toga je proveden *Tukey post hoc HSD* (engl. *Honestly Significant Differences*) test kako bi se usporedile različite dobivene srednje vrijednosti te varijacije promatranih uzoraka. Ovaj statistički alat se koristi za utvrđivanje odnosa te statističke značajnosti između dva niza podataka odnosno *Tukey* test je način za testiranje eksperimentalne hipoteze.

Provedenom statističkom analizom utvrđene su srednje vrijednosti i standardna devijacija promatranih uzoraka na 5 različitih temperatura (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) te tri različita vremena za svaki temperaturni režim (15 minuta, 30 minuta, 45 minuta).

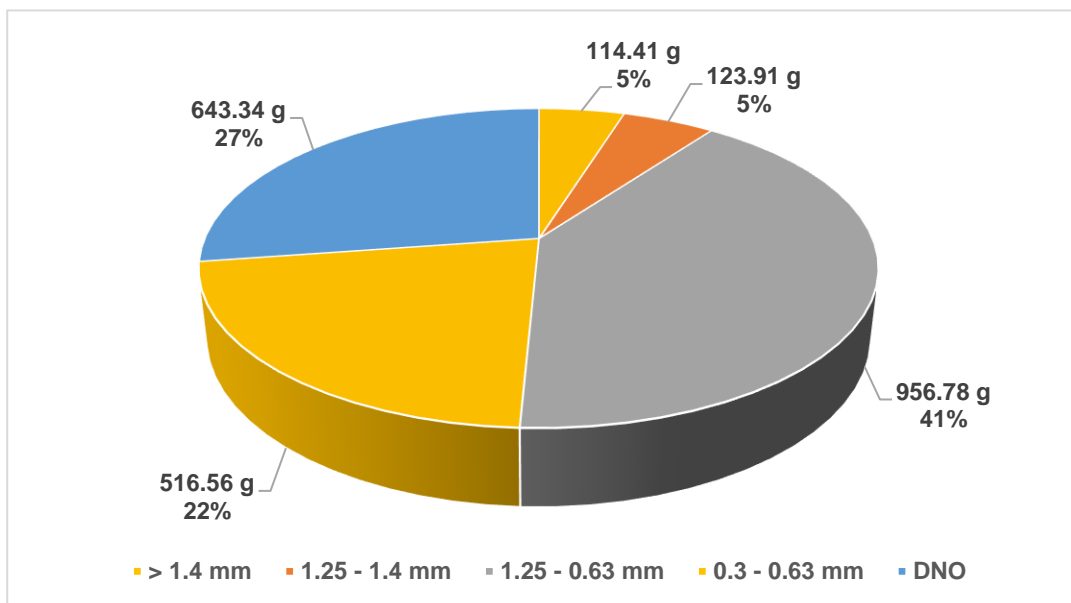
Također, korištena je i analiza glavnih komponentata (PCA) kao metoda multivarijantne statistike koja se u literaturi naziva još i *Karhunen-Loèveom* ekspanzijom te *Karhunen-Loèveom* transformacijom. PCA analiza predstavlja jednu od najjednostavnijih tehnika MVA podataka. Primjenjuje se u slučajevima opsežnog broja varijabli kao statistički postupak za reduciranje dimenzije podataka, odnosno koristi se za smanjenje dimenzionalnosti podatkovnog skupa, uz zadržavanje onih karakteristika podataka koje najviše doprinose varijanci (Kim, 2002.). Osnovni ciljevi PCA su redukcija podataka i interpretacija podataka. U interpretaciji podataka glavne komponente objašnjavaju varijabilnost podataka na najkoncizniji način, te se na taj način pokazuju i međuodnosi podataka odnosno neke

skrivena povezanosti podataka. Redukcija dimenzionalnosti podataka podrazumijeva smanjenje broja izvornih varijabli na mali broj indeksa koji su linearna kombinacija izvornih varijabli i koji se zovu glavne komponente (Rutledge, 2018.; Mishra i sur., 2017.). Stoga se može reći da je PCA svojevrsna transformacija podataka kroz novi koordinatni sustav za skup podataka pri čemu najveća varijanca bilo koje projekcije skupa podataka leži na prvoj osi (to je prva glavna komponenta), zatim druga najveća varijanca na drugoj osi itd. (Kim, 2002.; Rutledge, 2018.). Analiza glavnih komponenti (PCA) koristi se u traženju ortogonalnih smjerova najveće disperzije danih podataka sa zadatkom pronalaženja obrazaca u distribuciji pojedinačnih podataka u odnosu na izvorne podatke definirane u prostoru s više dimenzija. Ova analiza se također koristi za izradu prediktivnih modela, a lako je protumačiti utjecaj pojedinih varijabli na zadanu vrijednost. Točke prikazane PCA analizom, koje su geometrijski blizu jedna drugoj, ukazuju na sličnost vrijednosti parametara koji opisuju ove točke. Orijentacija vektora koji opisuje varijablu u prostoru faktora ukazuje na trend rasta ove varijable, a duljina vektora proporcionalna je kvadratu koeficijenta korelacije između odgovarajuće vrijednosti varijable i same varijable. Kutovi između varijabli pokazuju stupanj njihove korelacije pri čemu mali kutovi odgovaraju visokim stupnjevima korelacije (Rutledge, 2018.).

4. REZULTATI

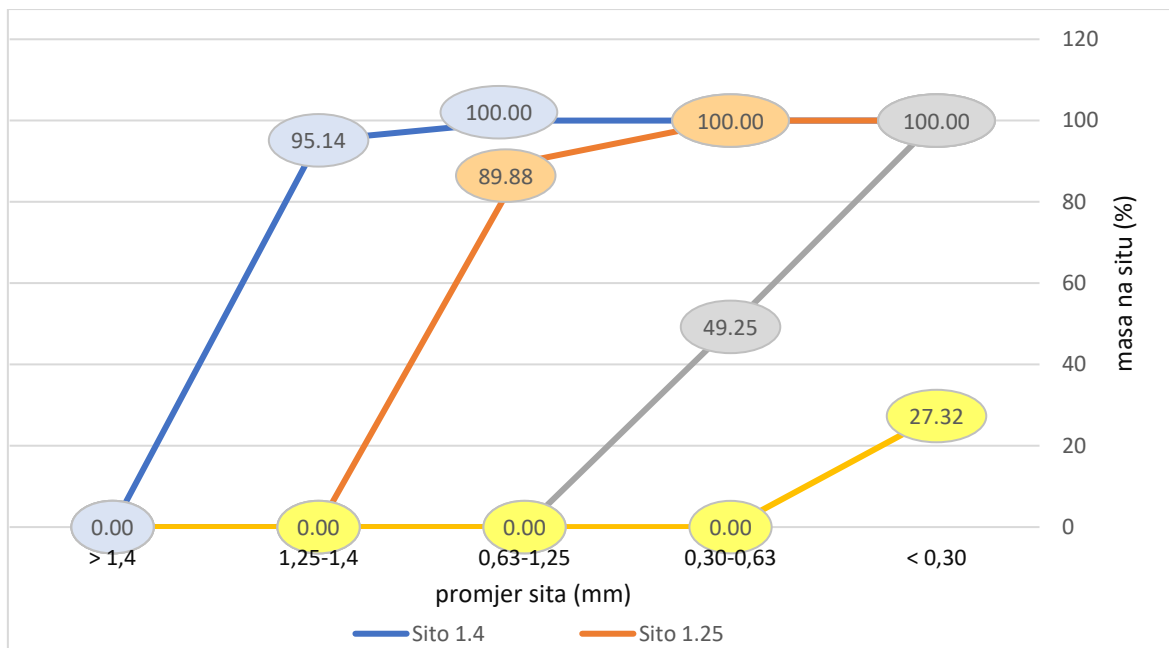
4.1. Mehanička predobrada i krivulja prosijavanja ljuske oraha

Veličina čestica sirovine ima značajan utjecaj na daljnje procese, odnosno na proces utekućenja biomase. Na Slici 44 prikazan je udio čestica na situ (u gramima i postotno) dok je na Slici 45 prikazana distribucija čestica tj. numerički granulometrijski sastav samljevenih ljuski oraha.



Slika 40. Udio čestica ljuske oraha na situ nakon mljevenja

Proizlazi da je modul uniformnosti $M_u = 27 : 63 : 10$ što znači da prevladavaju srednje čestice (63%), 10% su grube čestice, dok fine čestice čine čak 27%.



Slika 41. Granulometrijski sastav

Nakon prosijavanja i određenog granulometrijskog sastava izolirane su čestice između 0,63 mm – 1,25 mm budući da je model uniformnosti pokazao da u više puta usitnjenim i prosijanim uzorcima prevladavaju upravo čestice ove veličine (41%).

4.2. Osnovna fizikalno-kemijska svojstva ljuske oraha

Kako bi se dobio uvid u potencijal sirovine, potrebno je utvrditi njezina fizikalno-kemijska svojstva. Fizikalno-kemijska svojstva obuhvaćaju analizu udjela vode, pepela, koksa, fiksiranog ugljika te hlapivih i gorivih tvari. Stoga su u tablici 4 prikazana fizikalno-kemijska svojstva istraživane netretirane biomase ljuske oraha odnosno srednje vrijednosti varijabli gorivih i negorivih tvari.

Analizom negorivih tvari ljuske oraha istražen je udio dušika, vlage, pepela, koksa, fiksiranog ugljika, dok je analizom gorivih tvari ljuske oraha istražen udio ugljika, sumpora, kisika, vodika i hlapivih tvari te gornja (Hg) i donja (Hd) ogrjevna vrijednost (tablica 4).

Tablica 4. Gorive i negorive tvari ljuske oraha prije predtretmana

Gorive tvari ljuske oraha							
Ljuska oraha	Ugljik (%)	Sumpor (%)	Kisik (%)	Vodik (%)	Hlapive tvari (%)	Hg (MJ kg ⁻¹)	Hd (MJ kg ⁻¹)
	52,11	0,23	42,2	5,86	70,62	17,93	16,66
Negorive tvari ljuske oraha							
Ljuska oraha	Vlaga (%)	Pepeo (%)	Koks (%)	C _{fix} (%)	Dušik (%)		
	12,23	1,26	17,15	15,89	0,56		

Srednja vrijednost vlage u ljuski oraha iznosi 12,23%, pepela 1,26%, koksa 17,15%, fiksnog ugljika 15,89%, a dušika 0,56%.

Srednja vrijednost udjela ugljika iznosi 52,11%, sumpora 0,23%, kisika 42,20%, vodika 5,86%, a hlapivih tvari 70,62%, dok je gornja ogrjevna vrijednost ljuske oraha 17,93 MJ/kg, a donja 16,66 MJ/kg.

Također, bilo je potrebno utvrditi i strukturalna svojstva ljuske oraha, koja podrazumijevaju određivanje udjela celuloze, hemiceluloze i lignina, a rezultati istraživanja prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Strukturalna analiza ljuske oraha prije predtretmana

Ljuska oraha	Pepeo (%)	Ekstraktivne tvari (%)	Holoceluloza (%)	Celuloza (%)	Lignin (%)	Hemiceluloza (%)
	1,23	2,46	42,45	32,62	53,87	9,82

Udio celuloze kod netretirane ljuske oraha iznosi 32,62%, lignina 53,87%, a hemiceluloze 9,82%, dok je udio pepela bio 1,23%, a ekstraktivnih tvari 2,46%.

Nakon provedenog utekućenja ljuske oraha istražena su i svojstva utekućene biomase, a rezultati su prikazani u Tablici 6.

Tablica 6. Svojstva utekućene biomase ljuske oraha prije predtretmana

	Stupanj utekućenja (%)	Suha tvar (%)	OH broj
Ljuska oraha	90,58	56,10	385,67

Stupanj utekućenja biomase ljuske oraha prije hidrolitičkog predtretmana iznosi 90,58%, udio suhe tvari je 56,1% dok je OH broj sirovog (netretiranog) uzorka 385,67.

4.3. Analiza biomase ljuske oraha nakon predtretmana hidrolizom

Nakon predtretmana napravljena je analiza biomase ljuske oraha i istraženi su sljedeći parametri: udio vlage, pepela, ekstraktivnih tvari, celuloze, lignina i hemiceluloze. Provedena je statistička analiza te su utvrđene srednje vrijednosti i standardna devijacija promatranih uzoraka na 5 različitih temperatura (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) te tri različita vremena za svaki temperaturni režim (15 min, 30 min, 45min) ovisno o vrsti hidrolize (kiselina, lužina, alkohol) za svaki parametar koji je istražen.

Na početku je istražen udio vlage svih uzoraka nakon hidrolize. Općenito, maseni udio vlage u poljoprivrednoj biomasi može značajno varirati jer ovisi o klimatskim uvjetima, dobu godine kada se obavlja berba, ali i o duljini te načinu skladištenja biomase.

Provedenom univarijantnom analizom varijance (ANOVA) prikazuje se vrijednost vlage svih analiziranih uzoraka (tablica 7).

Tablica 7. Univarijantna analiza za podatke o vlazi

		Kiselina	Lužina	Alkohol
		SS		
	DF	Vlaga [%]	Vlaga [%]	Vlaga [%]
Nulti član	1	1.267,66 ^{n.s.}	730,84 ^{n.s.}	2.119,05 ^{n.s.}
Temp	4	193,70 ^{n.s.}	83,34 ^{n.s.}	11,21 ^{n.s.}
Vrijeme	2	1,33*	0,41 ^{n.s.}	6,70*
Temp*Vrijeme	8	29,11 ^{n.s.}	8,47 ^{n.s.}	6,15 ^{n.s.}
Pogreška	30	4,86 ^{n.s.}	2,23 ^{n.s.}	20,45 ^{n.s.}

Statistička značajnost: * $p < 0.05$; n.s. - nije statistički značajno
 DF – broj stupnjeva slobode izvora varijabilnosti; SS- vrijednosti zbroja kvadrata; Pogreška – pogreška modela; P – vjerojatnost prihvatanja nulte hipoteze

Utjecaj linearnog koeficijenta temperature u modelu sadržaja vlage, kod uzoraka tretiranih kiselinom nije statistički značajan dok je utjecaj linearne komponente vremena statistički značajan pri $p \leq 0,05$. Utjecaj proizvoda (interakcije) vremena i temperature također nije statistički značajan u modelu sadržaja vlage kod uzoraka tretiranih kiselinom. Linearni koeficijenti temperature i vremena u modelu sadržaja vlage, kod uzoraka tretiranih lužinom nisu statistički značajni. Slično, utjecaj proizvoda (interakcije) vremena i temperature također nije statistički značajan u modelu sadržaja vlage kod uzoraka tretiranih lužinom. Utjecaj linearnog koeficijenta temperature kao i utjecaj proizvoda (interakcije) vremena i temperature u modelu sadržaja vlage nisu statistički značajni dok je utjecaj linearne komponente vremena u modelu sadržaja vlage kod uzoraka tretiranih alkoholom statistički značajan na nivou $p \leq 0,05$. Utjecaj greške nije statistički značajan ni u jednom modelu sadržaja vlage. Varijabla vremena za udio vlage iznosi 1,33 kod uzoraka tretiranih kiselinom, a 6,70 kod uzoraka tretiranih alkoholom te je statistički značajna kod p ($p < 0,05$).

Udio vlage ljuske oraha nakon predtretmana ovisno o temperaturi, vremenu i vrsti otapala korištenog za hidrolizu prikazan je u tablici 8. Različite srednje vrijednosti u istom stupcu s različitim slovom u eksponentu predstavljaju statističku razliku ($p \leq 0,05$) prema Tukey post hoc testu.

Tablica 8. Udio vlage nakon predtretmana hidrolizom pomoću kiseline, lužine i alkohola

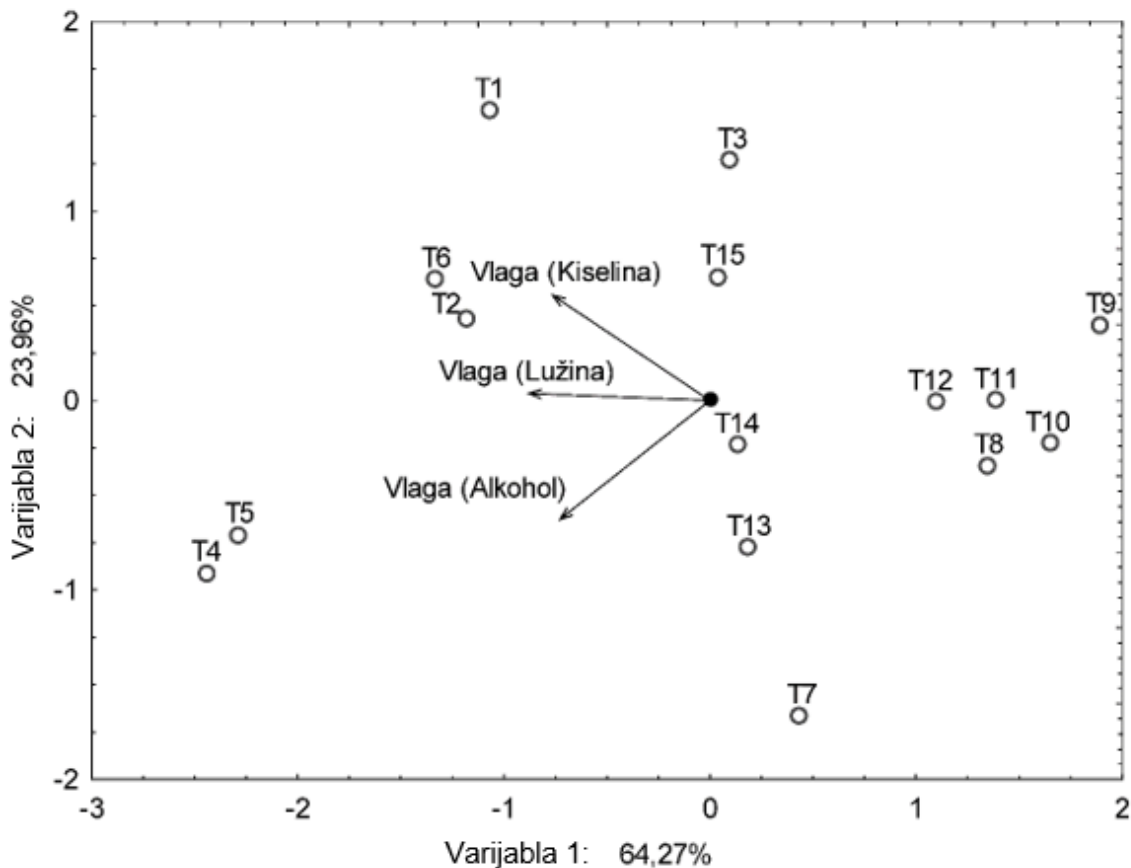
Tretman	Temperatura tretmana	Vrijeme tretmana (min)	Udio vlage nakon hidrolize kiselinom	Udio vlage nakon hidrolize lužinom	Udio vlage nakon hidrolize alkoholom
			[%]	[%]	[%]
T1	80 °C	15	9,84±1,44 ^e	4,33±0,22 ^d	6,64±2,91 ^{ab}
T2		30	7,48±0,16 ^d	5,17±0,15 ^{ef}	7,09±0,21 ^{ab}
T3		45	7,78±0,23 ^d	3,37±0,20 ^c	6,28±0,03 ^{ab}
T4	90 °C	15	7,27±0,21 ^{cd}	6,06±0,16 ^g	8,42±0,16 ^b
T5		30	7,34±0,27 ^d	5,97±0,05 ^{fg}	8,23±1,06 ^{ab}
T6		45	6,93±0,22 ^{cd}	6,37±0,34 ^g	6,76±0,10 ^{ab}
T7	100 °C	15	3,35±0,13 ^{ab}	2,37±0,17 ^{ab}	7,93±0,53 ^{ab}
T8		30	3,63±0,08 ^{ab}	2,15±0,06 ^a	6,67±0,23 ^{ab}
T9		45	3,42±0,10 ^{ab}	2,32±0,12 ^{ab}	5,86±0,11 ^a
T10	110 °C	15	3,08±0,09 ^{ab}	2,21±0,12 ^a	6,39±0,09 ^{ab}
T11		30	3,17±0,16 ^{ab}	3,05±0,12 ^{bc}	6,22±0,03 ^{ab}
T12		45	3,56±0,13 ^{ab}	3,3±0,16 ^c	6,34±0,04 ^{ab}
T13	120 °C	15	2,45±0,12 ^a	5,2±0,85 ^{ef}	6,86±0,05 ^{ab}
T14		30	4,25±0,10 ^b	4,39±0,17 ^{de}	6,81±0,44 ^{ab}
T15		45	6,07±0,07 ^c	4,21±0,03 ^d	6,43±0,04 ^{ab}

Srednje vrijednosti u istom stupcu (različiti uzorci), s različitim eksponentom su statistički različite ($p \leq 0,05$), prema Tukeyjevom HSD testu

Tablica 8 prikazuje razlike u postocima vlage nakon hidrolize kiselinom, lužinom i alkoholom ovisno o parametrima (vrijeme: 15 min, 30 min i 45 min i temperatura: 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C i 120 °C) i izražene su kao srednja vrijednost i standardna devijacija. Uzorak tretiran lužinom 30 minuta pri 100 °C ima najniži prosječan udio vlage (2,15%), dok je najviši udio vlage bio kod uzorka tretiranog kiselinom 15 minuta pri 80 °C (9,84%).

Općenito, kod uzoraka nakon alkalne hidrolize prosječno je bio manji udio vlage u usporedbi s uzorcima podvrgnutim hidrolizi kiselinom ili alkoholom.

Primjenom analize glavnih komponenti može se odrediti koji od parametara imaju značajan utjecaj na raspodjelu uzoraka na osnovu dobivenih podataka u prvoj glavnoj komponenti, koja objašnjava 64,27 % svih interakcija u promatranom skupu podataka (slika 42).



Slika 42. Udio vlage u ljusci oraha nakon predtretmana - analiza glavnih komponenti

Na desnoj strani dijagrama analize glavnih komponenti vidljivo je da tretman T4 ima najvišu vrijednost udjela vlage nakon predtretmana alkoholom, a tretman T1 nakon hidrolize kiselinom.

4.3.1. Strukturalna analiza biomase ljuske oraha

Kako bi se dobio uvid u potencijal sirovine bilo je potrebno je utvrditi strukturalna svojstva: udio celuloze, hemiceluloze i lignina te pepela i ekstraktivnih tvari u ovisnosti o vrsti hidrolize (kiselina, lužina, alkohol), vremenu trajanja pretretmana i temperaturi. Korišten je random blok dizajn s varijablom vremena (15 min, 30 min, 45 min) i pet temperaturnih režima (80 °C, 90°C, 100 °C, 110 °C i 120 °C) za hidrolizu kiselinom, alkoholom i lužinom, a provedenom statističkom analizom utvrđene su srednje vrijednosti i standardna devijacija promatranih uzoraka na 5 različitih temperatura (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) te tri različita vremena za svaki temperaturni režim (15 min, 30 min, 45 min) ovisno o vrsti hidrolize.

4.3.1.1. Udio celuloze u ljusci oraha nakon pretretmana

Provedenom univarijantnom analizom varijance (ANOVA) prikazuje se vrijednost udjela celuloze svih analiziranih uzoraka (tablica 9).

Tablica 9. Univarijantna analiza za podatke o celulozi

		Kiselina	Lužina	Alkohol
		SS		
	DF	Celuloza [%]	Celuloza [%]	Celuloza [%]
Nulti član	1	63.803,02 ^{n.s.}	70.017,01 ^{n.s.}	66.139,36 ^{n.s.}
Temp	4	34,25 ^{n.s.}	41,80 ^{n.s.}	56,88 ^{n.s.}
Vrijeme	2	62,45 ^{n.s.}	44,29 ^{n.s.}	4,21 ^{n.s.}
Temp*Vrijeme	8	42,70 ^{n.s.}	34,92*	8,56 ^{n.s.}
Pogreška	30	37,82 ^{n.s.}	46,26 ^{n.s.}	23,59 ^{n.s.}

Statistička značajnost: * p<0.05; n.s. - nije statistički značajno

DF – broj stupnjeva slobode izvora varijabilnosti; SS- vrijednosti zbroja kvadrata; Pogreška – pogreška modela; P – vjerojatnost prihvatanja nulte hipoteze

Utjecaji linearnih koeficijenata temperature i vremena te proizvoda (interakcije) vremena i temperature u modelu sadržaja celuloze kod uzoraka tretiranih kiselinom nisu statistički značajni na nivou $p \leq 0,05$. Slično, utjecaji linearnih koeficijenata temperature i vremena te proizvoda (interakcije) vremena i temperature u modelu sadržaja celuloze kod uzoraka tretiranih alkoholom također nisu statistički značajni na nivou $p \leq 0,05$. Utjecaj proizvoda (interakcije) vremena i temperature u modelu sadržaja celuloze, kod uzoraka tretiranih lužinom, pokazao se najutjecajnijim, statistički značajnim na nivou $p \leq 0,05$ dok utjecaj linearnih koeficijenata vremena i temperature nisu statistički značajni. Utjecaj interakcije vremena i temperature u modelu sadržaja celuloze kod uzoraka tretiranih lužinom je signifikantan kod $p < 0,05$, dok kod ostalih linearnih koeficijenata nema statističke značajnosti. Utjecaj greške nije statistički značajan ni u jednom modelu sadržaja celuloze. U tablici 10 prikazan je udio celuloze u ljusci oraha nakon predtretmana hidrolizom. Različite srednje vrijednosti u istom stupcu s različitim slovom u eksponentu predstavljaju statističku razliku ($p \leq 0,05$) prema *Tukey post hoc* testu.

Tablica 10. Udio celuloze u ljusci oraha nakon predtretmana kiselinom, lužinom i alkoholom

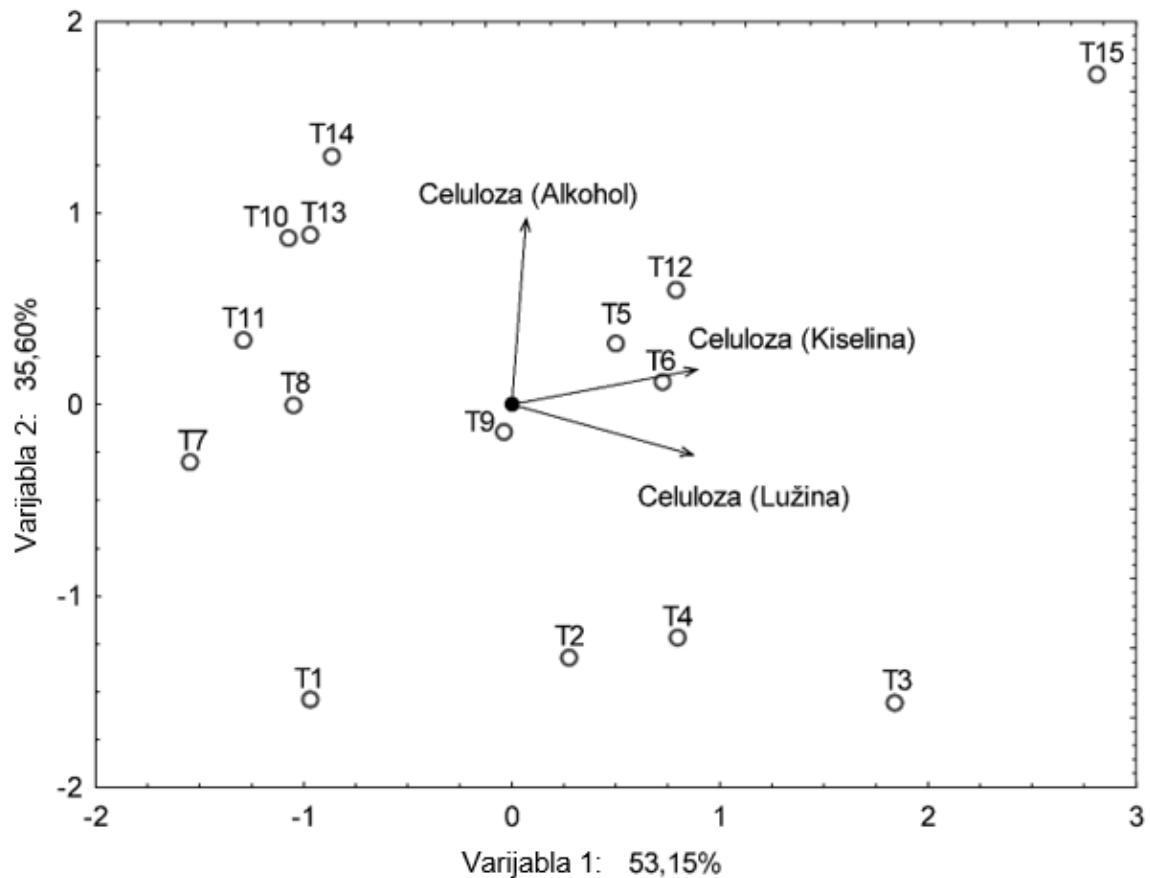
Tretman	Temperatura tretmana	Vrijeme tretmana (min)	Udio celuloze nakon hidrolize kiselinom	Udio celuloze nakon hidrolize lužinom	Udio celuloze nakon hidrolize alkoholom
			[%]	[%]	[%]
T1	80 °C	15	35,73±0,88 ^{abc}	39,12±0,52 ^{ab}	36,43±1,05 ^a
T2		30	37,61±0,61 ^{bcd}	40,33±1,27 ^{ab}	36,73±0,37 ^{abc}
T3		45	39,3±0,58 ^{d^e}	42,53±1,34 ^b	36,64±0,50 ^{ab}
T4	90 °C	15	38,94±0,75 ^{cde}	40,34±1,59 ^{ab}	36,69±1,45 ^{abc}
T5		30	37,84±1,17 ^{bcd}	40,42±1,77 ^{ab}	38,93±1,56 ^{abcde}
T6		45	38,44±1,2 ^{bcde}	40,45±2,36 ^{ab}	38,59±0,64 ^{abcde}
T7	100 °C	15	35,38±0,55 ^{ab}	37,91±0,70 ^a	37,91±1,48 ^{abcd}
T8		30	37,18±2,44 ^{abcd}	37,41±0,67 ^a	37,97±0,79 ^{abcd}
T9		45	38,23±0,99 ^{bcd}	38,87±0,56 ^{ab}	37,94±0,77 ^{abcd}
T10	110 °C	15	36,55±2,04 ^{abcd}	37,80±0,49 ^a	39,32±0,27 ^{cde}
T11		30	34,05±0,45 ^a	39,64±1,06 ^{ab}	39,31±0,62 ^{cde}
T12		45	39,00±1,33 ^{cde}	40,01±1,71 ^{ab}	39,09±0,58 ^{abcde}
T13	120 °C	15	37,16±0,24 ^{abcd}	37,49±0,50 ^a	39,20±0,17 ^{bcde}
T14		30	37,78±0,21 ^{bcd}	37,11±0,18 ^a	39,60±0,87 ^{de}
T15		45	41,63±0,78 ^e	42,26±1,56 ^b	40,72±0,61 ^e

Srednje vrijednosti u istom stupcu (različiti uzorci), s različitim eksponentom su statistički različite ($p \leq 0,05$), prema Tukeyjevom HSD testu

Provedenom statističkom analizom utvrđeno je da udio celuloze nakon hidrolize lužinom u T15 tretmanu ima najvišu srednju vrijednost (42,26%) dok je najniža vrijednost prosjeka iznosila 34,05% za tretman T11 (110 °C, 30 min).

Primjenom PCA analize može se odrediti koji od parametara imaju značajan utjecaj na raspodjelu uzoraka na osnovu dobivenih podataka u prvoj glavnoj komponenti, koja

objašnjava 53,15% svih interakcija u promatranom skupu podataka. PCA analiza udjela celuloze prikazana je na slici 43.



Slika 43. Udio celuloze u ljusci oraha nakon pretretmana - analiza glavnih komponenti

Na desnoj strani dijagrama analize glavnih komponenti vidljivo je da tretman T15 ima najvišu vrijednost udjela celuloze nakon alkalne hidrolize kao i nakon hidrolize alkoholom i kiselinom.

4.3.1.2. Udio lignina u ljusci oraha nakon pretretmana

U tablici 11 prikazana je univarijantna analiza varijance (ANOVA) za podatke o ligninu svih analiziranih uzoraka.

Tablica 11. Univarijantna analiza za podatke o ligninu

		Kiselina	Lužina	Alkohol
		SS		
	DF	Lignin [%]	Lignin [%]	Lignin [%]
Nulti član	1	11.2596,12 ^{n.s.}	10.4655,47 ^{n.s.}	10.9796,55 ^{n.s.}
Temp	4	151,61 ^{n.s.}	337,70*	264,55*
Vrijeme	2	38,54 ^{n.s.}	75,13 ^{n.s.}	34,29 ^{n.s.}
Temp*Vrijeme	8	58,88 ^{n.s.}	87,25 ^{n.s.}	17,37 ^{n.s.}
Pogreška	30	432,68 ^{n.s.}	847,58 ^{n.s.}	703,11 ^{n.s.}

Statistička značajnost: * $p < 0,05$; n.s. - nije statistički značajno

DF – broj stupnjeva slobode izvora varijabilnosti; SS- vrijednosti zbroja kvadrata; Pogreška – pogreška modela; P – vjerojatnost prihvatanja nulte hipoteze

Utjecaji linearnih koeficijenata temperature i vremena te proizvoda (interakcije) vremena i temperature u modelu sadržaja lignina kod uzoraka tretiranih kiselinom nisu statistički značajni na nivou $p \leq 0,05$. Također, utjecaji linearnog koeficijenta vremena te proizvoda (interakcije) vremena i temperature u modelu sadržaja lignina kod uzoraka tretiranih lužinom također nisu statistički značajni, dok je utjecaj linearnog koeficijenta temperature statistički značajan u modelu sadržaja lignina na nivou $p \leq 0,05$. Slično, utjecaji linearnog koeficijenta vremena te proizvoda (interakcije) vremena i temperature u modelu sadržaja lignina kod uzoraka tretiranih alkoholom također nisu statistički značajni, dok je utjecaj linearnog koeficijenta temperature statistički značajan u modelu sadržaja lignina na nivou $p \leq 0,05$. Utjecaj greške nije statistički značajan ni u jednom modelu sadržaja lignina. Varijabla temperature za udio lignina iznosi 264,55 kod uzoraka tretiranih alkoholom, a 330,70 kod uzoraka tretiranih lužinom te je signifikantna kod $p < 0,05$, dok kod uzoraka tretiranih kiselinom nije statistički značajna.

U tablici 12 prikazan je udio lignina u ljusci oraaha nakon predtretmana hidrolizom u ovisnosti o vrsti hidrolize (kiselina, lužina, alkohol), vremenu trajanja predtretmana (15 min, 30 min, 45 min) i temperaturi (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C i 120 °C).

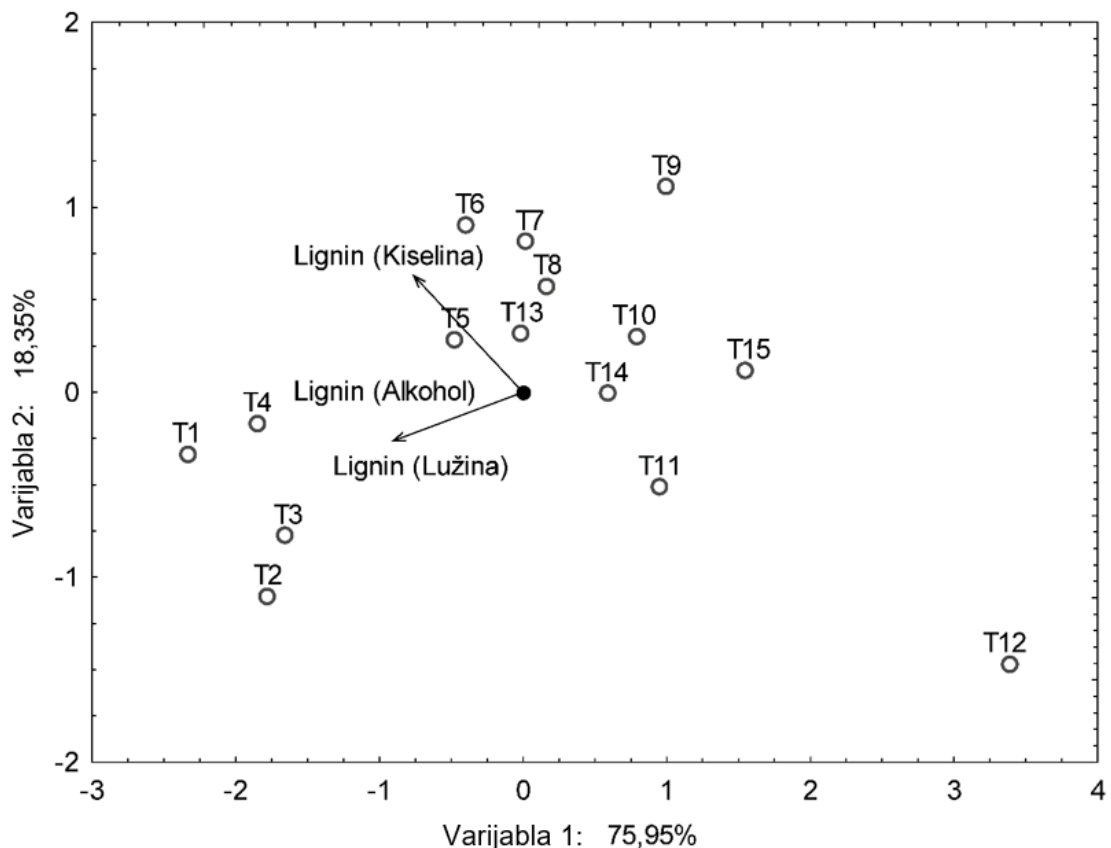
Tablica 12. Udio lignina u ljusci oraha nakon predtretmana kiselinom, lužinom i alkoholom

Tretman	Temperatura tretmana	Vrijeme tretmana (min)	Udio lignina nakon hidrolize kiselinom	Udio lignina nakon hidrolize lužinom	Udio lignina nakon hidrolize alkoholom
			[%]	[%]	[%]
T1	80 °C	15	52,21±2,13	53,54±5,01	53,62±4,16
T2		30	49,91±1,46	53,08±6,69	53,66±2,95
T3		45	50,43±2,38	52,84±2,15	52,77±5,26
T4	90 °C	15	51,94±2,63	53,42±3,62	51,75±7,63
T5		30	51,19±1,52	46,69±8,75	51,63±5,44
T6		45	52,40±2,16	47,82±3,61	49,25±5,97
T7	100 °C	15	51,69±1,72	47,23±2,2	48,51±1,45
T8		30	51,01±1,07	46,72±4,14	48,90±1,26
T9		45	51,10±6,64	45,13±5,2	46,34±5,42
T10	110 °C	15	49,66±0,97	48,10±3,37	46,25±6,24
T11		30	47,76±3,57	47,66±3,59	47,70±4,13
T12		45	42,72±7,50	42,33±9,79	45,66±6,07
T13	120 °C	15	50,69±7,07	46,29±6,10	50,35±2,87
T14		30	49,26±2,37	47,84±4,21	47,74±5,96
T15		45	48,34±4,06	44,70±4,76	46,81±2,19

Provedenom statističkom analizom utvrđene su srednje vrijednosti i standardna devijacija promatranih uzoraka udjela lignina na 5 različitih temperatura te tri različita vremena za svaki temperaturni režim nakon predtretmana kiselinom, lužinom te alkoholom. Rezultati su pokazali da nema statistički značajnih razlika ($p \leq 0,05$) prema Tukey post hoc testu. Utvrđeno je da udio lignina u T12 tretmanu (110 °C, 45 min) ima najnižu srednju

vrijednost (42,33%) kod uzoraka nakon hidrolize kiselinom dok je najviša vrijednost prosjeka iznosila 53,66% za tretman T2 (80 °C, 30 min) kod uzoraka tretiranih alkoholom.

Primjenom PCA analize može se odrediti koji od parametara imaju značajan utjecaj na raspodjelu uzoraka na osnovu dobivenih podataka u prvoj glavnoj komponenti, koja objašnjava 75,95% svih interakcija u promatranom skupu podataka (slika 44).



Slika 44. Udio lignina u ljusci oraha nakon pretretmana - analiza glavnih komponenti

Na desnoj strani dijagrama analize glavnih komponenti vidljivo je da tretman T12 ima najnižu vrijednost udjela lignina, dok tretman T1 ima najvišu vrijednost nakon alkalne hidrolize. Također, tretman T12 ima najnižu vrijednost, dok tretman T1 ima najvišu vrijednost udjela lignina nakon hidrolize alkoholom, dok je tretman T6 pokazao najniži udio lignina nakon hidrolize kiselinom, a najviši također tretman T1.

4.3.1.3. Udio hemiceluloze u ljusci oraha nakon predtretmana

Univarijantna analiza varijance (ANOVA) za podatke o hemicelulozi svih analiziranih uzoraka ovisno o temperaturi, vremenu i vrsti hidrolize prikazana je u tablici 13.

Tablica 13. Univarijantna analiza za podatke o hemicelulozi

		Kiselina	Lužina	Alkohol
		SS		
	DF	Hemiceluloza [%]	Hemiceluloza [%]	Hemiceluloza [%]
Nulti član	1	5.018,96 ^{n.s.}	4.165,54 ^{n.s.}	5.744,54 ^{n.s.}
Temp	4	212,22*	925,44 ^{n.s.}	133,46 ^{n.s.}
Vrijeme	2	24,69 ^{n.s.}	10,41 ^{n.s.}	26,21 ^{n.s.}
Temp*Vrijeme	8	60,50 ^{n.s.}	145,11 ^{n.s.}	18,28 ^{n.s.}
Pogreška	30	453,38 ^{n.s.}	911,79 ^{n.s.}	752,95 ^{n.s.}

Statistička značajnost: * $p < 0.05$; n.s. - nije statistički značajno

DF – broj stupnjeva slobode izvora varijabilnosti; SS- vrijednosti zbroja kvadrata; Pogreška – pogreška modela; P – vjerojatnost prihvatanja nulte hipoteze

Utjecaji linearnog koeficijenta vremena te proizvoda (interakcije) vremena i temperature u modelu sadržaja hemiceluloze, kod uzoraka tretiranih kiselinom, nisu statistički značajni, dok se utjecaj linearnog koeficijenta temperature pokazao najutjecajnijim, statistički značajan na nivou $p \leq 0,05$. Također, utjecaji linearnih koeficijenta temperature i vremena te proizvoda (interakcije) vremena i temperature u modelu sadržaja hemiceluloze kod uzoraka tretiranih lužinom kao i kod onih tretiranih alkoholom nisu statistički značajni pri $p < 0,05$. Utjecaj greške nije statistički značajan ni u jednom modelu sadržaja hemiceluloze. Interakcija udjela hemiceluloze kod varijable temperature iznosi 212,22 kod uzoraka nakon hidrolize kiselinom te je statistički značajna kod $p < 0,05$.

U tablici 14 prikazan je udio hemiceluloze u ljusci oraha nakon predtretmana u ovisnosti o vrsti hidrolize te vremenu trajanja (15 min, 30 min, 45 min) i temperaturi (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C i 120 °C). Različite srednje vrijednosti u istom stupcu s različitim slovom u eksponentu predstavljaju statističku razliku ($p \leq 0,05$) prema *Tukey post hoc* testu.

Tablica 14. Udio hemiceluloze u ljusci oraha nakon predtretmana kiselinom, lužinom i alkoholom

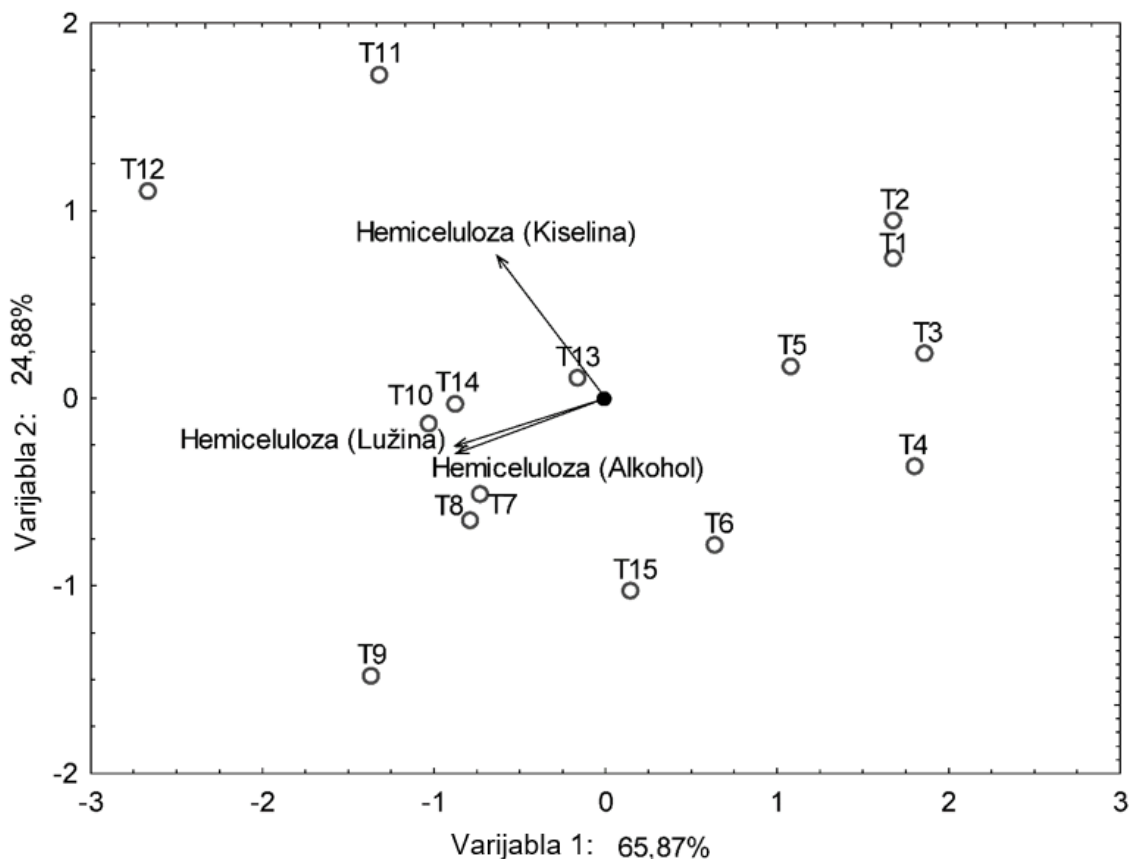
			Udio hemiceluloze nakon hidrolize kiselinom	Udio hemiceluloze nakon hidrolize lužinom	Udio hemiceluloze nakon hidrolize alkoholom
Tretman	Temperatura tretmana	Vrijeme tretmana (min)	[%]	[%]	[%]
T1		15	10,29±1,73	2,95±4,73	8,67±3,93
T2	80 °C	30	10,76±2,06	2,63±5,44	8,52±2,73
T3		45	8,91±1,83	0,64±2,58	9,77±4,68
T4		15	7,56±2,09	2,2±5,08	10,11±8,57
T5	90 °C	30	9,56±0,65	9,36±7,04	8,4±5,87
T6		45	7,93±1,59	8,57±3,93	11,1±6,28
T7		15	10,21±2,55	13,12±2,10	12,45±0,13
T8	100 °C	30	9,94±2,03	14,21±3,83	12,36±1,73
T9		45	8,74±6,41	14,23±5,6	14,91±5,74
T10		15	11,49±2,34	12,22±3,72	13,07±6,05
T11	110 °C	30	16,25±4,0	10,37±4,54	12,11±4,51
T12		45	16,42±7,48	15,25±11,13	14,45±6,59
T13		15	10,91±7,22	14,22±6,23	9,75±2,84
T14	120 °C	30	11,53±2,59	13,22±4,34	12,16±5,61
T15		45	7,92±4,58	11,14±6,33	11,65±2,92

Srednje vrijednosti u istom stupcu (različiti uzorci), s različitim eksponentom su statistički različite ($p \leq 0,05$), prema Tukeyjevom HSD testu

Provedenom statističkom analizom utvrđene su srednje vrijednosti i standardna devijacija promatranih uzoraka udjela hemiceluloze na 5 različitih temperatura te tri različita vremena za svaki temperaturni režim nakon predtretmana kiselinom, lužinom te alkoholom.

Utvrđeno je da udio hemiceluloze u T12 tretmanu (110 °C, 45 min) ima najvišu srednju vrijednost (16,42%) kod uzoraka nakon hidrolize kiselinom i lužinom (15,25%).

Primjenom PCA analize analizirani su parametri koji imaju značajan utjecaj na raspodjelu uzoraka na osnovu dobivenih podataka u prvoj glavnoj komponenti, koja objašnjava 65,87% svih interakcija u promatranom skupu podataka. PCA analiza udjela hemiceluloze prikazana je na slici 45.



Slika 45. Udio hemiceluloze u ljusci oraha nakon pretretmana - analiza glavnih komponenti

Na lijevoj strani dijagrama analize glavnih komponenti vidljivo je da tretmani T11 i T12 ima najvišu vrijednost udjela hemiceluloze nakon hidrolize kiselinom, tretman T9 nakon hidrolize alkoholom, dok je tretman T12 pokazao najviši udio hemiceluloze nakon alkalne hidrolize.

4.3.1.4. Udio ekstraktivnih tvari u ljusci oraha nakon predtretmana

Univarijantna analiza varijance (ANOVA) za podatke o udjelu ekstraktivnih tvari svih analiziranih uzoraka ovisno o temperaturi, vremenu i vrsti hidrolize prikazana je u tablici 15.

Tablica 15. Univarijantna analiza za podatke o ekstraktivnim tvarima

		Kiselina	Lužina	Alkohol
		SS		
	DF	ET[%]	ET[%]	ET[%]
Nulti član	1	124,92 ^{n.s.}	37,81 ^{n.s.}	15,34 ^{n.s.}
Temp	4	3,44 ^{n.s.}	2,31 ^{n.s.}	0,54 ^{n.s.}
Vrijeme	2	0,47 ^{n.s.}	0,03 ^{n.s.}	0,52 ^{n.s.}
Temp*Vrijeme	8	3,03 ^{n.s.}	0,76 ^{n.s.}	0,54 ^{n.s.}
Pogreška	30	0,53 ^{n.s.}	0,26 ^{n.s.}	0,18 ^{n.s.}

Statistička značajnost: + $p < 0.01$; n.s. - nije statistički značajno

DF – broj stupnjeva slobode izvora varijabilnosti; SS- vrijednosti zbroja kvadrata; Pogreška – pogreška modela; P – vjerojatnost prihvatanja nulte hipoteze

Utjecaji linearnih koeficijenata temperature i vremena te proizvoda (interakcije) vremena i temperature u modelu sadržaja ekstraktivnih tvari, kod uzoraka tretiranih kiselinom, kao i kod onih tretiranih lužinom i alkoholom nisu statistički značajni pri $p < 0,05$. Utjecaj greške također nije statistički značajan ni u jednom modelu sadržaja ekstraktivnih tvari.

Udio ekstraktivnih tvari u ljusci oraha nakon predtretmana hidrolizom u ovisnosti o vrsti (kiselina, lužina, alkohol) hidrolize, tri vremena trajanja predtretmana i pet različitih temperatura prikazan je u tablici 16. Različite srednje vrijednosti u istom stupcu s različitim slovom u eksponentu predstavljaju statističku razliku ($p \leq 0,05$) prema *Tukey post hoc* testu.

Tablica 16. Udio ekstraktivnih tvari u ljusci oraha nakon predtretmana kiselinom, lužinom i alkoholom

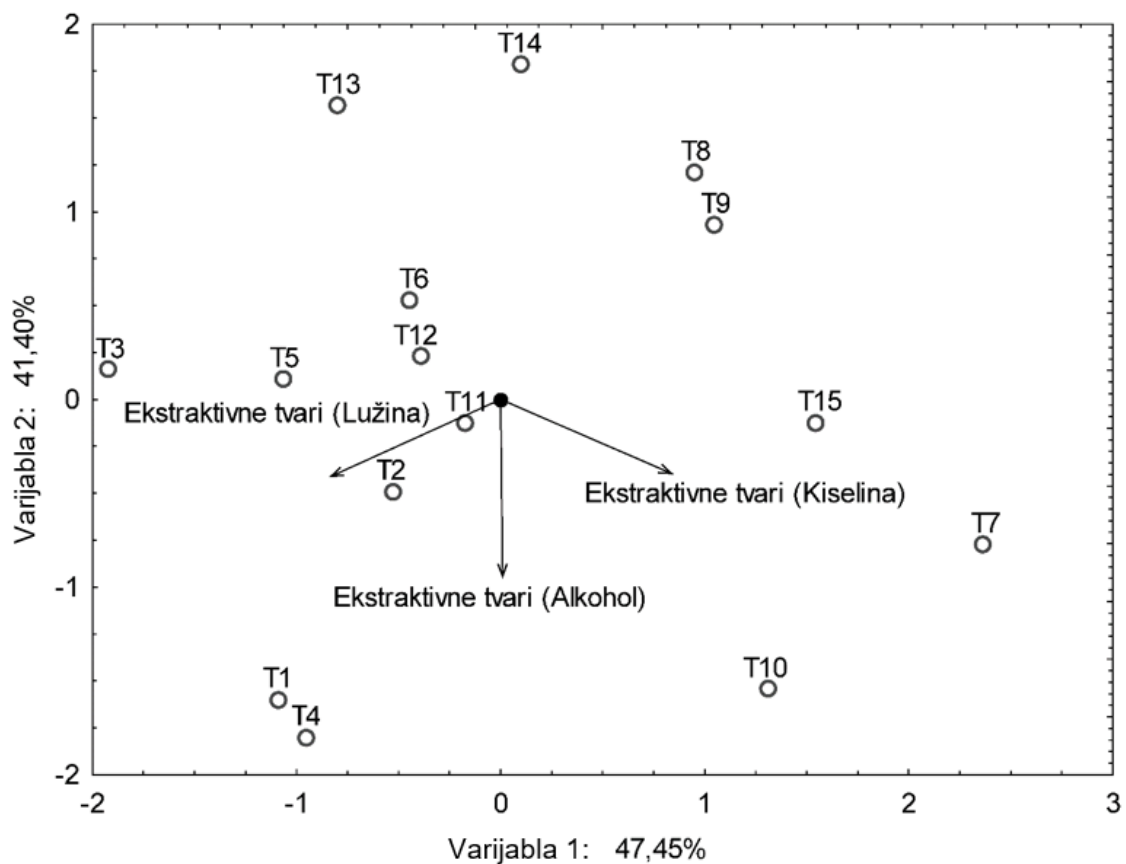
Tretman	Temperatura tretmana	Vrijeme tretmana (min)	Udio ekstraktivnih tvari nakon hidrolize kiselinom	Udio ekstraktivnih tvari nakon hidrolize lužinom	Udio ekstraktivnih tvari nakon hidrolize alkoholom
			[%]	[%]	[%]
T1		15	1,67±0,04 ^{cd}	1,34±0,05 ^{de}	0,82±0,14 ^{de}
T2	80 °C	30	1,64±0,04 ^{bcd}	1,10±0,24 ^{bcd}	0,65±0,01 ^{cd}
T3		45	1,26±0,04 ^{ab}	1,38±0,03 ^e	0,48±0,01 ^{abc}
T4		15	1,46±0,04 ^{abcd}	1,15±0,06 ^{cde}	0,96±0,12 ^e
T5	90 °C	30	1,32±0,02 ^{abc}	1,09±0,01 ^{bcd}	0,57±0,04 ^{bc}
T6		45	1,15±0,01 ^a	0,74±0,02 ^a	0,62±0,01 ^{cd}
T7		15	2,63±0,41 ^g	0,66±0,20 ^a	0,65±0,04 ^{cd}
T8	100 °C	30	1,79±0,01 ^{def}	0,62±0,09 ^a	0,38±0,02 ^{ab}
T9		45	1,84±0,05 ^{def}	0,62±0,03 ^a	0,43±0,04 ^{abc}
T10		15	2,14±0,04 ^f	0,73±0,03 ^a	0,90±0,14 ^e
T11	110 °C	30	1,78±0,01 ^{def}	1,06±0,08 ^{bc}	0,55±0,05 ^{bc}
T12		45	1,71±0,01 ^{cde}	1,09±0,07 ^{bcd}	0,47±0,03 ^{abc}
T13		15	1,15±0 ^a	0,87±0,05 ^{ab}	0,35±0,10 ^{ab}
T14	120 °C	30	1,38±0,20 ^{abc}	0,68±0 ^a	0,31±0,03 ^a
T15		45	2,07±0,23 ^{ef}	0,60±0,02 ^a	0,63±0,12 ^{cd}

Srednje vrijednosti u istom stupcu (različiti uzorci), s različitim eksponentom su statistički različite ($p \leq 0,05$), prema Tukeyjevom HSD testu

Provedenom statističkom analizom utvrđene su srednje vrijednosti i standardna devijacija promatranih uzoraka udjela ekstraktivnih tvari na 5 različitih temperatura te tri različita vremena za svaki temperaturni režim nakon predtretmana kiselinom, lužinom te alkoholom. Utvrđeno je da udio ekstraktivnih tvari u T7 tretmanu (100 °C, 30 min) ima

najvišu srednju vrijednost (2,63%) kod uzoraka nakon hidrolize kiselinom dok je najniža vrijednost prosjeka iznosila 0,31% za tretman T14 (120 °C, 30 min) kod uzoraka tretiranih alkoholom.

PCA analiza udjela ekstraktivnih tvari prikazana je na slici 46. Primjenom PCA analize analizirani su parametri koji imaju značajan utjecaj na raspodjelu uzoraka na osnovu dobivenih podataka u prvoj glavnoj komponenti, koja objašnjava 47,45% svih interakcija u promatranom skupu podataka.



Slika 46. Udio ekstraktivnih tvari u ljusci oraha nakon pretretmana - analiza glavnih komponenti

Na lijevoj strani dijagrama analize glavnih komponenti vidljivo je da tretman T3 ima najvišu vrijednost udjela ekstraktivnih tvari nakon alkalne hidrolize, tretman T4 nakon hidrolize alkoholom, dok tretman T7 ima najvišu vrijednost nakon hidrolize kiselinom.

4.3.1.5. Udio pepela u ljusci oraha nakon predtretmana

Također je određen udio pepela nakon predtretmana ovisno o vremenu, temperaturi i vrsti hidrolize. Univarijantna analiza varijance (ANOVA) za podatke o pepelu svih analiziranih uzoraka ovisno o temperaturi, vremenu i vrsti hidrolize prikazana je u tablici 17.

Tablica 17. Univarijantna analiza za podatke o pepelu

		Kiselina	Lužina	Alkohol
		SS		
	DF	Pepeo[%]	Pepeo[%]	Pepeo[%]
Nulti član	1	0,43 ^{n.s.}	144,44 ^{n.s.}	6,66 ^{n.s.}
Temp	4	0,05 ^{n.s.}	25,89 ^{n.s.}	0,25 ^{n.s.}
Vrijeme	2	0,00*	0,11 ^{n.s.}	0,11 ^{n.s.}
Temp*Vrijeme	8	0,00 ^{n.s.}	0,72*	0,03 ^{n.s.}
Pogreška	30	0,01 ^{n.s.}	0,91 ^{n.s.}	0,07 ^{n.s.}

Statistička značajnost: * $p < 0,05$; n.s. - nije statistički značajno

DF – broj stupnjeva slobode izvora varijabilnosti; SS- vrijednosti zbroja kvadrata; Pogreška – pogreška modela; P – vjerojatnost prihvatanja nulte hipoteze

Utjecaji linearnog koeficijenta temperature i proizvoda (interakcije) vremena i temperature u modelu sadržaja pepela kod uzoraka tretiranih kiselinom nisu statistički značajni, dok je utjecaj linearnog koeficijenta vremena statistički značajan na nivou $p < 0,05$. Također, utjecaji linearnih koeficijenata temperature i vremena u modelu sadržaja pepela kod uzoraka tretiranih lužinom nisu statistički značajni, dok se utjecaj proizvoda (interakcije) vremena i temperature pokazao najutjecajnije kod uzoraka tretiranih lužinom, statistički značajan na nivou $p < 0,05$. Utjecaji linearnih koeficijenata temperature i vremena te proizvoda (interakcije) vremena i temperature u modelu sadržaja pepela kod uzoraka tretiranih alkoholom nisu statistički značajni pri $p \leq 0,05$. Utjecaj greške nije statistički značajan ni u jednom modelu sadržaja pepela.

Provedenom statističkom analizom utvrđene su srednje vrijednosti i standardna devijacija promatranih uzoraka udjela pepela na 5 različitih temperatura te tri različita

vremena za svaki temperaturni režim nakon predtretmana kiselinom, lužinom te alkoholom. Različite srednje vrijednosti u istom stupcu s različitim slovom u eksponentu predstavljaju statističku razliku ($p \leq 0,05$) prema *Tukey post hoc* testu (tablica 18).

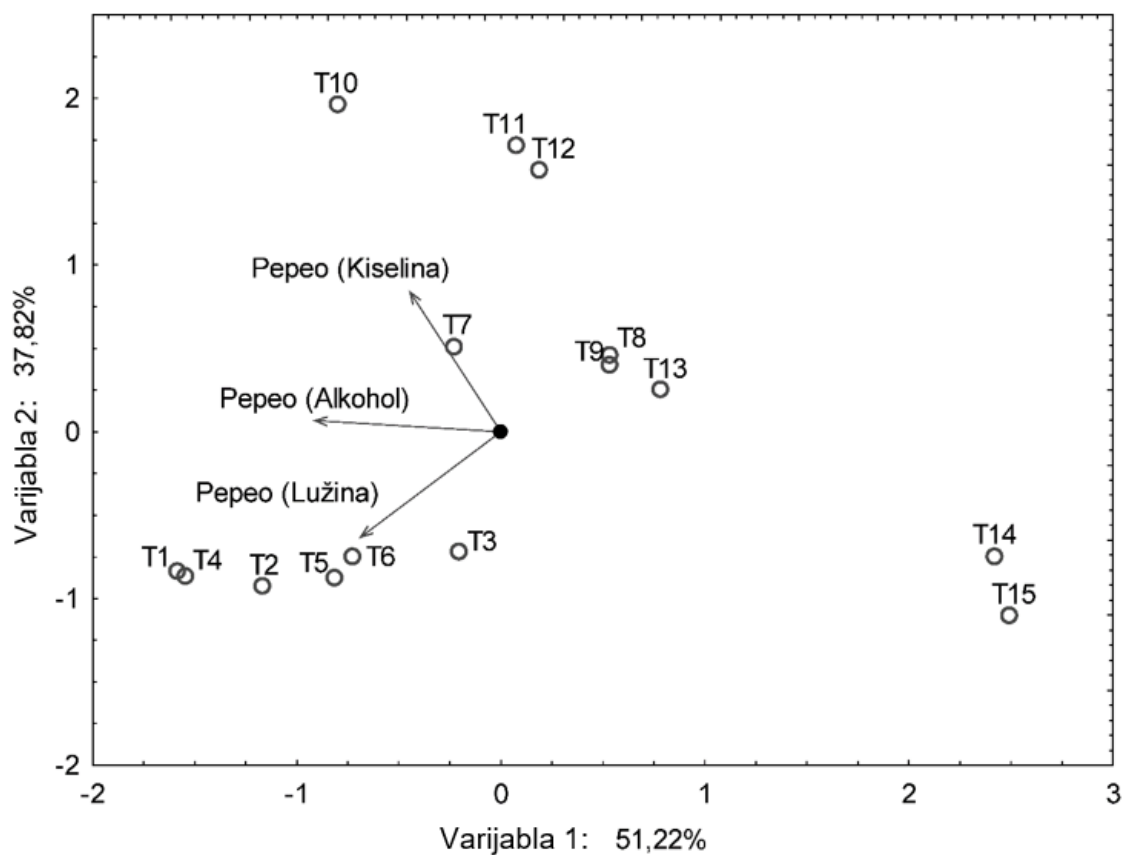
Tablica 18. Udio pepela u ljusci oraha nakon hidrolize kiselinom, lužinom i alkoholom

			Udio pepela nakon hidrolize kiselinom	Udio pepela nakon hidrolize lužinom	Udio pepela nakon hidrolize alkoholom
Tretman	Temperatura tretmana	Vrijeme tretmana (min)	[%]	[%]	[%]
T1	80 °C	15	0,10±0,01 ^c	3,05±0,15 ^c	0,47±0,06 ^{bcd}
T2		30	0,09±0,01 ^c	2,86±0,06 ^{bc}	0,45±0,01 ^{bcd}
T3		45	0,09±0,03 ^c	2,61±0,23 ^{bc}	0,34±0,1 ^{bc}
T4	90 °C	15	0,09±0,01 ^c	2,89±0,06 ^{bc}	0,49±0,06 ^d
T5		30	0,08±0,02 ^{abc}	2,44±0,21 ^b	0,46±0,01 ^{bcd}
T6		45	0,08±0,01 ^{bc}	2,43±0,5 ^b	0,44±0,02 ^{bcd}
T7	100 °C	15	0,09±0,02 ^c	1,09±0,12 ^a	0,48±0,04 ^{cd}
T8		30	0,09±0,01 ^c	1,04±0,02 ^a	0,39±0,07 ^{bcd}
T9		45	0,09±0 ^c	1,14±0,08 ^a	0,38±0,03 ^{bcd}
T10	110 °C	15	0,16±0,01 ^d	1,15±0,02 ^a	0,46±0,03 ^{bcd}
T11		30	0,16±0,01 ^d	1,28±0,07 ^a	0,34±0,06 ^{bc}
T12		45	0,15±0,01 ^d	1,32±0,22 ^a	0,33±0,04 ^{ab}
T13	120 °C	15	0,09±0,01 ^{bc}	1,13±0,01 ^a	0,36±0,01 ^{bcd}
T14		30	0,05±0,01 ^{ab}	1,15±0,01 ^a	0,19±0,01 ^a
T15		45	0,04±0,01 ^a	1,29±0,07 ^a	0,19±0,05 ^a

Srednje vrijednosti u istom stupcu (različiti uzorci), s različitim eksponentom su statistički različite ($p \leq 0,05$), prema Tukeyjevom HSD testu

Udio pepela bio je najmanji kod uzoraka tretiranih kiselinom gdje se kretao od 0,04% u uzorku tretiranom najduže i pri najvišoj temperaturi (45 min, 120 °C) do 0,16%, dok je najviši udio pepela bio kod uzoraka tretiranih lužinom te se kretao od 1,04% do čak 3,05% (uzorak tretiran 15 minuta pri 80 °C).

PCA analiza za udio pepela nakon predtretmana hidrolizom prikazana je na slici 47. Analizirani su parametri koji imaju značajan utjecaj na raspodjelu uzoraka na osnovu dobivenih podataka u prvoj glavnoj komponenti, koja objašnjava 51,22% svih interakcija u promatranom skupu podataka.



Slika 47. Udio pepela u ljusci oraha nakon pretretmana - analiza glavnih komponenti

Na gornjoj strani dijagrama analize glavnih komponenti vidljivo je da tretmani T10 i T11 imaju najvišu vrijednost udjela pepela nakon hidrolize kiselinom, tretman T1 nakon alkalne hidrolize, dok tretman T4 ima najvišu vrijednost nakon hidrolize alkoholom.

4.3.2. Analiza utekućene biomase ljuske oraha

Nakon utekućenja biomase ljuske oraha istražen je stupanj utekućenja i udio krute tvari (netopivi ostatak) te suha tvar i hidrosilni broj utekućene biomase nakon hidrolize kiselinom, lužinom i alkoholom ovisno o parametrima (vrijeme: 15 min, 30 min i 45 min i temperatura: 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C i 120 °C).

4.3.2.1. Stupanj utekućenja biomase ljuske oraha

Univarijantna analiza varijance (ANOVA) za podatke o postotku utekućenja svih analiziranih uzoraka ovisno o temperaturi, vremenu i vrsti hidrolize prikazana je u tablici 19.

Tablica 19. Univarijantna analiza za podatke o postotku utekućenja

		Kiselina		Lužina		Alkohol	
		SS					
	DF	postotak utekućenja [%]	netopivi ostatak [%]	postotak utekućenja [%]	netopivi ostatak [%]	postotak utekućenja [%]	netopivi ostatak [%]
Nulti član	1	351.633,05 ^{n.s.}	6.058,11 ^{n.s.}	354.734,58 ^{n.s.}	5.703,66 ^{n.s.}	355.322,10 ^{n.s.}	5.578,10 ^{n.s.}
Temp	4	47,37 ^{n.s.}	47,37 ^{n.s.}	39,01 ^{n.s.}	43,87 ^{n.s.}	84,90 ^{n.s.}	85,38 ^{n.s.}
Vrijeme	2	4,91 ^{n.s.}	4,91 ^{n.s.}	15,40 ^{n.s.}	18,81 ^{n.s.}	2,72 ^{n.s.}	2,64 ^{n.s.}
Temp*Vrijeme	8	23,07 ^{n.s.}	23,07 ^{n.s.}	40,69 ^{n.s.}	49,78 ^{n.s.}	15,28 ^{n.s.}	15,60 ^{n.s.}
Pogreška	30	8,72 ^{n.s.}	8,72 ^{n.s.}	6,15 ^{n.s.}	3,92 ^{n.s.}	4,28 ^{n.s.}	4,33 ^{n.s.}

Statistička značajnost: n.s. - nije statistički značajno

DF – broj stupnjeva slobode izvora varijabilnosti; SS- vrijednosti zbroja kvadrata; Pogreška – pogreška modela; P – vjerojatnost prihvatanja nulte hipoteze

Utjecaji linearnih koeficijenata temperature i vremena te proizvoda (interakcije) vremena i temperature nisu statistički značajni ni u jednom modelu postotka utekućenja. Slično, utjecaj greške također nije statistički značajan u jednom modelu postotka utekućenja. Stupanj utekućenja biomase ljuske oraha i udio netopivog ostatka nakon predtretmana u ovisnosti o vrsti hidrolize, vremenu trajanja predtretmana i temperaturi prikazani su u tablici 20.

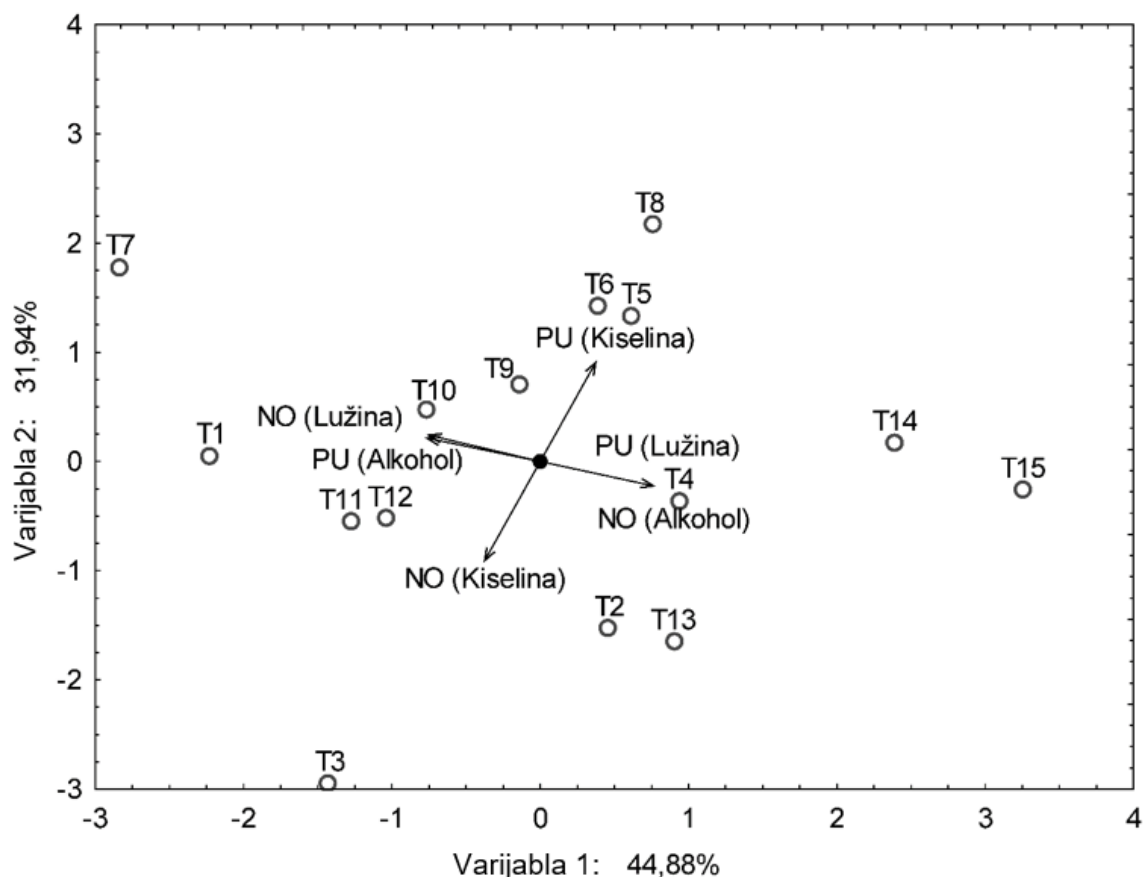
Tablica 20. Stupanj utekućenja biomase ljske oraha nakon hidrolize kiselinom, lužinom i alkoholom

Tretman	Temperatura tretmana	Vrijeme tretmana (min)	Stupanj utekućenja nakon hidrolize kiselinom		Stupanj utekućenja nakon hidrolize lužinom		Stupanj utekućenja nakon hidrolize alkoholom	
			PU [%]	NO [%]	PU [%]	NO [%]	PU [%]	NO [%]
T1	80 °C	15	87,74±0,72 ^{bcd} e	12,26±0,72 ^{cdef}	86,74±0,19 ^b	13,26±0,19 ^g	90,15±0,41 ^e	9,85±0,41 ^{ab}
T2		30	87,17±0,38 ^b	12,83±0,38 ^f	89,42±0,14 ^{defgh}	10,58±0,14 ^{bcd}	88,03±0,28 ^{cd}	11,97±0,28 ^{cd}
T3		45	85,32±0,36 ^a	14,68±0,36 ^g	89,34±0,52 ^{defg}	10,66±0,52 ^{bcd}	90,03±0,35 ^e	9,97±0,35 ^{ab}
T4	90 °C	15	88,38±0,26 ^{bcd} ef	11,62±0,26 ^{bcd} ef	90,76±0,13 ^h	9,24±0,13 ^a	89,27±0,61 ^e	10,73±0,61 ^{ab}
T5		30	89,80±0,69 ^{fg}	10,20±0,69 ^{ab}	90,26±0,39 ^{gh}	9,74±0,39 ^{ab}	90,10±0,09 ^e	9,83±0,10 ^a
T6		45	89,80±0,54 ^{fg}	10,2±0,54 ^{ab}	89,43±0,33 ^{defgh}	10,57±0,33 ^{bcd}	89,68±0,29 ^e	10,32±0,29 ^{ab}
T7	100 °C	15	89,07±0,14 ^{cdefg}	10,93±0,14 ^{abcde}	84,76±1,11 ^a	15,91±0,34 ^h	89,64±0,55 ^e	10,36±0,55 ^{ab}
T8		30	90,58±1,23 ^g	9,42±1,23 ^a	89,34±0,38 ^{defg}	10,66±0,38 ^{bcd}	89,44±0,16 ^e	10,56±0,16 ^{ab}
T9		45	88,99±0,5 ^{cdefg}	11,01±0,5 ^{abcde}	88,88±0,28 ^{cdef}	11,12±0,28 ^{cde}	89,54±0,67 ^e	10,46±0,67 ^{ab}
T10	110 °C	15	88,38±0,04 ^{bcd} ef	11,62±0,04 ^{bcd} ef	88,35±0,3 ^{cde}	11,65±0,3 ^{def}	89,78±0,05 ^e	10,22±0,05 ^{ab}
T11		30	87,50±0,53 ^{bc}	12,5±0,53 ^{ef}	88,17±0,36 ^{cd}	11,83±0,36 ^{ef}	89,85±0,18 ^e	10,12±0,24 ^{ab}
T12		45	87,59±0,4 ^{bcd}	12,41±0,4 ^{def}	87,67±0,46 ^{bc}	12,33±0,46 ^{fg}	89,02±0,45 ^{de}	10,98±0,45 ^{bc}
T13	(120 °C)	15	87,19±0,31 ^b	12,81±0,31 ^f	89,28±0,63 ^{defg}	10,72±0,63 ^{bcd}	87,18±0,12 ^{bc}	12,82±0,12 ^{de}
T14		30	89,27±0,52 ^{efg}	10,73±0,52 ^{abc}	89,53±0,33 ^{efgh}	10,47±0,33 ^{bc}	86,17±0,45 ^b	13,83±0,45 ^e
T15		45	89,15±0,37 ^{defg}	10,85±0,37 ^{abcd}	89,86±0,29 ^{fgh}	10,14±0,29 ^{abc}	85,00±0,26 ^a	15,00±0,26 ^f

PU – postotak utekućenja, NO – netopivi ostatak; Srednje vrijednosti u istom stupcu, s različitim eksponentom su statistički različite ($p \leq 0,05$), prema Tukeyjevom HSD testu

Provedenom statističkom analizom utvrđene su srednje vrijednosti i standardna devijacija promatranih uzoraka postotka utekućenja i udjela netopivog ostatka na 5 različitim temperatura te tri različita vremena za svaki temperaturni režim nakon predtretmana kiselinom, lužinom te alkoholom. Različite srednje vrijednosti u istom stupcu s različitim slovom u eksponentu predstavljaju statističku razliku ($p \leq 0,05$) prema *Tukey post hoc* testu. Utvrđeno je da postotak utekućenja u T4 tretmanu (hidroliza lužinom, 90 °C, 15 min) ima najvišu srednju vrijednost (90,76%) dok je najniža vrijednost prosjeka iznosila 84,76% za tretman T7 (hidroliza lužinom, 100 °C, 15 min).

Primjenom analize glavnih komponenti analizirani su parametri koji imaju značajan utjecaj na raspodjelu uzoraka na osnovu dobivenih podataka u prvoj glavnoj komponenti, koja objašnjava 44,88% svih interakcija u promatranom skupu podataka. PCA analiza stupnja utekućenja i udjela netopivog ostatka prikazana je na slici 48.



Slika 48. Stupanj utekućenja i netopivi ostatak – analiza glavnih komponenti

Na gornjoj desnoj strani dijagrama PCA analize vidljivo je da tretman T8 ima najvišu vrijednost postotka utekućena nakon hidrolize kiselinom, tretman T4 ima najvišu vrijednost nakon alkalne hidrolize, tretman T1 nakon hidrolize alkoholom.

4.3.2.2. Udio suhe tvari utekućene biomase ljuške oraha

Univarijantna analiza varijance (ANOVA) za podatke o udjelu suhe tvari svih analiziranih uzoraka ovisno o temperaturi, vremenu i vrsti hidrolize prikazana je u tablici 21.

Tablica 21. Univarijantna analiza za podatke o udjelu suhe tvari

		Kiselina	Lužina	Alkohol
		SS		
	DF	ST [%]	ST [%]	ST [%]
Nulti član	1	136.746,36 ^{n.s.}	135.656,29 ^{n.s.}	134.383,23 ^{n.s.}
Temp	4	40,81 ^{n.s.}	68,13 ^{n.s.}	181,09 ^{n.s.}
Vrijeme	2	4,30 ^{n.s.}	8,60*	30,25 ^{n.s.}
Temp*Vrijeme	8	39,48 ^{n.s.}	71,87 ^{n.s.}	34,49 ^{n.s.}
Pogreška	30	25,46 ^{n.s.}	25,67 ^{n.s.}	12,53 ^{n.s.}

Statistička značajnost: * p<0.05; n.s. - nije statistički značajno

DF – broj stupnjeva slobode izvora varijabilnosti; SS- vrijednosti zbroja kvadrata; Pogreška – pogreška modela; P – vjerojatnost prihvaćanja nulte hipoteze

Utjecaji linearnih koeficijenata temperature i vremena te proizvoda (interakcije) vremena i temperature nisu statistički značajni u modelima sadržaja suhe tvari kod uzoraka tretiranih kiselinom i alkoholom. Utjecaj linearnog koeficijenta vremena u modelu sadržaja suhe tvari, kod uzoraka tretiranih lužinom, pokazao se najutjecajnijim, statistički značajan na nivou p<0,05 dok se utjecaji linearnog koeficijenta temperature te proizvoda (interakcije) vremena i temperature nisu pokazali statistički značajni. Utjecaj greške nije statistički značajan ni u jednom modelu sadržaja celuloze.

Udio suhe tvari u ovisnosti o vrsti hidrolize, vremenu trajanja predtretmana i temperaturi prikazani su u tablici 22. Različite srednje vrijednosti u istom stupcu s različitim slovom u eksponentu predstavljaju statističku razliku ($p \leq 0,05$) prema *Tukey post hoc* testu.

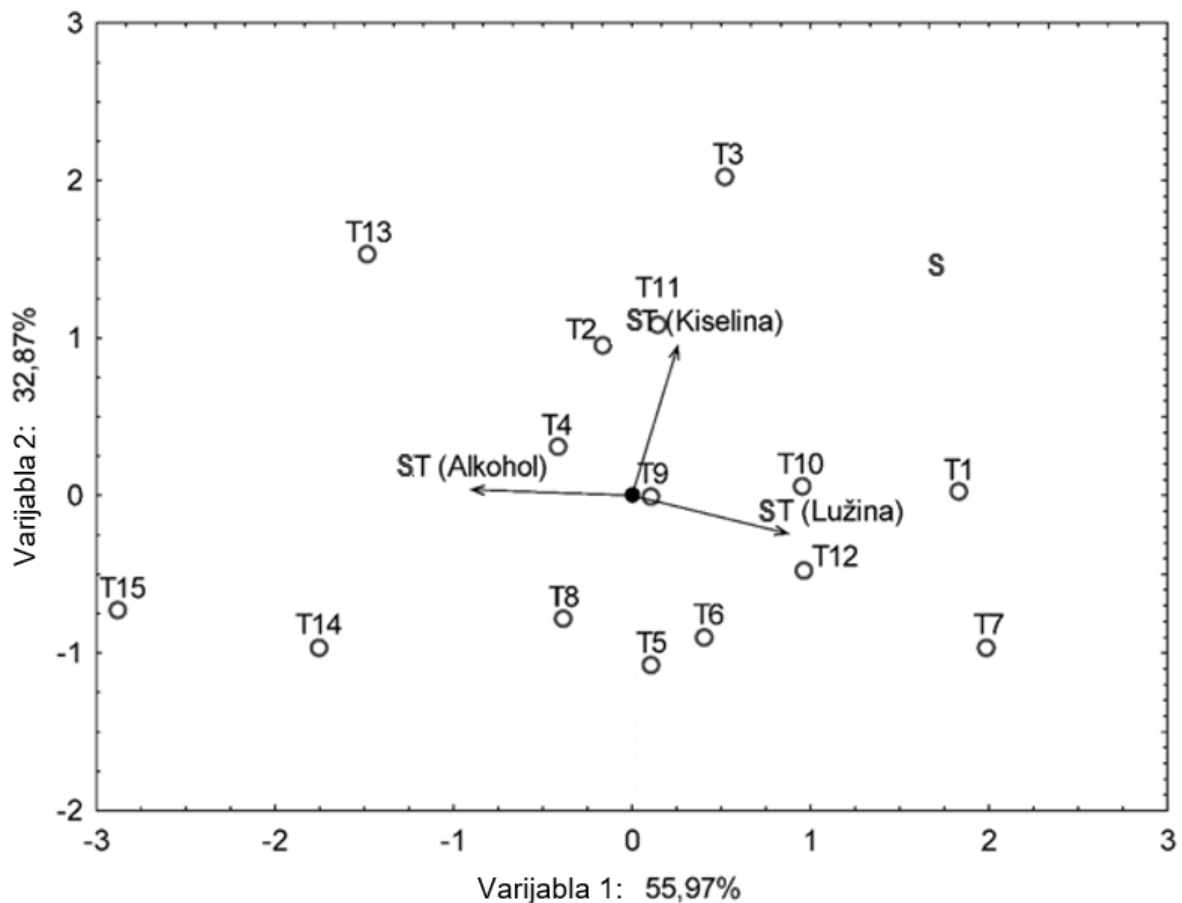
Tablica 22. Udio suhe tvari u biomasi ljuske oraha nakon hidrolize kiselinom, lužinom i alkoholom

Tretman	Temperatura tretmana	Vrijeme tretmana (min)	Udio suhe tvari nakon hidrolize kiselinom	Udio suhe tvari nakon hidrolize lužinom	Udio suhe tvari nakon hidrolize alkoholom
			ST [%]	ST [%]	ST [%]
T1	80 °C	15	55,71±0,75 ^{abcde}	57,48±0,59 ^{de}	51,81±0,42 ^a
T2		30	56,50±0,75 ^{bcde}	54,99±0,08 ^{abcd}	55,98±1,50 ^{de}
T3		45	58,08±0,37 ^e	54,82±2,09 ^{abcd}	54,18±0,27 ^{bcd}
T4	90 °C	15	55,11±0,97 ^{abcd}	52,31±1,24 ^a	52,82±0,29 ^{abc}
T5		30	53,59±1,37 ^a	55,04±0,37 ^{abcd}	53,69±0,44 ^{abc}
T6		45	53,97±0,43 ^{abc}	55,65±1,06 ^{bcd}	53,61±0,32 ^{abc}
T7	100 °C	15	54,52±1,10 ^{abcd}	58,87±0,44 ^e	52,46±0,25 ^{ab}
T8		30	53,84±1,07 ^{ab}	54,23±0,32 ^{abc}	54,51±0,04 ^{cd}
T9		45	55,07±0,84 ^{abcd}	54,61±1,68 ^{abc}	53,86±1,09 ^{bc}
T10	110 °C	15	55,44±0,23 ^{abcde}	55,94±0,27 ^{cd}	52,78±0,75 ^{abc}
T11		30	56,64±0,40 ^{cde}	54,55±0,97 ^{abc}	54,44±0,67 ^{cd}
T12		45	54,82±0,29 ^{abcd}	56,87±0,44 ^{cde}	53,64±0,41 ^{abc}
T13	120 °C	15	56,83±1,26 ^{de}	52,50±0,30 ^a	57,56±0,89 ^e
T14		30	53,27±0,70 ^a	52,94±0,91 ^{ab}	57,30±0,26 ^e
T15		45	53,49±1,75 ^a	52,76±0,30 ^a	61,06±0,31 ^f

Srednje vrijednosti u istom stupcu (različiti uzorci), s različitim eksponentom su statistički različite ($p \leq 0,05$), prema Tukeyjevom HSD testu

Provedenom statističkom analizom utvrđene su srednje vrijednosti i standardna devijacija promatranih uzoraka udjela suhe tvari na 5 različitih temperatura te tri različita vremena za svaki temperaturni režim nakon predtretmana kiselinom, lužinom te alkoholom. Utvrđeno je da udio suhe tvari u T1 tretmanu (80 °C, 15 min) ima najnižu srednju vrijednost (51,81%) kod uzoraka nakon hidrolize alkoholom dok je najviša vrijednost prosjeka iznosila 61,06% za tretman T15 (120 °C, 45 min) kod uzoraka također tretiranih alkoholom.

Primjenom PCA analize analizirani su parametri koji imaju značajan utjecaj na raspodjelu uzoraka na osnovu dobivenih podataka u prvoj glavnoj komponenti, koja objašnjava 55,97% svih interakcija u promatranom skupu podataka stoga je na slici 49 prikazana analiza glavnih komponenti udjela analiza suhe tvari utekućene biomase ljuske oraha nakon hidrolize.



Slika 49. Udio suhe tvari utekućene biomase ljuske oraha – analiza glavnih komponenti

Na lijevoj strani dijagrama PCA analize vidljivo je da tretman T15 ima najvišu vrijednost udjela suhe tvari nakon hidrolize alkoholom (52,46%), dok tretman T7 ima najveću vrijednost

nakon hidrolize lužinom (58,87%), a tretman T3 pokazao je najviši udio suhe tvari nakon hidrolize kiselinom (58,08%).

4.3.2.3. Hidroksilni broj utekućene biomase ljuske oraha

Univarijantna analiza varijance (ANOVA) za podatke o OH-broju svih analiziranih uzoraka ovisno o temperaturi, vremenu i vrsti hidrolize prikazana je u tablici 23.

Tablica 23. Univarijantna analiza za podatke o OH-broju

		Kiselina	Lužina	Alkohol
		SS		
	DF	OH broj [%]	OH broj [%]	OH broj [%]
Nulti član	1	60.173.274,05 ^{n.s.}	62.340.040,40 ^{n.s.}	58.676.417,31 ^{n.s.}
Temp	4	186.572,88 ^{n.s.}	115.541,33 ^{n.s.}	204.769,29 ^{n.s.}
Vrijeme	2	7.498,43 ^{n.s.}	76.375,67 ^{n.s.}	6.183,08 ^{n.s.}
Temp*Vrijeme	8	125.759,90 ^{n.s.}	175.593,60 ^{n.s.}	40.739,04 ^{n.s.}
Pogreška	30	1,71 ^{n.s.}	1,43 ^{n.s.}	1,95 ^{n.s.}

Statistička značajnost: n.s. - nije statistički značajno

DF – broj stupnjeva slobode izvora varijabilnosti; SS- vrijednosti zbroja kvadrata; Pogreška – pogreška modela;

P – vjerojatnost prihvatanja nulte hipoteze

Utjecaji linearnih koeficijenata temperature i vremena te proizvoda (interakcije) vremena i temperature nisu statistički značajni ni u jednom modelu sadržaja hidroksilnog broja.

OH-broj određen je za sve uzorke utekućene biomase ljuske oraha nakon hidrolize kiselinom, lužinom i alkoholom u ovisnosti o temperaturi i vremenu trajanja predtretmana, a srednje vrijednosti sa standardnom devijacijom prikazane su u tablici 24. Različite srednje vrijednosti u istom stupcu s različitim slovom u eksponentu predstavljaju statističku razliku ($p \leq 0,05$) prema *Tukey post hoc* testu.

Tablica 24. OH-broj utekućene biomase ljske oraha nakon hidrolize kiselinom, lužinom i alkoholom

OH broj					
Tretman	Temperatura tretmana	Vrijeme tretmana (min)	OH broj nakon hidrolize kiselinom	OH broj nakon hidrolize lužinom	OH broj nakon hidrolize alkoholom
T1	80 °C	15	1104,80±0,2 ^e	1059,97±0,15 ^b	1178,90±0,26 ^h
T2		30	1071,13±0,32 ^b	1222,10±0,36 ^k	1069,93±0,31 ^d
T3		45	928,13±0,15 ^a	1205,13±0,32 ⁱ	1204,03±0,06 ^l
T4	90 °C	15	1101,13±0,32 ^d	1277,13±0,15 ⁿ	1204,27±0,25 ^l
T5		30	1192,07±0,21 ^h	1288,03±0,06 ^o	1217,03±0,25 ⁿ
T6		45	1249,27±0,25 ⁿ	1201,07±0,06 ^g	1193,10±0,1 ^j
T7	100 °C	15	1203,07±0,12 ⁱ	922,03±0,15 ^a	1181,33±0,31 ⁱ
T8		30	1242,07±0,31 ^m	1260,37±0,4 ^m	1159,07±0,12 ^f
T9		45	1235,17±0,15 ^l	1182,27±0,23 ^f	1095,23±0,25 ^e
T10	110 °C	15	1212,83±0,38 ^j	1151,07±0,12 ^e	1202,43±0,45 ^k
T11		30	1139,33±0,31 ^f	1125,17±0,15 ^d	1210,10±0,17 ^m
T12		45	1150,17±0,15 ^g	1119,13±0,15 ^c	1167,43±0,38 ^g
T13	120 °C	15	1084,07±0,12 ^c	1210,13±0,15 ^j	1025,30±0,26 ^c
T14		30	1219,07±0,21 ^k	1227,07±0,06 ^l	1008,10±0,17 ^a
T15		45	1213,20±0,17 ^j	1204,37±0,32 ^h	1012,13±0,15 ^b

Srednje vrijednosti u istom stupcu (različiti uzorci), s različitim eksponentom su statistički različite ($p \leq 0,05$), prema Tukeyjevom HSD testu

Provedenom statističkom analizom utvrđene su srednje vrijednosti i standardna devijacija promatranih uzoraka OH-broja na 5 različitih temperatura te tri različita vremena za svaki temperaturni režim nakon predtretmana kiselinom, lužinom te alkoholom. Utvrđeno je da OH-broj u T7 tretmanu (100 °C, 15 min) ima najnižu srednju vrijednost (922,03) kod uzoraka nakon

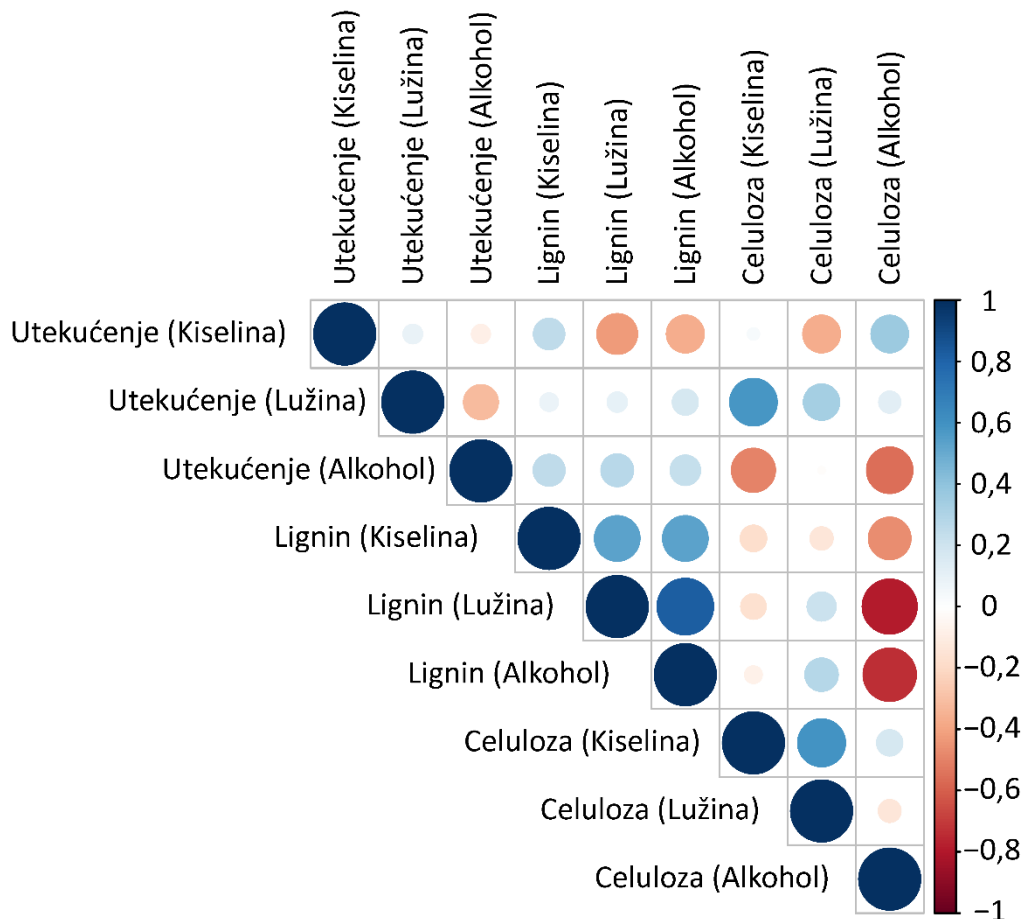
hidrolize lužinom dok je najviša vrijednost prosjeka iznosila 1.288,03 za tretman T5 (90 °C, 30 min) također kod uzoraka tretiranih lužinom.

4.3.3. Korelacija udjela celuloze i lignina i svojstava utekućene biomase ljske oraha

Nakon istraživanja strukturalnih svojstava biomase ljske oraha i svojstava utekućene biomase napravljena je analiza korelacija udjela celuloze i lignina te svojstava utekućene biomase, odnosno istražen je utjecaj udjela celuloze i lignina na postotak utekućenja te na vrijednosti hidroksilnog broja svih uzoraka. Korelacijska analiza parametara celuloze i lignina i svojstava utekućene biomase ljske oraha provedena je putem *Rstudia* i srodnih paketa (*corrplot*).

4.3.3.1. Analiza utjecaja udjela celuloze i lignina na postotak utekućenja

Analizirana je korelacija udjela celuloze i stupnja utekućenja te udjela lignina i stupnja utekućenja za svaki uzorak tretiran kiselinom, lužinom ili alkoholom pri pet različitih temperatura i tijekom tri različita vremena trajanja predtretmana. Dijagramom korelacije prikazuju se korelacije između promatranih varijabli, a navedena korelacija je prikazana grafički na slici 50.



Slika 50. Korelacija udjela celuloze i lignina i postotka utekućenja

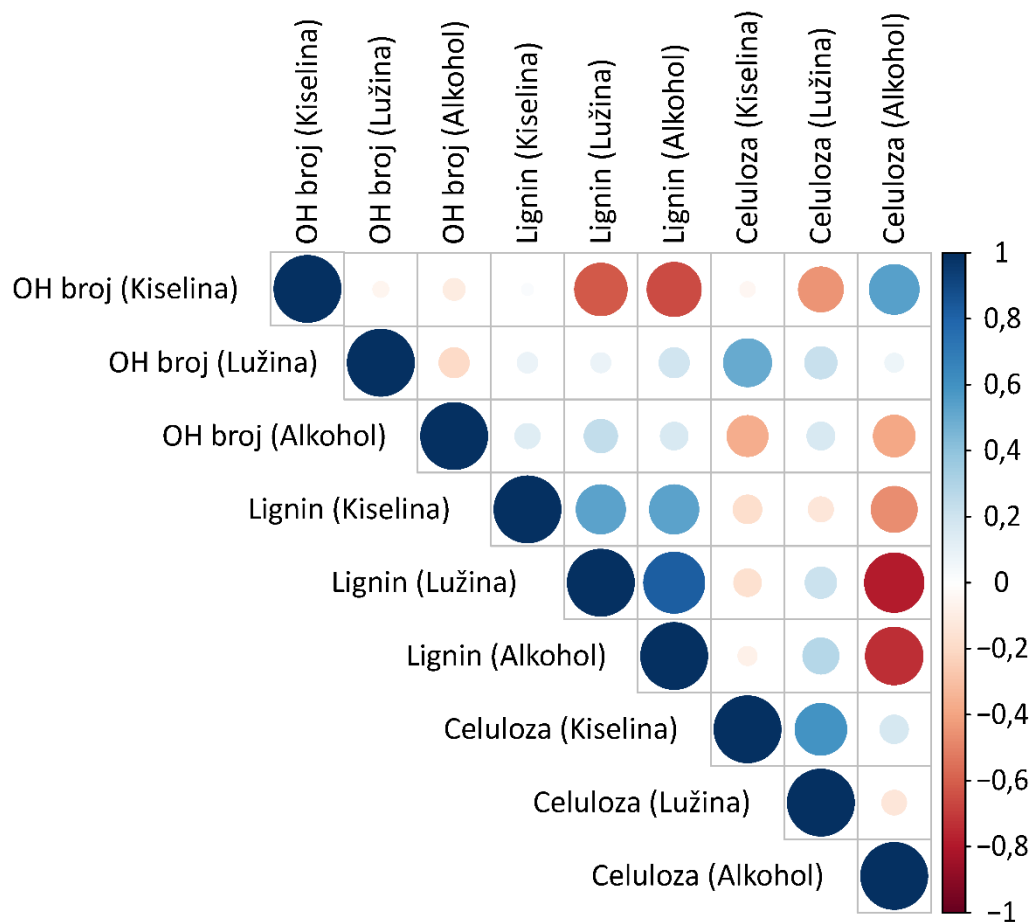
Dijagram korelacijske matrice prikazuje koeficijente korelacije između varijabli. Plavom bojom prikazane su pozitivne vrijednosti koeficijenta korelacije, a crvenom negativne vrijednosti. Intenzitet boje u krugu proporcionalan je koeficijentu korelacije. Na slici 50 može se uočiti da je varijabla utekućenje (kiselina) u pozitivnoj korelaciji s varijablom lignin (kiselina) s vrijednošću 0,25 te s varijablom celuloza (kiselina) s vrijednošću 0,04. Varijabla utekućenje (lužina) je u pozitivnoj korelaciji s varijablom lignin (lužina) s vrijednošću 0,10 te s varijablom celuloza (lužina) s vrijednošću 0,34 dok je varijabla utekućenje (alkohol) u pozitivnoj korelaciji s varijablom lignin (alkohol) s vrijednošću 0,26, a s varijablom celuloza (alkohol) u negativnoj s vrijednošću -0,56 koja je statistički značajna kod $p < 0.05$.

Vidljivo je također da varijabla celuloza (lužina) ima najveći pozitivni korelacijski koeficijent, odnosno značajan utjecaj na postotak utekućenje nakon predtretmana alkalnom hidrolizom. Varijabla lignin nakon predtretmana alkoholom ima najveći negativni korelacijski koeficijent s varijablom celuloza s vrijednošću -0,74 koja je statistički značajna kod $p < 0.05$,

dok je udio lignina nakon hidrolize lužinom u pozitivnoj korelaciji s udjelom celuloze (lužina) s vrijednošću 0,21, a udio lignina nakon predtretmana kiselinom je u negativnoj korelaciji s udjelom celuloze (s vrijednošću 0,18).

4.3.3.2. Analiza utjecaja udjela celuloze i lignina na hidroksilni broj

Također je istražena i korelacija udjela celuloze i lignina te OH-broja. Dijagramom korelacije prikazane su korelacije između promatranih varijabli, pri čemu su pozitivne vrijednosti koeficijenta korelacije prikazane plavom bojom, a negativne crvenom bojom (slika 51).



Slika 51. Korelacija udjela celuloze i lignina i OH-broja

Dijagram korelacijske matrice prikazuje koeficijente korelacije između varijabli udjela celuloze i lignina te OH-broja. Plavom bojom prikazane su pozitivne vrijednosti koeficijenta korelacije, a crvenom negativne vrijednosti. Intenzitet boje u krugu proporcionalan je koeficijentu korelacije. Na slici 51 može se uočiti da je varijabla OH broj (kiselina) u pozitivnoj korelaciji s varijablom lignin (kiselina) s vrijednošću 0,03 dok je s varijablom celuloza (kiselina) u negativnoj korelaciji s vrijednošću -0,05. Varijabla OH broj (lužina) je u pozitivnoj korelaciji s varijablom lignin (lužina) s vrijednošću 0,08 te s varijablom celuloza (lužina) s vrijednošću 0,23 dok je varijabla OH broj (alkohol) u pozitivnoj korelaciji s varijablom lignin (alkohol) s vrijednošću 0,16, a s varijablom celuloza (alkohol) u negativnoj vrijednošću -0,38.

Vidljivo je također da varijabla celuloza (lužina) ima najveći pozitivni korelacijski koeficijent, odnosno značajan utjecaj na OH broj nakon predtretmana alkalnom hidrolizom. Varijabla lignin nakon predtretmana alkoholom ima najveći negativni korelacijski koeficijent s varijablom celuloza s vrijednošću -0,74 koja je statistički značajna kod $p < 0,05$, dok je udio lignina nakon hidrolize lužinom u pozitivnoj korelaciji s udjelom celuloze (lužina) s vrijednošću 0,21, a udio lignina nakon predtretmana kiselinom je u negativnoj korelaciji s udjelom celuloze (s vrijednošću 0,18).

5. RASPRAVA

5.1. Veličina čestica prosijavanjem ljuške oraha

Prilikom prosijavanja biomase ljuške oraha nakon mehaničke predobrade kroz standardizirana sita (ISO – 3310.1) različitih dimenzija oka u rasponu od $< 0,30$ do $> 1,40$ mm napravljen je granulometrijski sastav. Najveći udio prosijane biomase (41%) bio je veličine između $600 \mu\text{m}$ – $1,25$ mm, 27% su čestice veće od $1,4$ mm, 22% su najsitnije čestice ($< 0,30$), dok je ukupno 10% čestica bilo od $0,30$ do $0,6$ mm (5%) i $1,25$ do $1,4$ mm (5). Vidal i sur. (2011.) opisali su utjecaj veličine čestica na konverziju lignocelulozne biomase na primjeru proizvodnje bioetanol. Pokazalo se da veličina čestica u ograničenoj mjeri može utjecati na enzimsku razgradnju biomase obzirom da je usitnjavanje omogućilo povećanje razine pretvorbe do maksimalno 50%, dok su kemijske modifikacije omogućile konverziju veću od 70 %, neovisno o veličini čestica biomase.

Veličina čestica sirovine ima značajan utjecaj na daljnje procese, odnosno na proces utekučenja biomase. Također, veličina čestica biomase može utjecati na ekonomičnost biotehnoških procesa i proizvodnje temeljene na lignoceluloznoj biomasi budući da utječe na prinos te na energetske troškove (Vidal i sur., 2011.). Budući da je modul uniformnosti pokazao da u više puta usitnjenim i prosijanim uzorcima u ovom istraživanju prevladavaju srednje čestice, za daljnje analize su izabrane upravo čestice između $600 \mu\text{m}$ i $1,25$ mm. Navedenih čestica bilo je 41% stoga je odabirom ove veličine smanjeno vrijeme mljevenja i prosijavanja.

5.2. Osnovna fizikalno-kemijska svojstva ljuške oraha

Laboratorijskim analizama utvrđena su važnija energetska svojstva biomase tijekom energetske iskoristivosti izgaranjem biomase ljuške oraha: negorive tvari (voda, pepeo, koks, fiksirani ugljik, dušik), gorive tvari (ugljik, vodik, kisik, sumpor, hlapive tvari) te ogrjevna vrijednost (gornja i donja).

5.2.1. Negorive tvari biomase ljuske oraha

5.2.1.1. Sadržaj vode

Udio vode u prethodno prirodno osušenim uzorcima analizirane biomase ljuske oraha prije predtretmana hidrolizom iznosio je 12,23%. Prema literaturnim navodima (Bilandžija i sur., 2012.) udio vlage u ljusci oraha je nešto niži (3,65%) nego u ovom istraživanju, dok su isti autori za udio vlage u ljusci lješnjaka naveli 5,12%, a u ljusci badema 6,68%. Matin i sur. (2013.) u svojim analizama utvrđuju 12,69% za ljusku oraha i 16,75% za ljusku lješnjaka. Voda je nesagorivi sastojak i u gorivu nepoželjni sastojak te ima izravni učinak na ogrjevnu vrijednost biomase zbog količine topline koja se troši na njeno isparavanje, a optimalni sadržaj vode u poljoprivrednoj biomasi za sve oblike termokemijske konverzije biomase u gorivo je između 10 i 15% (Ross i sur., 2008.). Kako vremenski uvjeti tijekom uzgoja utječu na vlagu, očito je da je godina utjecala na razliku.

Međutim, vidljivo je da je sadržaj vode u biomasi unutar literaturnih navoda, što ljusku oraha čini dobrom sirovinom.

5.2.1.2. Sadržaj pepela

Sadržaj pepela u biomasi poljoprivrednih kultura je veći od onog u drvnj biomasi budući da količina pepela ovisi o tipu biomase. Sadržaj pepela u poljoprivrednoj biomasi kreće se od 2% do 25%. (Jurišić i sur., 2016.). Pepeo je jedna od najbitnijih karakteristika biomase, a nastaje istodobno prirodno i tehnički iz organskih, anorganskih te plinovitih tvari prilikom izgaranja biomase (Vassiliev i sur., 2010.). Sadržaj pepela u uzorcima analizirane biomase ljuske oraha prije predtretmana hidrolizom iznosio je 1,26%, što je nešto niže od rezultata dobivenih u istraživanju Antonovića i sur. (2007.) čiji je prosjek sadržaja pepela u oko 1,31% dok su Bilandžija i sur. (2012.) dobili značajno viši udio pepela u ljusci oraha i iznosio je 5,39%, a u ljusci lješnjaka 3,81% te u ljusci badema 3,38%. Matin i sur. (2013.) u svojim analizama navode nešto niži udio pepela nego u ovom istraživanju budući da navode udio pepela od 1,11% za ljusku oraha te 1,01% za ljusku lješnjaka. Pepeo ima katalitički utjecaj na termičku razgradnju, odnosno viša koncentracija pepela rezultira većom koncentracijom ugljena i plinova (McKendry, 2002b; Obenberger i Thek, 2004.; Van Loo i Koppejan, 2008.), te prilikom upotrebe biomase u energetske svrhe veće količine pepela uzrokuju stvaranje čađe i korozije u sustavima za izgaranje biomase (Biedermann i sur., 2005.). Dakle, što je prisutan niži udio pepela, to je biomasa kvalitetnija.

5.2.1.3. Sadržaj koksa

Sadržaj koksa predstavlja ostatak suhe destilacije te što ga ima više, gorivo je kvalitetnije (Boboulos, 2010.; Francescato i sur., 2008.). Sadržaj koksa u istraživanim uzorcima biomase ljuske oraha bio je 17,15%, dok su Bilandžija i sur. (2012.) utvrdili 20,90% koksa u ljusci oraha, dok Matin i sur. (2013.) u svojim analizama navode udio koksa od 1,11% za orah i 1,01% za lješnjak. U istraživanju Bilandžija i sur. (2017.) dobili su sadržaj koksa 16,32% za badem, 9,54% za maslinu i 16,38% za smokvu, dok su za iste voćne vrste, Krička i sur. (2008.) dobili nešto više udjele koksa (20,55%). Usporedbom utvrđenih sadržaja koksa s dostupnim podacima (Bilandžija i sur., 2012.) orezane biomase orašastih plodova i ostale hortikulturne biomase u Hrvatskoj može se utvrditi da istraživani uzorci imaju približno isti sadržaj koksa kao i ostala poljoprivredna biomasa (ljuska lješnjaka 16,8% te ljuska badema 20,55%). Također, usporedbom istraživane biomase ljuske oraha te ostalih kultura u istraživanjima drugih autora može se zaključiti da su utvrđene vrijednosti usporedive i literaturno su potvrđene.

5.2.1.4. Sadržaj fiksiranog ugljika

Sadržaj fiksiranog ugljika predstavlja, uz pepeo, kruti ostatak nakon gorenja odnosno ispuštanja hlapivih tvari, a prema Vanloo i Koppejan (2002.) varira od 15% do 25%.

Usporedbom s ostalim podacima i sirovinama koje se koriste u svrhu izgaranja biomase, vrijednosti fiksiranog ugljika bile su slične i kretale su oko 15% u istraživanim košticama trešnje i višnje (Bilandžija i sur., 2012.; Jurišić i sur., 2016.), 19% u istraživanim ljuskama lješnjaka (Matin i sur., 2013.), a udio fiksiranog ugljika koje su dobili Bilandžija i sur. (2012.) su: 13,05% kod ljuske oraha te 19,00% za ljuske lješnjaka i 13,87% kod ljuski badema, što je sukladno s rezultatima dobivenim u ovom istraživanju gdje je udio fiksiranog ugljika iznosio 15,59%. Dobiveni sadržaj fiksiranog ugljika u donjim je granicama prosječnih vrijednosti.

5.2.1.5. Sadržaj dušika

Sadržaj dušika analizirane ljuske oraha iznosio je 0,56%, što je nešto više od vrijednosti koje navode Uzun i Yaman (2015.) za ljuske oraha (0,46%). Cattolica i sur. (2016.) navode puno viši udio dušika u ljuskama badema (0,68%). Tek je nešto veća razlika

u utvrđenom dušiku uspoređujući s rezultatima od 1,09% kod lješnjaka koliko su dobili Kaya i sur. (2017.), a manja u usporedbi s rezultatima dobivenim u istraživanjima provedenih od strane Matin i sur. (2013.) koji su dobili najveću vrijednost od 0,38% za određenu sortu lješnjaka. Drvo ima najmanji sadržaj dušika od 0,1% (Vassilev i sur, 2010.). Demirbas (2005.) navodi sadržaj dušika od 1,6% kod ljuski lješnjaka, dok su Garcia i sur. (2012.) dobili manji sadržaj dušika u iznosu od 0,27% za ljusku lješnjaka, 0,22% za ljusku oraha te 0,30% za ljusku badema. Do ovih je razlika najvjerojatnije došlo zbog različitog načina gnojidbe nasada. Prilikom izgaranja biomase dio dušika se spaja s kisikom u atmosferi tvoreći dušikove okside (NO_x) koji imaju negativan utjecaj na okoliš (Garcia i sur., 2012.). Također, dušik smanjuje ogrjevnu vrijednost biomase i ne sudjeluje u procesu izgaranja, stoga je manji sadržaj dušika u biomasi poželjan obzirom na ogrjevnu vrijednost, ali i na to da što ga ima manje, manji je i utjecaj na okoliš.

Iz navedenih podataka vidljivo je da ljuska oraha ima nizak sadržaj dušika, jednako kao i ostale sirovine korištene za izgaranje te da udio dušika u biomasi varira od 0,2% do preko 1% kako navodi Jenkins (1998.). S obzirom na to da dušikovi oksidi uvelike utječu na onečišćenje atmosfere, poželjne su što niže vrijednosti dušika te je s toga aspekta istraživana ljuska vrlo pogodna sirovina.

5.2.2. Gorive tvari ljuske oraha

Sadržaj gorivih tvari predstavlja sadržaj svih tvari koje kada su dovedene do temperature zapaljenja, započinu lančanu oksidacijsku reakciju pri čemu nastaje oslobađanje energije, odnosno gorenje. Od gorivih tvari istraženi su sadržaji vodika (H), ugljika (C), sumpora (S) i kisika (O) te hlapivih tvari (HT) (Glassman, 2008).

5.2.2.1. Sadržaj ugljika

Sadržaj ugljika iznosio je 52,11% što je više usporede li se rezultati s istraživanjem Garcie i sur. (2012.) koji navode da je sadržaj ugljika u biomasi orašastih plodova oko 46% te istraživanjem Uzuna i Yamana (2015.) koji su dobili vrijednost od 47,5% za ljuske oraha dok su Matin i sur. (2013.) u svojem istraživanju utvrdili nešto veće vrijednosti: 56,08% ugljika za orah i 57,55% za lješnjak.

Usporedivši dobivene vrijednosti sadržaja ugljika s nekim drugim literaturnim podacima, dobivene vrijednosti ugljika kod istraživane biomase oraha su veće, pogotovo ako govorimo o ljuskama lješnjaka. Kaya i sur. (2017.) navode udio ugljika od 47,77% dok Demirbas (2015.) navodi 51,60% kod ljuski lješnjaka, a Cattolica i sur. (2016.) navode oko 47-48% u ljuskama badema. Ukupni sadržaj ugljika kod ljuski oraha usporediv je i sa sadržajem ugljika tradicionalno korištenih sirovina za izgaranje i proizvodnju energije. Garcia i sur. (2012.) su dobili vrijednosti sadržaja ugljika kod drvene biomase, točnije biomase crne topole od 58,30% te kod drvene biomase stabla breskve od 59,59%. Sadržaj ugljika kod stabljike kukuruza je 48,26% (Matin i sur., 2016.), a kod pšenice se kreće od 46,2% do 49,4% (McKendry, 2002.; Vassilev i sur., 2010.; Eriksson i sur., 2012.; Garcia i sur., 2012.). Proizlazi da su dobivene vrijednosti u okvirima literaturnih navoda.

5.2.2.2. Sadržaj vodika

Vodik se kao element u biomasi ljuske oraha nalazi u malim količinama. Općenito, sadržaj vodika u biomasi je oko 6%, a veći sadržaj vodika dovodi i do veće ogrjevne vrijednosti (Jenkins, 1998.).

Sadržaj vodika iznosio je 5,86% što je niže usporede li se rezultati s istraživanjem Garcie i sur. (2012.) koji navode da sadržaj vodika iznosi 6,27% kod ljuski oraha, 6,14% kod lješnjaka te 5,67% kod badema, dok Uzun i Yaman (2015.) navode udio vodika u ljusci oraha 6,39%. Dobivena vrijednost u ovom istraživanju je gotovo identična onoj koju navode Kaya i sur. (2017.) od 5,82% u ljuskama lješnjaka, a Cattolica i sur. (2016.) navode oko 5,50% u ljuskama badema. Matin i sur. (2013.) u svojim analizama utvrđuju nešto više vrijednosti udjela vodika i to 6,55% za ljusku oraha i 7,11% za ljusku lješnjaka. Prema istraživanju Garcia i sur. (2011.) biomasa ljuske kestena ima nešto niže vrijednosti vodika (5,17%) kao i ljuska pistacija (5,16%) dok ljuska kikirikija ima nešto više vrijednosti (6,40%). Proizlazi da su dobivene vrijednosti u okvirima literaturnih navoda.

5.2.2.3. Sadržaj sumpora

Sumpor (S) je najmanje zastupljen element te se on u biomasi obično nalazi u tragovima. Sadržaj sumpora (S) kao također i sadržaj dušika utječe na emisije nepoželjnih plinova (SO₂) pri izgaranju biomase (Garcia i sur., 2012.) pa je stoga poželjno da biomasa ima niže koncentracije. Udio sumpora bio je 0,23% što je nešto više nego što navode Garcie

i sur. (2012.) koji su utvrdili sadržaj sumpora kod ljuski oraha od 0,10%, lješnjaka 0,16% te ljuski badema 0,22%. Demirbas (2005.) je utvrdio da ljuska lješnjaka sadrži 0,04% sumpora što je značajno niže od vrijednosti udjela sumpora u ovom istraživanju, a slične rezultate su dobili i Matin i sur. (2013.) koji u svojim analizama utvrđuju podatke od 0,04% za ljusku oraha i 0,07% za ljusku lješnjaka. Većina biomase ima sadržaj sumpora manji od 0,2%, uz nekoliko izuzetaka od 0,5% do 0,7% (Demirbas, 2004.). Sumporovi oksidi (SO_x) nastali tijekom izgaranja, značajno doprinose onečišćenju zraka lebdećim česticama, stvaranju kiselih kiša i smoga, odnosno općenito doprinose onečišćenju atmosfere. Budući da biomasa ima zanemariv sadržaj sumpora, njezino izgaranje ne pridonosi značajnoj emisiji sumporovih oksida (Telmo i sur., 2010.).

5.2.2.4. Sadržaj kisika

U istraživanoj biomasi ljuske oraha udio kisika iznosio je 42,2% što je nešto niža vrijednost od one koju navode Garcia i sur. (2012.) za ljusku oraha (46,44%). Isti autori navode sadržaj u iznosu od 45,64% kod ljuski lješnjaka te 47,20% kod ljuski badema. Matin i sur. (2013.) u svojim analizama utvrđuju značajno niže udjele kisika i to od 31,33% kod ljuske oraha i 34,76% kod ljuski lješnjaka. Uspoređujući s ostalim literaturnim podacima, Cattolica i sur. (2016.), Uzun i Yaman (2015.) i Kaya i sur. (2017.) su dobili vrijednosti iznad 40% za sadržaj kisika, stoga se može uočiti da je utvrđeni sadržaj kisika u skladu s literaturnim vrijednostima.

Prisutnost kisika u gorivu je nepoželjna jer on može doprinijeti u izgaranju zamjenjujući udio kisika iz zraka, neophodnog za izgaranje (Vasillev i sur., 2010.). Tijekom izgaranja biomase, kisik iz atmosfere kombinira se s ugljikom u biomasu za proizvodnju CO_2 i vode. Proces je stoga ciklički jer je tada ugljikov dioksid dostupan za proizvodnju nove biomase. Može se zaključiti kako je dodatni kisik u gorivu nepoželjan. Koncentracija kisika ima snažan utjecaj na ogrjevnu vrijednost koja se usporedno smanjuje s povećanjem koncentracije kisika (Hodgson i sur., 2010.).

5.2.2.5. Sadržaj hlapljivih tvari

Za biomasu je tipično da ima visok postotak hlapljivih tvari, do 80%, ali njihov udio može narasti i do 90% ovisno o vrsti biomase i samom uzorku (Khan i sur., 2009.). Također, kod goriva koja imaju visoki sadržaj hlapljivih tvari dolazi do naglog oslobađanja energije pri

manjim temperaturama te stoga imaju manju energetska vrijednost (Quaak i sur. 1999.). Hlapive tvari se sastoje od zapaljivih ugljikovodika, ugljikovog monoksida, vodika, nezapaljivog ugljikovog i sumpornog dioksida te dušikovih oksida (Khan i sur., 2009.). Sadržaj hlapivih tvari kod ljuske oraha iznosi 70,62% što ju čini vrlo dobrom sirovinom. Analizirane vrijednosti hlapivih tvari su u očekivanim rasponima te su usporedivi s literaturnim vrijednostima koje su utvrdili Bilandžija i sur. (2012.) od 69,38% do 78,02%, Jurišić i sur. (2016.) od 67,47% do 74,25%, zatim Garcia i sur. (2012.) od 79%, Vassilev i sur. (2010.) McKendry (2002.) navodnik sadržaj hlapive tvari od od 71,9%, od 66,8%. Matin i sur. (2013.) u svojim analizama utvrđuju udio hlapivih tvari od 67,03% za ljusku oraha i 64,44% za ljusku lješnjaka. Općenito, postotak hlapivih tvari u biomasi je poprilično visok, a varira od 75% do 90%, ovisno o sirovini (Khan i sur., 2009.) te su rezultati dobiveni u ovom istraživanju u skladu s navedenim.

5.2.3. Ogrjevna vrijednost

U istraživanim uzorcima ljuske oraha gornja ogrjevna vrijednost iznosi 17,93 MJ/kg, a donja ogrjevna vrijednost 16,66 MJ/kg. Usporedbe radi, ogrjevna vrijednost smeđeg ugljena, koji se često upotrebljava kao gorivo u termoelektranama, je oko 5 - 6 MJ/kg veća od ogrjevne vrijednosti biomase ljuske oraha. Ogrjevna vrijednost biomase je pokazatelj kemijski vezane energije u njoj, koja se pretvara u toplinsku energiju kroz proces izgaranja te je jedno od najvažnijih svojstava biomase, kada je u pitanju dizajn izračuna ili numeričke simulacije sustava toplinske pretvorbe za biomasu (Krička i sur., 2010.).

U istraživanim uzorcima ljuske oraha donja ogrjevna vrijednost iznosi 16,66 MJ/kg što je više u odnosu na rezultate koje su dobili Bilandžija i sur. (2012.) u iznosu od 16,307 MJ/kg. Isti autori navode donju ogrjevnu vrijednost ljuske lješnjaka 17,469 MJ/kg te ljuske badema 17,629 MJ/kg što je više u odnosu na dobivene rezultate u ovom istraživanju, ali je to i očekivano jer se literaturno može utvrditi da godina utječe na energetska vrijednost biomase.

5.2.4. Strukturalna analiza ljuske oraha prije predtretmana

Sastav lignocelulozne biomase čine tri glavne komponente: celuloza, lignin i hemiceluloza te ekstraktivne i mineralne tvari. Biomasa s višim udjelom lignina pogodnija je za proizvodnju energije procesom izravnog izgaranja, dok je tijekom proizvodnje tekućih biogoriva druge generacije poželjan njegov što niži udio (Iqbal i sur., 2011b; Predojević, 2010.; McKendry, 2002a; Hodgson i sur., 2010.; Bilandžija i sur., 2016.). Celuloza ima višu koncentraciju kisika u odnosu na lignin pa je ogrjevna vrijednost celuloze manja od lignina (Lewandowski i sur., 2003.). Uslijed navedenog, poželjan je niži udio celuloze za proces izravnog izgaranja, a što viši u proizvodnji npr. bioetanolu druge generacije. Kao i celuloza, hemiceluloza ima višu koncentraciju kisika u odnosu na lignin pa je ogrjevna vrijednost hemiceluloze manja od lignina, stoga je također poželjan niži udio hemiceluloze u biomasi za proces izgaranja.

Udio navedenih komponenti u biomasi se razlikuje ovisno o sirovini (Janušić i sur., 2008.). Udio pojedinih komponenti poljoprivredne lignocelulozne biomase se kreće od 40% do 50% celuloze, 10% do 25% lignina i 20% do 30% hemiceluloze (Iqbal i sur., 2011a; Kumar i sur., 2009.; Malherbe i sur., 2002.) dok je analizom strukturalnih svojstava ljuske oraha prije predtretmana hidrolizom u ovom istraživanju dobiven udio celuloze 32,62%, lignina 53,87%, a hemiceluloze 9,82%.

Što se tiče sadržaja celuloze, utvrđene su sljedeće vrijednosti za različite ljuske orašastog voća: 25,6-34,5% za orah, 22,4-50,7% za badem, 22,1% za kikiriki i 26,7-40,5% za lješnjak (Antonović i sur., 2018.; Ashok, 2009.; Chen, 2014.). Iako se rezultati utvrđeni u ovom istraživanju razlikuju od vrijednosti koje su prikazali Ning i suradnici (2021.) i onih koje je objavio González-García (2018.), dobiveni rezultati su unutar granica vrijednosti ostalih studija i istraživanja (Antonović i sur., 2018.; Queirós i sur., 2020.; Kacem i sur., 2016.; Ashok, 2009.; Martin i sur., 2013.; Demirbas, 2002.; Pirayesh i sur., 2012.; Nabarlatz, 2005.; Chen, 2014.).

Sadržaj lignina bio je vrlo visok (53,87%) u usporedbi s rezultatima (29,90%) koje su objavili Queirós i sur. (2020.). Dobiveni rezultati su pokazali da biomasa orahove ljuske ima drugačiji kemijski sastav u odnosu na kemijski sastav drva koji su istraživali Antonović i sur. (2019.). Najveća razlika između biomase orahove ljuske i šumske biomase je u sadržaju celuloze i lignina (sadržaj celuloze od 39,18 do 48,38%, sadržaj lignina od 21,82 do 27,96%, a sadržaj polioza od 22,69 do 32,41%).

Ljuske oraha općenito su karakterizirane visokim udjelom lignina: sadržaj lignina u ljusci oraha je između 27,4-52,3% (Antonović i sur., 2018.; Queirós i sur., 2020.; Ashok, 2009.; Matin i sur. 2013.; Demirbas, 2002.; Pirayesh i sur., 2012.) u ljusci badema između 20,4-28,4% (Antonović i sur., 2018.; Ashok, 2009.; Nabarlantz i sur., 2005.), u ljusci lješnjaka između 27,2–43,0% (Antonović i sur., 2018.; Pirayesh i sur., 2012.), a u ljusci kikirikija 35,3% (Zajac i sur., 2018.).

Dobivene vrijednosti lignina u ovome istraživanju su značajno više dok su vrijednosti udjela celuloze i hemiceluloze ispod optimalnog raspona općenito navedenog za lignoceluloznu biomasu. Navedeno je u skladu s literaturnim navodima budući su Feng i sur. (2020.) dijagramom prikazali strukturalni sastav 70 vrsta lignocelulozne biomase i zaključili da većina, čak 67 vrsta istraživane biomase (~ 95%) ima uravnotežen lignocelulozni sastav ili je bogata celulozom, osim tri vrste biomase: ljuske oraha i lišća javora koji su bogati ligninom te vodenog zumbula koji je bogat hemicelulozom.

5.2.5. Svojstva utekućene biomase ljuske oraha prije predtretmana hidrolizom

Nakon provedenog utekućenja ljuske oraha istražena su svojstva utekućene biomase prije hidrolitičkog predtretmana. Stupanj utekućenja biomase ljuske oraha prije predtretmana iznosio je 90,58%, udio suhe tvari je 56,1% dok je OH broj sirovog (netretiranog) uzorka 385,67 mg KOH/g.

Budući da utekućenje biomase ljuske oraha nije široko zastupljeno u dosadašnjim istraživanjima kao što je utekućenje šumske biomase, rezultati ovog istraživanja nadalje su uspoređeni s rezultatima prijašnjih istraživanja za šumsku biomasu. Dobiveni rezultati su pokazali da biomasa orahove ljuske ima drugačiji kemijski sastav u odnosu na kemijski sastav drveta koji su istraživali Antonović i sur. (2019.). U usporedbi s rezultatima ovog istraživanja, biomasa različitih vrsta tvrdog drva pokazala je nešto niži sadržaj stupanj utekućenja (88,47% za bukvu do 91,98% za obični hrast) što znači da je u ovom istraživanju i nešto niži udio neotopivog ostatka nego kod tvrdog drva (11,53% za bukvu do 8,02% za obični hrast). U usporedbi s pojedinim vrstama mekog drva, utvrđene vrijednosti stupnja utekućenja ljuske oraha su niže od onih utvrđenih u biomasi mekog drva (od 91,98% za obični hrast do 94,94% za smreku).

Hidroksilni broj vrlo je važan u daljnjoj primjeni utekućene biomase za različite bioproizvode, stoga mu treba dati prednost budući da biomasa s višim OH brojem ima bolja polimerna svojstva. Antonović i sur. (2019.) utvrdili su najveću vrijednost OH broja kod biomase bukve (798 mg KOH/g), a najniži OH broj utvrđen je za običnu jelu (544 mg KOH/g). Utvrđene vrijednosti za OH broj sirovog (netretiranog) uzorka ljuske oraha u ovom istraživanju su značajno niže od onih šumske biomase sa srednjom vrijednošću od 385,67 mg KOH/g.

5.3. Analiza biomase ljuske oraha nakon predtretmana hidrolizom

Nakon provedenog predtretmana hidrolizom (kiselinom, lužinom i alkoholom) napravljena je analiza biomase ljuske oraha te su istraženi sljedeći parametri: udio vlage, udio pepela, udio ekstraktivnih tvari, udio celuloze, udio lignina i udio hemiceluloze, a provedenom statističkom analizom utvrđene su srednje vrijednosti promatranih uzoraka na 5 različitih temperatura (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) te tri različita vremena za svaki temperaturni režim (15 min, 30 min, 45 min) ovisno o vrsti hidrolize (kiselina, lužina, alkohol) za svaki parametar. Budući da pregledom literature nije nađeno istraživanje utekućenja biomase nakon hidrolize, svi rezultati su uspoređeni dosadašnjim istraživanjima u kojima biomasa nije bila podvrgnuta hidrolitičkom predtretmanu ili krajnji cilj nije bilo utekućenje, ali su istraživane i analizirane iste karakteristike biomase kao u ovome istraživanju.

Nakon provedenog predtretmana istražen je udio vlage svih uzoraka nakon hidrolize. Udio vlage kretao se od 2,15% u uzorcima kod kojih je napravljena alkalna hidroliza pri 100 °C tijekom 30 minuta dok je najviši udio vlage (9,84%) utvrđen kod uzoraka nakon hidrolize kiselinom pri 80 °C tijekom 15 minuta. Svi uzorci nakon predtretmana imali su niže vrijednosti udjela vlage u usporedbi sa sirovim (netretiranim) uzorcima kod kojih je utvrđen udio vlage 12,23%. Općenito, kod uzoraka kod kojih je provedena hidroliza lužinom prosječno je bio manji udio vlage i kretao se od 2,15% do 6,37%, a najviši udio vlage ukupno utvrđen je kod uzoraka tretiranih alkoholom (kretao se od 5,86% do 8,42%). Prema literaturnim navodima Matin i sur. (2013.) utvrđuju 12,69% vlage kod ljuske oraha te 16,75% kod ljuske lješnjaka što su više vrijednosti nego u ovom istraživanju utvrđene na sirovim ljusci oraha prije predtretmana hidrolizom te značajno više nego kod ljuske oraha nakon hidrolize bez obzira na vrstu hidrolize, vrijeme i temperaturu. Bilandžija i sur. (2012.) utvrdili su udio vlage u ljusci oraha 3,65% što je u skladu s rezultatima dobivenim u ovom

istraživanju za pojedine uzorke ovisno o temperaturi i vremenu te vrsti hidrolize. Iz rezultata je vidljivo da je sadržaj vode u biomasi unutar optimalnog.

5.3.1. Strukturalna analiza biomase ljuske oraha

Sastav lignocelulozne biomase čine tri glavne komponente: celuloza, lignin i hemiceluloza te ekstraktivne i mineralne tvari.

Udio navedenih komponenti u biomasi se razlikuje ovisno o sirovini (Janušić i sur., 2008.). Prema Iqbal i sur., (2011a), Kumar i sur. (2009.) i Malherbe i sur. (2002.) udio pojedinih komponenti poljoprivredne lignocelulozne biomase kreće se od 40% do 50% celuloze, od 10% do 25% lignina te 20% do 30% hemiceluloze dok je analizom strukturalnih svojstva ljuske oraha prije predtretmana hidrolizom u ovom istraživanju dobiven udio celuloze 32,62%, lignina 53,87%, a hemiceluloze 9,82%. Proizlazi da je specifičnost građe svake biomase različita. Biomasa s višim udjelom lignina pogodnija je za proizvodnju energije procesom izravnog izgaranja, dok je tijekom proizvodnje biogoriva druge generacije poželjan njegov što niži udio (Iqbal i sur., 2011b; Predojević, 2010.; McKendry, 2002a; Hodgson i sur., 2010.; Bilandžija i sur., 2016.). Celuloza ima višu koncentraciju kisika u odnosu na lignin pa je ogrjevna vrijednost celuloze manja od lignina (Lewandowski i sur., 2003.). Uslijed navedenog, poželjan je niži udio celuloze za proces izravnog izgaranja, a što viši u proizvodnji bioetanolu druge generacije. Kao i celuloza, hemiceluloza ima višu koncentraciju kisika u odnosu na lignin pa je ogrjevna vrijednost hemiceluloze manja od lignina, stoga je također poželjan niži udio hemiceluloze u biomasi za proces izgaranja.

5.3.1.1. Udio celuloze nakon predtretmana hidrolizom

Nakon utvrđivanja srednjih vrijednosti i standardne devijacije udjela celuloze promatranih uzoraka nakon hidrolize na 5 različitih temperatura (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) te tri različita vremena za svaki temperaturni režim (15 min, 30 min, 45min) ovisno o vrsti hidrolize (kiselina, lužina alkohol) napravljena je analiza prema navedenim parametrima. Celuloza je najzastupljeniji sastojak stanične stijenke biljaka, a glavna funkcija celuloze je osigurati čvrstoću biljke. S dužinom od 6 µm predstavlja i najveći prirodni polimer. Celuloza se nalazi samo u mikrovlaknima i nikada kao pojedinačne

molekule, a celulozna vlakna, zbog velikog broja vodikovih veza između lanaca, imaju veliku čvrstoću rastezanja u aksijalnom smjeru.

Usporedbom udjela celuloze na sirovom, netretiranom uzorku za koji je utvrđena srednja vrijednost 32,62% može se zaključiti da je pretretmanom postignuto povećanje udjela celuloze kod svih uzoraka neovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja pretretmana budući da je najniži udio celuloze nakon hidrolize iznosio 34,05% i to kod uzoraka tretiranih kiselinom na 110 °C tijekom 30 minuta.

Kod hidrolize kiselinom najviši udio celuloze utvrđen je pri 120 °C tijekom 45 minuta (41,63%), dok je najniži udio celuloze utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 110 °C tijekom 30 minuta (34,05%). Gledajući zasebno hidrolize kiselinom može se utvrditi da gotovo pri svakom temperaturnom režimu s povećanjem vremena trajanja pretretmana udio celuloze raste, iako je taj porast vrlo mali, s izuzetkom hidrolitičkog pretretmana provedenog na 100 °C gdje je udio celuloze viši nakon pretretmana u vremenu od 15 minuta u usporedbi s onim koji je proveden kroz 30 minuta. Analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta može se zaključiti da, iako postoji blagi trend rasta, nema velikih razlika u utvrđenim udjelima celuloze neovisno o vremenu trajanja ili temperaturi.

Kod alkalne hidrolize najviši udio celuloze utvrđen je pri 80 °C tijekom 45 minuta (42,53%), dok je najniži udio celuloze utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 120 °C tijekom 30 minuta (37,11%). Gledajući zasebno hidrolize lužinom može se utvrditi da gotovo pri svakom temperaturnom režimu s povećanjem vremena trajanja pretretmana udio celuloze raste, iako je taj porast vrlo mali. Izuzetak je hidrolitički pretretman proveden na 100 °C gdje je udio celuloze viši nakon pretretmana u vremenu od 15 minuta u usporedbi s onim koji je proveden kroz 30 minuta te hidrolitički pretretman proveden na 120 °C gdje je udio celuloze također viši nakon pretretmana u vremenu od 15 minuta u usporedbi s onim koji je proveden kroz 30 minuta. Analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta može se zaključiti da postoji trend pada udjela celuloze nakon alkalne hidrolize s porastom temperature i vremena trajanja pretretmana.

Kod hidrolize alkoholom najviši udio celuloze utvrđen je pri 120 °C tijekom 45 minuta (40,72%), dok je najniži udio celuloze utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 80 °C tijekom 15 minuta (36,43%). Gledajući zasebno hidrolize alkoholom, ne može se utvrditi da pri gotovo svakom temperaturnom režimu s povećanjem vremena trajanja pretretmana udio celuloze raste, kao što je to bilo kod uzoraka tretiranih kiselinom i alkoholom budući da samo u jednom od pet temperaturnih režima i to onom od 120°C je uočen porast udjela

celuloze s produljenjem vremena predtretmana. Bez obzira na navedeno, analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta može se zaključiti da kod uzoraka tretiranih alkoholom postoji najznačajniji trend rasta s porastom temperature predtretmana bez obzira na varijablu vremena.

Nadalje, uspoređujući najviše i najniže vrijednosti udjela celuloze ovisno o vrsti hidrolize utvrđeno je da je najviši udio (42,53%) postignut alkalnom hidrolizom, a zatim kiselinskom hidrolizom (41,63%) dok je istovremeno najmanji udio utvrđen nakon hidrolize kiselinom (34,05%), dok je kod hidrolize alkoholom najniži udio iznosio 36,43%, a niže vrijednosti kod hidrolize kiselinom su postignute i kod tretmana u trajanju 15 minuta tijekom dva temperaturna režima: 80°C (35,73%) i 100°C (35,58%). Stoga se može utvrditi da su, bez obzira što postoji trend pada udjela celuloze nakon alkalne hidrolize s porastom temperature i vremena trajanja predtretmana, nakon provedene hidrolize lužinom utvrđeni najviši udjeli celuloze gledajući srednje vrijednosti svih uzoraka, u usporedbi sa svim srednjim vrijednostima udjela celuloze nakon predtretmana kiselinom i alkoholom.

Najveća razlika između biomase ljuske oraha i šumske biomase je u sadržaju celuloze i lignina. Sadržaj celuloze u šumskoj biomasi kreće se od 39,18 do 48,38% što je značajno više od sadržaja celuloze utvrđenog za sirovi uzorak prije predtretmana (32,62%) te u donjim granicama u usporedbi s sadržajem celuloze kod uzoraka nakon predtretmana hidrolizom.

Kambarova i Sarymsakov (2008.) utvrdili su još niži sadržaj celuloze u ljusci oraha od najnižeg sadržaja utvrđenog u ovom istraživanju i to u iznosu 30,47%, vrlo slično kao i Domingos i suradnici (2022.) koji su utvrdili 30,36%, dok su još niži sadržaj u ljusci utvrdili oraha Demirbas (2003.) - 25,6% i Jahanban-Esfahlan i sur. (2019.) i to 23,90%.

Demirbas (2003.) je utvrdio niže vrijednosti udjela celuloze za različite vrste biomase od onih utvrđenih u ovom istraživanju i to: ljuska lješnjaka 25,90 %, pšenična slama: 28,8%, kora drveta 24,8% te koštica masline 24,0% dok sljedeća biomasa ima više vrijednosti od onih utvrđenih u ovome istraživanju: ljuska suncokreta 48,4%, ljuska badema 50,7%, klip kukuruza 52,0%, drvo pajsena 46,7%, drvo bukve 45,8% (Demirbas, 2003.).

Xinyuan i suradnici (2015.) utvrdili su sljedeće udjele celuloze u ljuskama orašastog voća: ljuska oraha 36,38%, ljuska indijskog oraščića 24,09%, ljuska pistacija 43,08%, ljuska kestena 21,47%, ljuska kokosa 34,12%. Navedene vrijednosti udjela celuloze značajno su niže od onih utvrđenih u ovom istraživanju.

Ostale vrijednosti sadržaja celuloze u dosadašnjim istraživanjima utvrđene za različite ljuske su: 25,6-34,5% za orah, 22,4-50,7% za badem, 22,1% za kikiriki i 26,7-40,5% za lješnjak (Antonović i sur., 2018.; Ashok, 2009.; Chen, 2014.). Iako se rezultati utvrđeni u ovom istraživanju razlikuju od vrijednosti koje su prikazali Ning i suradnici (2021.) i onih koje je objavio González-García (2018.), dobiveni rezultati su unutar granica vrijednosti ostalih studija i istraživanja (Antonović i sur., 2018.; Queirós i sur., 2020.; Kacem i sur., 2016.; Ashok, 2009.; Matin i sur. 2013.; Demirbas, 2002.; Pirayesh i sur., 2012.; Nabarlatz, 2005.; Chen, 2014.).

5.3.1.2. Udio lignina nakon predtretmana hidrolizom

Lignin je amorfna tvar bez fiksne strukture; ali je trodimenzionalan i jako razgranat. Lignin općenito okružuje mikrovlakna i velika vlakna. Kovalentna veza između lignina i polisaharida uvelike povećava snagu veze između celuloznog vlakna i ligninske matrice, te tako igra ulogu u vezivanju i jačanju (Li i sur., 2018.).

Visok sadržaj lignina u ljusci oraha omogućuje posebnu čvrstu i gustu strukturu stanične stijenke. Utvrđene su srednje vrijednosti i standardna devijacija sadržaja lignina promatranih uzoraka nakon hidrolize (kiselina, lužina, alkohol) na 5 različitih temperatura (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) te tri različita vremena za svaki temperaturni režim (15 minuta, 30 minuta, 45 minuta).

Usporedbom udjela lignina netretiranog uzorka za koji je utvrđena srednja vrijednost 53,87% može se zaključiti da je pretretmanom postignuto smanjenje udjela lignina kod svih uzoraka neovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja pretretmana budući da je najniži udio lignina nakon hidrolize iznosio 53,66% i to kod uzoraka tretiranih alkoholom na 80 °C tijekom 30 minuta.

Kod hidrolize kiselinom najniži udio lignina utvrđen je pri 110 °C tijekom 45 minuta (42,72%), dok je najviši udio lignina utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 90 °C tijekom 45 minuta (52,40%). Gledajući zasebno hidrolize kiselinom može se utvrditi da gotovo pri svakom temperaturnom režimu s povećanjem vremena trajanja pretretmana udio lignina pada, iako je taj porast vrlo mali, s izuzetkom hidrolitičkog pretretmana provedenog na 80 °C i 90 °C kod kojih su udjeli lignina nešto niži nakon pretretmana od 30 minuta u usporedbi s pretretmanom u vremenu od 45 minuta. Analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta ili pada može se zaključiti da, iako postoji blagi trend pada

sadržaja lignina obzirom na povećanje temperature i vremena trajanja hidrolize, ipak nema velikih razlika u utvrđenim udjelima lignina ovisno o vremenu trajanja ili temperaturi.

Kod alkalne hidrolize najniži udio lignina utvrđen je nakon hidrolize provedene na 110 °C u trajanju od 45 minuta (42,33%), dok je najviši udio lignina utvrđen nakon hidrolize na temperaturi od 80 °C i 15 minuta (53,54%). Gledajući zasebno hidrolize lužinom može se utvrditi da gotovo pri svakom temperaturnom režimu s povećanjem vremena trajanja predtretmana udio lignina pada, iako je taj porast vrlo mali, s izuzetkom hidrolitičkog predtretmana provedenog na 90 °C gdje je udio lignina viši nakon predtretmana u vremenu od 30 minuta u usporedbi s onim koji je proveden kroz 45 minuta te hidrolitičkog predtretmana provedenog na 120 °C gdje je udio lignina najviši nakon predtretmana u vremenu 30 minuta. Analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta/pada može se zaključiti da postoji blagi trend pada udjela lignina nakon alkalne hidrolize s porastom temperature i vremena trajanja predtretmana.

Kod hidrolize alkoholom najniži udio lignina utvrđen je pri 110 °C tijekom 45 minuta (45,66%), dok je najviši udio lignina utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 80 °C tijekom 30 minuta (53,66%). Gledajući zasebno hidrolize alkoholom ne može se utvrditi da u svakom temperaturnom režimu s povećanjem vremena trajanja predtretmana udio lignina pada budući da samo u jednom od pet temperaturnih režima i to onom od 120°C je uočen pad udjela lignina s produljenjem vremena predtretmana. Bez obzira na navedeno, analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta ili pada može se zaključiti da kod uzoraka tretiranih alkoholom postoji najznačajniji trend pada s porastom temperature predtretmana bez obzira na varijablu vremena.

Nadalje, uspoređujući najviše i najniže vrijednosti udjela lignina ovisno o vrsti hidrolize utvrđeno je da je najniži udio (42,33%) postignut alkalnom hidrolizom, a zatim kiselinom hidrolizom (42,72%) dok je najniži udio lignina nakon hidrolize alkoholom iznosio 45,66%. Također, nakon predtretmana alkoholom utvrđen je i najviši udio lignina (53,66%). Stoga, gledajući općenito sve srednje vrijednosti može se utvrditi da, bez obzira što postoji najveći trend pada udjela lignina nakon hidrolize alkoholom s porastom temperature i vremena trajanja predtretmana, nakon provedene hidrolize lužinom utvrđeni su najniži udjeli lignina u usporedbi sa svim srednjim vrijednostima udjela lignina nakon predtretmana kiselinom i alkoholom.

Udio lignina u šumskoj biomasi (od 21,82 do 27,96%) je značajno niži od udjela lignina utvrđenog za sirovi uzorak ljuske oraha prije predtretmana (53,87%) kao i u usporedbi sa

udjelom lignina nakon predtretmana hidrolizom. Dobiveni rezultati su pokazali da biomasa orahove ljuske ima drugačiji kemijski sastav u odnosu na kemijski sastav drva koji su istraživali Antonović i sur. (2019.).

Rezultati ovog istraživanja u skladu su s rezultatima koje su utvrdili Kambarova i Sarymsakov (2008.), a koji navode udio lignina 48,28% i onim koje navode Jahanban-Esfahlan i sur. (2019.) – 50,30%. Niži udio lignina utvrdili su Domingos i suradnici (2022.) – 30,36%, a najniži udio lignina navodi Queirós i suradnici (2020.) – 30,10% dok Demirbas (2003.) utvrđuje nešto viši sadržaj lignina u ljusci oraha (52,30%).

Ljuske oraha općenito su karakterizirane visokim udjelom lignina: sadržaj lignina u ljusci oraha je između 27,4-52,3% (Ashok, 2009.; Matin i sur. 2013.; Demirbas, 2002.; Pirayesh i sur., 2012.) u ljusci badema između 20,4-28,4% (Ashok, 2009.; Nabarlatz i sur., 2005.) dok su Li i suradnici (2018.) utvrdili 29,54%, u ljusci lješnjaka između 27,2–43,0% (Antonović i sur., 2018.; Pirayesh i sur., 2012.) , a u ljusci kikirikija 35,3% (Zajac i sur., 2018.).

Xinyuan i suradnici utvrdili su sljedeće udjele lignina u ljuskama orašastog voća: ljuska oraha 43,70%, ljuska indijskog oraščića 13,65%, ljuska pistacija 16,33%, ljuska kestena 36,58%, ljuska kokosa 28,04%. Navedene vrijednosti značajno su niže od onih utvrđenih u ovom istraživanju.

Budući da se strukturalni sastav pa tako i udio lignina razlikuje ovisno o vrsti lignocelulozne biomase, u svom istraživanju Demirbas (2003.) je utvrdio niže vrijednosti udjela lignina za različite vrste biomase od onih utvrđenih u ovom istraživanju i to: ljuska lješnjaka 42,50%, pšenična slama: 18,60%, kora drveta 43,80%, koštica masline 48,40%, ljuska suncokreta 17,0%, ljuska badema 20,40%, klip kukuruza 15,0%, drvo pajsena 26,20%, drvo bukve 21,90%, drvo smreke 27,50%.

Konačno, analizom koeficijenata korelacije između varijabli udjela celuloze i lignina utvrđeno je da varijabla lignin nakon predtretmana alkoholom ima najveći negativni korelacijski koeficijent s varijablom celuloza (alkohol) s vrijednošću -0,74 koja je statistički značajna kod $p < 0.05$ dok je udio lignina nakon hidrolize lužinom u pozitivnoj korelaciji s udjelom celuloze (lužina) s vrijednošću 0,21, a udio lignina nakon predtretmana kiselinom je u negativnoj korelaciji s udjelom celuloze (s vrijednošću 0,18).

Usporedbom udjela lignina netretiranog uzorka (53,87%) može se zaključiti da je predtretmanom postignuto smanjenje udjela lignina kod svih istraživanih uzoraka.

Uspoređujući najviše i najniže vrijednosti udjela lignina ovisno o vrsti hidrolize utvrđeno je da je najniži udio (42,33%) postignut alkalnom hidrolizom, a zatim kiselinskom hidrolizom (42,72%) dok je najniži udio lignina nakon hidrolize alkoholom iznosio 45,66%. Temeljem navedenog hipoteza 2: Postupkom alkoholne hidrolize prije utekućenja ljuske oraha dobit će se biokompoziti povoljnijeg sastava lignina, celuloze i hemiceluloze i boljih polimernih svojstava – se odbacuje.

5.3.1.3. *Udio hemiceluloze nakon predtretmana hidrolizom*

Hemiceluloza je najzastupljeniji prirodni organski spoj nakon celuloze. Za razliku od celuloze, koja se sastoji samo od glukoze, hemiceluloza se sastoji od glukoze i nekoliko drugih šećera topivih u vodi koji nastaju tijekom fotosinteze. U hemicelulozi je stupanj polimerizacije niži – ona se sastoji od kraćih molekula nego celuloza. Hemiceluloza čini 20–35% suhe mase drva iako se udjeli značajno razlikuju ovisno o vrsti biomase. Općenito, hemiceluloza se nalazi u relativno većem udjelu u tvrdom nego u mekom drvu.

Utvrđene su srednje vrijednosti i standardna devijacija sadržaja hemiceluloze promatranih uzoraka nakon hidrolize (kiselina, lužina, alkohol) na 5 različitih temperatura (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) te tri različita vremena za svaki temperaturni režim (15 minuta, 30 minuta, 45 minuta).

Usporedbom udjela hemiceluloze netretiranog uzorka za koji je utvrđena srednja vrijednost 9,82%, može se zaključiti da pretretman nije značano utjecao na udio hemiceluloze budući da su nakon predtretmana utvrđeni viši, ali i niži udjeli hemiceluloze. Navedeno dovodi do zaključka da je udio hemiceluloze kod svih istraživanih uzoraka neovisan o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja predtretmana budući da je najniži udio hemiceluloze nakon hidrolize iznosio samo 0,64%% i to kod uzoraka tretiranih lužinom na 80 °C tijekom 45 minuta, dok je najviši udio utvrđen kod uzoraka tretiranih kiselinom na 110 °C tijekom 45 minuta (16,42%).

Kod hidrolize kiselinom najviši udio hemiceluloze utvrđen je pri 110 °C tijekom 45 minuta (16,42%), dok je najniži udio hemiceluloze utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 90 °C tijekom 15 minuta (7,56%). Analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta/pada može se zaključiti da, iako postoji blagi trend rasta sadržaja hemiceluloze obzirom na povećanje temperature i vremena trajanja hidrolize, generalno nema velikih razlika u utvrđenim udjelima hemiceluloze ovisno o vremenu trajanja ili temperaturi.

Kod alkalne hidrolize najviši udio hemiceluloze utvrđen je također nakon hidrolize provedene na 110 °C u trajanju od 45 minuta (15,25%), dok je najniži udio hemiceluloze utvrđen nakon hidrolize na temperaturi od 80 °C, 45 minuta (0,64%). Gledajući zasebno hidrolizu lužinom ne može se utvrditi da za svaki temperaturni režim povećanjem vremena trajanja predtretmana udio hemiceluloze raste (raste samo pri temperaturi od 100 °C). Bez obzira na navedeno, analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta/pada može se zaključiti da kod uzoraka tretiranih lužinom postoji najznačajniji trend rasta udjela hemiceluloze s porastom temperature predtretmana bez obzira na varijablu vremena.

Kod hidrolize alkoholom najviši udio hemiceluloze utvrđen je pri 100 °C tijekom 45 minuta (14,91%), dok je najniži udio hemiceluloze utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 90 °C tijekom 30 minuta (8,40%). Gledajući zasebno hidrolize alkoholom ne može se utvrditi ni za jedan temperaturni režim da s povećanjem vremena trajanja predtretmana udio hemiceluloze raste, ali analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta/pada može se zaključiti da postoji trend rasta udjela hemiceluloze nakon hidrolize alkoholom s porastom temperature i vremena trajanja predtretmana.

Nadalje, uspoređujući najveće i najniže vrijednosti udjela hemiceluloze ovisno o vrsti hidrolize utvrđeno je da je najniži udio (0,64%) postignut alkalnom hidrolizom, dok je najviši udio hemiceluloze utvrđen nakon hidrolize kiselinom (16,42%). No međutim, gledajući općenito sve srednje vrijednosti može se utvrditi da, bez obzira što postoji najveći trend rasta udjela hemiceluloze nakon hidrolize lužinom s porastom temperature i vremena trajanja predtretmana te činjenicu da je najviši udio hemiceluloze utvrđen nakon hidrolize kiselinom, nakon provedene hidrolize alkoholom su utvrđeni najviši udjeli hemiceluloze gledajući srednje vrijednosti svih uzoraka, u usporedbi sa svim srednjim vrijednostima udjela hemiceluloze nakon predtretmana kiselinom i lužinom.

Rezultati ovog istraživanja nešto su niži od rezultata koje su utvrdili Kambarova i Sarymsakov (2008.), a koji navode udio hemiceluloze 21,25% i onim koje navode Jahanban-Esfahlan i sur. (2019.) – 22,40% dok Demirbas (2003.) utvrđuje 22,10% udjela hemiceluloze u ljusci oraha, Domingos i suradnici 24,85%. Nadalje, kako se strukturalni sastav pa tako i udio hemiceluloze razlikuje ovisno o vrsti lignocelulozne biomase, u svom istraživanju Demirbas (2003.) je utvrdio sljedeće vrijednosti udjela hemiceluloze za različite vrste biomase i to: ljuska lješnjaka 29,9%, ljuska badema 28,9%, koštica masline 23,6%, klip kukuruza 32,0%, ljuska suncokreta 34,6%, pšenična slama 39,1%, drvo bukve 31,8%, drvo pajsena 26,6%, drvo smreke 21,2%, kora drveta 29,8%.

Xinyuan i suradnici (2015.) utvrdili su sljedeće udjele hemiceluloze u ljuskama orašastog voća: ljuska oraha 27,85%, ljuska indijskog oraščića 9,67%, ljuska pistacija 25,30%, ljuska kestena 16,28%, ljuska kokosa 22,36%. Navedene vrijednosti više su od onih utvrđenih u ovom istraživanju.

5.3.1.3. Udio ekstraktivnih tvari nakon pretretmana hidrolizom

Ekstraktivne tvari se većim dijelom mogu ukloniti ekstrakcijom s neutralnim otapalima iz biomase (Hayes, 2013.). Ekstraktivi su komponente različitog kemijskog sastava kao što su monosaharidi, polisaharidi, isparljiva ulja, terpeni, masne kiseline i njihovi esteri, vosak, polihidrološki alkoholi, alkaloidi i aromatski spojevi (Goldstein i Lewin, 1991.). Sastav i udio ekstraktivnih tvari varira ovisno o vrsti biomase, ali u odnosu na celulozu i lignin, udio ekstraktivnih tvari u biomasi je relativno nizak. Kod šumske biomase udio ekstraktivnih tvari se razlikuje od vrste do vrste drva, pa se tako vrlo visoki udio ekstraktivnih tvari nalazi kod suptropskih i tropskih vrsta drva, kao i kod vrsta visoke biološke otpornosti.

Sadržaj ekstraktivnih tvari određen je ekstrakcijom uzoraka ljuske oraha, metodom kruto-tekuće, primjenom smjese toluena i etilnog alkohola kao prikladnog otapala. Utvrđene su srednje vrijednosti i standardna devijacija sadržaja ekstraktivnih tvari promatranih uzoraka nakon hidrolize na 5 različitih temperatura (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) te tri različita vremena za svaki temperaturni režim (15 minuta, 30 minuta, 45 minuta).

Usporedbom udjela ekstraktivnih tvari netretiranog uzorka gdje je utvrđena srednja vrijednost 2,46%, može se zaključiti da je pretretmanom smanjen udio ekstraktivnih tvari u svim uzorcima osim onih kod kojih je provedena hidroliza kiselinom na 100 °C tijekom 15 minuta (2,63%).

Kod hidrolize kiselinom najviši udio ekstraktivnih tvari utvrđen je pri 100 °C tijekom 15 minuta (2,63%), dok je najniži udio ekstraktivnih tvari utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 90 °C tijekom 45 minuta i pri 120 °C tijekom 15 minuta (1,15%). Analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta/pada može se zaključiti da generalno nema velikih razlika u utvrđenim udjelima ekstraktivnih tvari ovisno o vremenu trajanja ili temperaturi.

Kod alkalne hidrolize najviši udio ekstraktivnih tvari utvrđen je također nakon hidrolize provedene na 80 °C u trajanju od 45 minuta (1,38%), dok je najniži udio ekstraktivnih tvari utvrđen nakon hidrolize na temperaturi od 120 °C, 45 minuta (0,6%). Gledajući zasebno

hidrolize lužinom ne može se utvrditi da za svaki temperaturni režim povećanjem vremena trajanja predtretmana udio ekstraktivnih tvari pada, ali analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta/pada može se zaključiti da kod uzoraka tretiranih lužinom postoji najznačajniji trend smanjenja udjela ekstraktivnih tvari s porastom temperature predtretmana bez obzira na varijablu vremena.

Kod hidrolize alkoholom najviši udio ekstraktivnih tvari utvrđen je pri 90 °C tijekom 15 minuta (0,96%), dok je najniži udio ekstraktivnih tvari utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 120 °C tijekom 30 minuta (0,31%). Gledajući zasebno hidrolize alkoholom i analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta/pada može se zaključiti da postoji trend pada udjela ekstraktivnih tvari nakon hidrolize alkoholom s porastom temperature i vremena trajanja predtretmana.

Nadalje, uspoređujući najviše i najniže vrijednosti udjela ekstraktivnih tvari ovisno o vrsti hidrolize utvrđeno je da je najniži udio (0,31%) postignut predtretmanom alkoholom. Stoga, gledajući općenito sve srednje vrijednosti, može se utvrditi da su nakon provedene hidrolize alkoholom utvrđeni značajno niži udjeli ekstraktivnih tvari (ispod 0,96% za sve temperaturne režime tijekom sva tri vremena trajanja predtretmana) u usporedbi sa svim srednjim vrijednostima udjela ekstraktivnih tvari nakon predtretmana kiselinom i lužinom.

Utvrđene vrijednosti ekstraktivnih tvari u ovom istraživanju značajno su niže od onih koje su utvrdili Queirós i suradnici (2020.) za ljusku oraha (10,6%), ali i od onih koje su isti autori utvrdili za ljusku badema (5,7%) i ljusku pinjola (4,5%). Domingos i suradnici (2022.) utvrdili su 10,21% ekstraktivnih tvari što je u usporedbi s vrijednostima utvrđenim u ovom istraživanju značajno viši udio.

Vrijednosti utvrđene u ovom istraživanju su u rasponu koji su objavili drugi istraživači, unatoč velikoj varijaciji vrijednosti pronađenih za određenu ljusku oraha pa su tako Pirayesh i sur. (2012.) nakon ekstrakcije ljuske oraha u etanolu/benzenu utvrdili 3,2% ekstraktivnih tvari dok su Yang i Qui (2012.) u istoj vrsti otapala utvrdili 5,2% za ljuske oraha uzgojenih u Iranu, odnosno Kini.

Demirbas (2003.) utvrđuje također viši udio ekstraktivnih tvari u ljusci oraha (3,3%), a u istom istraživanju je utvrdio sljedeće vrijednosti udjela ekstraktivnih tvari za različite vrste biomase i to: ljuska lješnjaka 3,3%, ljuska badema 2,5%, koštica masline 9,4%, ljuska suncokreta 2,7%, drvo bukve 2,8%, drvo pajsena 2,7%, drvo smreke 1,9%, kora drveta 4,6%.

Xinyuan i suradnici (2015.) utvrdili su nešto viši udio ekstraktivnih tvari u ljusci oraha (2,57%) nego što su vrijednosti utvrđene ovim istraživanjem, dok su isti autori utvrdili i značajno više udjele ekstraktivnih tvari za sljedeće orašasto voće: ljuska indijskog oraščića 26,66%, ljuska pistacija 8,17%, ljuska kestena 12,67%, ljuska kokosa 10,34%. Do razlike je najvjerojatnije došlo zbog različitog sortimenta, kao i godine istraživanja.

5.3.1.4. Udio pepela nakon predtretmana hidrolizom

Pepeo je neorganski dio goriva koji ostaje nakon njegovog potpunog izgaranja i sadrži najveći dio mineralnih frakcija koje su se nalazile u gorivu, a glavni elementi koji čine pepeo su Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, Cl i P. Pepeo se nalazi u poljoprivrednoj biomasi u udjelu od 1,4% do 7,1%, pa čak i više dok se u šumskoj biomasi kreće u rasponu od 0,2% do 2,8% (McKendry, 2002a; Cassida i sur., 2005.; Van Loo i Koppejan, 2008.; Khan i sur., 2009.; Telmo i sur., 2010.; Hodgson i sur., 2010.).

Udio pepela utvrđen je na sirovom uzorku prije predtretmana, a zatim su utvrđene srednje vrijednosti i standardna devijacija sadržaja pepela promatranih uzoraka nakon hidrolize (kiselina, lužina, alkohol) na 5 različitih temperatura (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) te tri različita vremena za svaki temperaturni režim (15 minuta, 30 minuta, 45 minuta).

Usporedbom udjela pepela netretiranog uzorka gdje je utvrđena srednja vrijednost 1,23%, može se zaključiti da je pretretmanom smanjen udio pepela u svim uzorcima na koji su bili podvrgnuti hidrolizi kiselinom i alkoholom, dok je kod uzoraka koji su podvrgnuti alkalnoj hidrolizi udio pepela značajno veći u usporedbi s uzorkom prije hidrolize.

Udio pepela bio je najmanji kod uzoraka tretiranih kiselinom gdje se kretao od 0,04 % u uzorku tretiranom najduže i pri najvišoj temperaturi (45 minuta, 120 °C) do 0,16%, dok je najviši udio pepela bio kod uzoraka tretiranih lužinom te se kretao od 1,04% do čak 3,05%.

Kod hidrolize kiselinom najviši udio pepela utvrđen je pri 100 °C (15 i 30 minuta – 0,16%, 45 minuta – 0,15%), dok je najniži udio pepela utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 120 °C tijekom 45 minuta (0,04%). Analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta/pada može se zaključiti da generalno nema razlika u utvrđenim udjelima ekstraktivnih tvari ovisno o vremenu trajanja ili temperaturi, s izuzetkom temperaturnog režima od 100 °C.

Kod alkalne hidrolize najviši udio pepela utvrđen je nakon hidrolize provedene na 80 °C u trajanju od 15 minuta (3,05%), dok je najniži udio pepela utvrđen nakon hidrolize na temperaturi od 100 °C, 30 minuta (1,04%). Gledajući zasebno hidrolize lužinom i analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta/pada može se utvrditi da kod uzoraka tretiranih lužinom postoji najznačajniji trend smanjenja udjela pepela s porastom temperature predtretmana bez obzira na varijablu vremena.

Kod hidrolize alkoholom najviši udio pepela utvrđen je pri 90 °C tijekom 15 minuta (0,49%), dok je najniži udio pepela utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 120 °C tijekom 30 minuta (0,19%). Gledajući zasebno hidrolize alkoholom i analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta/pada može se zaključiti da postoji trend pada udjela pepela nakon hidrolize alkoholom s porastom temperature i vremena trajanja predtretmana.

Nadalje, uspoređujući najviše i najniže vrijednosti udjela pepela ovisno o vrsti hidrolize utvrđeno je da je najniži udio (0,4%) postignut predtretmanom kiselinom. Stoga, gledajući općenito sve srednje vrijednosti može se utvrditi da su nakon provedene hidrolize kiselinom utvrđeni značajno niži udjeli pepela (ispod 0,16% za sve temperaturne režime tijekom sva tri vremena trajanja predtretmana) u usporedbi sa svim srednjim vrijednostima udjela pepela nakon predtretmana alkoholom i lužinom.

Utvrđene vrijednosti pepela u ovom istraživanju nakon hidrolize alkoholom i kiselinom značajno su niže od onih koje su utvrdili Bilandžija i sur. (2012.) u ljusci oraha – 5,39%, kao i onih u ljusci lješnjaka - 3,81% te u ljusci badema - 3,38%. Martin i sur. (2013.) u svojim analizama navode niži udio pepela nego što su udjeli pepela nakon hidroliza lužinom budući da navode udio pepela od 1,11% za ljusku oraha te 1,01% za ljusku lješnjaka, dok su udjeli pepela nakon hidroliza kiselinom i alkoholom niži od onih koje navode Martin i suradnici (2013.). Vrlo slične podatke za pepeo (1,32%) utvrđuju i Domingos i sur. (2022.) što je u skladu s rezultatima ovog istraživanja na uzorcima prije hidroliza.

Demirbas (2003.) utvrđuje također viši udio pepela u ljusci oraha (2,8%), a u istom istraživanju je utvrdio sljedeće vrijednosti udjela pepela za različite vrste biomase i to: ljuska lješnjaka 1,4%, ljuska badema 3,3%, koštica masline 3,3%, ljuska suncokreta 4,0%, drvo bukve 1,4%, drvo pajsena 1,7%, drvo smreke 1,5%, kora drveta 1,6%, klip kukuruza 3,7%, pšenična slama 13,4%

Xinyuan i suradnici (2015.) utvrdili su također značajno niži udio pepela u ljusci oraha (5,56%) nego što su vrijednosti utvrđene ovim istraživanjem nakon svih hidroliza, dok su isti autori utvrdili nešto niže udjele pepela za sljedeće orašasto voće: ljuska indijskog

oraščića 1,97%, ljuska pistacija 1,06%, ljuska kestena 1,60%, ljuska kokosa 0,87%. Navedene vrijednosti su više nego one utvrđene u ovom istraživanju nakon hidrolize kiselinom i alkoholom, dok su više u usporedbi s onima utvrđenim u ovom istraživanju na uzorcima podvrgnutim alkalnoj hidrolizi. Očito je da je izbor predtretmana utjecajna udio pepela.

5.4. Utekućenje biomase ljuske oraha

Tehnologija utekućenja biomase je proces razgradnje komponenata veće molekularne težine u biomasi na plinove, tekućine i krute ostatke manje molekularne mase (Huang i sur., 2018.). Nakon predtretmana hidrolizom provedeno je utekućenje ljuske oraha te su istražena svojstva utekućene biomase nakon hidrolitičkog predtretmana. Stupanj utekućenja biomase ljuske oraha prije predtretmana iznosio je 90,58%, udio suhe tvari 56,10%, dok je OH broj sirovog (netretiranog) uzorka 385,67 mg KOH/g.

5.4.1. Udio suhe tvari utekućene biomase

Udio suhe tvari utvrđen je na sirovom uzorku prije predtretmana, a zatim su utvrđene srednje vrijednosti i standardna devijacija udjela suhe tvari promatranih uzoraka nakon hidrolize (kiselina, lužina, alkohol) na 5 različitih temperatura (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) te tri različita vremena za svaki temperaturni režim (15 minuta, 30 minuta, 45 minuta).

Usporedbom udjela suhe tvari na sirovom, netretiranom uzorku za koji je utvrđena srednja vrijednost suhe tvari 56,10% može se zaključiti da je pretretmanom postignuto smanjenje udjela suhe tvari nakon većine predtretmana, dok je nakon nekih predtretmana utvrđen viši udio suhe tvari u usporedbi s onim utvrđenim na sirovom uzorku i to: kod uzoraka tretiranih kiselinom na 80 °C tijekom 30 minuta (56,5%) i 45 minuta (58,08%) te na 110 °C tijekom 30 minuta (56,64%) i na 120 °C tijekom 15 minuta (56,83%), zatim kod uzoraka tretiranih lužinom na 80 °C tijekom 15 minuta (57,48%) i na 100 °C tijekom 15 minuta (58,08%) te na 110 °C tijekom 45 minuta (56,87%), dok je kod uzoraka tretiranih alkoholom udio suhe tvari bio veći samo pri temperaturnom režimu od 120 °C tijekom sva tri vremena (57,56%, 57,30% i 61,06%). Stoga, uspoređujući najviše i najniže vrijednosti udjela suhe tvari i srednje vrijednosti svih istraživanih uzoraka bez obzira na vrijeme i temperaturu

trajanja hidrolize, može se utvrditi da uzorci podvrgnuti hidrolizi alkoholom imaju najniže udjele suhe tvari u usporedbi sa svim srednjim vrijednostima suhe tvari nakon predtretmana kiselinom i lužinom.

5.4.2. Stupanj utekućenja i netopivi ostatak biomase ljuske oraha

Stupanj utekućenja utvrđen je na sirovom uzorku prije predtretmana, a zatim su utvrđene srednje vrijednosti i standardna devijacija stupnja utekućenja promatranih uzoraka nakon hidrolize (kiselina, lužina, alkohol) na 5 različitih temperatura (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) te tri različita vremena za svaki temperaturni režim (15 minuta, 30 minuta, 45 minuta). Budući da je stupanj utekućenja izračunat iz: 100 - netopivi ostatak, u ovom dijelu biti će analiziran samo stupanja utekućenja budući da vrijede iste relacije i za netopivi ostatak odnosno kako se postotak netopivog ostatka povećava proporcionalno tome stupanj utekućenja se smanjuje.

Usporedbom stupnja utekućenja na sirovom, netretiranom uzorku za koji je utvrđena srednja vrijednost 90,58% može se zaključiti da pretretmanom nije postignuto povećanje stupnja utekućenja ovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja predtretmana budući da je viši stupanj utekućenja nakon hidrolize postignut jedino kod uzoraka tretiranih lužinom i to pri 90 °C u trajanju 15 minuta (90,76%), a isti stupanj utekućenja (90,58%) je utvrđen kod uzoraka tretiranih kiselinom na 100 °C tijekom 30 minuta.

Kod hidrolize kiselinom najveći stupanj utekućenja utvrđen je pri 100 °C tijekom 30 minuta (90,58%), dok je najniži stupanj utekućenja utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 80 °C tijekom 45 minuta (85,32%). Gledajući zasebno hidrolize kiselinom i analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta može se zaključiti da nema velikih razlika u utvrđenim stupnjevima utekućenja ovisno o vremenu trajanja ili temperaturi.

Kod alkalne hidrolize najveći stupanj utekućenja utvrđen je pri 90 °C tijekom 15 minuta (90,76%), dok je najniži stupanj utekućenja utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 100 °C tijekom 15 minuta (84,76%). Gledajući zasebno hidrolize lužinom može se utvrditi da gotovo pri svakom temperaturnom režimu s povećanjem vremena trajanja predtretmana stupanj utekućenja pada, s izuzetkom hidrolitičkog pretretmana provedenog na 80 °C gdje je stupanj utekućenja niži nakon predtretmana u vremenu od 15 minuta u usporedbi s onim koji je proveden kroz 30 minuta te hidrolitičkog pretretmana provedenog na 100 °C gdje je

stupanj utekućenja također viši nakon predtretmana u vremenu od 15 minuta u usporedbi s onim koji je proveden kroz 30 minuta.

Kod hidrolize alkoholom najveći stupanj utekućenja utvrđen je pri 80 °C tijekom 15 minuta (90,15%), dok je najniži stupanj utekućenja utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 120 °C tijekom 45 minuta (85%). Gledajući zasebno hidrolize alkoholom, analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta/pada može se zaključiti da kod uzoraka tretiranih alkoholom postoji najznačajniji trend pada stupnja utekućenja s porastom temperature predtretmana bez obzira na varijablu vremena.

Nadalje, uspoređujući najveće i najniže vrijednosti stupnja utekućenja i srednje vrijednosti svih istraživanih uzoraka bez obzira na vrijeme i temperaturu trajanja hidrolize, može se utvrditi da uzorci podvrgnuti hidrolizi alkoholom imaju najniži stupanj utekućenja u usporedbi sa svim srednjim vrijednostima stupnja utekućenja nakon predtretmana kiselinom i lužinom.

Domingos i sur. (2022.) u svom istraživanju pratili su utjecaj temperature, vremena i veličine čestica biomase na stupanj utekućenja te utvrdili da je više od 70% biomase ljuske oraha utekućeno u prvih 15 i 30 min, što je bilo dovoljno za postizanje visokog prinosa utekućenja od 85% na 200°C, što su niže vrijednosti od onih dobivenih u ovome istraživanju. U istraživanju Domingos i sur. (2022.) zaključili su da je veći stupanj utekućenja kod čestica manje granulacije budući da se stupanj utekućenja biomase ljuske oraha blago povećao od čestica većih od 0,420 do 0,250 mm sa 75% na 82%. Za manje čestice (40–60, 60–80 i <80), razlike nisu značajne, pokazujući slične prinose utekućenja, međutim, pokazuju tendenciju rasta samo do 82% za 0,420–0,250 mm i 80% za <0,177 mm. Navedeni rezultati stupnja utekućenja značajno su niži od onih dobivenih u ovom istraživanju gdje su analizirane krupnije čestice (veličine 0,63 – 1,25 mm). Zhang i sur. (2019.) dobili su smanjenje stupnja utekućenja sa smanjenjem veličine čestica rižine slame te su autori utvrdili da je ovo otkriće u suprotnosti s univerzalno prihvaćenim stajalištem da će manja veličina čestica osigurati veću kontaktnu površinu što će zatim rezultirati s većom reaktivnošću. Niži omjer konverzije odnosno stupnja utekućenja kod manje veličine čestica mogao bi biti posljedica različitog kemijskog sastava kod različitih veličina čestica čestica (Zhang i sur., 2019.).

U istraživanju Domingos i sur. (2022.) korišteni su vrlo slični uvjeti utekućenja kao u ovom istraživanju. Proces utekućenja ljuske oraha proveden je u prisutnosti mješavine otapala (glicerol i etilen glikol 1:1, kataliziran sumpornom kiselinom – 3% ukupne mase) i

omjera ljuška oraha/otapalo 1:10 dok je o ovom istraživanju kao reakcijski reagens utekućenja, odnosno polihidrični alkohol korišten glicerol, a sumporna kiselina korištena je kao kiseli katalizator, (također 3% ukupne mase), ali je omjer ljuška oraha/otapalo bio 1:5. Najveći stupanj utekućenja ljuške oraha u navedenom istraživanju iznosio je 85% (pri 200 °C, 30 minuta), što je znatno niže od rezultata ovog istraživanja.

Budući da utekućenje biomase ljuške oraha nije široko zastupljeno u dosadašnjim istraživanjima kao što je utekućenje šumske biomase, rezultati ovog istraživanja nadalje su uspoređeni i s rezultatima prijašnjih istraživanja za šumsku biomasu. Dobiveni rezultati su pokazali da biomasa orahove ljuške ima drugačiji kemijski sastav u odnosu na kemijski sastav drveta koji su istraživali Antonović i sur. (2019.). U usporedbi s rezultatima ovog istraživanja, biomasa različitih vrsta tvrdog drva pokazala je nešto niži sadržaj stupanj utekućenja (88,47% za bukvu do 91,98% za obični hrast) što znači da je u ovom istraživanju i nešto niži udio netopivog ostatka nego kod tvrdog drva (11,53% za bukvu do 8,02% za obični hrast). U usporedbi s pojedinim vrstama mekog drva, utvrđene vrijednosti stupnja utekućenja ljuške oraha su niže od onih utvrđenih u biomasi mekog drva (od 91,98% za obični hrast do 94,94% za smreku).

Esteves i sur. (2015.) i Martins i sur. (2013.) utvrdili su stupanj utekućenja od 80% za borovu koru, dok su Yona i sur. (2014.) utvrdili stupanj utekućenja od oko 61-85% za hrast plutnjak koristeći kao katalizator 3% NaOH te 43-50% stupanj utekućenja koristeći kao katalizator 3%-tnu sumpornu kiselinu.

Esteves i sur. (2018.) su istraživali stupanj utekućenja kore stabla duglazije u različitim otapalima (glicerol i polietilen glikol, u prisutnosti 6% kalijevog hidroksida (KOH) i sumporne kiseline (H_2SO_4)) te zaključili da je KOH kao katalizator učinkovitiji i dovodi do prinosa od gotovo 50% utekućenja unutar 15 minuta reakcijskog vremena, što je dodatno povećano do maksimalnih 70% nakon 60 minuta, dok su najveći stupanj utekućenja (80%) dobili koristeći kao otapalo smjesu polietilen glikola i glicerola (uz prisutnost 6% KOH) što je niže od vrijednosti stupnja utekućenja ljuške oraha utvrđenih u ovom istraživanju.

Konačno, analizom koeficijenata korelacije između varijabli udjela celuloze i lignina te stupnja utekućenja utvrđeno je da je varijabla utekućenje (kiselina) u pozitivnoj korelaciji varijablom lignin (kiselina) s vrijednošću 0,25 te s varijablom celuloza (kiselina) s vrijednošću 0,04. Varijabla utekućenje (lužina) je u pozitivnoj korelaciji s varijablom lignin (lužina) s vrijednošću 0,10 te s varijablom celuloza (lužina) s vrijednošću 0,34, dok je varijabla utekućenje (alkohol) u pozitivnoj korelaciji s varijablom lignin (alkohol) s

vrijednošću 0,26, a s varijablom celuloza (alkohol) u negativnoj vrijednošću -0,56 koja je statistički značajna kod $p < 0.05$.

Temeljem svega navedenog te usporedbom stupnja utekućenja na sirovom, netretiranom uzorku (90,58%) može se zaključiti da predtretmanom nije postignuto značajno povećanje stupnja utekućenja ovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja predtretmana. Uzorci podvrgnuti hidrolizi alkoholom imali su najniži stupanj utekućenja (85,00% na 120 °C tijekom 45 min), dok je najviši stupanj utekućenja utvrđen kod uzoraka nakon alkalne hidrolize (90,76% na 90 °C tijekom 15 minuta). Temeljem navedenog se hipoteze (H2) Postupkom alkoholne hidrolize prije utekućenja ljuske oraha dobit će se biokompoziti povoljnijeg sastava lignina, celuloze i hemiceluloze i boljih polimernih svojstava i (H3) – Veća temperatura i duljina trajanja predtretmana prije utekućenja ovisno o vrsti reagensa pozitivno će utjecati na kvalitetu i kvantitetu biokompozita – odbacuju.

5.4.3. Hidroksilni broj utekućene biomase

Hidroksilni broj utvrđen je na sirovom uzorku prije predtretmana, a zatim su utvrđene srednje vrijednosti i standardna devijacija OH-broja promatranih uzoraka nakon hidrolize (kiselina, lužina, alkohol) na 5 različitih temperatura (80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) te tri različita vremena za svaki temperaturni režim (15 minuta, 30 minuta, 45 minuta).

Usporedbom OH-broja na sirovom, netretiranom uzorku za koji je utvrđena srednja vrijednost 385,67 mg KOH/g može se zaključiti da je pretretmanom postignuto značajno povećanje OH-broja neovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja predtretmana budući da je značajno viši OH-broj nakon hidrolize utvrđen kod svih uzoraka.

Kod hidrolize kiselinom najveći OH-broj utvrđen je pri 90 °C tijekom 45 minuta (1249,27 mg KOH/g), dok je najniži OH-broj utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 80 °C tijekom 45 minuta (928,13 mg KOH/g). Gledajući zasebno hidrolize kiselinom i analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta može se zaključiti da nema velikih razlika u utvrđenim vrijednostima OH-broja ovisno o vremenu trajanja ili temperaturi, ali se može utvrditi da kod uzoraka tretiranih kiselinom postoji blagi trend rasta OH-broja s porastom temperature i vremena predtretmana.

Kod alkalne hidrolize najviši OH-broj utvrđen je pri 90 °C tijekom 30 minuta (1288,03 mg KOH/g), dok je najniži OH-broj utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 100 °C tijekom 15 minuta (922,03 mg KOH/g). Gledajući zasebno hidrolize lužinom može se utvrditi da nema velikih razlika u utvrđenim vrijednostima OH-broja ovisno o vremenu trajanja ili temperaturi.

Kod hidrolize alkoholom najviši OH-broj utvrđen je pri 90 °C tijekom 30 minuta (1217,03 mg KOH/g), dok je najniži OH-broj utvrđen pri hidrolizi na temperaturi od 120 °C tijekom 30 minuta (1008,1 mg KOH/g). Gledajući zasebno hidrolize alkoholom, analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta/pada može se zaključiti da kod uzoraka tretiranih alkoholom postoji blagi trend pada OH-broj s porastom temperature i vremena predtretmana.

Nadalje, uspoređujući najviše i najniže vrijednosti OH-broja i srednje vrijednosti svih istraživanih uzoraka bez obzira na vrijeme i temperaturu trajanja hidrolize, može se utvrditi da uzorci podvrgnuti hidrolizi lužinom imaju najviši OH-broj u usporedbi sa svim srednjim vrijednostima OH-broja nakon predtretmana kiselinom i alkoholom.

Analizom koeficijenta korelacije između varijabli udjela celuloze i lignina te OH-broja utvrđeno je da je varijabla OH broj (kiselina) u pozitivnoj korelaciji varijablom lignin (kiselina) s vrijednošću 0,03 dok je s varijablom celuloza (kiselina) u negativnoj korelaciji s vrijednošću -0,05. Varijabla OH broj (lužina) je u pozitivnoj korelaciji s varijablom lignin (lužina) s vrijednošću 0,08 te s varijablom celuloza (lužina) s vrijednošću 0,23 dok je varijabla OH broj (alkohol) u pozitivnoj korelaciji s varijablom lignin (alkohol) s vrijednošću 0,16, a s varijablom celuloza (alkohol) u negativnoj vrijednošću -0,38. Može se zaključiti da varijabla celuloza (lužina) ima najveći pozitivni korelacijski koeficijent, odnosno značajan utjecaj na OH broj nakon predtretmana alkalnom hidrolizom. Budući da je celuloza duži lanac i ima više OH skupina u usporedbi s ligninom, hidrolizom je postignuto smanjenje udjela lignina kao i povećanje udjela celuloze što ima pozitivan utjecaj na vrijednost hidroksilnog broja nakon utekućenja.

Proizvod dobiven procesom utekućenja sadrži hidroksilne skupine i naziva se bio-poliol, koji se sastoji od derivata ugljikohidrata, estera, etera, glikola i kiselina (Briones i sur., 2011.; Huang i sur., 2018.). Polioli na bazi biomase predstavljaju kompleksnu mješavinu produkta razgradnje celuloze, hemiceluloze i lignina, a različite vrste bio-poliola pokazuju različite hidroksilne brojeve od 77,8 do 800 mg KOH/g, (Briones i sur., 2011.; Kosmela i sur., 2017.; Kumar i sur., 2017.; Meng i sur., 2019.; Mishra i Sinha, 2010.; Pietrzak i sur.,

2014.). Navedeno pokazuju da su bio-polioli potencijalan resurs te prikladni za pripremu smolastih materijala kao npr. poliuretanske pjene (Huang i sur., 2018.), poliuretanskog ljepila (Mishra i Sinha, 2010.), urea-uretanskih elastomera (Pietrzak i sur., 2014.) i epoksi smola (Kumar i sur., 2017.). Osim toga, polimerni kompoziti koji se izrađuju od polietilena i utekućene biomase pokazuju izvrsnu toplinsku stabilnost (Zhang i sur., 2019.). Štoviše, tako pripremljeni utekućeni polioli/škrob/glicerol film pokazuje visoke vrijednosti toplinskih te dinamičkih i mehaničkih parametara (Briones i sur., 2011.).

Unutar različitih vrsta tvrdog drva uočene su razlike u stupnju utekućenja. Iako četinari pokazuju najmanji sadržaj neotopljenog ostatka i najveći sadržaj stupnja utekućenja u usporedbi s tvrdim drvetom, tvrdo drvo pokazuje mnogo veći OH-broj. Hidroksilni broj vrlo je važan u daljnjoj primjeni utekućene biomase za različite bioproizvode, stoga mu treba dati prednost. Antonović i sur. (2019.) utvrdili su najveću vrijednost OH broja kod biomase bukve (798 mg KOH/g), a najniži OH broj utvrđen je za običnu jelu (544 mg KOH/g). Utvrđene vrijednosti za OH broj sirovog (netretiranog) uzorka ljuske oraha u ovom istraživanju su niže od onih šumske biomase sa srednjom vrijednošću od 385,67 mg KOH/g dok je predtretmanom postignuto značajno povećanje OH-broja neovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja predtretmana, a uzorci podvrgnuti hidrolizi lužinom imali su najviši OH-broj (1288,03 KOH/g) u usporedbi sa svim srednjim vrijednostima OH-broja nakon predtretmana kiselinom i alkoholom. Biomasa ljuske oraha nakon predtretmana hidrolizom neovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja predtretmana ima vrlo visoke vrijednosti hidroksilnog broja što je pretpostavka za moguću daljnju primjenu u različitim vrstama polimerizacija, na što se nadovezuje vrlo povoljan postotak netopivog ostatka i postotak utekućenja. Temeljem navedenog je hipoteza da ljuska oraha ima kvalitetna svojstva biomase za proizvodnju biokompozita potvrđena.

6. ZAKLJUČAK

Temeljem istraživanja sastava i kvalitete ljuske oraha kao sirovine za proizvodnju biokompozita nakon predtretmana hidrolizom (kiselina, lužina, alkohol) mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Usporedbom OH-broja na sirovom, netretiranom uzorku može se zaključiti da je predtretmanom postignuto značajno povećanje OH-broja neovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja predtretmana, a uzorci podvrgnuti hidrolizi lužinom imali su najviši OH-broj. Biomasa ljuske oraha nakon predtretmana hidrolizom neovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja predtretmana ima vrlo visoke vrijednosti hidroksilnog broja što je pretpostavka za moguću daljnju primjenu u različitim vrstama polimerizacija, na što se nadovezuje vrlo povoljan postotak netopivog ostatka i postotak utekućenja. Temeljem navedenoga prva hipoteza (H1) Ljuska oraha ima kvalitetna svojstva biomase za proizvodnju biokompozita je potvrđena.
2. Predtretmanom je postignuto povećanje udjela celuloze kod svih istraživanih uzoraka neovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja. Nakon alkalne hidrolize utvrđeni su najviši udjeli celuloze (pri 80 °C tijekom 45 minuta). Analizirajući ukupne srednje vrijednosti s trendom rasta može se zaključiti da kod uzoraka tretiranih alkoholom postoji najznačajniji trend rasta s porastom temperature predtretmana bez obzira na varijablu vremena. Istovremeno, uzorci podvrgnuti hidrolizi alkoholom imali su najniži stupanj utekućenja (na 120 °C tijekom 45 min), dok je najviši stupanj utekućenja utvrđen kod uzoraka nakon alkalne hidrolize (na 90 °C tijekom 15 minuta). Također, uzorci podvrgnuti hidrolizi lužinom imali su najviši OH-broj u usporedbi sa svim srednjim vrijednostima OH-broja nakon predtretmana kiselinom i alkoholom. Temeljem navedenog se druga hipoteza (H2) Postupkom alkoholne hidrolize prije utekućenja ljuske oraha dobit će se biokompoziti povoljnijeg sastava lignina, celuloze i hemiceluloze i boljih polimernih svojstava – odbacuje.
3. Iako je predtretmanom postignuto značajno povećanje OH-broja, ono je bilo neovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja predtretmana. Isto tako, predtretmanom je također postignuto povećanje udjela celuloze kod svih istraživanih uzoraka, ali neovisno o vrsti hidrolize, temperaturnom režimu i vremenu trajanja. Usporedbom udjela lignina netretiranog uzorka može se zaključiti da je predtretmanom postignuto smanjenje udjela lignina kod svih istraživanih uzoraka. Uspoređujući najviše

i najniže vrijednosti udjela lignina ovisno o vrsti hidrolize utvrđeno je da je najniži udio postignut alkalnom hidrolizom, a zatim kiselinskom hidrolizom dok je najniži udio lignina nakon hidrolize alkoholom iznosio. Temeljem navedenog može se zaključiti kako duljina trajanja i temperatura predtretmana nisu imale značajan utjecaj na porast udjela celuloze, smanjenje udjela lignina i na poboljšanje polimernih svojstava odnosno povećanje stupnja utekućenja i OH broja stoga je dovoljno koristiti niže temperature i kraće vrijeme trajanja predtretmana radi uštede energije te se stoga treća hipoteza (H3) Veća temperatura i duljina trajanja predtretmana prije utekućenja, ovisno o vrsti reagensa, pozitivno će utjecati na kvalitetu i kvantitetu biokompozita - odbacuje.

4. Prema funkcionalnim grupama prirodnih komponenata biomase ljuške oraha nastalih tijekom priključivanja polihidričnih alkohola, glikola i organskih kiselina koje su aktivirane postupkom utekućenja, utekućena biomasa ljuške oraha ima daljnju primjenu u različitim bioproizvodima te predstavlja koristan izvor za daljnje sinteze u različite bioproizvode.
5. Visoka količina lignina u uzorcima prije predtretmana čini ljušku oraha prikladnom sirovinom za proizvodnju ljepila koja može dati dodatnu vrijednost sektoru poljoprivrede odnosno proizvodnji oraha.

7. LITERATURA

Acikalin, K., Karaca, F. (2017) Fixed-bed pyrolysis of walnut shell: Parameter effects on yields and characterization of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 125, 234-242.

Adhikari M (2012). Natural fibre composites for injection moulding. *Plastic Technology*, Arcadia, pp 16–20

Ahmad, F., Silva, E.L., Varesche, M.B.A. (2018). Hydrothermal processing of biomass for anaerobic digestion – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews Journal* 98. 108–124. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.008>.

Akampumuza, O., Wambua, P., Ahmed, A., Wei, I., Qin, X.H. (2015) A review of the applications of bio composites in the automotive industry. *Polymer Composites*, 11, Published online in Wiley Online Library. Doi 10.1002/pc.23847

Akca, Y.; Unal, B.; Celik, M.; Okay, Y. (2014). Comparison of Some Promising Turkish and Foreign Walnut Cultivars. VII International Walnut Symposium. *ACTA Horticulturae*. 1050, 143–149.

Álvarez-Chávez, C. R., Sánchez-Acosta, D. L., Encinas-Encinas, J. C., Esquer, J., Quintana-Owen, P., & Madera-Santana, T. J. (2017). Characterization of extruded poly (lactic acid)/pecan nutshell biocomposites. *International Journal of Polymer Science*, 2017.

Alessi, E., Di Carlo, G. (2018) Out of the plastic trap: saving the Mediterranean from plastic pollution. WWF Mediterranean Marine Initiative, Rome, Italy

Alma, M., Salan, T., Tozluoglu, A., Gonultas, O. & Candan, Z. (2017). 1. Green composite materials from liquefied biomass. In J. Davim (Ed.), *Green Composites: Materials, Manufacturing and Engineering* (pp. 1-32). Berlin, Boston: De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110435788-002>

Antonović, A. (2008). Istraživanja novih sustava formaldehidnih ljepila za drvene ploče modificiranih s utekućenim drvom, doktorska disertacija, Šumarski fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Antonović, A., Barčić, D., Kljak, J., Ištvanić, J., Podvorec, T., Stanešić, J. (2018). The quality of fired Aleppo pine wood (*Pinus halepensis* Mill) biomass for biorefinery products. *Croatian Journal of Forest Engineering*. 39, 3013–3024.

Antonović, A., Ištvanić, J., Medved, S., Antolović, S., Stanešić, J., Kukuruzović, J., Đurović, A., Španić, N. (2019). Influence of Different Wood Species Chemical Composition on the Liquefaction Properties. In *Implementation of Wood Science to Woodworking Sector; Sveučilište u Zagrebu Šumarski fakultet: Zagreb, Croatia*, pp. 25–34.

Antonović, A., Španić, N. (2022). Kemijski sastav drva poljskog jasena i njegova primjena u biorafinerijama. U: Anić, I. (ur.) *Poljski jasen u Hrvatskoj (Narrow-leaved ash in Croatia)*. Zagreb, Akademija šumarskih znanosti, str. 563-596.

Arnerić, J., Protrka, K. (2019). Modeli analize varijance (ANOVA). *Matematičko fizički list*, 70 (277), 25-32. Preuzeto s <https://hrcak.srce.hr/239446>

Ashok, P. (2009). Bioethanol from Lignocellulosic Biomass Part I Pretreatment 65f the Substrates. *Handbook of Plant Based Biofuels*. Taylor & Francis, New York, 121-139.

Ashok, P. (2009). Bioethanol from Lignocellulosic Biomass Part I Pretreatment 65f the Substrates. In *Handbook of Plant Based Biofuels*, Taylor & Francis: New York, NY, USA, pp. 121–139.

Avella, M., Vlieger, J. J. D., Errico, M. E., Fischer, S., Vacca, P., Volpe, M.G. (2005). Biodegradable Starch/Clay Nanocomposite Films for food Packaging Applications, *Food Chemistry* 93, 467-474.

Ayrlmis, N., Kaymakci, A., Ozdemir, F. (2013). Physical, mechanical, and thermal properties of polypropylene composites filled with walnut shell flour. *J. Ind. Eng. Chem.* 19:908–914. doi: 10.1016/j.jiec.2012.11.006.

Balan, V., da Costa Sousa, L., Chundawat, S.P., Vismeh, R., Jones, J., Dale, B.E. (2008). Mushroom spent straw: a potential substrate for an ethanol-based biorefinery. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*. 35(5): 293–301.

Balart, J. F., Fombuena, V., Fenollar, O., Boronat, T., & Sánchez-Nacher, L. (2016). Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO). *Composites Part B: Engineering*, 86, 168-177.

Balasundram, N., Sundram, K., Samman, S. (2006). Phenolic Compounds in Plants and Agri-Industrial By-Products: Antioxidant Activity, Occurrence, and Potential Uses. *Food Chemistry*, 99, 191-203. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.07.042>

Ballesteros, I., Oliva, J.M., Negro, M.J., Manzanares, P., Ballestros, M. (2002). Enzymatic hydrolysis of steam exploded herbaceous agricultural waste (*Brassica carinata*) at different particule sizes, *Journal Process Biochemistry*. 38, 187—192.

Bano, S., Negi, Y.S. (2017). Studies on cellulose nanocrystals isolated from groundnut shells, *Carbohydrate Polymers*, Volume 157, Pages 1041-1049, ISSN 0144-8617, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.069>.

Baptista, A, Ferreira, I, Borges, J. (2013). Cellulose-based bioelectronic devices. U: *Cellulose-medical, pharmaceutical and electronic application*, (van de Ven T., Godbout L., ured.), (objavljeno online 29.kolovoza, 2013.), doi: 10.5772/56721

Barczewski, M., Sałasińska, K., Szulc, J. (2019). Application of sunflower husk, hazelnut shell and walnut shell as waste agricultural fillers for epoxy-based composites: A study into mechanical behavior related to structural and rheological properties. *Polymer Testing Journal*. 75:1–11. doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.01.017.

Barkakaty, B.C. (1976). Some structural aspects of sisal fibers. *Applied Polymer Science*. Volume 20, Issue 11, 2921-2940

Baojun, Z.; Yonghong, G.; Liqun, H. (2010). Overview of walnut culture in China. *Acta Horticulturae*. 861, 39–44.

Basu, P. (2013). *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction*, Second Edition. Elsevier, USA.

Bhat Subrahmanya, K., Yashas Gowda, T. G., Sanjay, M. R., Yogesha, B. (2018). *Polymer Matrix-Natural Fiber Composites: An Overview*. *Cogent Engineering*, 5: 1446667

Bielefeldt, K., Papacz, W., Walkowiak, J. (2011), Environmentally friendly car plastics in automotive engineering. Part 1. *The Archives of Automotive Engineering Journal*. 2:5–19

Bilandžija, N., Voća, N., Jelčić, B., Jurišić, V., Matin, A., Grubor, M., Krička, T. (2018). Evaluation of Croatian agricultural solid biomass energy potential. *Renewable & sustainable energy reviews*. 93, 225-230

Bilandžija N., Voća N., Krička T., Matin A., Jurišić V. (2012). Energy potential of fruit tree pruned biomass in Croatia. *Spanish Journal of Agricultural Research*. 10 (2): 292-298.

Bledzki A. K Reihmane S, Gassan J (1996) Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *Applied Polymer Science*, Volume 59, Issue 8, 1329-1336

Boboulos, M. (2010). *Biomass Properties and Fire Prediction Tools*. Book Boon: London, UK.

Botu, M., Tudor, M., Papachatzis, A. (2010). Evaluation of some walnut cultivars with different bearing habits in the ecological conditions of Oltenia—Romania. *Acta Horticulturae*. 861, 119–126.

Brankov, S. (2017). *Mogućnosti korišćenja energije pirolizom poljoprivredne biomase*, doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka u Novom Sadu.

Briones, R., Serrano, L., Labidi, J. (2012). Valorization of some lignocellulosic agricultural residues to obtain biopolymers. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 87. 244-249. 10.1002/jctb.2706.

Britton, M., Leslie, C.A., Dandekar, A.M., McGranahan, G.H., Caboni, E. (2009). Persian Walnut. In *Compendium of Transgenic Crop Plants*, Kole, C., Hall, T.C., Eds., Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2009, Volume 4, pp. 285–300.

Brkić, M., Janić, T., Somer, D. (2006). *Procesna tehnika i energetika*. Poljoprivredni fakultet, Novi sad.

Calvo-Flores, FG., Dobado, JA. (2010). Lignin as renewable raw material. *ChemSusChem Journal*, 3(11), 1227e1235

Carole, TM., Pellegrino, J., Paster, MD. (2004). Opportunities in the industrial biobased products industry. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 115, 871–885

Cassida, K.A., Muir, J.P., Hussey, M.A., Read, J.C., Venuto, B.C., Ocumpaugh, W.R. (2005.). Biofuel component concentrations and yields of switchgrass in South central US environments. *Crop Science*, 45: 682 – 692.

Cattolica, R., Seiser, R., Jenkins, B. (2016). Increasing renewable energy by almond shell gasification. Almond Biomass Characterization Report.

Chen, H. (2014). Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose, U: Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice (Chen, H., ured.), Chemical Industry Press, Kina, str. 25-69.

Chen, W., Zhong, LX., Peng, XW., Wang, K., Chen, ZF., Sun, RC. (2014). Xylan-type hemicellulose supported palladium nanoparticles: a highly efficient and reusable catalyst for the carbon-carbon coupling reactions, *Catalysis Science & Technology*, 4, 1426- 1435.

Chen, Y., Stevens, M.A., Zhu, Y., Holmes, J., Xu, H. (2013). Understanding of alkaline pretreatment parameters for corn stover enzymatic saccharification. *Biotechnology for Biofuels*. 6(8), 1-10.

Chen, H. (2014) *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*. Chemical Industry Press, Beijing and Springer, Dordrecht.

Chen, H. (2014). Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose. In *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*, Chemical Industry Press: city, China, pp. 25–69.

Cherubini, F. (2010). The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 51: 1412 – 1421.

Cirillo, G., Kozłowski, M., Spizzirri, U. (2018). *Composites Materials for Food Packaging*. Wiley Online Library. doi:10.1002/9781119160243.

Clark, J.H., Budarin, V., Deswarte, F.E.I., Hardy, J.J.E., Kerton, F.M., Hunt, A.J., Luque, R., Macquarrie, D.J., Milkowski, K., Rodriguez, A., Samuel, O., Tavener, S.J., White, R.J., Wilson, A.J. (2006). Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future. *Green Chemistry journal*. 8: 853–860.

Crawford, R. L. (1998). *Lignin Biodegradation and Transformation*, Wiley, New York

Čatić, I., Barić, G., Cvjetičanin, N., Galić, K., Godec, D., Grancarić, A., Katavić, I., Kovačić, T., Raos, P., Rogić, A., Rujnić-Sokele, M., Vranješ, N., Vrsaljko, D., Andričić, B. (2010). Polimeri - od prapočetka do plastike i elastomera. *Polimeri*, Vol. 31, No. 2, 312:59-70

David, C., Fornasier, R. (1986). Utilization of waste cellulose. Kinetic study of the enzymatic hydrolysis of spruce wood pretreated by sodium hypochlorite. *Macromolecules* 19, (1986) 552-557

Dawson L., Boopathy R. (2006). Use of post-harvest sugarcane residue for ethanol production. *Bioresource Technology*. 98(9):1695-9. doi: 10.1016/j.biortech.2006.07.029. Epub. PMID: 16935500.

Demirbas, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemical. *Energy Conversion and Management*, 42, 1357– 1378.

Demirbas, A. (2002). Fuel characteristics of olive husk and walnut, hazelnut, sunflower, and almond shells. *Energy Source*. 24, 215–221. <https://doi.org/10.1080/009083102317243601>.

Demirbas, A. (2003). Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples, *Energy Conversion and Management*, Volume 44, Issue 9, Pages 1481-1486. ISSN 0196-8904, [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00168-1](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00168-1).

Demirbas, A. (2006). Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 76:285–289. doi: 10.1016/j.jaap.2005.12.012.

Demirbas, A. (2010). Biorefinery Technologies for Biomass Upgrading, *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32:16, 1547-1558.

Demirbas, A. (2005). Estimating of Structural Composition of Wood and Non-Wood Biomass Samples. *Energy Sources*, 27, 761-767. <https://doi.org/10.1080/00908310490450971>

Dimitrijević, R. (1984). *Goriva i izgaranje*. Savez energetičara Hrvatske. Zagreb, Hrvatska.

Dodds, D. R., Gross, R. A. (2007). CHEMISTRY: chemicals from biomass. *Science* 318, 1250–1251.

Domingos, I., Ferreira, J., Cruz-Lopes, L. & Esteves, B. (2022). Liquefaction and chemical composition of walnut shells. *Open Agriculture*, 7(1), 249-256. <https://doi.org/10.1515/opag-2022-0072>

Ecker, J., Schaffenberger, M., Koschuh, W., Mandl, M., Boehzelt, H. G., Schnitzer, H., Harasek, M., Steinmuller, H. (2012). Green Biorefinery Upper Austria – Pilot Plant operation. *Sep Purif Technol.* 96: 237-247.

El-Jendoubi H., Abadía J., Abadía A. (2013). Assessment of nutrient removal in bearing peach trees (*Prunus persica* L. Batsch) based on whole tree analysis. *Plant and soil*, 369(1-2), 421-437.

Essabir, H., El Achaby, M., Hilali, E. M., Bouhfid, R., & Qaiss, A. (2015). Morphological, structural, thermal and tensile properties of high density polyethylene composites reinforced with treated argan nut shell particles. *Journal of Bionic Engineering*, 12(1), 129-141.

Esteves, B., Cruz-Lopes, L., Ferreira, J., Domingos, I., Nunes, L. & Pereira, H. (2018). Optimizing Douglas-fir bark liquefaction in mixtures of glycerol and polyethylene glycol and KOH. *Holzforschung*, 72(1), 25-30. <https://doi.org/10.1515/hf-2017-0018>

Esteves, B., Martins, J., Martins, J., Cruz-Lopes, L., Vicente, J., Domingos, I. (2015). Liquefied wood as a partial substitute of melamine-urea-2 formaldehyde and urea-formaldehyde resins. *Silva Lusitana*. Nº Especial .Instituto Nacional de Investigação agrária e veterinária (21) 177-185.

Europska agencija za okoliš. (2016). Smeće u našim morima, dostupno na: <https://www.eea.europa.eu/downloads/2a08b5b4e4f84459ae7861e84c450000/1461321142/smece-u-nasim-morima.pdf>

Europska komisija. (2015). Komunikacija komisije europskom parlamentu, vijeću, europskom gospodarskom i socijalnom odboru i odboru regija, Zatvaranje kruga — akcijski plan EU-a za kružno gospodarstvo, dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=CELEX:52015DC0614&from=EN>

Europski parlament. (2018). Plastični otpad i reciklaža u EU-u: Činjenice i brojke.

Dostupno na:

<https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/society/20181212STO21610/plasticni-otpad-i-reciklaza-u-eu-u-cinjenice-i-brojke>

Feldman, K.S., Saharabudhe, K., Smith, R.S., Scheuchenzuber, W.J. (1999). Immune-stimulation by plant polyphenols: Relationship between tumor necrosis factor-production and tannin structure. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 9: 985-990.

Femenia, A., Rossello C., Mulet A., Canellas J. (1995). Chemical composition of bitter and sweet apricot kernels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(2), 356-361.

Feng, Y., Tao, L., Zheng, Z., Huang, H., Lin, F. (2020). Upgrading agricultural biomass for sustainable energy storage: Bioprocessing, electrochemistry, mechanism. *Energy Storage Materials*. Volume 31. Pages 274-309. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.06.017>.

Fengel, D., Wegener, G. (1984). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. de Gruyter, Berlin

Fernandes, TV., Bos Klaasse, GJ., Zeeman, G., Sanders, JPM., van Lier, JB. (2009). Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 100(9):2575-2579.

Fowler, P. A., Hughes, J. M., Elias, R. M. (2006). Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol.86, br.12, 1781-1789.

Franzellitti, S., Canesi, L., Manon, A., Wathsala, R., Fabbri, E. (2019). Microplastic exposure and effects in aquatic organisms: A physiological perspective. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 68. [10.1016/j.etap.2019.03.009](https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.03.009).

Franjić J., Škvorc, Ž. (2010.). *Šumsko drveće i grmlje Hrvatske*. Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, Zagreb, 432.

French, A. D., Pérez, S., Bulone, V., Rosenau, T., & Gray, D. (2002). Cellulose. *Encyclopedia of polymer science and technology*, 1-69.

García, R., Pizarro C., Lavín A. G., Bueno J.L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource technology*, 103(1), 249-258.

García-García, D., Carbonell, A., Samper, M.D., García-Sanoguera, D., Balart, R. (2015). Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder, *Composites Part B: Engineering*, Volume 78, Pages 256-265, ISSN 1359-8368, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.080>.

Geyer, R., Jambeck, J., Lavender Law, K. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made, *Science Advances* , Vol. 3, no. 7, e1700782. DOI: [10.1126/sciadv.1700782](https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782)

Ghosh, P., Ghose, T.K. (2003). Bioethanol in India: Recent Past and Emerging Future. In: , et al. *Biotechnology in India II. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, vol 85. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-36466-8_1

Glassman, I., Yetter, R. A., & Glumac, N. G. (2014). *Combustion*. Academic press.

Glazer A.N., Nikaido H. (2007). *Microbial Biotechnology: Fundamentals of applied microbiology*. Second Edition, Cambridge University Press.

Goldstein, I.S., Lewin, M. (1991). *Wood Structure and Composition*. Goldstein, I.S. (Eds.), *International Fiber Science and Technology*, Vol. 11, CRC Press, Boca Raton, Florida.

González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 82, 1393–1414.

Gulič, M., Brkić, Lj., Perunović, P. (1991). *Parni kotlovi*. Mašinski fakultet univerziteta u Beogradu, Beograd.

Güngör, A., Akbay, I., Özdemir, T. (2019). Waste walnut shell as an alternative bio-based filler for the EPDM: Mechanical, thermal, and kinetic studies. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 21:145–155. doi: 10.1007/s10163-018-0778-6.

Hamelick, C. N., van Hooijdonk, G., Faaji, A. P. C. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term, *Biomass Bioenergy*, 28, 384-410.

Han, H., Wang, S., Rakita, M., Wang, Y., Han, Q., Xu, Q. (2018). Effect of Ultrasound-Assisted Extraction of Phenolic Compounds on the Characteristics of Walnut Shells. *Food and Nutrition Sciences*, 9, 1034-1045. doi: 10.4236/fns.2018.98076.

Hayes, D.J. (2013). Biomass composition and its relevance to biorefining. In *The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals*, pp. 27-65. Elsevier.

Hillis, W. E. (1989). Historical uses of extractives and exudates. In: Rowe, J.W. (ed), *Natural Products of Woody Plants*. I. Chapter 1.1, pp. 1 – 12, New York, NY: Springer

History of Composites, Composites 101, Composites Lab, <http://compositeslab.com/>

Hodgson, E. M., Lister, S. J., Anthony, V. B., Clifton-Brown, J., Donnison, I. S. (2010). Genotypic and environmentally derived variation in the cell wall composition of *Miscanthus* in relation to its use as a biomass feedstock. *Biomass and Bioenergy*, 34: 652-660.

Hon, D.N.S. (1992). Chemical modification of lignocellulosic materials: old chemistry, new approaches, *Polymer News*, (17), 102.

Huang, H.J., Ramaswamy S. (2009). Modeling biomass gasification using thermodynamic equilibrium approach. *Applied biochemistry and biotechnology*, 154(1-3), 14-25.

Huang, X. (2018). Bio-based Polyurethane Foams Made from Microwave Liquefaction of Biomass, LSU Doctoral Dissertations, Louisiana. https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_dissertations/4703

Hülsey, J. M. (2018). Shell biorefinery: A comprehensive introduction, *Green Energy & Environment*. Volume 3, Issue 4, 318-327, <https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.07.007>.

Ioelovich, M. (2014). Correlation analysis of enzymatic digestibility of plant biomass, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 4 (3). 269-275.

Iqbal, H. M. N., Ahmed, I., Zia, M. A., Irfan, M. (2011a). Purification and characterization of the kinetic parameters of cellulase produced from wheat straw by *Trichoderma viride* under SSF and its detergent compatibility. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2(3), 149-56.

Iqbal, H. M. N., Asgher, M., Bhatti, H. N. (2011b). Optimization of physical and nutritional factors for synthesis of lignin degrading enzymes by a novel strain of *Trametes versicolor*. *BioResources* 6, 1273-1278.

Itoh, H., Wada, M., Honda, Y., Kuwahara, M., Watanabe T. (2003). Bioorganosolve pretreatments for simultaneous saccharification and fermentation of beech wood by ethanolysis and white rot fungi. *Journal of Biotechnology*. 103. 273–280.

Jahanban-Esfahlan, A., Amarowicz, R. (2018). Walnut (*Juglans regia* L.) shell pyrolytic acid: Chemical constituents and functional applications. *RSC Adv.* 8:22376–22391. doi: 10.1039/C8RA03684E.

Jahanban-Esfahlan, A., Ostadrahimi, A., Tabibiazar, M., Amarowicz, R. A. (2019). Comparative Review on the Extraction, Antioxidant Content and Antioxidant Potential of Different Parts of Walnut (*Juglans regia* L.) Fruit and Tree. *Molecules*, 5,24(11):2133. doi: 10.3390/molecules24112133. PMID: 31195762, PMCID: PMC6600437.

Jalili, A., Heydari, R., Sadeghzade, A. and Alipour, S. (2012). Reducing Power and Radical Scavenging Activities of Phenolic Extracts from *Juglans regia* Hulls and Shells. *African Journal of Biotechnology*, 11, 9040-9047.

Janković, D., Janković, S. (2014). Posebno voćarstvo 3 – jezgraste voćke. Univerzitet u Prištini, Poljoprivredni fakultet, Lešak.

Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., Christie, G., Lonergan, G. (2003). Biodegradation by Composting of Surface Modified Starch and PVA Blended Films. *Journal of Polymers and the Environment*, 11, 49–56

Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Miles Jr., T.R., Miles, T.R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54, 17-46.

John, M.J., Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers X*, 71(3):343e64

Jones, J.M., Nawaz, M., Darvell, L.I., Ross, A.B., Pourkashanian, M., Williams, A. (2006). Towards biomass classification for energy applications. *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, 1, pp. 331-339 eds. Bridgwater A.V, Boocock D.G.B, CPL Press, Thatcham.

Jørgensen, H., Bach Kristensen, J., Felby, C. (2007). Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 1:119-134.

Jovičić, N., Antonović, A., Matin, A., Antolović, S., Kalambura, S., & Krička, T. (2022). Biomass Valorization of Walnut Shell for Liquefaction Efficiency. *Energies*, 15(2), 495. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/en15020495>

Jukić, Ž., Krička, T., Ćurić, D., Voća, N., Matin, A. i Janušić, V. (2006). Mogućnosti korištenja koline masline u proizvodnji energije. *Krmiva*, 48 (2), 77-80. Preuzeto s <https://hrcak.srce.hr/4494>

Jurišić, V., Bilandžija, N., Krička, T., Leto, J., Matin, A., Kuž, e I. (2014). Fuel properties' comparison of allochthonous *Miscanthus x giganteus* and autochthonous *Arundo donax* L.: a case study in Croatia. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 79: 7 - 11.

Jurišić, V., Krička, T., Matin, A., Bilandžija, N., Antonović, A., Voća, N., Torić, T. (2016). Proizvodnja energije i proizvoda dodane vrijednosti pirolizom koštica trešnje i višnje. 51st Croatian and 11th International Symposium on Agriculture, 475-480.

Kacem, I., Koubaa, M., Maktouf, S., Chaari, F., Najar, T., Chaabouni, M., Ettis, N., Ellouz Chaabouni, S. (2016). Multistage process for the production of bioethanol from almond shell. *Bioresource Technology Journal*. 211:154–163. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.057>.

Kalambura, S., Čikić, A., Dunder, M. (2012). Research into Effects of Alkaline Hydrolysis of Animal Waste as Pre-treatment in Biogas Production. *Strojarstvo*, 54. 1, 19-24.

Kalambura, S., Racz, A., Jovičić, N., Kalambura, D. (2015). Use of Slaughter House Waste in Energy Production and Fertilization. *International Journal of Agriculture Innovations & Research*, 3 (6), 1767-1771.

Kalambura, S., Voća, N., Krička, T., Šindrak, Z., Špehar, A., Kalambura, D. (2011). High-risk biodegradable waste processing by alkaline hydrolysis. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 62. 3. 249-254

Kambarova, G. B., Sarymsakov, S. (2008). Preparation of Activated Charcoal from Walnut Shells. *Solid Fuel Chemistry*, Vol. 42. No. 3.

Karakake, M., Ouchi, K., Kisaka, W., Komaki, T. (2005). Production of L-arabinose and xylose from corn hull and bagase, *J. Appl. Glycosci*. 52. 281–285.

Karbalaei S, Hanachi P, Walker T, Cole M (2018). Occurrence, sources, human health impacts and mitigation of microplastic pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(36):36046–36063

Khan, A.A., de Jong, W., Jansens, P.J., Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel processing technology*, 90: 21 – 50.

Kim, K. (2001). Face Recognition using Principle Component Analysis. *IEEE Signal Processing Letters*, 9: 40-42.

Koelmans, A., Besseling, E., Foekema, E. (2014). Leaching of plastic additives to marine organisms. *Environmental pollution*. 187C, 49-54. 10.1016/j.envpol.2013.12.013.

Korać, M., Cerović, S. (1980). Otpornost oraha na mraz u uslovima kontinentalne klime. *Jugoslovensko voćarstvo*, 53–54, Čačak.

Korhonen, J., Honkasalo, A., Seppälä, J. (2018). Circular Economy: The Concept and its Limitations, *Ecological Economics*, Volume 143, Pages 37-46, ISSN 0921-8009, <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2017.06.041>.

Kosmela, P., Kazimierski, P., Formela, K., Haponiuk, J., Piszczyk, L. (2017). Liquefaction of macroalgae *Enteromorpha* biomass for the preparation of biopolyols by using crude glycerol, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 56, Pages 399-406, ISSN 1226-086X, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.037>.

Krajinović, M., Marić, G., Šnajdar, M. (2011). Design of Natural Fiber Reinforced Polymer Composite, *Strojarstvo*, 53 (4) 265-270.

Krička, T., Jurišić, V., Matin, A., Bilandžija, N., Antonović, A. (2016). Mogućnosti pretvorbe i iskorištenja ostataka poljoprivredne biomase nakon procesa pirolize. 51st Croatian and 11th International Symposium on Agriculture, 485-489

Krička, T., Matin, A., Bilandžija, N., Jurišić, V., Antonović, A., Voća, N., Grubor, M. (2017). Biomass valorization of *Arundo donax* L., *Miscanthus × giganteus* and *Sida hermaphrodita* for biofuel production. *International Agrophysic*, 31, 575-581

Krička, T., Toth, I., Kalambura, S., Jovičić, N. (2014). Efficiency of Alkaline Hydrolysis Method in Environment Protection. *Collegium antropologicum*, 38. 2. 487-492

Kumar, D., Kumar, S. (2017). Mechanical Behaviour of Hybrid Bio-composite Reinforced with Walnut (*Juglans regia* L.) Shell Particle and Coconut Fibre. *International Journal on Emerging Technologies (Special Issue NCETST-2017)* 8(1): 604-608.

Kumar, P., Barrelet, M. D., Delwiche, J., Stroeve, P. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8):3713-3729

Laaziz, S. A., Raji, M., Hilali, E., Essabir, H., Rodrigue, D., & Bouhfid, R. (2017). Bio-composites based on polylactic acid and argan nut shell: Production and properties. *International journal of biological macromolecules*, 104, 30-42.

Lange, J. P. (2007). Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. *Biofuels, bioproducts and biorefining*, 1(1): 39-48.

Lee, S. Y. (2006). Deciphering bioplastic production. *Nat. Biotechnol*, 24, 1227–1229

Lewandowski, I., Clifton-Brown, J.C., Andersson, B., Basch, G., Christian, D.G., Jorgensen, U., Jones, M.B., Riche, A.B., Schwarz, K.U., Tayebi, K., Texerija, F. (2003). Environment and harvest time affect the combustion qualities of *Miskantus* genotypes. *Agronomy Journal*, 95: 1274 – 1280.

Li, H., Zadorecki, P., Flodin, P. (1987). Cellulose fiber-polyester composites with reduced water sensitivity (1) - chemical treatment and mechanical properties. *Polymer Composites*, Volume 8, Issue 3. 199-202.

Li, X., Tabil, L., Panigrahi, S. (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(1):25e33

Li, T., Takkellapati, S. (2018). The current and emerging sources of technical lignins and their applications: Sources of Technical Lignins. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 10.1002/bbb.1913.

Li, X., Liu, Y., Hao, J., Wang, W. (2018). Study of Almond Shell Characteristics. *Materials (Basel)*. 19; 11(9):1782. doi: 10.3390/ma11091782.

Li, Y., Ruan, R., Chen, P.L., Liu, Z., Pan, X., Lin, X. (2004). Enzymatic hydrolysis of corn stover pretreated by combined dilute alkaline treatment and homogenization, *Trans ASAE* 47. 821–825.

Lin, L., Yao, Y., Yoshioka, M., & Shiraishi, N. (1997). Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts. *Studies on β -O-4 lignin model compound. I. Structural characterization of the reaction products.*

Litvay, T. (2001). Oplemenjivanje običnog oraha (*Juglans regia* L.). Breeding of Persian walnut (*Juglans regia* L.) Znanstvena knjiga. Znanost u potrajnom gospodarenju Hrvatskim

šumama. Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Šumarski institut, Jastrebarsko, "Hrvatske šume", p.o. Zagreb, Zagreb, 201–212.

Litvay, T. (2011). Fenotipska stabilnost i adaptabilnost familija običnog oraha (*Juglans regia* L.) u testovima potomstava. Šumarski list, 135 (13), 38-44. Preuzeto s <https://hrcak.srce.hr/72313>

Littvay, T. (2011). Fenotipska stabilnost i adaptabilnost familija običnog oraha (*Juglans regia* L.) u testovima potomstava. Šumarski list, 135 (13), 38-44.

Liu, N., Liu, J.T., Zhang, Q.Z. (2010). Ellagic acid-induced hypercoagulable state in animals: a potentially useful animal hypercoagulable model for evaluation of anticoagulants. *Chinese Medical Sciences Journal* 25: 237-242.

Losso, N.J., Bansode, R.R., Trappey, A., Bawadi, H.A., Truax R. (2004). In vitro anti-proliferative activities of ellagic acid. *The Journal of Nutritional Biochemistry* 15: 672-678.

Malherbe, S., Cloete, T. E. (2002). "Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications," *Reviews in Environmental Science and Bio Technology*. 1, 105-114.

Malvolti, M. E., Aleta, N., Nino, A., Spada, A. (1998). Walnut (*J.regia*) genetic resource in Europe. In *European development of Walnut trees for wood end fruit production as an alternativ and extensive system to Agricultural Crops*. Ed. JayAllemand, CE-DG VI (Agriculture).

Matin, A., Krička T., Jurišić V., Bilandžija N., Voća N., Mrkšić J. (2013). Energetska iskoristivost ljuske oraha i lješnjaka. 48th Croatian and 8th International Symposium on 37 Agriculture, Dubrovnik, 836-840.

McKendry, P. (2002a). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass Bioresource Technology 83, 37–46.

McKendry, P. (2002b). Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresource Technology*, 83 (1), 55-63.

McKendry, P. (2002c). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83 (1), 47-54.

Meng, F., Zhang, X., Yu, W., Zhang, Y. (2019). Kinetic analysis of cellulose extraction from banana pseudo-stem by liquefaction in polyhydric alcohols, *Industrial Crops and Products*, Volume 137, Pages 377-385, ISSN 0926-6690, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.025>.

Menon, V., Rao, M. (2012). Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4), 522e550

Mihelcic, JR., Crittenden, JC., Small, MJ., Shonnard, DR., Hokanson, DR., Zhang, Q. et al. (2003). Sustainability science and engineering: the emergence of a new metadiscipline. *Environmental Science & Technology*, 37(23):5314e24

Milatović, D. (2014). Following walnut footprints in Serbia. In: *Following Walnut Footprints (Juglans regia L.). Cultivation and Culture, Folklore and History, Traditions and Uses*. ISHS, Leuven, Belgium, pp. 337-343.

Milind, P., Deepa, K. (2011). Walnut: not a hard nut to crack. *International Research Journal of Pharmacy* 25: 8-17.

Mishra, D., Sinha, K. (2010). Eco-economical polyurethane wood adhesives from cellulosic waste: Synthesis, characterization and adhesion study, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 30, Issue 1, Pages 47-54, ISSN 0143-7496, <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2009.08.003>.

Mishra, S., Sarkar, U., Taraphder, S., Datta, S., Swain, D., Saikhom, R., Panda, S., Laishram, M. (2017). Principal Component Analysis. *International Journal of Livestock Research*. 1. 10.5455/ijlr.20170415115235.

Mohanty, AK., Misra, M., Drzal, LT. (2001). Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview. *Composite Interfaces*, 8:313e43

Mohantya, A. K., Misraam M., Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*. 276/277, 1–24.

Montava-Jordà, S., Quiles-Carrillo, L., Richart, N., Torres-Giner, S., Montanes, N. (2019). Enhanced Interfacial Adhesion of Polylactide/Poly (ϵ -caprolactone)/Walnut Shell

Flour Composites by Reactive Extrusion with Maleinized Linseed Oil. *Polymers*. 11:758. doi: 10.3390/polym11050758.

Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y .Y., Holtzaple, M., Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96. 673–686

Nabarlatz, D., Farriol, X., Montané, D. (2005). Autohydrolysis of almond shells for the production of xylo-oligosaccharides: Product characteristics and reaction kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44, 7746–7755. <https://doi.org/10.1021/ie050664n>.

Ndazi, B., Tesha, J., Bisanda, E. (2006). Some opportunities and challenges of producing bio-composites from non-wood residues. *Journal of Materials Science*, 41(21):6984e90,

Ning, P., Yang, G., Hu, L., Sun, J., Shi, L., Zhou, Y., Wang, Z., Yang, J. (2021). Recent advances in the valorization of plant biomass. *Biotechnology for Biofuels*. 14, 102. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01949-3>.

Obernberger, I., Thek, G. (2004). Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass and Bioenergy*, 27: 653 - 669.

Oliveira, I., Sousa, A., Ferreira, I.C.F.R., Bento, A. and Pereira, J.A. (2008). Total Phenols, Antioxidant Potential and Antimicrobial Activity of Walnut (*Juglans regia* L.) Green Husks. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 2326-2331. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2008.03.017>

Orue, A., Eceiza, A., Arbelaiz, A. (2020). The use of alkali treated walnut shells as filler in plasticized poly(lactic acid) matrix composites, *Industrial Crops and Products*, Volume 145, 111993, ISSN 0926-6690, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111993>.

Paillet, M., Peguy, A. (1990). New biodegradable films from exploded wood solutions. *Applied Polymer Science*, 40, 427-433

Pietrzak, K., Kirpluks, M., Cabulis, U., Ryszkowska, J. (2014). Effect of the addition of tall oil-based polyols on the thermal and mechanical properties of ureaurethane elastomers, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 108, Pages 201-211, ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.038>.

Pirayesh, H., Khazaeian, A., Tabarsa, T. (2012). The potential for using walnut (*Juglans regia* L.) shell as a raw material for wood-based particleboard manufacturing. *Composites Part B: Engineering*. Volume 43, Issue 8, 3276–3280. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.016>.

Olszewski A., Kosmela P., Mielewczyk-Gryń A., Piszczyk Ł. (2020). Bio-Based Polyurethane Composites and Hybrid Composites Containing a New Type of Bio-Polyol and Addition of Natural and Synthetic Fibers. *Materials (Basel)*. 26;13(9):2028. doi: 10.3390/ma13092028.

Predojević, Z. (2010). Postupci pripreme lignocelulozne sirovine za dobivanje bjetanola. *Stručan rad. Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novome Sadu, Novi Sad. Hem. ind.* 64: 283 – 310.

Prgomet, Ž. (1991). Pomološke i gospodarske osobine introduciranih sorte ljeske u Istri, *Magistarski rad, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu*.

Quaak P., Knoef H., Stassen H. (1999). *Energy from Biomass, A Review of Combustion and Gasification Technologies*. The World Bank, Washington D.C., U.S.A.

Queirós, C.S.G.P., Cardoso, S., Lourenço, A. (2020). Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 10, 175–188. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00424-2>.

Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Sammon, C., Balart, R., & Torres-Giner, S. (2018). Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Industrial Crops and Products*, 111, 878-888.

Rashidian, B. (2016). *Deflector effects in fixed bed (biomass) combustors and non-combusting packed beds*. Edith Cowan University

Rowell, R. M., Sanadi, A. R., Caulfield, D. F., Jacobson, R. E. (1997). Utilization of natural fibers in plastic composites: Problems and opportunities. *Lignocellulosic-plastics composites*. Editors Leao, A.L., R.X. Carvalho, and E. Frollini

Rowell, R. M. (2012). *Handbook of wood chemistry and wood composites, Second Edition*. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, USA, pp. 703.

Rowell, R. M. (2021). Understanding Wood Surface Chemistry and Approaches to Modification: A Review. *Polymers* 2021, 13, 2558.

Ruibal, B.I.J., Marta-Dubed, E.M., Martínez, F.L., Noa, R.E., Vargas, G.L.M., Santana, R.J.L. (2003). Inhibition of HIV replication by tannin extracts from *Pinus Caribaea* Morelet. *Revista Cubana de Farmacia* 37: 2-9.

Russo, D., Dassisti, M., Lawlor, V., Olabi, A.G. (2012). State of the art of biofuels from pure plant oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(6), 4056-4070.

Rutledge, D. (2018). Comparison of Principal Components Analysis, Independent Components Analysis and Common Components Analysis. *Journal of Analysis and Testing*. 2. 10.1007/s41664-018-0065-5.

Saidur, R., Abdelaziz, E.A., Demirbas, A., Hossain, M.S., Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 2262 – 2289.

Salasinska, K., Barczewski, M., Górný, R., Kloziński, A. (2018). Evaluation of highly filled epoxy composites modified with walnut shell waste filler. *Polymer Bulletin*. Volume 75:2511–2528. doi: 10.1007/s00289-017-2163-3.

Satterfield, MB., Kolb, CE., Peoples, R., Adams, GL., Schuster, DS., Ramsey, HC. et al. (2009). Overcoming nontechnical barriers to the implementation of sustainable solutions in industry. *Environmental Science & Technology*, 43(12):4221e6

Satyanarayana, K.G., Arizaga, G.G.C., Wypych, F. (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibersean overview. *Progress in Polymer Science*, 34 (9):982e1021.

Serrano, L., Cecilia, J.A., García-Sancho, C. (2019). Lignin Depolymerization to BTXs. *Topics in Current Chemistry*. 377, 26. <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0251-6>

Silverstein, R. A., Chen, Y., Sharma-Shivappa, R., Boyette, M. D., Osborne, J. (2008). A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Bioresource Technology*. 98: 3000-11.

Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D. (2008). Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. *National renewable energy laboratory*, 1-16.

Sluiter, J. B., Ruiz, O. R., Scarlata, C. J., Sluiter, A. (2010). Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 1. *Journal of Agricultural and food chemistry*, Vol.58, No. 16: 9043-9053.

Soderstrom, J., Pilcher, L., Galbe, M., Zacchi, G. (2003). Two-step steam pretreatment of softwood by dilute H₂SO₄ impregnation for ethanol production, *Biomass Bioenergy* 24, 475-486.

Srinivasan, A., Viraraghavan, T. (2009). Removal of Oil by Walnut Shell Media. *Bioresource Technology*, 99, 8217-8220. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.072>

Srinivasan, A., Viraraghavan, T. (2010). Oil removal from water using biomaterials. *Bioresour. Technol.* 101:6594–6600. doi: 10.1016/j.biortech.2010.03.079.

Sun, Y., Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresurce Tehnology*, 83, 1-11.

Šoškić, M. M. (2006). *Orah i lijeska*. Bjelovar: Neron.

Taha, N.A., Al-wadaan, M.A. (2011). Utility and importance of walnut, *Juglans regia* Linn: A review. *African Journal of Microbiology Research* 5: 5796-5805.

Taherzadeh, M., Karimi, K. (2007). Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review, *BioResources*, 2: 472-99.

Telmo, C., Lousada, J., Moreira, N. (2010). Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. *Bioresource Technology*, 101: 3808–3815.

Thakur, K.V., Thakur, M.K., Kessler, M.R. (2017). *Handbook of Composites from Renewable Materials*. Scrivener Publishing LLC

Thakur, V.K. (2013). *Green Composites from Natural Resources* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b16076>

Thomsen, A.B., Rasmussen, S., Bohn, V., Vad Nielsen, K., Thygesen, A. (2005). Hemp raw materials: The effect of cultivar, growth conditions and pretreatment on the chemical composition of the fibres. *Risø-Report*. Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark.

Tsamouris, G., Hatziantoniou, S., Demetzos, C. (2002). Lipid analysis of Greek walnut oil (*Juglans regia* L.). *Zeitschrift für Naturforschung C* 57: 51-56.

Tullo, A. H. (2018). Fighting ocean plastics at the source. *Chemical & Engineering News*. Volume 96, Issue 16.

Tursi, A. (2019). A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 6(2), 962-979.

Ujević, A. (1988). *Tehnologija dorade i sjemena*, Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb.

Uzun, B.B., Yaman, E. (2015). Thermogravimetric characteristics and kinetics of scrap tyre and *Juglans regia* shell co-pyrolysis, *Waste Management & Research*, 32(10), 961-970

Van Loo, S., Koppejan, J. (2008). *The handbook of biomass combustion and cofiring*. London – Sterling (VA), Earthscan. London, UK.

Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89: 913 - 933.

Vidal, Jr. B. C., Dien, B. S., Ting, K. C., Singh, V. (2011). Influence of Feedstock Particle Size on Lignocellulose Conversion—A Review. *Appl Biochem Biotechnol* 164(8):1405–1421

Vigouroux, R. Z. (2001). *Pyrolysis of biomass*. PhD dissertation, Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm.

Wang, S., Gongxin, D., Yang, H., Zhongyang, L. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62: 33-86. 10.1016/j.peecs.2017.05.004.

Xinyuan, J., Yuanyuan, L., Zhong, G., An, M., Zecai, H., Suwen, Y. (2015). Pyrolysis Characteristics and Correlation Analysis with the Major Components of Seven Kinds of Nutshell. *Scientia Silvae Sinicae*, 51(12): 79-86.

Xu, P., Bao, J., Gao, J., Zhou, T. and Wang, Y. (2012) Optimization of Extraction of Phenolic Antioxidants from Tea (*Camellia sinensis* L.) Fruit Peel Biomass Using Response Surface Methodology. *BioResources*, 7, 2431-2442. <https://doi.org/10.15376/biores.7.2.2431-2443>

Yang, J., Qiu, K. (2010). Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. *Chemical Engineering Journals.*; 165: 209–17.

Yona, A.M.C., Budija, F., Kričej, B., Kutnar, A., Pavlič, M., Pori, P., Tavzes, Č., Petrič, M. (2014). Production of biomaterials from cork: liquefaction in polyhydric alcohols at moderate temperatures. *Ind. Crops Prod.* 54:296–301.

Yu, L., Dean, K., Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, 31(6):576-602

Yu, J., Zhang, J., He, J., Liu, Z., Yu, Z. (2009). Combinations of mild physical or chemical pretreatment with biological pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice hull. *Bioresource Technology*. 100(2):903-908. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.07.025.

Zajac, G., Szyszlak-Bargłowicz, J., Gołębiowski, W., Szczepanik, M. (2018). Chemical Characteristics of Biomass Ashes. *Energies*. 11, 2885. <https://doi.org/10.3390/en11112885>.

Zakzeski, J., Bruijninx, P. C. A., Jongerius, A. J., Weckhuysen, B. M. (2009). The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals, doi: 10.1021/cr900354u

Zhang, J., Hori, N., Takemura, A. (2019). Optimization of agricultural wastes liquefaction process and preparing bio-based polyurethane foams by the obtained polyols. *Industrial Crops and Products*, Volume 138, 111455, ISSN 0926-6690, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.06.018>.

Zhao, S., Wen, J., Wang, H., Zhang, Z., Li, X. (2016). Changes in Lignin Content and Activity of Related Enzymes in the Endocarp during the Walnut Shell Development Period. *Horticultural Plant Journal*, 3, 141-146.

ŽIVOTOPIS

Nives Jovičić rođena je 23. listopada 1985. godine u Zagrebu gdje završava osnovnu školu i opću gimnaziju. Nakon završenog stručnog studija Upravljanje u kriznim uvjetima zaposlila sam se u listopadu 2011. godine na Veleučilištu Velika Gorica te istodobno upisala specijalistički stručni diplomski studij Krizni menadžment i diplomirala u srpnju 2012. godine. 2015. godine završila je sveučilišni diplomski studij na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu izvrsnim uspjehom te obranom diplomskog rada pod nazivom „Nutritivne i energetske karakteristike pira (*Triticum spelta* L.)“ i time stekla zvanje magistra inženjera agronomije. Godine 2015. upisuje poslijediplomski doktorski studij „Poljoprivredne znanosti“. Zaposlena je na Veleučilištu Velika Gorica kao viši predavač.

Završila je sljedeće edukacije: „Pedagoško – didaktička umijeća suvremenog nastavnika“ (2012. godina), „Razvoj kurikuluma usmjerenog na kompetencije kao ishode učenja“ (2014. godina), „Poučavanje usmjereno na studente“ (2014. godina), „Zahtjevi norme i provedba internog audita i prema normi HRN EN ISO 9001:2015“ (2017. godina), „Radionica za visokoškolske nastavnike iz kompetencijskog pristupa planiranju studijskih programa“ (2018. godina), „Primjena metoda strateškog planiranja“ (2018. godina), „Aktivno učenje i kritičko mišljenje u visokoškolskoj nastavi“ (2019. godina), „Metodologija definiranja ishoda učenja“ (2020. godina). U okviru izobrazbe za internog auditora završila je seminar Quality management development programme ISO 9001:2008 i ISO 9001:2015 Quality System auditing. Od stranih jezika tečno govori engleski jezik (certifikat C 1.2), a služi se i talijanskim.

Znanstveni interesi vezani su joj na istraživanja u području iskoristivosti poljoprivredne biomase i zaštite okoliša. Učestvovala je na nizu stručnih i znanstvenih konferencija te je održala dvadeset (20) javnih predavanja na osamnaest (18) konferencija/simpozija. Do sada je bila mentorica preko 40 diplomskih i završnih radova. Autor i kooautor je preko 50 znanstvenih i stručnih radova te jednog udžbenika, poglavlja u knjizi i dva priručnika.

Popis radova: Nives Jovičić (CROSBİ Profil: 36565, OBAD: -355878)

Autorske knjige

1. Kiš, D., Kalambura, S., Racz, A., Jovičić, N. & Brdarić, D. (2021) Održivi razvoj - odabrani pojmovi. Osijek, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. (<https://www.bib.irb.hr/1133616>).
2. Kalambura, S. & Jovičić, N. (2018) Ekologija. Velika Gorica, Veleučilište Velika Gorica. (<https://www.bib.irb.hr/919241>).
- Kalambura, S. & Jovičić, N. (2015) Osnove gospodarenja otpadom za jedinice lokalne samouprave Zadarske županije. Zagreb, Intelakta.

Poglavlja u knjigama

1. Kiš, D., Jovičić, N., Kalambura, S., Vila, S. & Guberac, S. (2021) NOVI TREND OVI OBRAD E BIOMASE – BIOKOMPOZITI. U: prof. dr. sc. Šubarić, D. & prof. dr. sc. Miličević, B. (ur.) Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije – Knjiga 3.. Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek Veleučilište u Požegi, str. 109-137.

Znanstveni i pregledni radovi

1. Jovičić, N., Antolović, A., Ana, M., Suzana, A., Sanja, K. & Tajana, K. (2022) Biomass Valorization of Walnut Shell for Liquefaction Efficiency. *Energies*, 15 (2), 495, 13 doi:10.3390/en15020495.
2. Kiš, D., Jovičić, N., Kalambura, S. & Guberac, V. (2021) Sustainable waste management and the impact of the tourism sector on environmental pollution. *ACS - Agriculturae conspectus scientificus*, 86, 271-276.
3. Kiš, D., Jovičić, N., Matin, A., Kalambura, S., Vila Sonja & Guberac, S. (2017) Energetska vrijednost poljoprivrednih ostataka pira (*Triticum spelta* L.) – zaboravljene kulture. *Tehnički vjesnik : znanstveno-stručni časopis tehničkih fakulteta Sveučilišta u Osijeku*, 24 (2), 369-373 doi:10.17559/TV-20170406124003.
4. Kalambura, S., Jovičić, N., Funda, D. & Kalambura, D. (2015) Uloga zelenih tehnologija u krizama – primjer Hrvatske. *Tranzicija*, 17 (35), 77-86.

5. Kalambura, S., Černi, S. & Jovičić, N. (2015) Važnost i obveze Republike Hrvatske u uspostavi mjera sprječavanja i smanjenja nastanka otpada od hrane. *Krmiva : časopis o hranidbi životinja, proizvodnji i tehnologiji krme*, 56 (3), 138-149 doi:http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=206082.
6. Jovičić, N., Matin, A. & Kalambura, S. (2015) Energetski potencijal bimase pira. *Krmiva*, 57 (1), 23-28.
7. Kalambura, S., Racz, A., Jovičić, N. & Kalambura, D. (2015) Use of Slaughter House Waste in Energy Production and Fertilization. *International Journal of Agriculture Innovations & Research*, 3 (6), 1767-1771.
8. Krička, T., Toth, I., Kalambura, S. & Jovičić, N. (2014) Efficiency of Alkaline Hydrolysis Method in Environment Protection. *Collegium antropologicum*, 38 (2), 487-492.
9. Kalambura, S., Jovičić, N. & Kalambura, D. (2014) Implementacija Zakona o održivom gospodarenju otpadom s osvrtom na uvođenje povjerenika za otpad i izobrazno-informativne aktivnosti. *TehnoEko*, 4 (52), 20-24.
10. Toth, I., Kalambura, S., Jovičić, N. & Toth, M. (2014) Analysis of the Recognisability of the Corruption Perception Index Among Students of the University of Applied Sciences Velika Gorica. *Collegium antropologicum. Supplement*, 38 (I), 47-58.

Stručni radovi

1. Černi, S., Jovičić, N., Kalambura, S., Auguštin, S. & Mihelić, D. (2015) Preporuke za zadovoljavanje okolišnih zakonskih okvira RH i standarda EU u intenzivnom tovu životinja. *Krmiva : časopis o hranidbi životinja, proizvodnji i tehnologiji krme*, 56, 179-186.
2. Obradović, M., Kalambura, S., Smolec, D. & Jovičić, N. (2014) Dumping and Illegal Transport of Hazardous Waste, Danger of Modern Society. *Collegium antropologicum*, 38 (2), 793-803.
3. Šiljeg, M., Anić Vučinić, A., Tucak Zorić, S., Kalambura, S., Jovičić, N. & Čemerin, V. (2014) Green Technologies-Assumption of Economic Recovery. *Collegium antropologicum*, 38 (1), 357-361.
4. Kalambura, S., Jovičić, N., Čemerin, V. & Martina Mihalinić (2014) Energy Security and Renewable Sources of Energy. *Collegium antropologicum. Supplement*, 38 (I), 229-236.
5. Kalambura, S., Jovičić, N. & Pehar, A. (2012) Sustav gospodarenja otpadom s osvrtom na Bjelovarsko-bilogorsku županiju. *Radovi Zavoda za znanstvenoistraživački i*

umjetnički rad u Bjelovaru, 6(2012), 167-177.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova

1. Dobrović, Z. & Jovičić, N. (2022) Crisis management curriculum development – metamodeling approach. U: Gómez Chova, L., López Martínez, A. & Candel Torres, I. (ur.) 16th International Technology, Education and Development Conference (INTED2022) : proceedings. Valencia, Španjolska (online), IATED Academy, str. 1647-1655 doi:10.21125/inted.2022.0502.
2. Jovičić, N. & Dobrović, Ž. (2022) Education as a driver for the development of environmental awareness in the context of the crisis management study program. U: Gómez Chova, L., López Martínez, A. & Candel Torres, I. (ur.) 16th International Technology, Education and Development Conference (INTED2022) : proceedings. Valencia, Španjolska (online), IATED Academy, str. 7009-7016 doi:10.21125/inted.2022.1771.
3. Jovičić, N., Kalambura, S., Antonović, A., Matin, A. & Krička, T. (2020) Biokompoziti kao proizvodi u biogospodarstvu. U: Proceedings of 55th Croatian & 15th International Symposium on Agriculture. Vodice, Hrvatska, str. 563-567. (<https://www.bib.irb.hr/1053420>).
4. Jovičić, N., Kalambura, S. & Mirenić, A. (2019) UTJECAJ KOMUNIKACIJE NA PERCEPCIJU RIZIKA U SUSTAVU GOSPODARENJA OTPADOM. U: Toth, I. (ur.) Zbornik radova 12. međunarodna konferencija DKU. Velika Gorica, Veleučilište Velika Gorica, str. 590-600. (<https://www.bib.irb.hr/1035451>).
5. Toth, I., Kalambura, S. & Jovičić, N. (2018) Razvoj Veleučilišta Velika Gorica temeljen na funkcionalnom sustavu unutarnjeg osiguravanja kvalitete. U: Drljača, M. (ur.) Zbornik radova 19. međunarodnog simpozija o kvaliteti Kvaliteta kao razvojni koncept. Zagreb, Hrvatsko društvo menadžera kvalitete, str. 237-244.
6. Jovičić, N., Kalambura, S. & Botica, I. (2018) Sanitarni aspekti recikliranja tekstilnog otpada. U: Kalambura Sanja, Jovičić, N., Štrkalj, A. & Glavaš, Z. (ur.) Zbornik radova XIV međunarodni simpozij gospodarenje otpadom, Zagreb 2016. Zagreb, Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, str. 262-282.
7. Bahunek, V., Kalambura, S. & Jovičić, N. (2018) Zbrinjavanje medicinskog otpada na primjeru bolnice u Zagrebu. U: Kalambura, S., Jovičić, N., Štrkalj, A. & Glavaš, Z. (ur.) Zbornik radova XIV Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom, Zagreb 2016.. Zagreb, Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, str. 87-96.

8. Kalambura, S., Jovičić, N. & Matin, A. (2016) Spelt (*Triticum Spelta* L.) biomass as a potential renewable energy source. U: Cossu and suradnici (ur.) Proceedings VENICE2016 Sixth International Symposium on Energy from Biomass and Waste. Padova, CISA Publisher, Italy, str. 1-10.
9. Čolan, T., Kalambura, S., Jovičić, N. & Kolarec, E. (2016) Analysis of application of a new paradigm of circular economy and its influence on municipal waste management in the Republic of Croatia. U: Raffaello Cossu (ur.) Proceedings SUM2016 of Third Symposium on Urban Mining and Circular Economy. Bergamo, Eurowaste srl, str. Paper 68- 1.
10. Jovičić, N., Kalambura, S. & Manojlović, N. (2016) Utjecaj razvoja zdravih gradova na pojam održivosti. U: Ivan Nađ (ur.) Zbornik radova 9. međunarodna znanstveno-stručna konferencija, Dani kriznog upravljanja. Velika Gorica, Veleučilište Velika Gorica, str. 585-592.
11. Kolarec, E., Kalambura, S. & Jovičić, N. (2016) New trends of circular economy in the City Velika Gorica. U: Roland Pomberger and others (ur.) Depo Tech 2016. Leoben, 8.-11.11.2016.
Kalambura, S., Racz, A., Jovičić, N. & Černi, S. (2015) Impelmentation of the educational project "EDU ZADAR" for county waste management centre. U: Raffaell Cossu, Pinjing He, Peter Kjeldsen, Yasushi Matsufuji, Debra Reinhart, Reiner Stegman (ur.) Sardinia_2015 15th International waste management and landfill symposium, Symposium proceedings. Padova, Sveučilište u Padovi, str. 1-14.
12. Kalambura, S., Černi, S. & Jovičić, N. (2015) Edukacija kao pokretač razvoja ekološke svijesti i spremnost na komunikaciju. U: Aleksandra Anić Vučinić, S. (ur.) Zbornik radova Međunarodno znanstveno-stručnog skupa Uloga komunikacije u gospodarenju otpadom. Zagreb, Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Varaždin, str. 263-272.
13. Jovičić, N., Matin, A., Kiš, Darko, Kalambura, Sanja & Guberac, S. (2015) Spelt (*Triticum Spelta* L.) - energy production from agricultural residues. U: Sedmak Aleksandar, Kirin Snežana, Radaković Zoran, Sedmak Simon (ur.) Proceedings 7th International Scientific and expert conference of the Interantional TEAM Society. Beograd, Srbija, Faculty of Mechanical Engineering, University of Belgrade, str. 287-291.
14. Kalambura, S., Toth, M. & Jovičić, N. (2015) Istraživanje navika i spoznaja o odvojenom prikupljanju otpada. U: Aleksandra Anić Vučinić (ur.) Zbornik radova 13. međunarodni simpozij gospodarenje otpadom Zagreb 2014. Zagreb, Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, str. 145-157.

15. Kalambura, S., Jovičić, N. & Kalambura, D. (2014) Implementacija Zakona o održivom gospodarenju otpadom s osvrtom na uvođenje povjerenika za otpad i izobrazno-informativne aktivnosti. U: Nenad Žunec (ur.) Zbornik radova Zaštita okoliša i održivo gospodarenje resursima. Zagreb, Business Media d.o.o., str. 165-171.
16. Kalambura, S. & Jovičić, N. (2014) Realizacija projekta integriranja sustava kvalitete prema zahtjevima norme ISO 9001:2008 i ESG standarda. U: Dunja Čehajić Labaš (ur.) Zbornik radova. Zagreb, Hrvatsko društvo za kvalitetu, str. 175-183.
17. Jovičić, N., Krešimir, L. & Kalambura, S. (2014) Istraživanje ekološkog otiska na uzorku studenata Veleučilišta Velika Gorica. U: Zagreb (ur.) Knjiga sažetaka s radovima 13. Međunarodni simpozij Gospodarenje otpadom 2014. Zagreb, Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, str. 54-56.
18. Jovičić, N., Kalambura, S., Mihalinčić, M., Čemerin, V. & Aleksandra Anić Vučinić (2013) Education in Waste management – WEEE Case Study in Croatia. U: Duić, N. (ur.) Zbornik radova SDEWES 2013. Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, str. 0676-1.
19. Kalambura, S., Jovičić, N., Pehar, Kalmbura, Dejan Andrea & Sandra, T. (2013) The role of green technologies in crises – Croatia case study. U: Neven Duić i suradnici (ur.) Zbornik radova SDEWES 2013. Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, str. 0675-1.
20. Kalambura, S., Jovičić, N. & Kalambura, D. (2013) Uloga nusproizvoda životinjskog podrijetla u proizvodnji energije iz obnovljivih izvora u Republici Hrvatskoj : korak ka energetske sigurnosti?. U: Milanović, Z. (ur.) Zbornik radova stručnog skupa "Otpad je korisna sirovina, a ne smeće" (Ekotehno). Zagreb, ..
21. Jovičić, N., Kalambura, S. & Pehar, A. (2012) Zbrinjavanje električnog i elektroničkog otpada u RH - rezultati i izazovi. U: doc.d.sc. Aleksandra Anić Vučinić (ur.) Gospodarenje otpadom Varaždin 2012.. Varaždin, Udruga gospodarenje otpadom, str. 29-35.
22. Kalambura, S., Krička, T., Bilandžija, N. & Jovičić, N. (2012) Učinci alkalne hidrolize u tretmanu otpada životinjskog podrijetla. U: doc.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić (ur.) Zbornik radova XII. Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom 2012.. Varaždin, Geotehnički fakultet, str. 65-74.
23. Jovičić, N., Kalambura, S. & Pehar, A. (2012) Projekt "Sakupljanje električnog i elektroničkog otpada u Velikoj Gorici". U: doc.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić (ur.) Zbornik radova XII. Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom Zagreb 2012.. Varaždin, Geotehnički fakultet, str. 1-11.

24. Kalambura, S., Jovičić, N. & Pehar, A. (2012) Otpad životinjskog podrijetla u trendu zelenih tehnologija. U: doc.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić (ur.) Gospodarenje otpadom Varaždin 2012. Varaždin, Udruga gospodarenje otpadom, str. 18-25.

Stručni radovi u zbornicima skupova

1. Jovičić, N., Kalambura, S. & Dolibašić, I. (2020) Izazovi smanjenja onečišćenja okoliša otpadnom jednokratnom plastikom. U: Toth, I. (ur.) Zbornik radova 13. međunarodne znanstveno-stručna konferencije „Dani kriznog upravljanja“. Velika Gorica, Veleučilište Velika Gorica, str. 369-376.
2. Darko, K., Sanja, K., Sonja, M., Vlado, G., Nives, J., Sunčica, G. & Danijela, S. (2016) Spelt (*Triticum spelta* L.) - HEALTHY FOOD. U: 26th International Scientific-Expert Conference of Agriculture and Food Industry. Sarajevo, 27-30. 9. 2015.
3. Jovičić, N., Kalambura, S. & Dumbović-Ivanić, V. (2014) Potencijal vjetra i energetska sigurnost Republike Hrvatske. U: Ivan Toth (ur.) Zbornik radova Dani kriznog upravljanja. Velika Gorica, Veleučilište Velika Gorica, str. 1239-1253.
4. Kalambura, s., Jovičić, N. & Kristijan, P. (2014) Integrirani sustav osiguravanja kvalitete – 4 P VVG-a. U: Dražan Kotzak i suradnici (ur.) Zbornik radova međunarodne stručne konferencije ME4CataLOgue. Slavonski Brod, prof.dr.sc. Ivan Samardžić, str. 152-158.
5. Kalambura, S., Jovičić, N. & Mihalinić, M. (2014) Električni i elektronički otpad kao suvremena ugroza. U: Ivan Toth (ur.) Zbornik radova Dani kriznog upravljanja. Velika Gorica, Veleučilište Velika Gorica, str. 1229-1239.
6. Kalambura, S., Čendo Metzinger, T., Pehar, A. & Jovičić, N. (2013) Prilagodba Veleučilišta zahtjevima osiguravanja kvalitete sukladno europskim standardima. U: Belošević, D. (ur.) Kvaliteta - put izvrsnosti. Zagreb, Hrvatsko društvo za kvalitetu, str. 267-275.
7. Obradović, M., Kalambura, S. & Jovičić, N. (2012) Uloga sustava zaštite i spašavanja u kriznim situacijama. U: doc.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić (ur.) Zbornik radova XII. Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom 2012.. Varaždin, Geotehnički fakultet, str. 61-74.

Drugi radovi u zbornicima skupova

1. Kalambura, S., Jovičić, N. & Radovčić, J. (2021) Percepcija i stav studenata zdravstvenog veleučilišta o problematici otpada od hrane. U: Anita Štrkalj, Z. (ur.) PROCEEDINGS BOOK OF THE 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE THE HOLISTIC APPROACH TO ENVIRONMENT. Sisak, Association for Promotion of Holistic Approach to Environment, str. 253-259.
2. Jovičić, N., Kalambura, S. & Zorić, M. (2021) Mogućnost korištenja biomase iz poljoprivrednog otpada kao obnovljivog oblika energije. U: Anita Štrkalj, Z. (ur.) PROCEEDINGS BOOK OF THE 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE THE HOLISTIC APPROACH TO ENVIRONMENT. Sisak, Association for Promotion of Holistic Approach to Environment, str. 245-252.
3. Kalambura, S., Jovičić, N. & Kolarec, E. (2019) Utjecaj klimatskih promjena na migracije stanovništva. U: Toth, I. (ur.) Zbornik radova 12. međunarodna konferencija Dani kriznog upravljanja. Velika Gorica, Veleučilište Velika Gorica, str. 601-609. (<https://www.bib.irb.hr/1035458>).
4. Kalambura, S., Jovičić, N., Kiš, D. & Guberac, S. (2017) Istraživanje utjecaja nove zelene paradigme na gospodarska i društvena kretanja. U: Ivan Nađ (ur.) Zbornik radova 10. međunarodna konferencija Dani kriznog upravljanja. Velika Gorica, Veleučilište Velika Gorica, str. 765-770.
5. Kalambura, S., Jovičić, N. & Kiš, D. (2017) Zašto nam je potrebna edukacija o otpadu i znamo li stvarno sve?. U: Zlatko Milanović (ur.) Zbornik sažetaka Tehno eko. Zagreb, Tehno eko, str. 11-12.
6. Kalambura, S., Jovičić, N. & Ladiš, A. (2014) Uloga povjerenika za otpad u sustavu gospodarenja otpadom. U: Aleksandra Anić Vučinić (ur.) Knjiga sažetaka i zbornik radova 13. međunarodni simpozij gospodarenje otpadom 2014.. Zagreb, Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, str. 99-100.
7. Jovičić, N., Kalambura, S., Mihalinić, M. & Pehar, A. (2012) Klimatske promjene kao suvremena ugroza. U: Ivan Toth (ur.) Zbornik radova V. međunarodne konferencije "Dani kriznog upravljanja". Velika Gorica, Veleučilište Velika Gorica, str. 129-149. Mihalinić, M., Kalambura, S. & Jovičić, N. (2012) Krizni menadžment i upravljanje informacijama. U: Ivan Toth (ur.) Zbornik radova V. međunarodna konferencija "Dani kriznog upravljanja". Velika Gorica, Veleučilište Velika Gorica, str. 309-319.
8. Kalambura, S., Pavlečić, T. & Jovičić, N. (2018) Metoda kompostiranja i potencijalni rizici u okolišu. U: Štrkalj, A., Glavaš, Z. & Kalambura, S. (ur.) Proceedings book of the

1st International Conference The Holistic Approach to Environment. Sisak, Association for Promotion of Holistic Approach to Environment, str. 301-311.

9. Kalambura, S., Jovičić, N., Černi, S. & Aldobašić, V. (2015) Okolišni problemi i sigurnosni aspekt zbrinjavanja opasnog građevinskog otpada. U: Nađ, I. (ur.) Zbornik radova 8. međunarodne konferencije Dani kriznog upravljanja. Velika Gorica, Veleučilište Velika Gorica, str. 1009-1015.