

Proizvodnja nanoceluloze iz odabranih poljoprivrednih energetskih kultura

Barčić, Gabrijel

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:449458>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Proizvodnja nanoceluloze iz odabranih poljoprivrednih
energetskih kultura

DIPLOMSKI RAD

Gabrijel Barčić

Zagreb, rujan, 2024.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Obnovljivi izvori energije u poljoprivredi

**PROIZVODNJA NANOCELULOZE IZ ODABRANIH
POLJOPRIVREDNIH ENERGETSKIH KULTURA**

DIPLOMSKI RAD

Gabrijel Barčić

Mentor:

Izv. Prof. dr. sc. Vanja Jurišić

Zagreb, rujan, 2024.
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Gabrijel Barčić**, JMBAG 0178114177, rođen/a 22.09.1997. u Zadru, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

PROIZVODNJA NANOCELULOZE IZ ODABRANIH POLJOPRIVREDNIH ENERGETSKIH KULTURA

Svojim potpisom jamčim:

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

U Zagrebu, dana _____

Potpis studenta / studentice

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta/ice **Gabrijel Barčić**, JMBAG 0178114177, naslova

Proizvodnja nanoceluloze iz odabranih poljoprivrednih energetskih kultura

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

- | | | | |
|----|---|----------|-------|
| 1. | Izv. prof. dr. sc. Vanja Jurišić | mentor | _____ |
| 2. | Izv. Prof. dr.sc Milivoj Radojčin, Univerzitet
u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet | komentor | _____ |
| 3. | Izv. prof. dr. sc. Ana Matin | član | _____ |
| 4. | Prof. dr. sc. Alan Antonović,
Sveučilište u Zagrebu,
Fakultet šumarstva i drvne tehnologije | član | _____ |

Zahvala

Prije svega, želio bih se zahvaliti svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Vanji Jurišić. Hvala Vam na svakom korisnom savjetu, pomoći i pruženom znanju tokom studiranja i izrade ovog diplomskog rada. Također, veliko hvala i izv. prof. dr. sc. Nikoli Španiću, na pruženoj pomoći u labosu, svim savjetima i informacijama koje su uvelike pomogle tokom ovog istraživanja.

Zahvaljujem se i svim svojim prijateljima, kolegama s faksa i svim ljudima koji su bili dio ovog putovanja i činili ga lakšim.

Najveće zahvale idu mojoj obitelji koja mi je uvijek pružala podršku, potporu i razumijevanje tokom života i studentskih dana. Bez vas ne bi išlo.

SADRŽAJ

1.UVOD	1
1.1.Cilj rada	2
2.PREGLED LITERATURE	3
2.1 Ekološki problemi današnjice	3
2.2 Što je biomasa?	5
2.3 Lignocelulozna biomasa	6
2.4.1 Lignin	7
2.4.2 Hemiceluloza	7
2.4.3 Celuloza	7
2.4 Energetske kulture	8
2.3.1 <i>Mischantus spp.</i> (miskantus)	8
2.3.2 <i>Panicum virgatum L.</i> (divlje proso)	10
2.3.3 <i>Arundo donax</i> (divovska trska)	11
3.BIOMATERIJALI	12
4.NANOCELULOZA	14
4.1 Vrste nanoceluloze	16
5.EKSTRAKCIJA NANOKRISTALNE CELULOZE (CNC) I NJEZINA PRIMJENA.....	17
5.1. Predtretman biomase.....	17
5.2 Kiselinska hidroliza.....	18
5.3 Daljnja obrada nakon hidrolize	18
5.4 Primjena nanokristalne celuloze (CNC)	19
6.MATERIJALI I METODE	21
6.1 Materijali	21
6.2 Metode	21
6.2.1 Sadržaj vode.....	21
6.2.2 Sadržaj pepela	21
6.2.3 Sadržaj koksa	22
6.2.4 Sadržaj fiksiranog ugljika i hlapivih tvari.....	22
6.2.5 Ukupni ugljik, dušik, vodik i sumpor i kisik	23
6.2.6 Određivanje gornje ogrjevne vrijednosti.....	23
6.3 Priprema i proces dobivanja nanoceluloze.....	24
6.3.1 Analiza sadržaja vode (suhe tvari) u otopini nanoceluloze.....	30
6.3.2 Analiza elektrolitičke provodljivosti pri različitim temperaturama uzoraka	30
6.3.3 Mjerenje gustoće piknometrom	30

6.3.4 Dinamička viskoznost nanoceluloze – određivanje viskoziteta Höpplerovim viskozimetrom	30
7. Rezultati i rasprava.....	32
7.1.1 Sadržaj vode.....	32
7.1.2 Sadržaj pepela	33
7.1.3 Sadržaj koksa	34
7.1.4 Sadržaj fiksiranog ugljika i hlapivih tvari.....	35
7.1.5 Ukupni ugljik, dušik, vodik i sumpor	37
7.1.6 Određivanje gornje ogrjevne vrijednosti.....	39
7.1.7 Analiza sadržaja vode (suhe tvari) u otopini nanoceluloze.....	40
7.1.8 Analiza elektrolitičke provodljivosti pri različitim temperaturama uzoraka	41
7.1.9 Mjerenje gustoće piknometrom.....	42
7.2.0 Dinamička viskoznost nanoceluloze – određivanje viskoziteta Höpplerovim viskozimetrom	43
8. ZAKLJUČAK.....	45
9.LITERATURA	46
10.ŽIVOTOPIS.....	53

Sažetak

Diplomskog rada studenta **Gabrijel Barčić**, naslova

Proizvodnja nanoceluloze iz odabranih poljoprivrednih energetske kultura

Korištenje zelenih, održivih sirovina poput biomase postalo je značajno za proizvodnju visoko vrijednih proizvoda i energije s niskim CO₂ otiskom za okoliš. Sve veća potreba za fosilnim gorivima i proizvodima dovela je pitanje klimatskih promjena u prvi plan te je fokus prebačen na korištenje obnovljivih izvora energije i održivim načinom života. Holistički pristup koji obuhvaća ekološke, društvene i ekonomske aspekte dostiže svoju popularnost posljednjih godina, a sve u svrhu ublažavanja štetnih učinaka klimatskih promjena i degradacije okoliša. Glavni cilj ovog rada je proces dobivanja visoko vrijednih proizvoda na nanoskali iz biomase, odnosno sekundarnih sirovina koje u ovom slučaju čine poljoprivredne energetske kulture. Celuloza iz šumske i poljoprivredne biomase jest jedan od najprisutnijih biopolimera na zemlji. Neiscrpan je izvor sirovine koje proizvode biljke i mikroorganizmi te bakterije. Nanokristalna celuloza (CNC) je materijal koji se dobiva iz lignoceluloznih vlakana, te kao takav ima niz poželjnih svojstava kao što su visoka čvrstoća, krutost, prozirnost te ga to čini poželjnim materijalom različitih primjena u industriji (bio kompoziti, premazi, biomedicinski materijali itd.). Cilj ovog istraživanja bio je istražiti proces proizvodnje nanoceluloze iz odabranih poljoprivrednih energetske kultura te ujedno i potencijal tih kultura kao održivih sirovina za proizvodnju nanoceluloze. Nanokristalnu celulozu suspendiranu u otopini, a dobivenu iz energetske kultura karakterizira gustoća od 0,965 g cm⁻³ te viskoznost otopine u rasponu od 100-130 mPa·s.

Ključne riječi: nanokristalna celuloza (CNC), biomasa, lignocelulozna vlakna, celuloza

Summary

Of the master's thesis – student **Gabrijel Barčić**, entitled

Production of nanocellulose from selected agricultural energy crops

The utilization of environmentally friendly and sustainable raw materials, such as biomass, has become increasingly important in the production of valuable goods and energy while minimizing the CO₂ footprint. The growing demand for fossil fuels and products has brought the issue of climate change to the forefront, shifting the focus to the use of renewable energy sources and sustainable living. A holistic approach together with ecological, social, and economic aspects, has gained popularity in recent years, all aimed at mitigating the harmful effects of climate change and environmental degradation. The main goal of this paper is the process of obtaining high-value nanoscale products from biomass, specifically secondary raw materials, which in this case consist of agricultural energy crops. Cellulose from forest and agricultural biomass is considered one of the most abundant biopolymers on Earth. It is an inexhaustible source of raw material produced by plants, microorganisms, and bacteria. Derived from lignocellulosic fibers, nano-crystalline cellulose (CNC) possesses a variety of appealing characteristics, including high strength, stiffness, and transparency, which make it a highly sought-after material for a wide range of industrial applications such as bio composites, coatings, and biomedical materials, etc. The objective of this study was to examine the production of nanocellulose from specific agricultural energy crops and to assess the viability of these crops as sustainable sources for nanocellulose manufacturing. The nanocrystal cellulose dispersed in solution, obtained from these energy crops, exhibits a density of 0.965 g/cm³ and a viscosity that varies between 100 and 130 mPa·s.

Keywords: nanocrystalline cellulose (CNC), biomass, lignocellulosic fibers, cellulose

1.UVOD

Održivi način života privlači pozornost i postaje problem današnjice zbog sve veće potražnje za fosilnim gorivima i njihovim nusproduktima, ali i zbog velikog problema zagađenja okoliša. Zasićenje okoliša otpadom i štetnim plinovima posljedično uzrokuje globalno zatopljenje i globalni porast temperatura te predstavljaju jedno od najozbiljnijih izazova s kojima se suočava moderno društvo. Kako bi se smanjio negativan utjecaj na okoliš i usporile klimatske promjene znanstvenici diljem svijeta trude se pronaći održiva rješenja koja omogućuju prelazak s fosilnih izvora energije i materijala na ekološki prihvatljive alternative, odnosno obnovljive izvore energije. Zahvaćena gorućim globalnim pitanjima, Europska unija obvezala se do 2050-te godine provesti tzv. „Zeleni plan“ koji uključuje potpunu tranziciju na cirkularnu ekonomiju i gospodarstvo, smanjenje ugljičnog otiska u atmosferi, te smanjenje koncentracije stakleničkih plinova korištenjem obnovljivih izvora energije. Uz Zeleni plan, EU raznim direktivama i strategijama pokušava potaknuti na korištenje obnovljivih izvora energije. Znanstvenici diljem Europske unije, ali i svijeta pažnju posvećuju pronalasku i sintetiziranju novih i postojećih materijala dobivenih iz poljoprivredne i šumske biomase koji zadovoljavaju potrebe industrije te su ekonomski i ekološki isplativiji (Europski zeleni plan, 2019).

Uz šumsku biomasu koja predstavlja glavni izvor celuloze za industrijsku proizvodnju znanstvenici su svoja istraživanja usmjerila prema poljoprivrednim energetske kulture koje odlikuju brzim rastom, mogućnošću uzgoja na marginalnim tlima, visokim prinomom te neutralnim CO₂ otiskom. Iako se energetske kulture većinom koriste u proizvodnji biomase, biogoriva te bioplina, u zadnje vrijeme naglasak se stavlja na njihovo korištenje u proizvodnji sekundarnih sirovina odnosno biomaterijala (Vera i sur., 2021).

Nanokristalna celuloza predstavlja jedan od perspektivnijih biomaterijala koji se u posljednjim desetljećima našao u središtu znanstvenih istraživanja zbog svojih iznimnih fizikalno-kemijskih svojstava. Najčešće se dobiva iz lignoceluloznih materijala poput šumske biomase, poljoprivrednih ostataka te u posljednje vrijeme iz energetske kulture. Kao materijal, obiluje nizom poželjnih svojstava poput male gustoće, krutosti, prozirnosti i visoke čvrstoće što ga svrstava u poželjne materijale u različitim namjenama. Proces dobivanja nanokristalne celuloze sastoji se od nekoliko glavnih koraka, koji uključuju predtretman biomase lužinama te kiselinsku hidrolizu. Konačan produkt i njegove karakteristike uvelike ovisi o parametrima procesa, odnosno temperaturi, vremenu i koncentraciji kiseline (Dufrense, 2013; Moon i sur., 2011; Habibi i sur., 2010).

S obzirom na ekološke probleme na globalnoj razini, i težnji prema smanjenju ovisnosti o neobnovljivim izvorima energije, proizvodnja naprednih materijala i sirovina iz lignocelulozne biomase, u ovom slučaju nanokristalne celuloze, predstavlja korak prema održivosti (Stathatou i sur., 2023).

1.1. Cilj rada

Cilj ovog diplomskog rada bio je istražiti proces proizvodnje nanoceluloze iz odabranih poljoprivrednih energetske kulture te ujedno i potencijal tih kultura kao održivih sirovina za proizvodnju nanoceluloze, s ciljem razvoja ekološki prihvatljivih materijala za različite industrijske primjene. *Miscanthus x giganteus*, *Arundo donax* i *Panicum virgatum* su kulture koje su korištene u procesima alkane obrade i kiselinske hidrolize kako bi se proizvela nanokristalna celuloza.

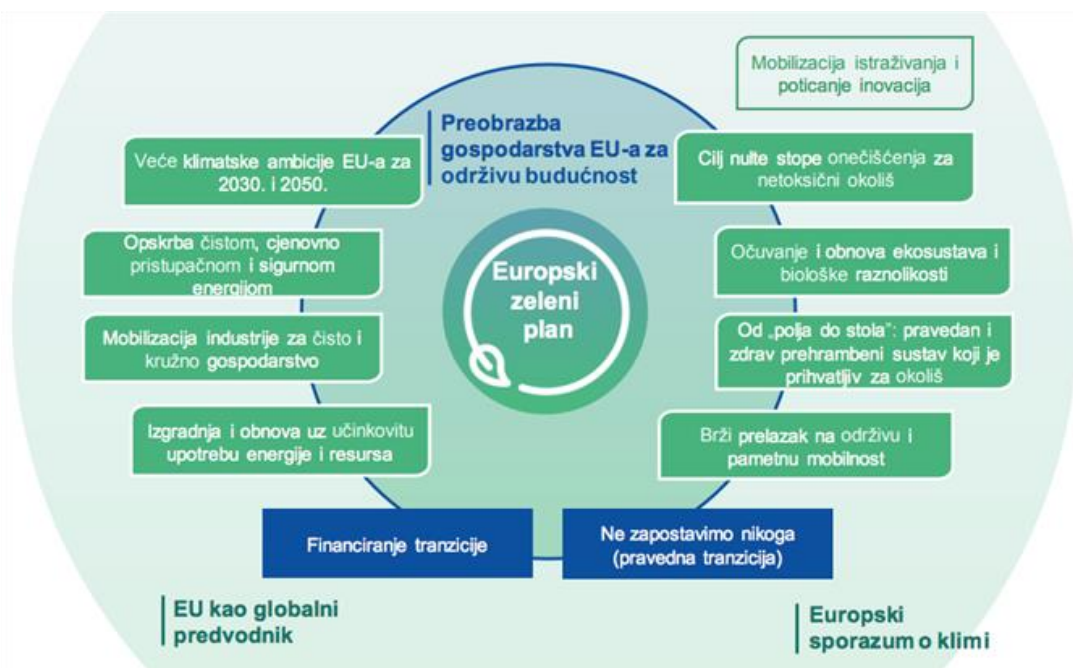
Također uz sami proces dobivanja, provedene su analize elektrolitičke provodljivosti na različitim temperaturama, sadržaja suhe tvari u uzorku te viskoziteta otopine nanokristalne celuloze.

2.PREGLED LITERATURE

2.1 Ekološki problemi današnjice

Ekološki problemi jedan su od izazova s kojima se čovječanstvo suočava na globalnoj razini. Klimatske promjene, prekomjerne siječe šuma, onečišćenje tla, vode i zraka i gubitak bioraznolikosti imaju veliki utjecaj na ekosustave, ljudsko zdravlje i globalno gospodarstvo. Ekološki problemi također su povezani i sa prekomjernim korištenjem fosilnih goriva poput nafte, ugljena i prirodnog plina. Sagorijevanjem fosilnih goriva, koji je glavni izvor emisije stakleničkih plinova, prvenstveno ugljičnog dioksida rapidno doprinose globalnom zagrijavanju i klimatskim promjenama.

Kako bi spriječila klimatske promjene i nepotrebno sagorijevanje i ispuštanje CO₂ u atmosferu, te prekomjernu količinu otpada, Europska unija je usvojila Europski zeleni plan (tzv. EU Green Deal, 2020) kao sveobuhvatan okvir političkih intervencija usmjerenih na poticanje održivog razvoja, s posebnim naglaskom na smanjenje energetske emisije i ublažavanje posljedica klimatskih promjena (Kedward i sur., 2022). Zeleni plan definiran je kao "putokaz ključnih politika za klimatsku agendu EU-a" (Siddi, 2020), dok je Europska komisija predvidjela izradu zakonskih prijedloga i strateških dokumenata počevši od 2020. godine u sklopu tog plana. Glavni cilj u Europskom zelenom planu zauzima energetska politika, koja uključuje mjere poput smanjenja korištenja fosilnih goriva, ubrzanja ciljeva energetske učinkovitosti, ulaganja u obnovljive izvore energije, održivog upravljanja resursima te osiguravanja energetske sigurnosti i ublažavanja klimatskih promjena. Ove politike ključne su za poticanje održivog gospodarskog oporavka i tranziciju prema klimatski neutralnoj ekonomiji (Europski zeleni plan, 2020).



Slika 1. Europski zeleni plan do 2050-te godine (<https://idop.hr/sto-je-europski-zeleni-plan/> preuzeto 10.9.2024.)

Prema Zakonu o obnovljivim izvorima energije i visokoučinkovitoj kogeneraciji (NN 138/21), „energija iz obnovljivih izvora” ili „obnovljivi izvori energije” odnose se na energiju dobivenu iz obnovljivih izvora koja nema fosilno podrijetlo. Pod obnovljive izvore energije smatramo energiju vjetra, solarnu energiju (toplinsku i fotonaponsku), geotermalnu energiju, energiju iz okoliša, energiju plime i oseke, hidroenergiju, biomasu, plin proizveden iz otpada, plin iz postrojenja za obradu otpadnih voda te bioplin. Prema istraživanju McKendrya iz 2002. godine, biomasa je najzastupljeniji oblik obnovljive energije, najčešće korišten u zemljama u razvoju, dok je u prošlosti bila manje prisutna u razvijenijim regijama, osobito u oblicima koji omogućuju visoke energetske prinose i potencijal za zamjenu konvencionalnih fosilnih goriva.

Vrsta biomase koja se koristi ovisi o specifičnom procesu pretvorbe energije te o obliku energije koji je potreban. S obzirom na brojne ekološke probleme povezane s fosilnim gorivima, uključujući emisije stakleničkih plinova i zagađenje okoliša, sve se više ulaže u zamjenu fosilnih goriva obnovljivim izvorima energije. Zbog široke dostupnosti i potencijala za smanjenje emisija štetnih plinova, biomasa igra ključnu ulogu u tranziciji prema održivim energetskim rješenjima (McKendry, 2002).

2.2 Što je biomasa?

Prema članku 3. Zakona o energiji NN (120/2012), biomasa se definira kao biorazgradivi dio proizvoda koji se može ponovo koristiti s minimalnim negativnim utjecajem na okoliš. Biomasa zapravo obuhvaća organske materijale nastale od živih organizama, uključujući ostatke iz poljoprivredne ili šumarske proizvodnje, kao i biorazgradive komponente komunalnog i industrijskog otpada koji se koriste u energetske svrhe. Kao obnovljivi izvor energije, biomasa je prepoznata po svojoj širokoj primjeni te doprinosu smanjenju emisija stakleničkih plinova i očuvanju ekoloških sustava, što je čini ključnim elementom u tranziciji prema održivim energetske rješenjima.

Proces stvaranja biomase temelji se na fotosintezi, tijekom koje biljke apsorbiraju ugljikov dioksid iz atmosfere te uz pomoć vode, sunčeve svjetlosti i klorofila kao katalizatora ga pretvaraju u organske spojeve. Ovaj proces istovremeno oslobađa kisik kao nusproizvod. Na taj način biljke stvaraju ključne uvjete za život, odnosno proizvode kisik i hranu, dok istodobno uklanjaju ugljikov dioksid iz zraka, doprinoseći očuvanju ravnoteže u atmosferi (McKendry, 2002).

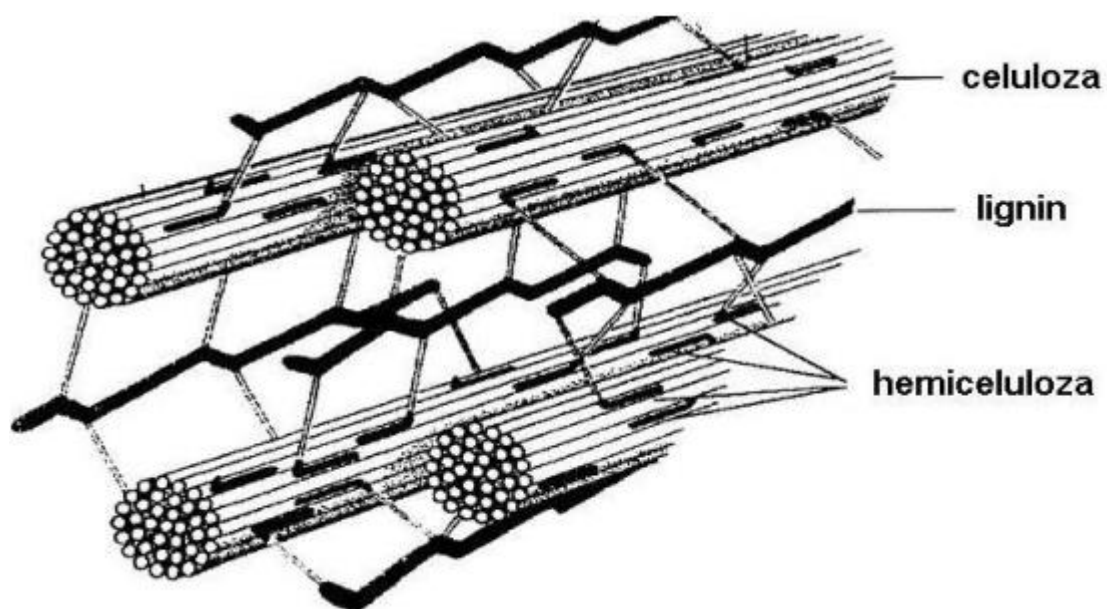
Prema istraživanjima Bilandžija, (2015.) i Leto, (2019.), poljoprivredna biomasa može se klasificirati u nekoliko kategorija:

- Biomasa ratarske proizvodnje, koja uključuje sijeno, slamu, stabljike, kukuruzovinu, oklaske i ljuške ratarskih kultura.
- Biomasa iz voćarske i vinogradarske proizvodnje, poput orezanih ostataka trajnih nasada.
- Biomasa iz prerade poljoprivrednih sirovina u prehrambenoj industriji, kao što su komina grožđa, masline i uljarica te koštice i ljuške voća.
- Biomasa iz povrćarstva i hortikulture koja uključuje otpad iz vrtova i parkova.
- Biomasa stočarske proizvodnje, kao što su gnoj, gnojnica, klaonički otpad, otpad iz ribarstva i mesno-koštano brašno.
- Biomasa energetskih kultura uzgajanih na specijaliziranim nasadima, poput *Miscanthus x giganteus*, *Arundo donax*, *Panicum virgatum* i sl.

2.3 Lignocelulozna biomasa

Lignocelulozna biomasa potječe iz poljoprivrednih i šumskih ostataka, kao i iz krutog organskog otpada nastalog recikliranjem materijala poput papira, drveta i celuloze. Prema najnovijim statistikama, globalna godišnja proizvodnja lignocelulozne biomase iznosi približno 181,5 milijardi tona, od čega se samo 8,2 milijarde tona koristi u raznim industrijskim primjenama (Singh i sur., 2022; Banu i sur., 2021). Lignocelulozna biomasa je izvor prirodnih vlakana koja mogu zamijeniti polimere na bazi nafte zbog ekoloških prihvatljivih svojstava. Također, otpad iz šumske i poljoprivredne biomase imaju veliki potencijal za ponovnu upotrebu i namjenu kao pogonsko gorivo ili sirovina za proizvodnju materijala visoke dodane vrijednosti bez negativnog učinka na prehrambenu industriju (Lee i sur. 2014). Ključna svojstva lignocelulozne biomase uključuju visoku čvrstoću, zapaljivost, biorazgradivost te reaktivnost, što je čini vrijednim resursom u različitim primjenama.

Struktura stanične stijenke lignocelulozne biomase uglavnom se sastoji od tri vrste polimera, odnosno lignina, hemiceluloze i celuloze. Sastav i sadržaj navedenih polimera se razlikuje i varira zbog razlika u vrstama, tipovima i izvorima biomase (Lagan i sur., 2014; Agor i sur., 2011). Ovisno o vrsti lignocelulozne biomase, polimeri u biomasi tvore složene i nepravilne trodimenzionalne strukture s različitim stupnjem organizacije i sastava. Evolucijom, lignoceluloza je postala otporna na razgradnju, a izdržljivost proizlazi iz kristalne strukture celuloze, hidrofobnosti lignina i činjenice da se celuloza nalazi unutar matrice lignina i hemiceluloze, što otežava njezinu obradu i razgradnju (Barakat i sur., 2013; Agor i sur., 2011).



Slika.2 Struktura lignocelulozne biomase (Janušić i sur., 2008)

2.4.1 Lignin

Zastupljenost lignina u lignoceluloznoj biomasi iznosi oko 15-25% te u biljnim stanicama služi kao vezivno tkivo koje se drži između i oko celuloze te hemiceluloze (Burhenne i sur., 2014). Svojom funkcijom vezivnog tkiva osigurava krutost, čvrstoću, otpornost na truljenje i vodonepropusnost stanične stijenke biljke. Kako bi omogućio sve navedene parametre biljci, lignin se sastoji od umreženog amorfnog ko-polimera sintetiziranog od tri različita fenilpropan monomera (kumaril, koniferil i sinapil) (Iskgor i sur., 2015; Azadi i sur., 2013).

2.4.2 Hemiceluloza

Hemiceluloza predstavlja oko 20-35% postotnog sastava u lignoceluloznoj biomasi. Sa kemijskog stajališta, hemiceluloza je heteropolimer koji se sastoji od kratkih, linernih i razgranatih lanaca različitih vrsta monomera kao što su pentoze i heksoze (Wang i sur., 2013). Hemiceluloza se veže za celulozna vlakna pomoću vodikovih veza i Van der Waalovih interakcija. Povezivanje hemiceluloze s celulozom i ligninom odnosi se na čvrstoću stanične stijenke biljke. Hemiceluloza se može hidrolizirati kiselinom, lužinama ili enzimima u blagim uvjetima za proizvodnju goriva (etanol) i vrijednih kemikalija koji se mogu koristiti u prehrambenoj, kozmetičkoj i ostalim industrijama. Za proces izdvajanje nanoceluloze prvenstveno je potrebno narušiti strukturu stanične stijenke i primijeniti različite predtretmane kako bi uklonili lignin i hemicelulozu koji nam mogu narušiti samu ekstrakciju i proces dobivanja nanoceluloze (Kapu i sur., 2014)

2.4.3 Celuloza

Celuloza ($C_6H_{10}O_5$) je glavna komponenta u lignoceluloznoj biomasi koja je zastupljena u biljci u sastavu od 35-40 % (Burhenne i sur., 2014). Sastoji se od linearnog homopolisaharida β -1,4-vezanih anhidro-d-glukoznih jedinica s ponavljajućom jedinicom celobiozom. Monomer celobioze naziva se anhidroglukozna jedinica, a sastoji se od tri hidroksilne skupine koje tvore snažnu vodikovu vezu sa susjednom jedinicom glukoze u istim ili različitim lancima. Mreže vodikovih veza iznimno su jake i čvrsto zbijene u kristalnim dijelovima celuloznih vlakana, što daje karakteristike čvrste, vlaknaste, hidrofobne i visoko otporne strukture celuloze na većinu organskih otapala u staničnoj stijenci biljaka (Moon i sur., 2011; Habibi i sur., 2014). Varijacija alomorfa (modifikacija) celuloze ovisi o izvoru same lignocelulozne biomase i metodi obrade. Postoje četiri vrste alomorfa celuloze, odnosno pridodane su im oznake I, II, III, IV. Celuloza tipa I je opći alomorf koji se nalazi u prirodi, dok tip II nastaje kemijskom regeneracijom celuloze tipa I otapanjem u različitim otopinama ili pod utjecajem kiselinskih i lužnatih otopina. Svaki od alomorfa celuloze razlikuje se u različitom rasporedu mreže vodikovih veza (Lavoine i sur., 2012).

Osim celuloze, hemiceluloze i lignina, lignocelulozna biomasa sadrži i druge komponente poput proteina, terpena, masnih kiselina i estera, kao i anorganske tvari koje su uglavnom na bazi dušika, fosfora i kalija. Sinergijski učinak ovih triju glavnih sastojaka daje lignoceluloznoj biomasi svojstva specifična za biljna vlakna.

2.4 Energetske kulture

Intenzivna upotreba fosilnih goriva i derivata dovelo je do ozbiljnih ekoloških problema što uključuje zagađenje okoliša i iscrpljivanje prirodnih resursa. U nastojanju da se pronađu održivija rješenja znanstvenici su prepoznali energetske kulture kao važnu alternativnu zamjenu za proizvodnju energije, kao što su biogoriva, bioplin i biomasa, koje se mogu pretvoriti u toplinsku ili električnu energiju. Ključ njihovog prepoznavanja i potencijala je visoki prinosi suhe tvari po jedinci površine (prosjek 10-20 t/ha), izuzetna otpornost na štetočine i bolesti. Također jedna od važnih karakteristika energetskih kultura je rast na siromašnim i neplodnim tlima što ih čini idealnima za uzgoj na marginalnim područjima koja su neiskoristiva za druge vrste poljoprivredne proizvodnje (Leto, 2019; Kocar i sur., 2013.).

Energetske kulture uključuju i drvenaste biljke, kao što su *Salix alba* (vrba) i *Populus spp.* (topola), te zeljaste biljke koje se klasificiraju kao poljoprivredne energetske kulture poput *Mischantus x giganteus* (miskantus), *Arundo donax* (divovska trska), *Panicum virgatum* (divlje proso) i ostalih kultura. Osim njihove energetske primjene u proizvodnji biogoriva i bioplina, energetski usjevi imaju značajan potencijal za proizvodnju biomaterijala (Mola-Yudego i sur., 2008; Agostini i sur. 2015). Preradom i različitom obradom energetskih kultura može se izolirati celuloza, hemiceluloza i lignin, koji daljnjom obradom ovisno o proizvodnji postaju vrijedna sirovina za izradu biomaterijala koji odlikuju neutralnim CO₂ otiskom i potiču kružno gospodarstvo (Yadav i sur., 2021.)

Uzgoj energetskih kultura u održivoj poljoprivredi uz isplativost i visoki prinos ujedno i doprinosi i smanjenju i sprječavanju erozije tla . Također, sve veća potreba za korištenjem energetskih šumskih i poljoprivrednih kultura doprinosi općem cilju, a to je smanjenje negativnih i štetnih učinaka stakleničkih plinova u atmosferi i neutralnim CO₂ otiskom u okoliš (Agostini i sur., 2015)

2.3.1 *Mischantus spp.* (miskantus)

Rod *Mischanthus* pripada porodici trava (*Poaceae*) i prirodno je rasprostranjen u jugoistočnoj Aziji, Kini, Japanu i Polineziji, dok su neke vrste zabilježene i u Africi. Danas se miskantus može naći naturaliziran širom Europe, gdje je prvotno uvezen zbog svoje dekorativne vrijednosti. Miskantus je višegodišnja drvenasta, rizomatska trava koja spada u C4 grupu biljaka te je bogata ligninom i lignoceluloznim vlaknima. C4 tipovi biljaka su vrste koje koriste C4 tip fotosinteze, a takva fotosinteza im omogućuje učinkovito hvatanje i fiksaciju ugljikova dioksida, smanjujući energetske gubitke uzrokovane fotorespiracijom (Leto, 2019). Kod C4 biljaka, ugljikov dioksid se prvo veže u molekulu s četiri ugljikova atoma unutar posebnih stanica lista, što omogućuje visoku koncentraciju CO₂ u unutrašnjim stanicama biljke, gdje se odvija fotosinteza. Na taj način, smanjuju im se gubitci energije te im je omogućen rast u nepovoljnim uvjetima, kao što su sušna područja sa visokim temperaturama i nedostatkom padalina (Sage i sur., 2011)

U C4 skupinu biljaka pripadaju poljoprivredne kulture poput kukuruza, šećerne trske i sirka, te miskantus i divlje proso od energetske kulture koje se uzgajaju (Leto, 2019; Sage i sur., 2011).

Unutar roda *Miscanthus*, vrste *Mischantus sacchariflorus*, *Mischantus sinensis* i *Mischantus x giganteus* imaju vrlo visoki energetske potencijal (Leto, 2019). Znanstvenici smatraju da je *Mischantus x giganteus* najvjerojatnije prirodni hibrid između *M. sacchariflorus* i *M. sinensis* (Anderson i sur., 2011). Karakteriziraju ga visoki prinos, niski udio vlage kod žetve, visoka učinkovitost u korištenju vode i dušika, te otpornost i tolerancija na bolesti i štetnike. Životni vijek miskantusa doseže od 10-15 godina, što ga čini pogodnim za uzgoj kao višegodišnja kultura. Žetva miskantusa obavlja se jednom godišnje, najčešće u jesen. U sjevernoj Europi najveći prinosi dosežu 15-25 t/ha ST na kraju vegetacijske sezone dok se produktivnost povećava u toplijim krajevima poput središnje i južne Europe gdje prinos varira od 25- 40 t/ha ST (Clifton-Brown i sur., 2001). Nakon žetve biomasa miskantusa treba konzervirati za cjelogodišnje korištenje sušenjem ili siliranjem.



Slika 3. *Mischantus x giganteus* (miskantus)

Izvor: <https://terravesta.com/miscanthus/>

2.3.2 *Panicum virgatum* L. (divlje proso)

Divlje proso (*Panicum virgatum* L.) je višegodišnja C4 biljka iz porodice trava (Poaceae), koja je široko rasprostranjena u Sjevernoj Americi. Divlje proso odlikuje otpornosti na sušu te jako niski zahtjevi za hranjivim tvarima te se često se koristi kao energetska kultura za proizvodnju bioenergije zbog svoje visoke produktivnosti biomase. Divlje proso također uspjeva na marginalnim tlima, te ima potencijal za smanjenje emisije stakleničkih plinova kroz sekvestraciju ugljika u tlu (McLaughlin i sur., 2005). S obzirom da može rasti u različitim vrstama staništa, klasificira se u dva glavna ekotipa:

- niski ekotip koji raste prvenstveno u nižim, vlažnijim područjima gdje je dostupnost vode i vlage veća, a karakterizira ga kraća stabljika i gušći rast u širinu, što ga čini pogodnim za uvjete s većom dostupnošću vode i hranjivih tvari (Zhang i sur., 2011; Leto, 2019)
- brdski ekotipovi divljeg prosa bolje su prilagođeni na sušne uvjete i siromašnija tla, gdje su resursi vode ograničeni. Zbog razvijenog korijenovog sustava koji je u mogućnosti pohranjivati nutrijente brdski tipovi pogodni su za uzgoj na marginalnim i neplodnim zemljištima, gdje druge vrste često ne uspijevaju (Zhang i sur., 2011; Leto, 2019).

Za razliku od miskantusa i divovske trske koji se najčešće razmnožavaju rizomima, divlje proso se razmnožava sjemenom što uvelike smanjuje troškove samog zasnivanja nasada. U prosjeku su prinosi od 20 t ST/ha, a oni ovise o okolišnim čimbenicima i načinu uzgoja (Leto, 2019.)



Slika 4. *Panicum virgatum* L. (divlje proso)

Izvor: <https://www.northeastpollinator.com/products/panicum-virgatum>

2.3.3 *Arundo donax* (divovska trska)

Divovska trska (*Arundo donax*) višegodišnja biljka iz porodice trava (*Poaceae*), poznata po svojoj izuzetnoj sposobnosti rasta i prilagodljivosti u različitim ekološkim uvjetima. Pripada rodu *Arundo*. Rod *Arundo* se sastoji se od 2 višegodišnje vrste: *Arundo donax* L. i *Arundo plinii* Turra. Svojim rastom može doseći visinu do 6 metara. Uspijeva u toplim klimama i na različitim vrstama tla, ali najčešće se nalazi u vlažnim područjima poput riječnih obala i močvara (McLaughlin i sur., 2005; Ragolini i sur., 2014). Rasprostranjena je gotovo po cijelom svijetu te je možemo pronaći u južnim europskim regijama (Hrvatska, Grčka, Italija, Španjolska), a originalno potječe iz Azije odakle je kasnije rasprostranjena po ostatku svijeta. Visoka otpornost na sušu te niski zahtjevi za hranjivim tvarima, čine divovsku trsku jako pogodnu za uzgoj na degradiranim i marginalnim zemljištima. Osim upotrebe u proizvodnji energije, divovska trska se koristi i u proizvodnji papira, građevinskog materijala, pa čak i u tradicionalnoj glazbenoj industriji za izradu trski za puhačke instrumente (Angelini i sur., 2009). Također zbog svog velikog korijenovog sustava pruža vrijednu zaštitu protiv erozije na kosinama i eroziji sklonim tlima u južноеuropskim zemljama (Leto, 2019).

Prinosi divovske trske mogu varirati ovisno o uzgojnim uvjetima, ali prema istraživanjima, godišnji prinosi kreću se između 20 i 40 tona suhe tvari po hektaru. U optimalnim uvjetima, prinos može doseći čak i do 50 t/ha godišnje (Angelini i sur., 2009). Također u istom istraživanju iz 2009. godine, znanstvenici su usporedili prinose divovske trske i miskantusa, te zaključili su da je tijekom 10-godišnjeg razdoblja divovska trska imala veći prinos u odnosu na miskantus, s prosječnim prinosom od 37,7 t suhe tvari/ha/godinu u usporedbi s 28,7 t suhe tvari/ha/godinu, u razdoblju od 2. do 12. godine uzgoja.



Slika 5. *Arundo donax* (divovska trska)

izvor: <https://liisma.org/giant-reed-arundo-donax/>

3. BIOMATERIJALI

Sirovine iz petrokemijske industrije koje se koriste za proizvodnju materijala čine 14 % ukupne potrošnje nafte, a u budućnosti se predviđa kako će se potražnja za naftom u svrhu dobivanja različitih materijala udvostručiti s obzirom na porast potražnje za tim materijalima. Godišnja emisije stakleničkih plinova povezane s proizvodnjom, transportom, preradom i distribucijom materijala na bazi fosilnih izvora dovele su do ispuštanja otprilike 1 milijardu tona CO₂ godišnje u atmosferu (Hamilton i sur. 2019). Tranzicija i prelazak sa korištenja fosilnih izvora energije na obnovljive izvore energije, ključni su za postizanje smanjenja emisija stakleničkih plinova i cjelokupnoj dekarbonizaciji na globalnoj razini.

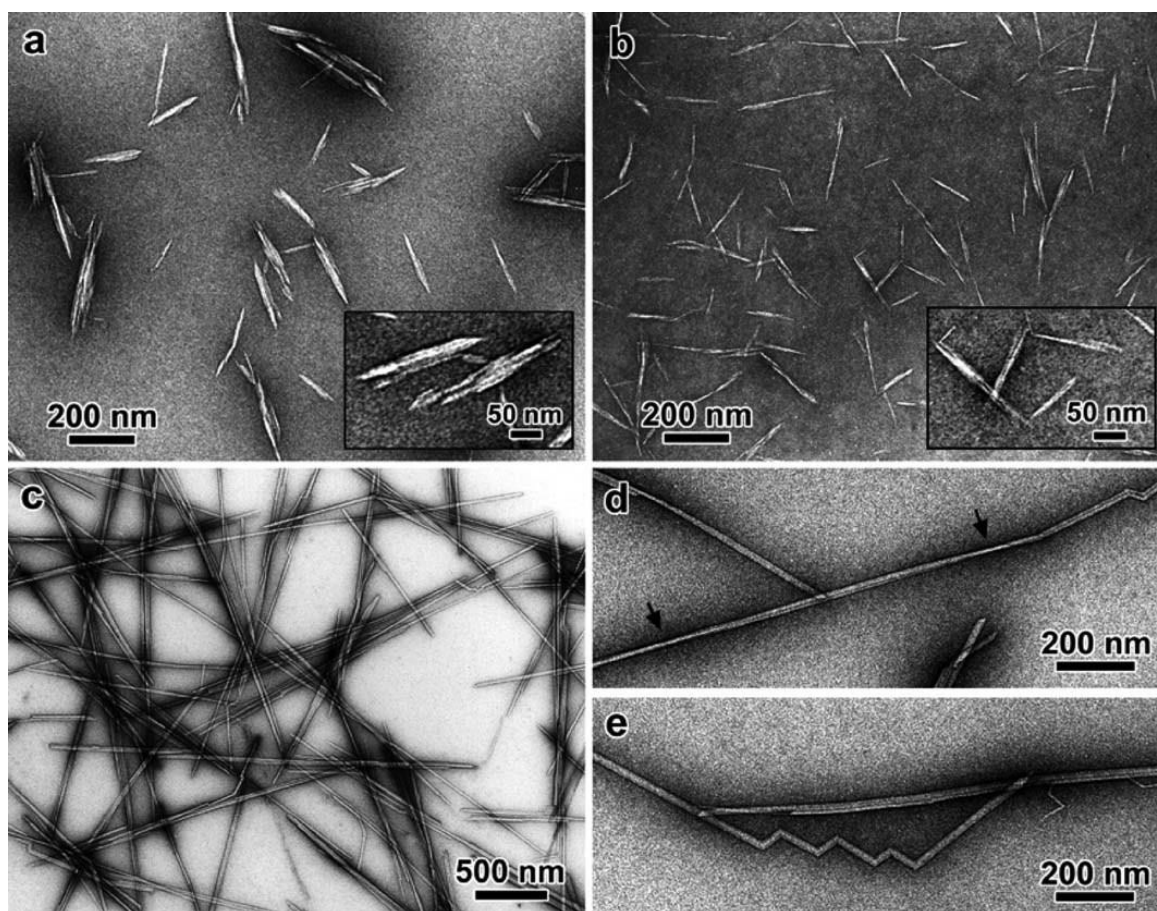
Korištenje obnovljivih izvora sirovina u mnogim slučajevima rezultirati značajnim smanjenjem emisija stakleničkih plinova (GHG). Međutim, uzgoj tih sirovina (npr. kukuruz, uljarice i šećerne kulture) može imati negativne utjecaje, poput povećane upotrebe gnojiva i pesticida, što može dovesti do zakiseljavanja i eutrofikacije vodenih staništa (Rosenboom, i sur., 2022; Nanda i sur., 2015). Također, jedan od gorućih problema je i upotreba poljoprivrednih kultura za proizvodnju biomaterijala. Trenutno, uzgoj poljoprivrednih kultura za energetske svrhe zauzima 0,02% globalno korištenog poljoprivrednog zemljišta, što dovodi do mnogih pitanja o etičnosti i konkurenciji za proizvodnju hrane (Rosenboom, i sur., 2022). Jedan od važnih aspekata biomaterijala, je njihov vijek trajanja odnosno životni ciklus. Korištenjem biomaterijala, smanjuje se negativan učinak na okolinu, a ujedno i potiče cirkularna ekonomija. Također, nisu svi biomaterijali ujedno i biorazgradivi iako su dobiveni iz obnovljivih izvora energije. Pravilnim skladištenjem i odlaganjem uvelike se može smanjiti njihov štetni učinak. Korištenjem brzorastućih energetskih kultura, i poljoprivrednih ostataka te nusproizvoda koji predstavljaju značajan izvor održivih sirovina za proizvodnju biomaterijala, dolazi do smanjenja sveukupne emisije štetnih plinova u atmosferu i sveukupnom zagađenju tla i okoliša (Newton, i sur. 2020).

Ekološki prihvatljivi materijali, predstavljaju skupinu materijala koji doprinose smanjenju negativnih učinaka ljudskih aktivnosti na okoliš i igraju ključnu ulogu u postizanju održivog razvoja. S težnjom minimalnog zagađenja, razvijeni su materijali koji su u potpunosti dobiveni kombiniranjem brzorastućih šumskih i poljoprivrednih energetskih kultura u obliku punila i matrica, a pridodaju im se iste karakteristike kao i materijalima dobivenim iz petrokemijske industrije, s naglaskom na smanjeni negativni učinak na okoliš (Stathatou i sur. 2023).

Biokompozitni materijali obuhvaćaju materijale u potpunosti izrađene od biorazgradivih sirovina koje su lako obnovljive i dostupne u velikim količinama. Karakterizira ih relativno dug vijek trajanja, jednostavno recikliranje nakon završetka njihovog životnog ciklusa te zadržavanje visokih fizikalno-mehaničkih, toplinskih, i izolacijskih svojstava tijekom uporabe (Španić i sur., 2012).

4.NANOCELULOZA

Nanokristalna celuloza (CNC) je materijal koji se dobiva iz lignoceluloznih vlakana te kao takav ima niz poželjnih svojstava kao što su visoka čvrstoća, krutost, prozirnost, te ga to čini poželjnim materijalom u različitim primjenama u industriji (bio kompoziti, premazi, biomedicinski materijali itd.). S različitim hidroksilnim skupinama i jakim mrežama vodikovih veza, celulozna vlakna sadrže iznimna mehanička svojstva (Dufrense, 2013). Celulozna vlakna sadrže visoko uređene regije (kristalna struktura) i neuređenim regijama (amorfna struktura). Na kristalnim dijelovima, lančane molekule su pravilno poredane što na celulozi predstavlja svojstvo visoke krutosti i čvrstoće koji doprinose fleksibilnosti rasutog materijala. Unutar sadržaja uređenih i neuređenih regija, celulozna vlakna čine 3-100 μm veličine u promjeru s 1-4 mm duljine (Moon i sur., 2011; Habibi i sur., 2010; Habibi, 2014).



Slika 6. TEM analiza nanokristala dobivenih hidrolizom sumpornom kiselinom (a) pamuka (b) tunikatne (plaštenjaci) celuloze. (a) i (b) daju slike veće rezolucije nekih karakterističnih čestica (Elazzouzi-Hafraoui i sur. 2009).

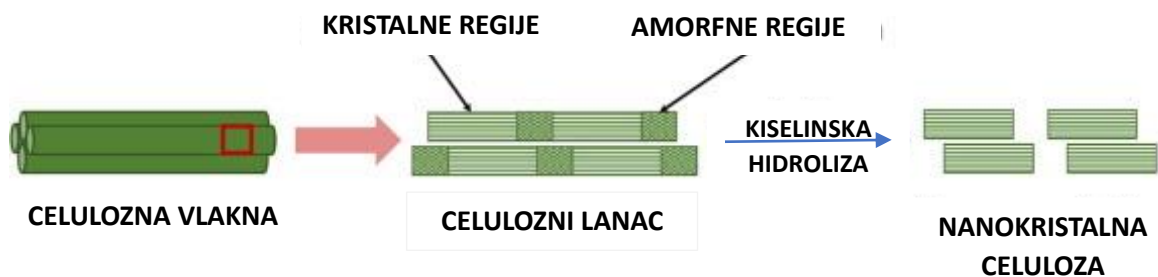
Veličina nanoceluloznog vlakna općenito sadrži manje od 100 nm u promjeru i nekoliko mikrometara u duljinu, te ju takve karakteristike čine materijalom male težine, niske gustoće ($1,6 \text{ g cm}^{-3}$) i izvanredne čvrstoće. Visoka krutost do 220 GP-a modula elastičnosti stavlja u kompetenciju s vlaknima kevlara. U Tablici 1. prikazane su duljina i promjer nanokristalne celuloze dobivene iz različitih uzoraka prema istraživanjima iz navedene literature. Nanocelulozu prema mehaničkim, kemijskim i ostalima svojstvima te načinu ekstrakcije možemo podijeli na tri glavne vrste: nanokristalna celuloza (CNC), celulozna nanovlakna (CNF) te bakterijska celuloza (BNC). Iako su sve tri vrste po kemijskom sastavu slične, njihove kristalne strukture se također razlikuju (Moon i sur., 2011; Habibi i sur., 2010).

Tablica 1. Primjeri duljine (L) i promjera (w) nanokristalne celuloze estrahirane iz različitih uzoraka, prema istraživanjima iz navedene literature. Tablica preuzeta i prilagođena iz istraživanja Peng i sur. (2011)

Uzorak	L (nm)	w (nm)	Format prikaza (L/d)	Tehnika	Reference
Bakterija	100–1000	10–50	2–100	TEM	Araki i sur., (2001)
Pamuk	100–150	5–10	10–30	TEM	Araki i sur., (2001)
Pamuk	150–210	15–42	15–42	E-SEM	Miller i sur., (2003)
MCC	~500	10	50	AFM	Pranger i sur., (2008)
Ramija (Boehmeria nivea)	50–150	5–10	5–30	TEM	Menezes i sur., (2009)
Sisal vlakna	100–500	3–5	20–167	TEM	Rodriguez i sur., (2006)
Plaštenjaci	1160	16	73	DDLS	Souza Lima i sur., (2003)
Plaštenjaci	100– nekoliko 1000	15–30	3–67	TEM	Kimura i sur., (2005)
Valonia (alga)	>1000	10–20	50–100	TEM	Revol (1982)
Drvo	100–300	3–5	20–100	AFM	Beck-Candanedo i sur., (2005)

4.1 Vrste nanoceluloze

Nanokristalna celuloza (CNC), poznata i kao "cellulose nanowhiskers" odlikuje se visokom čvrstoćom, a najčešće se ekstrahira iz celuloznih vlakana u ovom slučaju poljoprivredne biomase kiselinskom hidrolizom (Dufrense, 2013). Oblikom podsjeća na kratke štapičaste kristale ili oblik „brkova“ s 2-20 nm u promjeru i 100-500 nm u duljinu. Sadrži 100% kemijskog sastava celuloze u kristalnim područjima. Amorfni dijelovi celuloze se hidroliziraju i uklanjaju kiselinom, dok kristalni dijelovi ostaju u istoj formaciji (Habibi i sur., 2010; Habibi, 2014).



Slika 7. Shematski prikaz nanokristalne celuloze ekstrahirane kiselinskom hidrolizom iz amornih regija celuloze (Phanthong i sur., 2018)

Celulozna nanovlakna (CNF) poznatija kao nanofibrilarna celuloza ili celulozni nanofibrili, dobivaju se iz celuloznih vlakana pomoću mehaničkih procesa. Fibrilna nanoceluloza je fleksibilna i isprepletana, s vlaknima promjera između 1 - 100 nm, dok im duljina doseže od 500 do 2000 nm. Nanovlakna sadrže i kristalne i amorfne dijelove, a u potpunosti su sastavljena od celuloze (Phanthong i sur., 2018.). Proces njihove proizvodnje temelji se na razdvajanju fibrila duž njihove osi primjenom mehaničke sile, pri čemu se koriste tehnike poput homogenizacije, mljevenja i ultrazvučne obrade (Phanthong i sur., 2018.; Huang i sur., 2019).

Bakterijska nanoceluloza (BNC) se proizvodi uz pomoć bakterija kroz proces biološke sinteze. U procesu sudjeluju bakterije poput *Gluconacetobacter xylinus*, a bakterijsku nanocelulozu karakterizira visoka čistoća zbog nedostatka lignina i hemiceluloze, te mrežasta struktura, visoka sposobnost zadržavanja vode i velika mehanička čvrstoća. BNC se ponajviše koristi u medicini (za izradu zavoja i umjetnih tkiva), proizvodnju kompozitnih materijala, prehrambenu industriju, te kao stabilizator i emulgator u kozmetičkim proizvodima. (Habibi i sur., 2010; Klemm i sur., 2011).

5.EKSTRAKCIJA NANOKRISTALNE CELULOZE (CNC) I NJEZINA PRIMJENA

Zbog nebrojenih mehaničkih, toplinskih i optičkih svojstava nanoceluloze i mogućnosti za buduću primjenu, postupci i istraživanja oko ekstrakcije nanoceluloze, posebno iz lignocelulozne biomase, postala su vrlo atraktivna. Prije same ekstrakcije, potrebno je ukloniti sav lignin, hemicelulozu i druge spojeve poput voska i nečistoća prethodnim obradama i predtretmanima. (Haafiz i sur., 2014). Razvijeno je nekoliko tehnika za ekstrakciju nanoceluloze iz celuloznih materijala odnosno biomase. Različite metode ekstrakcije rezultirale su razlikama u vrstama i svojstvima dobivene nanoceluloze. Glavne metode ekstrakcije mogu se podijeliti na tri procesa: kiselinska hidroliza, enzimaska hidroliza i mehanički procesi, a jedan od procesa vidljiv je na Slici 8. (Peng i sur., 2011).

5.1. Predtretman biomase

Lignocelulozna biomasa prije ekstrakcije tj. kiselinske hidrolize treba proći nekoliko koraka predtretmana kako bi se uklonio materijal koji u sebi sadržava hemicelulozu i lignin. Predtretman je jedan od najvažnijih koraka u ekstrakciji nanoceluloze te kao takav predstavlja neophodan proces kako bi dobili čistu celulozu iz biomase (Haafiz i sur., 2014). Postoje dvije klasične metode predtretmana biomase: obrada kiselinom i natrijevim kloritom te alkana obrada. Obrada kiselinom i natrijevim kloritom poznatija je kao proces delignifikacije ili proces izbjeljivanja te se kao takav koristi u tekstilnoj industriji (Cullen i sur., 2005; Hubbell i sur., 2010). Proces delignifikacije može ukloniti većinu lignina i drugih komponenti kombinacijom destilirane vode, natrijeva klorita i octene kiseline pod konstantnim miješanjem lignocelulozne biomase na temperaturi oko 70–80 °C tijekom 4–12 sati (Cullen i sur., 2005; Hubbell, 2010; Langan i sur, 2014). Octena kiselina i natrijev klorit dodaju se smjesama u intervalu od sat vremena, radi kontrole pH vrijednosti. Smjesu je potrebno ostaviti na sobnoj temperaturi s konstantnim miješanjem preko noći.

Nakon toga slijedi ispiranje destiliranom vodom do postizanja neutralnog pH. Postizanjem neutralne pH vrijednosti uzorak je potrebno sušiti u pećnici na 50°C do konstantne mase i takav dobiveni uzorak se naziva holoceluloza koja uglavnom uključuje hemicelulozu i celulozu u vlaknima. Bijela boja vlakna ukazuje na uspješno uklanjanje lignina i drugih nečistoća (Santos i sur. 2013; Cullen i sur., 2005; Hubbell i sur., 2010).

Alkalna obrada biomase je primjena lužine u svrhu uklanjanja amorfno polimera hemiceluloze i ostatka lignina (Santos i sur., 2013). Kao lužnata otopina koristi se natrijev hidroksid (4-20 % m/m) koji se miješa sa holocelulozom 1-5 sati. Proces alkalne obrade mora se provoditi pažljivo kako bi se izbjegla neželjena degradacija celuloze zbog izoliranih netaknutih vlakana, a nadalje osigurava da se kiselinska hidroliza provodi samo na površini (Phanthong i sur., 2018).

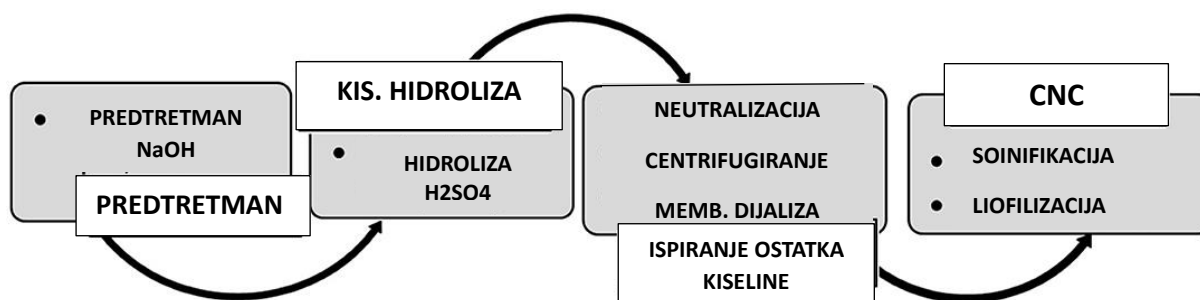
5.2 Kiselinska hidroliza

Kiselinska hidroliza jedan je od glavnih procesa za ekstrakciju nanoceluloze iz celuloznih materijala. Sumporna kiselina je otapalo koje se najviše koristi u postupku hidrolize, a zbog kombinacije strukturiranih i nestrukturiranih područja u celuloznim lancima mogu se lako hidrolizirati kiselinom (Lavoine i sur. 2012). U prijašnjim istraživanjima, sumporna kiselina (30 – 60 % m/m) pokazala se kao izvrsno otapalo pri kiselinskoj hidrolizi te kao takva iznimno snažno može izolirati nanokristalnu celulozu, a ujedno disperzirati ju kao stabilan koloidni sustav zbog esterifikacije hidroksilne skupine sulfatnim ionima. Glavni kontrolni čimbenici koji utječu na svojstva dobivene nanoceluloze su vrijeme reakcije, temperatura i koncentracija kiseline (Dong i sur., 1998; Das i sur., 2009; Lu i sur., 2010).

Glavni nedostatak kiselinske hidrolize je otpadna voda koja nastaje iz procesa ispiranja kako bi se neutralizirala pH vrijednost suspenzije nanoceluloze. Proces ispiranja obično se izvodi dodavanjem hladne destilirane vode nakon čega slijedi centrifugiranje sve dok se ne postigne neutralni pH (Johar i sur., 2012). Druga metoda ispiranja je korištenje lužine kao što je natrijev hidroksid dok se ne postigne neutralni pH (Wang i sur., 2007).

5.3 Daljnja obrada nakon hidrolize

Nakon kiselinske hidrolize, razrijeđena suspenzija centrifugirana je na 10 000 okretaja/min u repetacijama po 15 minuta. Supernatant koji nastane procesom centrifugiranja uklonjen je iz sedimenta i zamijenjen destiliranom vodom (Johar i sur., 2012). Nakon provedenog postupka uzorak je potrebno miješati 30 minuta i staviti u komad celulozne membrane za dijalizu i zatvoriti steznim zatvaračima. Provedena dijaliza nužna je kako bi se uklonila slobodna kiselina iz suspenzije i kako bi se dosegla maksimalna neutralnost otopine. Dobivena suspenzija nanoceluloze podvrgnuta je ultrazvučnoj obradi na ultrazvučnom homogenizatoru, te je nakon obrade pohranjena u zatvorenim spremnicima za daljnja istraživanja (Barbash i sur. 2020).



Slika 8. Shematski prikaz procesa dobivanja CNC od šumske biomase (Huang i sur. 2019)

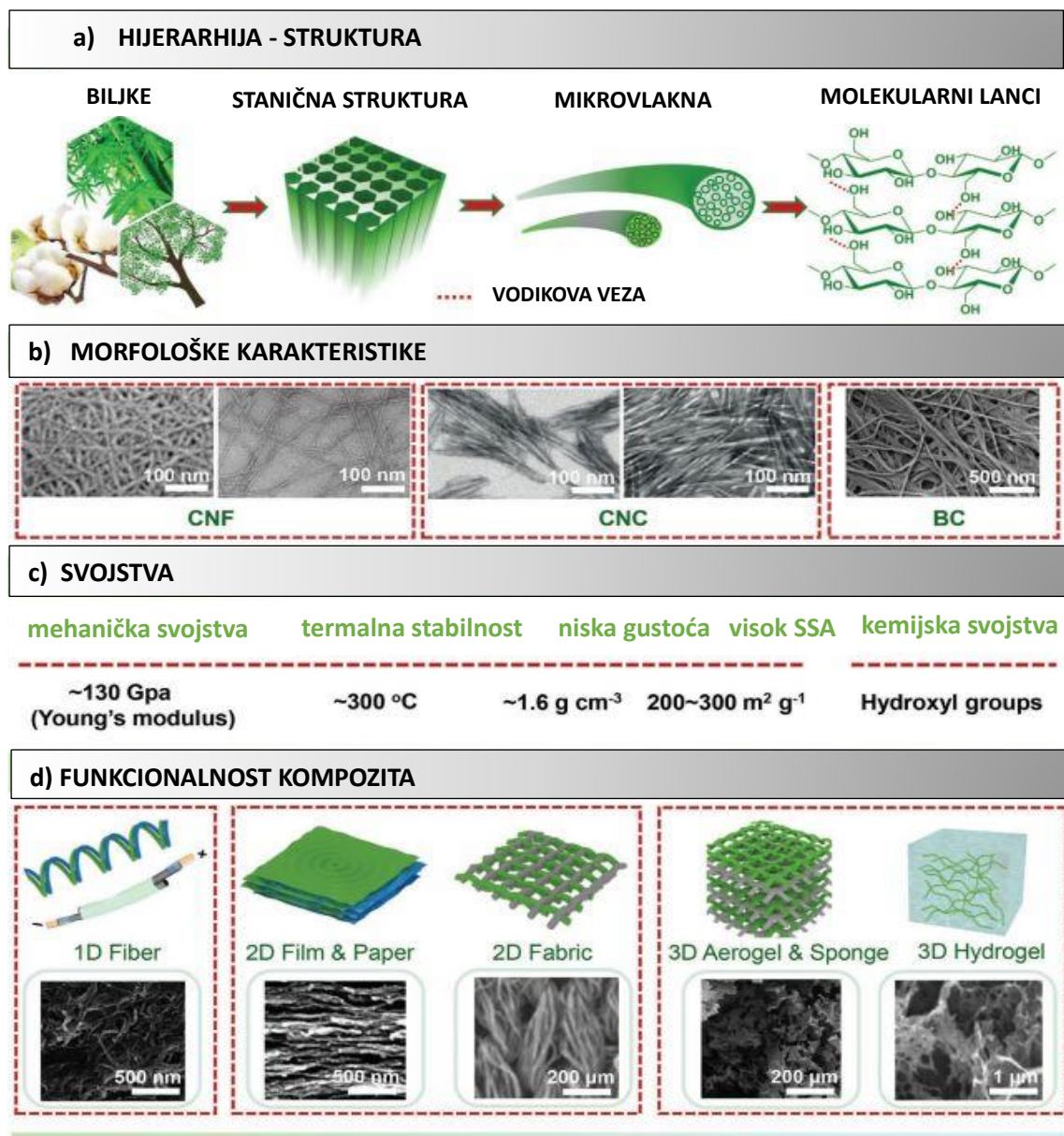
Na slici 8. prikazan je prilagođeni shematski prikaz jednog od procesa dobivanja nanokristalne celuloze prema istraživanju Huang i sur. (2019.).

5.4 Primjena nanokristalne celuloze (CNC)

Provedeno je nekoliko strategija u pročišćavanju otpadnih voda za ekološku primjenu nanoceluloze kao što su flokulacija, adsorpcija, membranska filtracija, dezinfekcija i katalitička razgradnja (Mohammed i sur., 2018). Također, mnoga istraživanja su pokazala potencijal NCC-a u prehrambenoj industriji kao stabilizator hrane, funkcionalnog sastojka hrane, modifikatora reologije, pakiranja hrane i sl. Također, nanoceluloza vrlo lako može naći primjenu u industriji ambalaže za hranu s obzirom na svoja svojstva, smanjujući štetan učinak na okoliš.

U farmaceutskoj industriji, učinkoviti sustavi za isporuku lijekova u svojim istraživanjima navode važne karakteristike poput poboljšane topljivosti, kontroliranog otpuštanja lijeka, stabilnosti i terapijskog učinka. Rezultati istraživanja pokazali su da je nanokristalna celuloza pogodna kao prikladni farmaceutski ekscipijent i nosač zahvaljujući koloidnoj stabilnosti, visokom omjeru površine i volumena, te negativnom površinskom naboju koji omogućuje unošenje nabijenih/neutralnih lijekova, otpuštanja aktivnih spojeva i transport gena do ciljnih stanica (George i sur., 2015; Grishkewich i sur., 2017; Tan i sur., 2019).

Jedno od glavnih korištenja nanoceluloznih vlakana i kristala je u implementacija u obliku punila za kompozitne materijale. Nanokompozitni materijali izrađeni korištenjem nanoceluloze uvijek imaju svojstva kao što su visoka mehanička čvrstoća i toplinska svojstva uz malu težinu i prozirnost (Dufrense, 2012). Zbog svojih specifičnih svojstava ima potencijal da postane jedan od važnijih nanomaterijala dobivenih iz obnovljivih sirovina. Glavna primjena NCC-a je za ojačanje polimerne matrice u nanokompozitnim materijalima. U svojim istraživanjima Favier i sur. (1995) prvi su koristili punilo u potpunosti sadržano od nanokristalne celuloze za ojačanje u nanokompozitima na bazi polistiren-ko-butyl akrilata. Nakon njihovih istraživanja razvijeni su brojni nanokompozitni materijali. Svojstva celuloznih nanokompozita ovise o vrstama i karakteristikama NCC i polimernih matrica koji se mogu sačinjavati od prirodnih ili sintetskih polimera (Azizi Samir i sur., 2005; Dufrense, 2012).



Slika 9. Prilagođeni prikaz morfologije svojstava kompozitne nanoceluloze; a) struktura celuloze po hijerarhiji, b) morfologija reprezentativne nanoceluloze (uključujući celulozna nanovlakna (CNF), celulozne nanokristale (CNC) i bakterijsku celulozu (BCN)), c) svojstva nanoceluloze (mehanička, termalna, kemijska), d) odnos veličine nanokristala na funkcionalnost kompozita (Xu i sur., 2020)

Mehanička svojstva nanokompozitnih filmova uglavnom ovise o morfologiji i dimenzijama nanokristalne celuloze i polimerne matrice, te načinu obrade (Dufresne, 2008). Proces lijevanja i evaporacije jedna je od najčešćih tehnika koja se koristi za proizvodnju nanokompozitnih filmova, gdje otapalo odnosno smjesa isparava nakon disperzijskog lijevanja. Radi dobrog ojačanja i disperzibilnosti punjenja koristi se vodotopivi matriks kako bi se najjednostavnije ugradila NCC kao punilo (Dufresne, 2008; Dufresne, 2012).

6. MATERIJALI I METODE

6.1 Materijali

U okviru planiranog istraživačkog rada, analizirana je biomasa tri energetske kulture: *Mischantus x giganteus* (miskantus), *Arundo donax* (divovska trska) i *Panicum virgatum* (divlje proso). Žetva miskantusa, divljeg prosa i divovske trske obavljena je na pokušalištu Šašinovec (45°51'00"N 16°10'01"E) u proljetnoj žetvi 2023. godine. U daljnjim istraživanjima na uzorcima ekstrahirane nanokristalne celuloze iz odabranih energetskih kultura provedene su analize parametara kvalitete.

6.2 Metode

Početna istraživanja provedena su na zavodu za održive tehnologije i obnovljive izvore energije, Agronomskog fakulteta u Zagrebu. Alkalna obrada biomase odabranih energetskih kultura, kao i kiselinska hidroliza provedeni su u suradnji Zavoda za održive tehnologije i obnovljive izvore energije na Agronomskom fakultetu u Zagrebu i Zavoda za tehnologije materijala na Fakultetu šumarstva i drvne industrije, Sveučilišta u Zagrebu.

6.2.1 Sadržaj vode

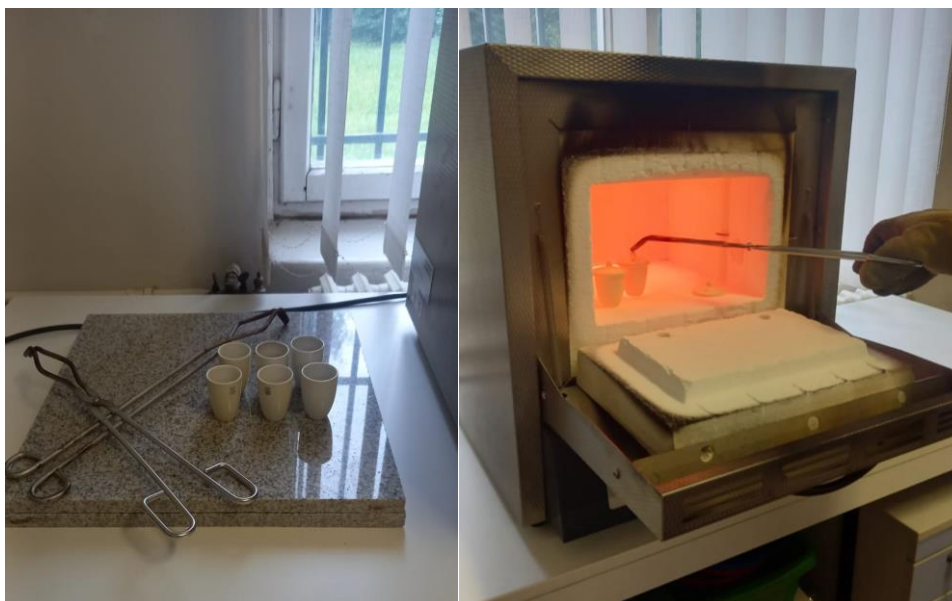
Sadržaj vlage u biomasi ili bilo kojoj tvari definira se kao vlaga izražena na suhu tvar (ST) u odnosu na vlagu izraženu na mokroj osnovi, odnosno u svježoj masi, a izračunava se u postocima (%). Sadržaj vode je utvrđen standardnom metodom HRN EN 18134-2:2015.

Uzorci energetskih kultura usitnjeni su na određenu veličinu, te su preciznom vagom odvagani i prebačeni u posudice. Nadalje, takvi uzorci prebačeni su u sušnicu na temperaturu 105 °C i trajanje od 4h. Uzorci su sušeni do postizanja konstantne mase, a izračun se dobiva razlikom mase uzorka prije sušenja i mase nakon sušenja. Konačni rezultat je izražen u %.

6.2.2 Sadržaj pepela

Sadržaj pepela utvrđen je prema metodi opisanoj u normi HRN EN ISO 18122:2015, koja specificira postupak određivanja sadržaja pepela u krutim biogorivima. Prema ovoj metodi, suhi uzorak biogoriva ili biomase se odvaži (1g) i prebaci u porculanske posudice te se spaljuje na visokim temperaturama u mufolnoj peći, obično između 550 °C i 600 °C, kako bi se organski materijal u potpunosti razgradio (Slika 11.)

Nakon izgaranja, preostali anorganski materijal (pepeo) važe se i izražava kao postotak ukupne mase suhog uzorka. Ova metoda omogućava precizno određivanje količine pepela, što je ključno za procjenu kvalitete biogoriva ili biomase te njihovog utjecaja na performanse sagorijevanja (ISO, 2015). Odabrani uzorci izvagani su u porculanskim posudicama te stavljeni u peć (Nabertherm 30-3000°C) na vremenski period od približno 5 sati pri temperaturi od 550 ± 20°C. Svaki uzorak analiziran je u 3 ponavljanja. Sadržaj pepela u uzorcima određen je utvrđivanjem razlike između mase uzorka prije i poslije izgaranja.



Slika 10. Određivanje sadržaja pepela u uzorcima energetske kulture

6.2.3 Sadržaj koksa

Sadržaj koksa predstavlja količinu ugljikovog ostatka koji ostaje nakon što se hlapljive tvari uklone iz uzorka tijekom zagrijavanja u kontroliranim uvjetima bez prisustva kisika. Ovaj ostatak, poznat kao koks, sastoji se prvenstveno od ugljika i ne izgorjelih minerala. Sadržaj koksa određen je prema standardnoj metodi EN 15148:2009. Određena količina svakog uzorka zagrijavana je u mufolnoj peći (Nabertherm 30-3000°C) na temperaturi od 900 °C tijekom 4 minute. Razlika u masi uzorka prije i nakon izgaranja korištena je za izračun sadržaja koksa u uzorcima.

6.2.4 Sadržaj fiksiranog ugljika i hlapivih tvari

Sadržaj fiksiranog ugljika izračunava se računski sukladno EN 15148:2009 te se odnosi na ostatak, tj. krutu frakciju koja ostaje u analiziranom uzorku nakon što hlapive komponente ispare.

Formula za izračun fiksiranog ugljika:

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

Udio hlapivih tvari se izračunava računski sukladno EN 15148:2009 te se odnosi na komponente goriva koje pri visokim temperaturama isparavaju, uključujući vodenu paru, čineći ih lako isparljivima i potencijalno opasnim.

Formula za izračun hlapivih tvari:

$$\text{Hlapive tvari (\%)} = \text{sagorive tvari (\%)} - \text{fiksirani ugljik (\%)}$$

$$\text{Sagorive tvari (\%)} = 100\% - \text{pepeo (\%)} - \text{voda (\%)}$$

6.2.5 Ukupni ugljik, dušik, vodik i sumpor i kisik

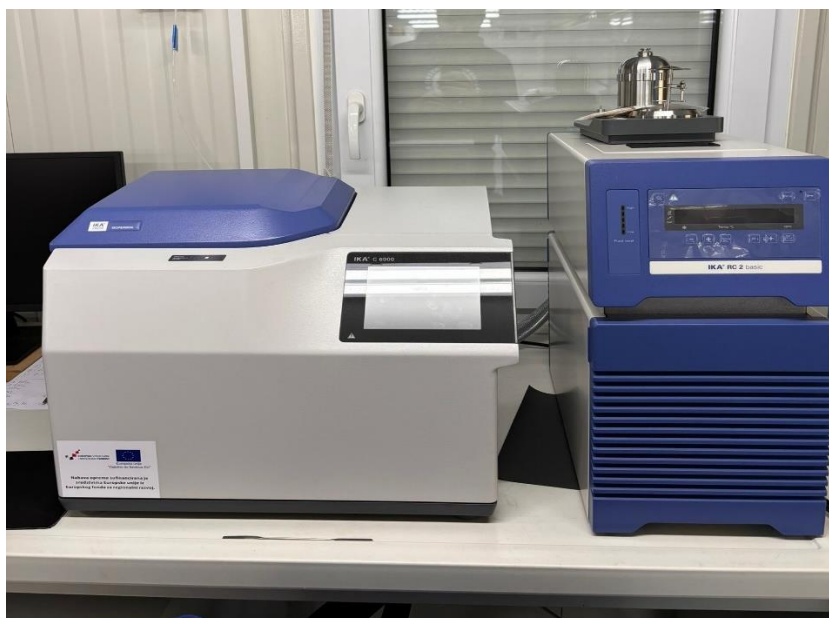
Pomoću metode suhog spaljivanja pomoću CHNS analizatora određen je sadržaj ukupnog ugljika, vodika, dušika i sumpora, u skladu s metodama za ugljik, vodik i dušik prema normi HRN EN ISO 16948:2015, te za sumpor prema normi HRN EN 16994:2015. Postupak je proveden spaljivanjem uzorka u prisutnosti volfram(VI)-oksida kao katalizatora, u struji kisika na temperaturi od 1100 °C. U pripremljenu foliju, uz 150 mg volfram(VI)-oksida dodaje se i približno 50 mg uzorka. Takvi uzorci stavljeni su u CHNS analizator u skladu sa navedenim normama.

Sadržaj kisika utvrdit će se računski, formulom:

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

6.2.6 Određivanje gornje ogrjevne vrijednosti

Gornja ogrjevna vrijednost (HHV) određena je standardnom metodom HRN EN 14918:2010, u kalorimetru marke IKA C6000 Analysentechnik GmbH, Njemačka (Slika 10.) Kalorimetar radi na principu procesa izgaranja uzorka u hermetički zatvorenoj komori (bombe) s kisikom pod visokim pritiskom. U posudicu je izvagano po 0,50 g uzorka energetskih kultura te je zatim posudica stavljena u kalorimetrijsku bombu koja se potom napunila kisikom pod određenim tlakom. Uzorci pod tlakom stavljeni su u kalorimetar te su vrijednosti očitane na kraju postupka. Za svaku kulturu obavljena su po 2 ponavljanja u kalorimetru radi točnosti parametara.



Slika 11. Određivanje gornje ogrjevne vrijednosti

6.3 Priprema i proces dobivanja nanoceluloze

Istraživanja su provedena u Zavodu za održive tehnologije i obnovljive izvore energije, Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta i u Zavodu za tehnologije materijala, Sveučilišta u Zagrebu Fakultetu šumarstva i drvne tehnologije. Metoda dobivanja nanokristalne celuloze (CNC) bila je modificirana metoda po Barbash i sur., (2020).

Nanoceluloza, dobivena je iz prethodno usitnjenih uzoraka energetske kulture odnosno miskantusa, divljeg prosa i divovske trske.

Uzorci su usitnjeni na veličinu od 3-5 mm u mlinu za usitnjavanje biomase. Usitnjeni uzorci potom su izvagani, te je početna količina u predtretmanu iznosila 40 g za svaki uzorak energetske kulture. Prije kiselinske hidrolize koja je glavni proces u dobivanju nanoceluloze, svaki od uzoraka morao je proći kroz nekoliko koraka predtretmana. Uzorci miskantusa, divljeg prosa i divovske trske izbijeljeni su smjesom 36% vodikova peroksida i 100 % ledene octene kiseline u omjeru 1:1. U adekvatnu staklenu bočicu sa poklopcem volumena 500 mL u kojoj su prethodno stavljeni izvagani uzorci dodano je 400 mL otopine. Staklene boce stavljene su u vodenu kupelj na 4 h u kojoj je temperatura iznosila 100 °C. Istekom navedenog vremena, pod utjecajem vodikova peroksida i ledene octene kiseline lingocelulozna biomasa je u potpunosti izbijeljena, dok je otopina poprimila žutu boju zbog prelaska lignina i ekstraktivnih tvari u otopinu (Slika 12.)



Slika 12. Izbjeljivanje uzoraka smjesom vodikova peroksida i ledene octene kiseline

Izvor: vlastita fotografija

Nakon isteka vremena reakcije, uzorci su ostavljeni da se ohlade te su nakon toga pažljivo dekantirani. Izbijeljeni uzorak koji je nastao nakon procesa, ispran je nekoliko puta sa destiliranom vodom kako bi se otopina neutralizirala. Isprani uzorci prebačeni su u blender kako bi mogli započeti proces defibrilacije. U blender je dodano 1000 mL destilirane vode te su uzorci nekoliko puta „blendani“ kako bi smjesa bila ujednačena. Defibrilirana vlakna filtrirana su preko polipropilenskog sita i stavljena u sušionik na 40°C u vremenskom periodu od 24 sata (Slika 13.)



Slika 13. Filtracija defibriranih vlakana i sušenje

Izvor: vlastita fotografija

Kako bi oslabili amorfnu dio celuloze, a sve u svrhu većeg prinosa nanoceluloze, osušena vlakna tretirana su 4% natrijevom lužinom. U staklenu čašu dodan je osušeni uzorak i 250 mL pripremljene otopine natrijevog hidroksida (Slika 13). Pripremljena smjesa je potom stavljena u vodenu kupelj na temperaturu od 80-100 °C, na otprilike 2 sata. Nakon isteka vremena, uzorak je pažljivo dekantiran od ostatka otopine natrijeve lužine, te ispran sa destiliranom vodom do postizanja neutralne vrijednosti pH (7 - 7.5). Nakon postizanja neutralnog pH, uzorci su filtrirani preko polipropilenskog sita i stavljeni na sušenje do postizanja konstantne mase (Slika 14.) Nakon što se uzorak osušio do konstante mase, pažljivo je odvagano 5 g uzorka od ukupne količine koja će biti potrebna za proces kiseline hidrolize. Prije kiseline hidrolize uzorak je bilo potrebno razvlakniti u laboratorijskom mlincu kako u procesu hidrolize ne bi došlo do odstupanja zbog ne dostupnosti površine samih uzoraka. Defibrilacija se odvila u mlincu koji na sebi ima zupčaste noževe, kako bi vlakna na kraju poprimila teksturu pamuka.



Slika 14. Smjesa uzorka i natrijeve lužine

Izvor: vlastita fotografija



Slika 15. Posušeni uzorci energetskih kultura nakon tretmana sa NaOH skladišteni u eksikatoru

Izvor: vlastita fotografija

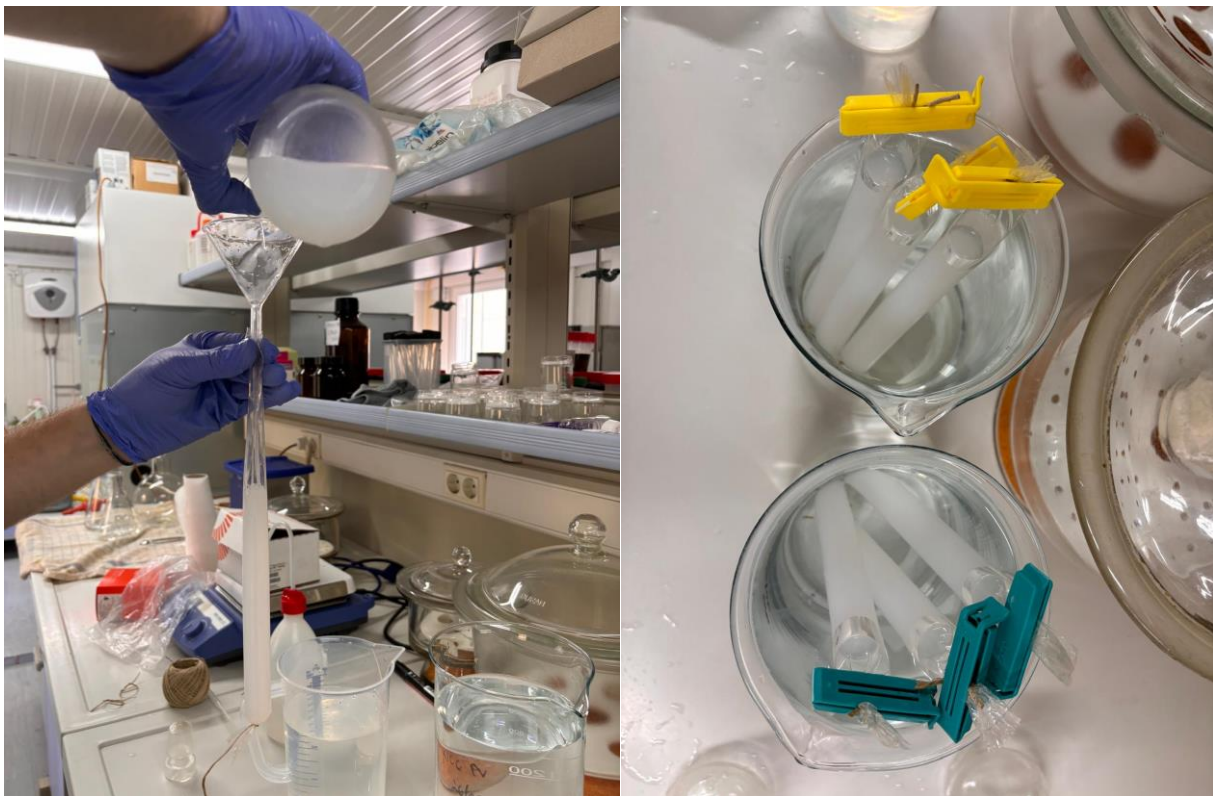
Nakon predtretmana, pripremljena vlakna tretirana su 58 % sulfatnom kiselinom sa ciljem izdvajanja nano celuloznih čestica iz mikrokristalične celuloze. Za proces kiselinske hidrolize kod dobivanja nanokristalne celuloze, parametri poput temperature, vremena reakcije i koncentracije kiseline imaju važnu ulogu kod postizanja ispravne reakcije i samog izdvajanja kristala. Kao što je i već ranije spomenuto, koncentracija kiseline iznosila je 58 %, a ulazna količina uzorka iznosila je 5 g predtretiranih vlakana. Za ovaj proces koristila se 96 % sulfatna kiselina koja je razrijeđena s određenom količinom destilirane vode kako bi se postigla željena koncentracija. Vlakna su potom pažljivo dodana u staklenu čašu u kojoj se nalazi određena količina destilirane vode potrebne za razrjeđenje kiseline. Čaša sa uzorkom i destiliranom vodom potom je prebačena na magnetnu miješalicu na koju je dodana bireta sa kiselinom. Pažljivim ispuštanjem kiseline kroz biretu u uzorak, uz konstantno miješanje i pri temperaturi od 40-45 °C reakcija završava nakon 30 minuta od dodatka ukupne količine kiseline. Nakon isteka navedenog vremena, mliječno-bijela otopina razrijeđena je u 3000 mL destilirane vode kako bi se zaustavila reakcija hidrolize. Razrijeđena otopina nanoceluloze ostavljena je preko noći (24h) kako bi se eventualni ostatak koji nije reagirao s kiselinom zajedno sa nanocelulozom sedimentirao na dno posude.



Slika 16. Proces kiselinske hidrolize

Izvor: vlastita fotografija

Nakon procesa kiselinske hidrolize, vakumskom pumpom izdvojen je većinski višak vode iz staklene posude, a ukupan sadržaj otopine nakon izdvajanja vode iznosio je približno 400 mL. Uzorak je potom filtriran kroz G1 filter (50-70 μm), kako bi se odvojila eventualna neizreagirana mikrokristalična celuloza, a kroz filter prošla nanoceluloza. Potom je uzorak centrifugiran na temperaturi od 20 °C, brzini od 13100 okr/min i vremenskom periodu od 10 minuta. Nakon svakog procesa centrifuge, supernatant se zamijeni sa novom količinom uzorka, sve dok se uzorak ne potroši. Nakon je sva otopina nanoceluloze potrošena, uzorak je potrebno isprati još dva puta sa destiliranom vodom kako bi se uklonio eventualni zaostatak kiseline iz prethodne reakcije. Za izdvajanje zaostale sulfatne kiseline koje se nalazi u otopini nanoceluloze, otopina je prebačena u dijalizijske membrane kako bi se izvršila laboratorijska dijaliza. Za laboratorijsku dijalizu koristile su se dijalizijske membrane propusnosti 12-14 kilodaltona (kD) proizvođača Spectrumlabs, a kao medij za dijalizu korištena je obična voda. Takve membrane potopljene su u čaši od 3000 mL ispunjene običnom vodom, te su dijalizirani nekoliko dana pod konstantnim protokom slabog mlaza vode. Kraj dijalize označava neutralna pH vrijednost koja je u ovom eksperimentu nastupila nakon 5 dana gdje je pH vrijednost iznosila približno 7 za sva tri uzorka.



Slika 17. Laboratorijska dijaliza

Izvor: vlastita fotografija

Nakon dijalize, otopina je prebačena u kvarcnu rozetu kako bi se proveo proces ultrazvučne homogenizacije na uređaju „Sonopuls HD 3200“ proizvođača Bandelin. Zbog oslobađanja topline, rozeta je postavljena u hladnu vodu ispunjenu ledom. Amplituda ultrazvuka iznosila je 60 % snage uređaja uz vremensko razdoblje od 10 minuta. Utrošena snaga koja je predana sustavu iznosila je približno 35 000 kilodžula (kJ) za sva tri uzorka. Pri samom kraju eksperimenta homogenizirani uzorci su prebačeni u rotacijski uparivač s ciljem reduciranja vode i volumena same otopine. Vrijeme reakcije iznosilo je 2h pri čemu je tlak iznosio 950 milibara (mB), a temperatura vodene kupelji 60 °C. Uzorak se okretao brzinom od 10 okretaja/min. Količina nanoceluloze i preostale vode nakon procesa ugušćivanja iznosila je 100 mL. Ugušćeni i reducirani uzorak potom je prebačen u staklene boce i skladišten u frižideru pri temperaturi od 5°C te je korišten u daljnjim analizama.



Slika 18. Rotacijski uparivač „rotovapor“ (lijevo) i otopina nanokristalne celuloze nakon rotovapora (desno)

Izvor: vlastita fotografija

6.3.1 Analiza sadržaja vode (suhe tvari) u otopini nanoceluloze

Sadržaj vlage u bilo kojoj tvari uključujući i biomasu definira se kao vlaga izražena na suhu tvar (ST) u odnosu na vlagu izraženu na mokroj osnovi, odnosno u svježoj masi, a izračunava se u postocima (%) (Matin i sur. 2018). Sadržaj vode je utvrđen standardnom metodom HRN EN 18134-2:2015.

U 30 označenih posudica koje su prethodno sušene u sušnici na 105°C i vagane, odmjereno je digitalnom pipetom 10 x 1 mL otopine nanoceluloze sve tri kulture. Posude ispunjene uzorkom, još jednom su vagane prije vraćanja u sušnicu. Uzorci su sušeni na temperaturi od 80 °C preko noći, odnosno do postizanja konstantne mase (u ovom slučaju isparavanja vode). Količinu sadržaja vode (suhe tvari) dobit ćemo proračunom razlike između mase posudica sa uzorkom prije i nakon sušenja.

6.3.2 Analiza elektrolitičke provodljivosti pri različitim temperaturama uzoraka

Elektrolitička provodljivost (EC) je mjerenje u kojem se električni naboji na atomskim ili većim česticama u mediju pomiču pod utjecajem razlike potencijala. Elektrolitička provodljivost je mjera koncentracije iona, ali nije specifična za tip iona. Ion je nabijena čestica prisutna u otopini koja doprinosi protoku struje.

Mjerenje je obavljeno konduktometrom tipa SevenCompacS230, a provodljivost se analizirala pri temperaturama od 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C i 50°C na sva tri uzorka nanoceluloze.

6.3.3 Mjerenje gustoće piknometrom

Kod mjerenja gustoće tekućina propisana je metoda koja je određena normom EN 542: 2003. Kod mjerenja gustoće piknometrom, koristi se kruškoliki piknometar sa probušenim staklenim čepom (kapilarni čep). U bočici je određen volumen od 100 mL uz konstantnu temperaturu od 20 °C. Kod određivanja gustoće potrebno je izvagati prazni piknometar, nakon vaganja ispuniti piknometar tekućinom do vidljivog zasićenja tekućinom. Nakon toga, ispunjeni piknometar se važe, a dijeljenjem mase tekućine sa volumenom piknometra dobivamo gustoću koja se izražava u g cm^{-3} .

6.3.4 Dinamička viskoznost nanoceluloze – određivanje viskoziteta Höpplerovim viskozimetrom

Höpplerov viskozimetar je uređaj koji se koristi za mjerenje viskoznosti tekućina, temeljen na principu slobodnog pada kuglice kroz tekućinu pod utjecajem gravitacije. Kuglica određene gustoće i promjera pušta se kroz cilindar ispunjen tekućinom, a vrijeme koje je potrebno da kuglica prijeđe određenu udaljenost koristi se za izračunavanje viskoznosti tekućine.

Dinamički viskozitet koji je izmjeren Höpplerovim viskozimetrom izračunava se prema sljedećoj formuli:

$$\mu = K \times (R_1 - R_2) \times t$$

U proračunu se koristila kuglica gustoće $8,142 \text{ g cm}^{-3}$ i konstante (K) $0,55 \text{ mPa} \cdot \text{g cm}^{-3}$

μ - dinamički viskozitet $\text{mPa} \cdot \text{s}$

K- konstanta kuglice $\text{mPa} \cdot \text{g cm}^{-3}$

r1-gustoća kuglice g cm^{-3}

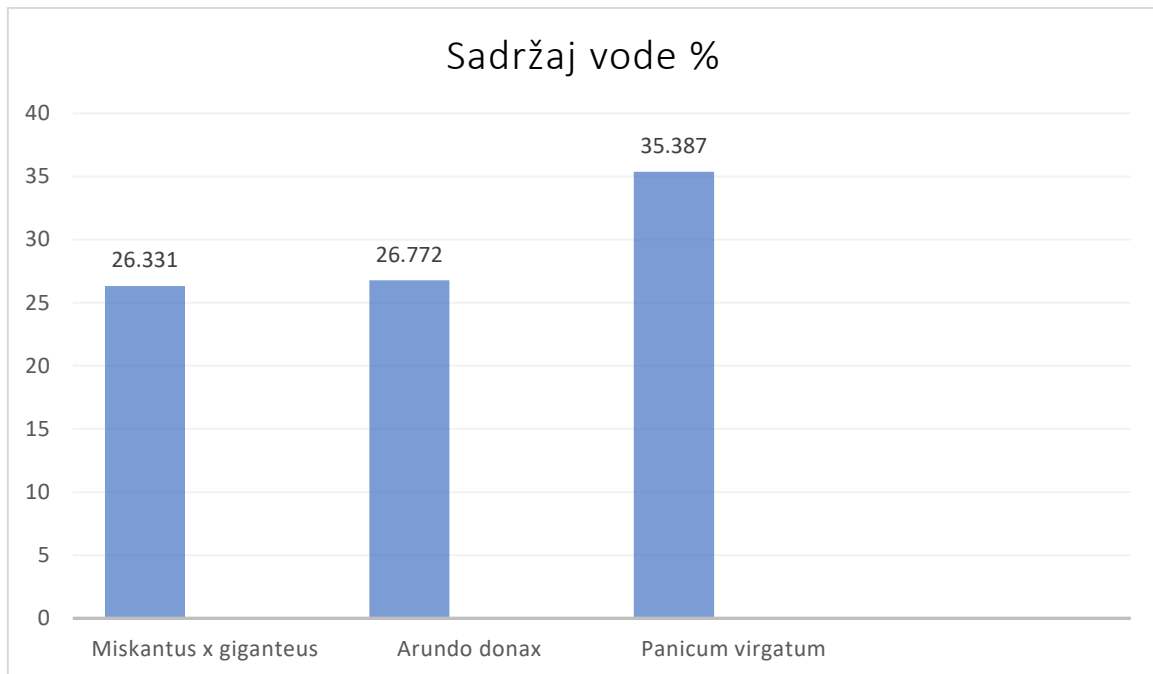
r2-gustoća ispitivane tekućine g cm^{-3}

t- vrijeme klizanja kuglice mjernom duljinom, s

7. Rezultati i rasprava

7.1.1 Sadržaj vode

Na Slici 19. prikazan je sadržaj vode u svježoj biomasi energetskih kultura nakon žetve.



Slika 19. Sadržaj vode u uzorcima sirovina energetskih kultura (%)

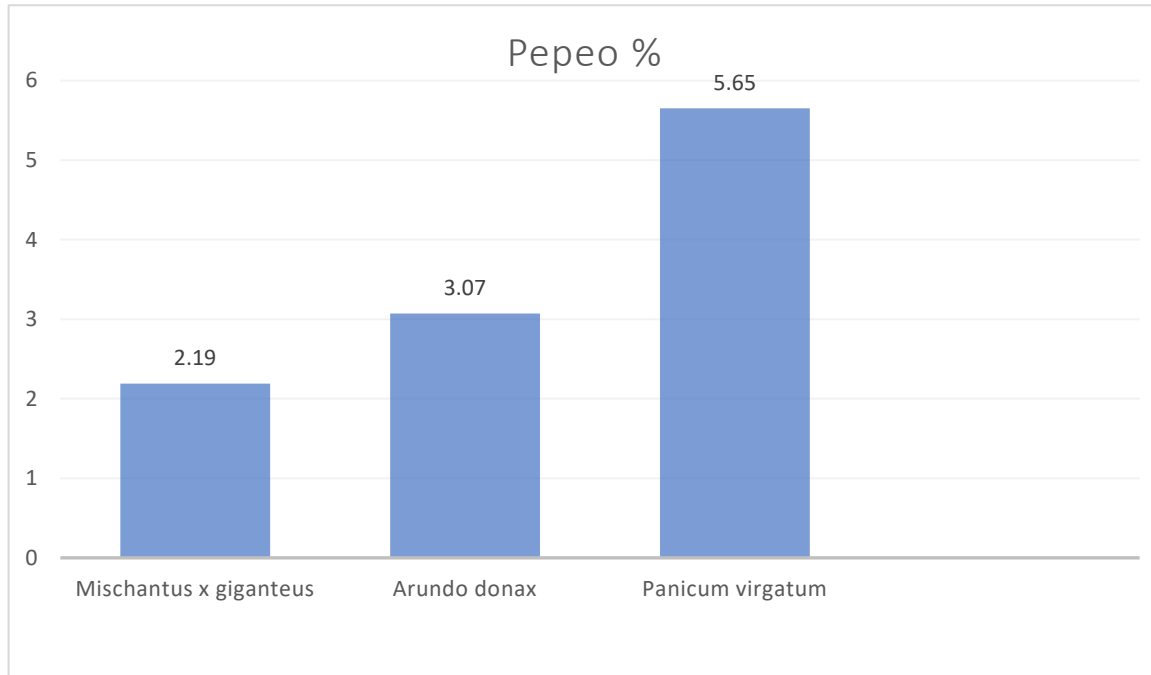
Sadržaj vode u uzorku biomase miskantusa iznosi 26,33 %, u uzorku divovske trske iznosi 26,77 % dok za divlje proso sadržaj vode iznosi 35,38 %. Uspoređujući sa rezultatima Babović i sur., (2012.), sadržaj vode miskantusa i divljeg prosa viši je u odnosu na dobivene rezultate iz istraživanja gdje za oba uzorka sadržaj vlage iznose 15%. U istom istraživanju, rezultati vlage za divovsku trsku iznose 50 % što je dosta više u usporedbi sa dobivenim rezultatima divovske trske u ovom istraživanju. Sadržaj vode u divovskoj trsci dosta je niži u usporedbi sa istraživanjima Šustar i sur. (2013.), gdje on iznosi 65,31%.

U istraživanju Bilandžije i sur., (2014.), navode kako prosječni udio vode u miskantusu iznosi 28,59 %, te također napominju kako se voda reducira ovisno o vremenu i roku žetve. Sadržaj vode u divljem prosu također ovisi o roku žetve, gdje je prema podacima istraživanja Matin i sur. (2019.), za jesenski rok žetve on iznosio 38,88 %, dok za proljetni 10,95 % što nam uvelike govori kako rokovi žetve utječu na reduciranje vode u biomasi. Prema podacima iz istraživanja Matin i sur. (2019.) može se zaključiti da su rezultati ovog istraživanja u skladu s dostupnom literaturom.

7.1.2 Sadržaj pepela

Sadržaj pepela ima značajan utjecaj na emisiju štetnih tvari u okoliš, ali i na tehničke zahtjeve konfiguracije ložišnih postrojenja. Šumska biomasa, nakon procesa izgaranja obično sadrži između 0,5 % i 5 % pepela, dok se kod različitih vrsta poljoprivrednih energetskih kultura primjećuje veći sadržaj pepela, koji se kreće u rasponu od 5 % do 12 % (Matin i sur., 2019).

Na Slici 20. prikazan je sadržaj pepela u uzorcima sirovina energetskih kultura.

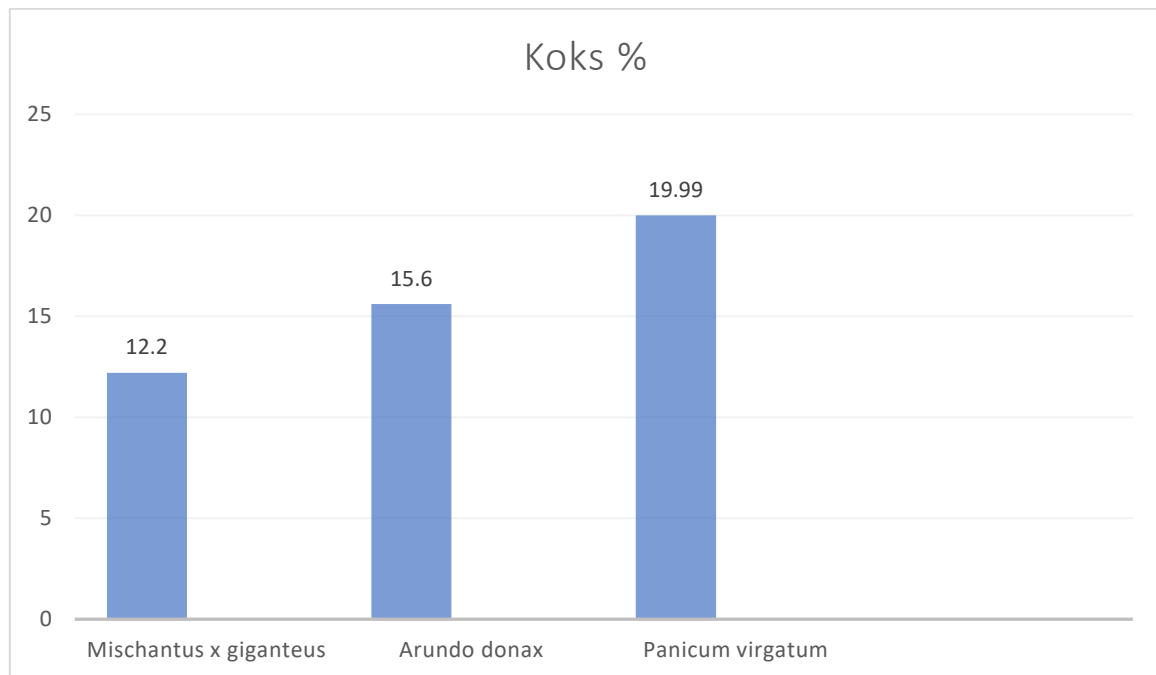


Slika 20. Sadržaj pepela (%) u uzorcima sirovina energetskih kultura

Sadržaj pepela u uzorku miskantusa iznosi 2,19 %, dok kod divovske trske on iznosi 3,07 %. Kod uzorka divljeg prosa, sadržaj pepela zastupljen je u vrijednosti od 5,65 % što ga ujedno i čini najvećim u ovom istraživanju. Prema istraživanju Coulson i sur. (2004.) zabilježene su vrijednosti sadržaja pepela za miskantus koji iznosi 2,28 % što se podudara sa dobivenim rezultatima. Također, u istom istraživanju prijavljen je viši sadržaj pepela u odnosu na dobivene rezultate. Za divlje proso sadržaj pepela iznosi 6,95 %, dok za divovsku trsku iznosi 8,88 %. Sadržaj pepela u istraživanju Krička i sur., (2017.) pokazuju podudarnost za divovsku trsku gdje je sadržaj pepela iznosio 3,56 %, te nešto niži udio u miskantusu gdje je sadržaj pepela iznosio 1,20 %. Sadržaj pepela za divlje proso nakon jesenske žetve iznosio je 4,59 %, dok je nakon proljetne žetve isti iznosio 3,71 % (Matin i sur., 2023). Uspoređujući dobivene rezultate, zastupljenost pepela u uzorku divljeg prosa znatno je viša u odnosu na istraživanje Matin i sur., (2023), što može biti rezultat različite kvalitete tla, agroklimatskih utjecaja, prihrane i sl.

7.1.3 Sadržaj koksa

Na Slici 21. prikazan je sadržaj koksa u uzorcima sirovina energetskih kultura.



Slika 21. Sadržaj koksa (%) u sirovinama energetskih kultura

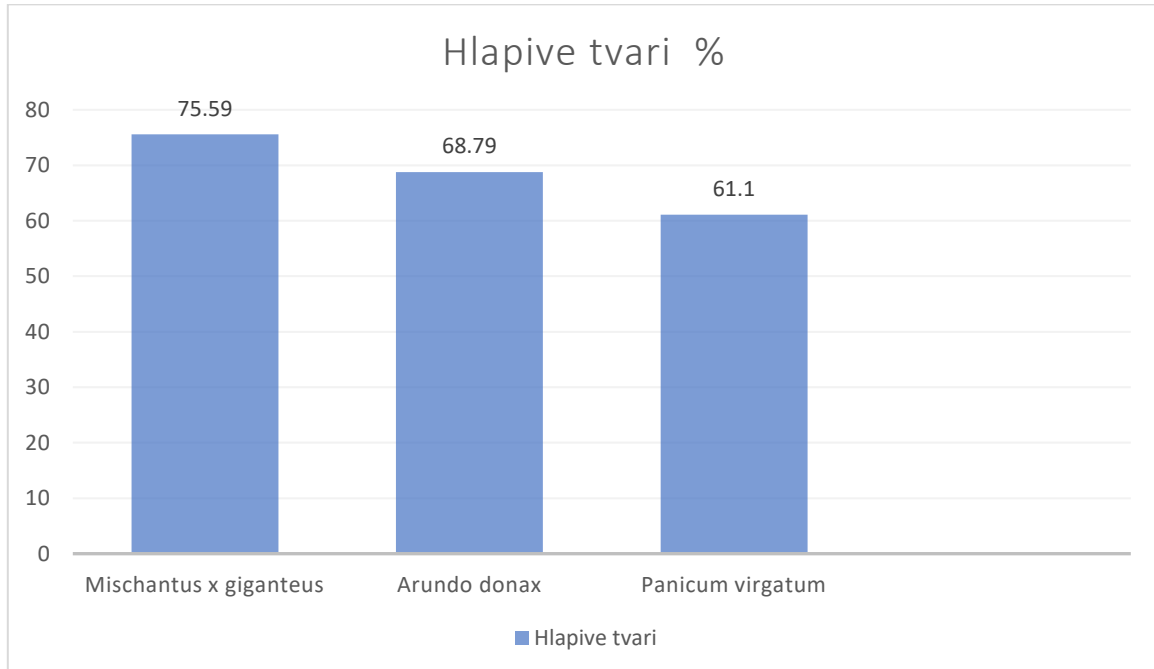
Sadržaj koksa u uzorku miskantusa iznosi 12,2 % što je niže u odnosu na istraživanje Bilandžija i sur., (2014.) gdje je sadržaj koksa iznosi 17,21 %. Prema Krička i sur., (2017.) sadržaj koksa za miskantus iznosi 11,24 % što je bliže vrijednostima iz dobivenih rezultata. U istom istraživanju sadržaj koksa za divovsku trsku iznosi 13,18 % što je nešto niža postotna vrijednost u usporedbi sa utvrđenim rezultatima gdje sadržaj koksa iznosi 15,6 %.

U uzorcima divljeg prosa sadržaj koksa iznosi 19,99 % što se ne podudara sa istraživanjima Matin (2019.), gdje se taj raspon kreće od 14,71 – 15,61 % ovisno o roku žetve. Također, istraživanje Grubor i sur. (2020.), prikazuje sadržaj koksa za divovsku trsku postotnog udjela od 14,65 % što pokazuje dosta nižu vrijednost u odnosu na dobivene rezultate što može biti povezano sa rokom žetve i analizom prikupljenih uzoraka.

7.1.4 Sadržaj fiksiranog ugljika i hlapivih tvari

Prema istraživanju Krička i sur., (2017.), sadržaj fiksiranog ugljika predstavlja, uz pepeo, kruti ostatak nakon gorenja odnosno ispuštanja hlapivih tvari.

Na Slici 22. prikazan je udio hlapivih tvari u uzorcima sirovina energetskih kultura.

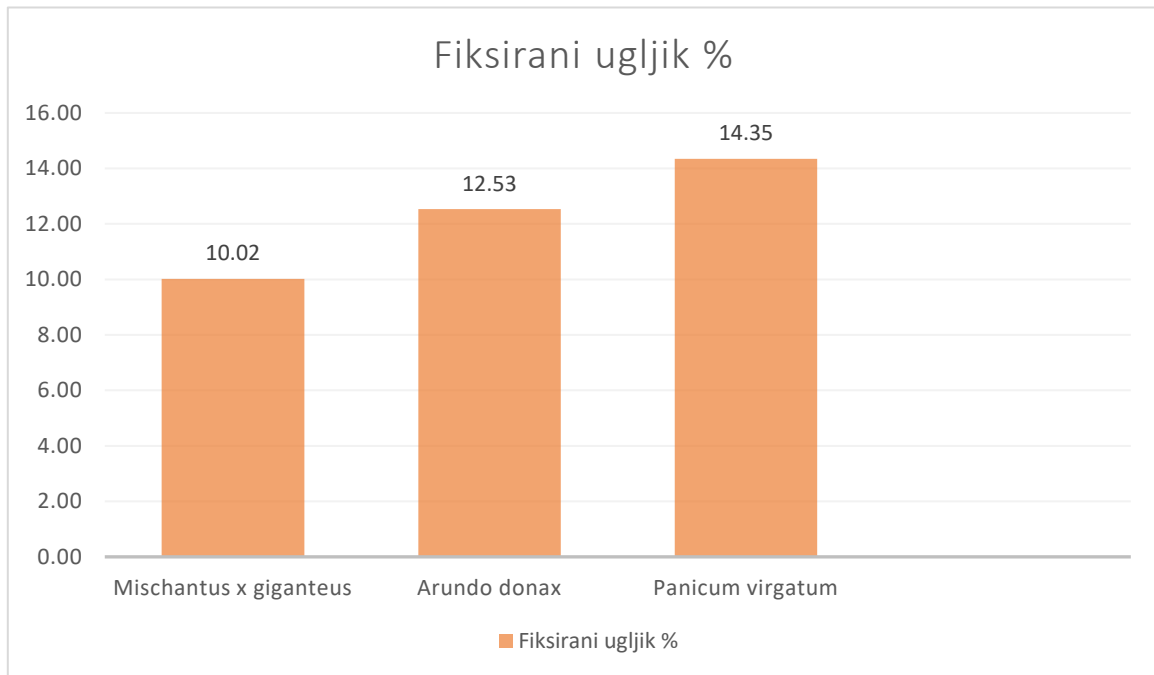


Slika 22. Udio hlapivih tvari (%) u uzorcima sirovina energetskih kultura

Sadržaj hlapivih tvari u uzorku miskantusa od 75,59 % , nešto je niži od rezultata dobivenih iz istraživanja Voća i sur. (2021.) gdje sadržaj hlapivih tvari iznosi 81,46 % . Podudarnost sadržaja hlapivih tvari u uzorcima miskantusa primjećujemo kod istraživanja Bilandžije i sur., (2013.), gdje on iznosi 76,72 % . Kod uzorka divovske trske zabilježen je niži sadržaj hlapivih tvari od 68,79 % u odnosu na rezultat provedenih istraživanja Krička i sur. (2017.) gdje sadržaj fiksiranog ugljika iznosi 76,06 % .

Utvrđen sadržaj hlapivih tvari divljeg prosa vidljiv iz slike 22., niži je u odnosu na istraživanje Matin i sur., (2019.) gdje sadržaj hlapivih tvari iznosi 79,78 % .

Na Slici 23. prikazan je udio fiksiranog ugljika u uzorcima sirovina energetskih kultura.



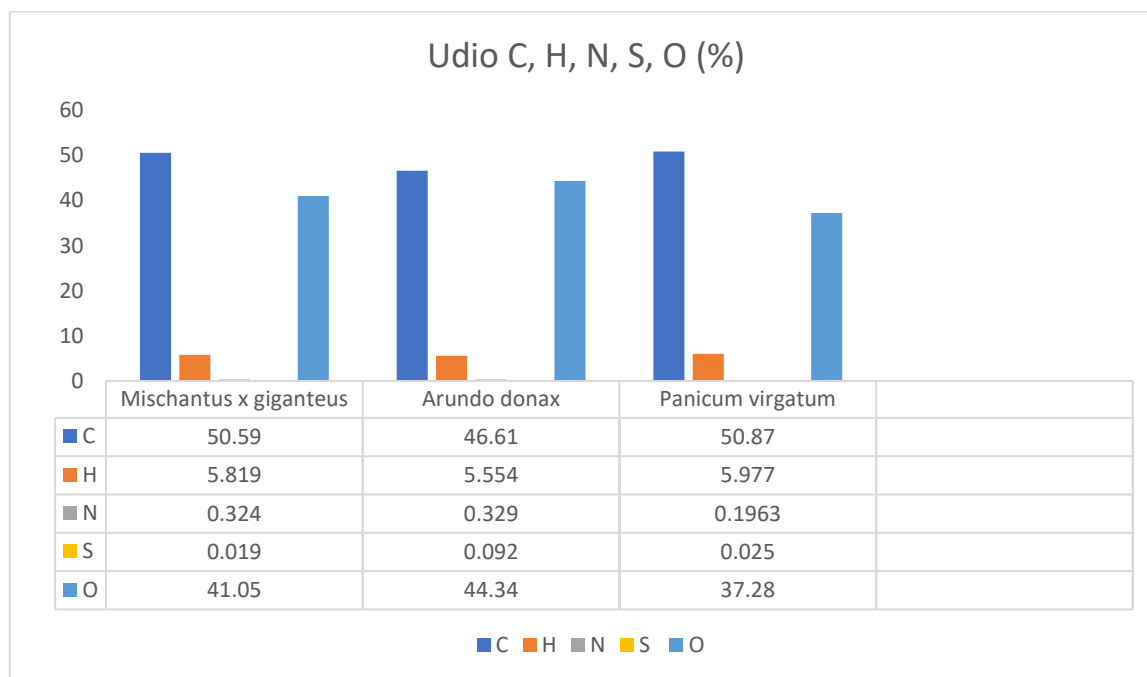
Slika 23. Udio fiksiranog ugljika (%) u uzorcima sirovina energetskih kultura

Na Slici 23. vidljivi su rezultati provedene analize sadržaja fiksiranog ugljika na sirovinama energetskih kultura. Sadržaj fiksiranog ugljika uzorka miskantusa u količini od 10,02 % nešto je niži u odnosu na istraživanje Geršić (2019.) u kojoj se navodi raspon 8,96 % – 9,63 % ovisno o roku žetve. Rezultati Jurišić i sur., (2019.) navode sadržaj u rasponu 7, 52 %-11,66 % fiksiranog ugljika što se podudara sa dobivenim rezultatima.

Sadržaj fiksiranog ugljika na uzorku divljeg prosa od 14,35 % viši je u odnosu na rezultate dobivene u istraživanju Matin i sur. (2023.), u kojima se navodi sadržaj fiksiranog ugljika od 10,16 %. Kod divovske trske primjećujemo nešto viši sadržaj fiksiranog ugljika od 12,53 % u odnosu na rezultate Kričke i sur. (2017.) gdje iznosi 11,37 %.

7.1.5 Ukupni ugljik, dušik, vodik i sumpor

Na Slici 24. prikazani su rezultati ukupnog sadržaja ugljika, dušika, vodika i sumpora u analiziranim uzorcima energetskih kultura.



Slika 24. Sadržaj C, H, N, S, O u uzorcima sirovina energetskih kultura

Rezultati dobiveni za miskantus iznose: ugljik 50,59 %, vodik 5,81 %, dušik 0,32 %, sumpor 0,019 % te kisik 41,05%. Pregledom literaturnih navoda, utvrđeni sadržaj ugljika za miskantus iznosi 50,05 % (Bilandžija i sur. 2017) te se podudara sa dobivenim rezultatima. Također, nešto niža vrijednost zabilježena je u ranijem istraživanju Bilandžija i sur., (2014.) gdje je ona prosječno iznosila 48,73 %.

U istom istraživanju Bilandžija i sur. (2014.) navode prosječni udio vodika od 4,33 %, dok istraživanja Krička i sur. (2017.) navode udio od 6,21 %. Prema dobivenim rezultatima vidljivim na Slici 24. možemo utvrditi da se rezultat podudara sa dobivenim rasponom sadržaja vodika u miskantusu. Udio dušika podudara se sa rasponom od 0,2- 0,6 % sadržaja dušika provedenih istraživanja Jurišić i sur. (2014.) Također, slične vrijednosti zabilježene su kod sumpora gdje vrijednosti iznose približno 1 %, što se podudara sa dobivenih 0,019 %. Sadržaj kisika niži je u odnosu na vrijednosti navedene u literaturi. Istraživanje Bilandžija i sur. (2014.) navodi vrijednosti od 46,39 %, dok se u rezultatima Jurišić i sur. (2014.) navodi prosječni udio od 46,04 %.

Kod divovske trske analizirane i zabilježene su slijedeće vrijednosti; ugljik 46,61 %, vodik 5,55 %, dušik 0,32 %, sumpor 0,092 % te kisik 44,34 %. Dobivene vrijednosti za ugljik podudaraju se sa rezultatima Krička i sur., (2017) gdje navode 45,67 % i Grubor i sur., (2020).

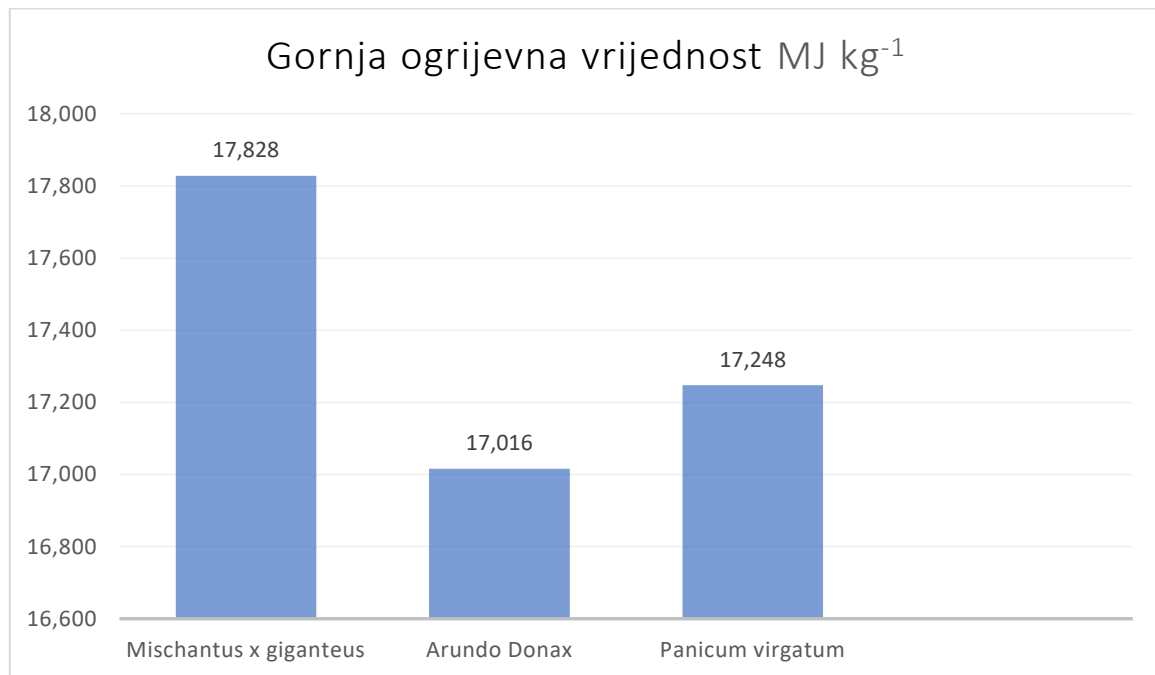
Nešto niži udio od 43,1 % navodi se u istraživanju Kron i sur., (2017.) U istom istraživanju Kron i sur., (2017), navode udio vodika 5,84 % što se podudara sa dobivenim rezultatima. Grubor i sur. (2020) navode nešto više vrijednosti udjela vodika od 6,19 %. Za dušik, literatura navodi slijedeće vrijednosti; 0,75 % (Krička i sur., 2017), 1,26 % (Jurišić i sur., 2014), 1,29 % (Kron i sur., 2017). Kod udjela sumpora navodu se slijedeće vrijednosti; 0,29 % (Krička i sur., 2017), 0,26 % (Grubor i sur., 2020), 0,20 % (Jeguirim i sur., 2010). Možemo reći da su navedene vrijednosti nešto više u odnosu na dobivene rezultate.

Ukupni udio kisika u istraživanju Jeguirim i sur., (2010) iznosi 48,70 %, dok Krička i sur., (2017) navode dobiveni rezultat od 46,3 %, što su nešto više vrijednosti u odnosu na dobivene rezultate gdje udio kisika iznosi 44,34 %.

Za divlje proso analizirane i zabilježene vrijednosti iznose; ugljik 50,87 %, vodik 5,97%, dušik 0,19 %, sumpor 0,025 % te kisik 37,28 %. Navodeći se literaturom, udio ugljika za divlje proso iznosi 47,02 %, vodika 5,99 %, dušika 0,16 %, sumpora 0,14 %, te kisika od 46,72 % (Matin, 2019.). Prema navedenim rezultatima zabilježene su nešto veće vrijednosti kod ugljika, sumpora i kisika. Udio vodika i dušika podudara se sa dobivenim rezultatima iz istraživanjima. Prema Tumuluru (2015.) sadržaj ugljika iznosi 42,08 % što je u odnosu na dobivene rezultate dosta niže. Udio vodika od 5,44 % i dušika od 0,36 % u skladu je s dobivenim rezultatima. U istraživanju je utvrđen i udio kisika koji iznosi 41,38 % što je viša vrijednost u odnosu na analiziranih 37,28 %.

7.1.6 Određivanje gornje ogrjevne vrijednosti

Na Slici 25. prikazana je gornja ogrjevna vrijednost uzoraka energetskih kultura.



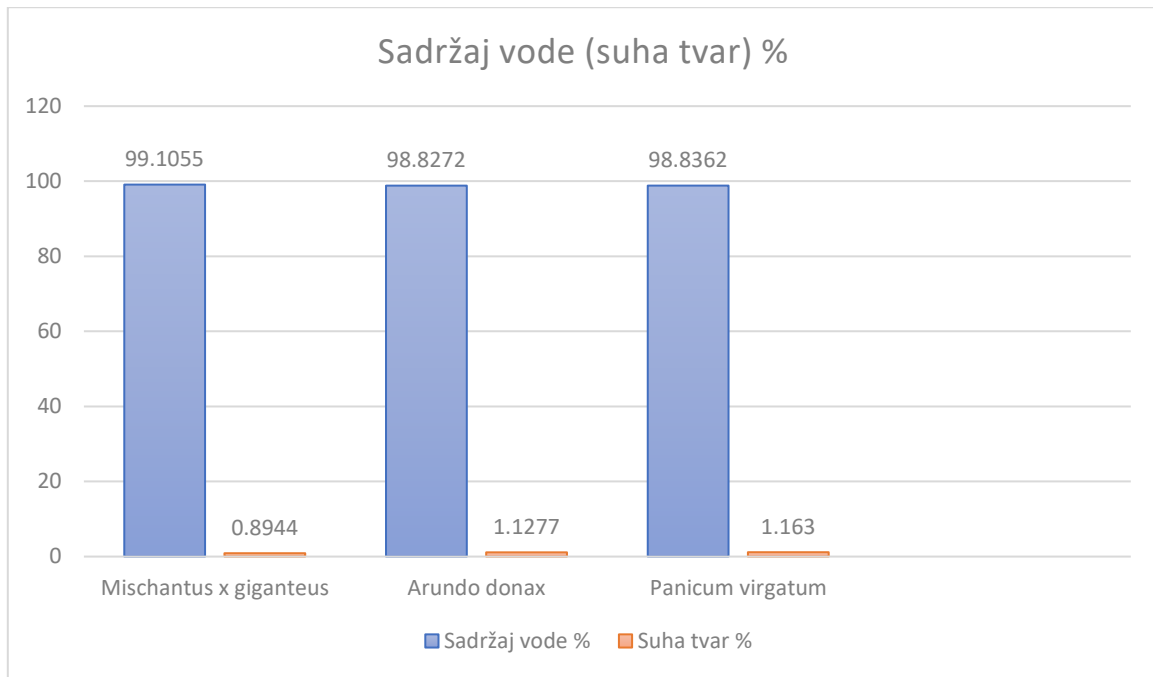
Slika 25. Vrijednosti gornje ogrjevne vrijednosti u osušenoj biomasi energetskih kultura

Rezultati istraživanja u određivanju gornje ogrjevne vrijednosti na uzorku miskantusa pokazuju rezultate od 17,82 MJ kg⁻¹ te se podudaraju sa rezultatima istraživanja Nebeska i sur. (2019.) gdje je gornja ogrjevna vrijednost iznosila u rasponu od 14,07 – 18,82 MJ kg⁻¹. Gornja ogrjevna vrijednost divovske trske pokazuje vrijednosti od 17,01 MJ kg⁻¹ što je u suglasju s literaturom gdje se vrijednosti kreću u rasponu od 17-17,26 MJ kg⁻¹ (Jurišić i sur., 2014). U svom istraživanju Krička i sur. (2017.) navode gornju ogrjevnu vrijednost od 17,68 MJ kg⁻¹. U svom radu, Matin, (2019.) navodi vrijednosti gornje ogrjevne vrijednosti divljeg prosa gdje ona iznosi 18,60 – 18,73 % ovisno o roku žetve. Gornja ogrjevna vrijednost od 17,36 % zabilježena je kod Tumuluru (2015.) što je u skladu s dobivenim rezultatima kod divljeg prosa.

7.1.7 Analiza sadržaja vode (suhe tvari) u otopini nanoceluloze

Sadržaj vode (suhe tvari) utvrđen je proračunom razlike između mase posudica s uzorkom prije i nakon sušenja.

Na Slici 26. prikazani su rezultati sadržaja vode u otopini nanoceluloze različitih energetskih kultura.



Slika 26. Sadržaj vode (%) u otopini nanoceluloze različitih energetskih kultura

Analiza sadržaja vode u otopini nanoceluloze uključivala je sušenje 1 mL uzorka nanoceluloze na tri različita uzorka.

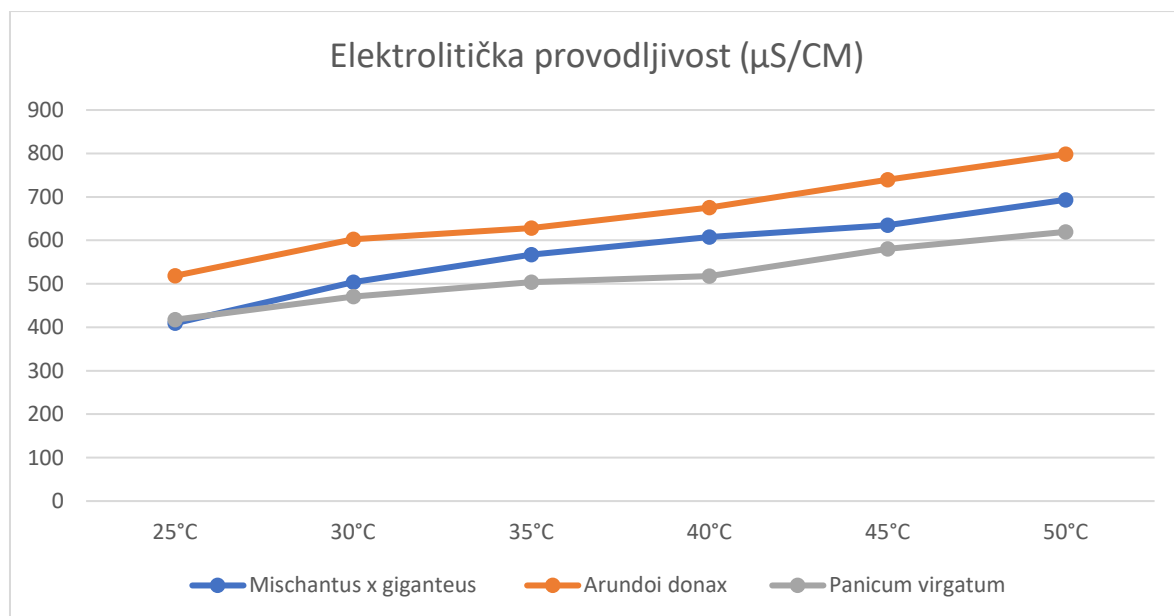
Analizom sadržaja vode u uzorku nanoceluloze dobiveni su sljedeći rezultati; miskantus 0,89 % suhe tvari, divovska trska 1,12 % suhe tvari, te divlje proso 1,16 % suhe tvari u 1 mL uzorka koji je proveden u analizi.

7.1.8 Analiza elektrolitičke provodljivosti pri različitim temperaturama uzoraka

Prema Tablici 2. može se utvrditi povećanje elektrolitičke provodljivosti s linearnim povećanjem temperature.

Tablica 2. Elektrolitička provodljivost otopine nanoceluloze pri različitim stupnjevima

TEMP (°C)	Mischantus x giganteus	Arundo donax	Panicum Virgatum
25°C	409,2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	518,5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	417,5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
30°C	503,7 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	602,8 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	470,4 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
35°C	566,9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	628,4 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	504,1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
40°C	607,5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	678,4 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	517,6 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
45°C	634,9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	739,4 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	580,2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
50°C	693,4 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	798,3 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	619,6 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$



Graf 1. Prikaz porasta elektrolitičke provodljivosti ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) s povećanjem temperature za tri različita uzorka otopine nanoceluloze dobivene iz energetske kulture: *Mischantus x giganteus*, *Arundo donax*, i *Panicum virgatum*

Prema Grafu 1., prikazani su rezultati mjerenja elektrolitičke provodljivosti u otopinama nanoceluloze. Utvrđenim vrijednostima, prikazano je povećanje provodljivosti s linearnim povećanjem temperature. Trenutno, ne postoje istraživanja na temu provodljivosti otopine na različitim temperaturama, te se rezultati nisu u mogućnosti usporediti sa drugim rezultatima istraživanja.

7.1.9 Mjerenje gustoće piknometrom

Gustoću uzorka računamo prema standardnim formulama za izračunavanje gustoće pomoću piknometra.

$$\rho = \frac{m_3}{V}$$

$$m_3 = m_2 - m_1$$

U ovom slučaju:

- ρ – označava gustoću ispitivanog uzorka g cm^{-3}
- m_1 - masa praznog piknometra, g
- m_2 – masa punog i praznog piknometra, g
- m_3 – razlika masa punog i praznog piknometra, g
- V – volumen praznog, suhog piknometra g cm^{-3}

Poznato je da je masa (m) piknometra iznosila 24,56165 g, poznatog volumena (V) od 50 mL. Proračunom pomoću navedenih formula dobili smo rezultate gustoće otopina navedenih uzoraka prikazane u Tablici 3.

Tablica 3. Gustoća otopine nanoceluloze iz odabranih energetskih kultura

Miscanthus x giganteus	Arundo donax	Panicum virgatum
0,965 g cm^{-3}	0,965 g cm^{-3}	0,965 g cm^{-3}

Rezultati za sva tri uzorka pokazuju gustoću otopine od 0,965 g cm^{-3} vidljivo iz Tablice 3.

Proračun gustoće potreban je za izračun dinamičke viskoznosti nanoceluloze pomoću Höpplerovog viskozimetra.

Podatci iz istraživanja Barbash i sur., (2023.), navode rezultate gustoće nanoceluloze dobivene iz vlakana kukuruza do 1.2 g cm^{-3} , dok istraživanje Lazarenko i sur., (2017). provedeno na uzorku nanoceluloze iz miskantusa u obliku gela, pri temperaturi od 25 °C, pokazuju rezultate gustoće od 1,00033, 0,99933, i 0,99876 g/l.

7.2.0 Dinamička viskoznost nanoceluloze – određivanje viskoziteta Höpplerovim viskozimetrom

Reološka svojstva vodenih suspenzija nanoceluloze važan su čimbenik tijekom samog procesa pripreme, obrade i kombinacije s drugim materijalima. Viskoznost suspenzije nanoceluloze može se mjeriti raznim metodama, poput upotrebe Couette-ovog reometra, ekstenzijskog viskozimetra, rotacijskog viskozimetra s konusom i pločom i viskozimetra s kuglicom. Također mjerenja mogu uključivati alternativne metode koje izbjegavaju učinke iscrpljivanja stijenke kao što su sustav nazubljenih ploča i sustav lopatica (Hubbe i sur., 2017).

Viskoznost nanokristalne celuloze (CNC) u vodenim suspenzijama varira ovisno o čimbenicima kao što su koncentracija, i ionska snaga (potencijal) itd. (Shafiei-Sabet i sur., 2013).

Poznato je da se u proračunu koristila kuglica gustoće $8,142 \text{ g cm}^{-3}$ i konstante (K) $0,55 \text{ mPa} \cdot \text{g cm}^{-3}$ standardizirane od strane proizvođača.

- Vrijeme (t) – dobiveno mjerenjem potrebnog vremena da kuglica prijeđe zamišljeni put kroz uzorak otopine u viskozimetru, označava se u sekundama (s) te je izračunato iz srednje vrijednosti 3 uzastopna ponavljanja.

U Tablici 4. iskazano je vrijeme prolaska kuglice kroz Höpplerov viskozimetar izraženo u sekundama, a potrebno u kasnijem proračunu dinamičke viskoznosti.

Tablica 4. Vrijeme prolaska kuglice kroz Höpplerov viskozimetar

Mischantus x giganteus	Arundo donax	Panicum virgatum
28 s	32,6 s	25,3 s

Tablica 5. Rezultati izračuna dinamičke viskoznosti nanokristalne celuloze suspendirane u vodenom mediju i dobivene iz različitih uzoraka energetskih kultura

Mischantus x giganteus	Arundo donax	Panicum virgatum
99,86 mPa·s	128,68 mPa·s	110,52 mPa·s

Koristeći poznatu formulu za određivanje dinamičkog viskoziteta, dobili smo sljedeće rezultate izražene u mPa·s (milipaskal sekunda), a vidljive iz Tablice 5.

Za miskantus viskoznost iznosi 99,86 mPa·s, divovsku trsku 128,68 mPa·s te divlje proso 110,52 mPa·s.

Istraživanje Shafiei-Sabet i sur., (2013.), provedeno na dva različita uzorka nanokristalne celuloze dobivene iz vlakana crne smreke (*Picea mariana*) navode izmjerenu viskoznost za disperziranu nanocelulozu u rasponu od 10-100 mPa·s . Analiza je provedena pri koncentraciji otopine od 1 % m/m i smičnim brzinama u rasponu od 0,1 do 1 s⁻¹ .

8. ZAKLJUČAK

Proizvodnja nanoceluloze iz lignoceluloznih vlakana poljoprivrednih energetskih kultura predstavlja održivu alternativu tradicionalnim materijalima dobivenim iz fosilnih izvora. Prema navodima literature i praćenju parametara procesa, nanokristalna celuloza uspješno je izdvojena iz uzoraka divovske trske, divljeg prosa i miskantusa koje predstavljaju energetske kulture. Pregledom literature istražili su se potencijali, karakteristike, i procesi dobivanja nanokristalne celuloze u industriji i laboratoriju te njezin potencijal kod izrade biomaterijala (biokompozita, medicinskih materijala, ambalaže, itd.).

Inicijalnim analizama utvrdili su se sadržaji vode, pepela, koksa, fiksiranog ugljika i hlapivih tvari prema standardnim metodama i normama. Također, određen je i udio ukupnog ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika, te gornja ogrjevna vrijednost za sve tri energetske kulture. Nakon završetka procesa, provele su se analize sadržaja vode (suhe tvari) u otopini nanoceluloze, elektrolitičke provodljivosti, gustoće i dinamičke viskoznosti.

Provedeno istraživanje pokazalo je da poljoprivredne energetske kulture, poput *Miscanthus x giganteus*, *Arundo donax* i *Panicum virgatum*, imaju potencijal kao sirovine za proizvodnju nanoceluloze. Kako bi smanjili štetan utjecaj na okoliš, upravo energetske kulture su dobar izbor za daljnju obradu i proizvodnju u različitim industrijama, kao proizvodi s dodatnom vrijednošću. Njih karakterizira visoki prinos, mogućnost rasta na marginalnim tlima, niskim ekološkim zahtjevima prema okolišu te sposobnosti sekvenciranja veće količine ugljika kroz proces fotosinteze. Koristeći poljoprivredne energetske kulture u proizvodnji nanoceluloze moguće je kreiranje i dizajniranje proizvoda s dodanom vrijednošću uz maksimalno holistički pristup u proizvodnji održivog, ekološkog prihvatljivog i CO₂ neutralnog proizvoda.

9.LITERATURA

1. A. Dufresne. (2008). In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, ed. A. Gandini and M. N. Belgacem. Elsevier. Oxford. 401–418
2. Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., & Levin, D. B. (2011). Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnology advances*. 29(6), 675-685.
3. Agostini, F., Gregory, A. S., Richter, G. M. (2015). Carbon sequestration by perennial energy crops: is the jury still out. *Bioenergy research*. 8, 1057-1080.
4. Anderson E., Arundale R., Maughan M., Oladeinde A., Wycislo A., Voigt T. (2011). Growth and agronomy of *Miscanthus x giganteus* for biomass production. *Biofuels* 2(1):71–87
5. Angelini, L.G., Ceccarini, L., Nasso, N., Bonari, E. (2009). Comparison of *Arundo donax* L. and *Miscanthus x giganteus* in a long-term field experiment in Central Italy: Analysis of productive characteristics and energy balance. *Biomass and Bioenergy*. 33(4),635–643.
6. Azadi, P., Inderwildi, O. R., Farnood, R., King, D. A. (2013). Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 21, 506-523.
7. Azizi Samir, M.A.S., Alloin, F. Dufrene, A. (2005) Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*. Vol. 6., 612–626.
8. Babović, V. N., Dražić, G. D., Đorđević, M. A. (2011). Mogućnosti korišćenja biomase poreklom od brzorastuće trske *Miscanthus x giganteus*. Fakultet za primenjenu ekologiju" Futura". Univerzitet Singidunum, Beograd.
9. Banu, J. R., Kavitha, S., Tyagi, V. K., Gunasekaran, M., Karthikeyan, O. P., Kumar, G. (2021). Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards circular bioeconomy. *Fuel*. 302-121086.
10. Barakat, A., de Vries, H., Rouau, X. (2013). Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: a review. *Bioresource technology*. 134, 362-373.
11. Barbash, V. A., Yashchenko, O. V., Yakymenko, O. S., Myshak, V. D. (2023). Extraction, properties and use of nanocellulose from corn crop residues. *Applied Nanoscience*. 13(12), 7455-7468.
12. Barbash, V.A., Yashchenko, O.V., Vasylieva, O.A. (2020). Preparation and application of nanocellulose from *Miscanthus x giganteus* to improve the quality of paper for bags. *SN Applied Sciences*. 2(4).
13. Bilandžija N. (2015). Potencijal vrste *Miscanthus x giganteus* kao energetske kulture u različitim tehnološkim i agroekološkim uvjetima. Doktorski rad Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska.

14. Bilandžija N., Jurisic V., Voca N., Leto J., Matin A., Sito S., Kricka T. (2017). Combustion properties of *Miscanthus x giganteus* biomass – Optimization of harvest time. *Journal of the Energy Institute* 90(4):528–533.
15. Bilandžija N., Leto J., Kiš D., Jurišić V., Matin, A., Kuže J., (2014). The Impact of Harvest Timing on Properties of *Miscanthus x Giganteus* Biomass as a CO₂ Neutral Energy Source. *Collegium Antropologicum*.
16. Bilandžija, N., Jurišić, V., Leto, J., Matin, A. & Voća, N. (2013) Energetske karakteristike trave *Miscanthus x giganteus* kao CO₂-neutralnog goriva. *Zbornik radova 48. hrvatskog i 8. međunarodnog simpozija agronoma*.
17. Bilandžija, Nikola & Leto, Josip & Kiš, D. & Jurisic, Vanja & Ana, Matin & Kuže, I. (2014). The impact of harvest timing on properties of *Miscanthus x Giganteus* biomass as a CO₂ neutral energy source. *Collegium Antropologicum*. 38. 85-90.
18. Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., & Laborie, M. P. (2013). The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 101, 177-184.
19. Clifton-Brown, J.C., Lewandowski, I. I sur. (2001). Performance of 15 *Miscanthus* genotypes at five sites in Europe. *Agronomy Journal*. Vol 93: 1013-1019.
20. Corrêa, A.C., de Morais Teixeira, E., Carmona, V.B (2014). Obtaining nanocomposites of polyamide-6 and cellulose whiskers via extrusion and injection molding. *Cellulose* 21, 311–322.
21. Coulson, M., Dahl, J., Gansekoele, E., Bridgwater, A.V., Obernberger, I. and Van de Beld, L., (2004). Ash characteristics of perennial energy crops and their influence on thermal processing. *World Conf. on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy* (359-362).
22. Cullen, L. E., MacFarlane, C. (2005). Comparison of cellulose extraction methods for analysis of stable isotope ratios of carbon and oxygen in plant material. *Tree physiology*. 25(5), 563-569.
23. Das, K., Ray, D., Bandyopadhyay, N. R., Ghosh, T., Mohanty, A. K., Misra, M. (2009). A study of the mechanical, thermal and morphological properties of microcrystalline cellulose particles prepared from cotton slivers using different acid concentrations. *Cellulose*. 16-783-793.
24. Dong, X. M., Revol, J. F., Gray, D. G. (1998). Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*. 5-19-32.
25. Dos Santos, R. M., Neto, W. P. F., Silvério, H. A., Martins, D. F., Dantas, N. O., Pasquini, D. (2013). Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*. 50, 707-714.
26. Dufresne, A. (2013). Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials today*. 16(6), 220-227 Feedstock in the United States. *Biomass Bioenergy*. 28: 515–535.
27. Favier, V., Canova, G. R., Cavaillé, J. Y., Chanzy, H., Dufresne, A., Gauthier, C. (1995). Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polymers for advanced technologies*. 6(5), 351-355.
28. George, J. and S N, S. (2015). Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. *Nanotechnology, Science and Applications*, [online] p.45. doi:<https://doi.org/10.2147/nsa.s64386>.

29. Geršić A, (2016.). Energetske karakteristike trave *Miscanthus x giganteus* ovisno o gnojidbenom tretmanu i roku žetve. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu. Agronomski fakultet Zagreb.
30. Grishkewich, N., Mohammed, N., Tang, J. and Tam, K.C. (2017). Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 29,32–45.
31. Grubor, M., Jurišić, V., Bilandžija, N., Kovačević, Z., & Krička, T. (2020). *Arundo donax* L. kao sirovina u biorafinerijskom procesu.
32. H. V. Lee, S. B. A. Hamid, S. K. Zain (2014.) "Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process". *The Scientific World Journal*. Vol. 2014.
33. Haafiz, M. M., Hassan, A., Zakaria, Z., Inuwa, I. M. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate polymers*. 103, 119-125.
34. Habibi, Y. (2014). Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews*. 43(5), 1519-1542.
35. Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*. 110(6), 3479-3500.
36. Hamilton, L.A. & Feit, S. (2019). *Plastic & Climate: The hidden costs of a plastic planet*.
37. Huang, J., Dufresne, A., Lin, N. (2019). *Nanocellulose: from fundamentals to advanced materials*. John Wiley & Sons.
38. Hubbe, M. A., Tayeb, P., Joyce, M., Tyagi, P., Kehoe, M., Dimic-Misic, K., (2017). Rheology of Nanocellulose-Rich Aqueous Suspensions: a Review. *BioRes*. 12 (4), 9556–9661.
39. Hubbell, C. A., Ragauskas, A. J. (2010). Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization. *Bioresource technology*. 101(19), 7410-7415.
40. Ioelovich, M. (2020). Waste free Technologies for Production of Nanocrystalline Cellulose and its Composites Corresponding author. *Advances in Environmental Research*. 3. 128.
41. Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*. 6(25), 4497-4559.
42. Janušić, V., Ćurić, D., Krička, T., Voća, N., & Matin, A. (2008). PREDTRETMANI U PROIZVODNJI BIOETANOLA IZ LIGNOCELULOZNE BIOMASE. *Agriculture*, 14, 53-58.
43. Jeguirim M., Dorge S., Trouvé G. (2010). Thermogravimetric analysis and emission characteristics of two energy crops in air atmosphere: *Arundo donax* and *Miscanthus giganteus*. *Bioresource Technology*. 101(2):788–793.
44. Johar, N., Ahmad, I., Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 93-99.
45. Jurišić, V., Bilandžija, N., Krička, T., Leto, J., Matin, A. i Kuže, I. (2014). Fuel Properties' Comparison of Allochthonous *Miscanthus x giganteus* and Autochthonous *Arundo donax* L.: a Study Case in Croatia. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 79 (1), 7-11.

46. Jurišić, V., Kontek, M., Krička, T., Matin, A., Grubor, M., & Bilandžija, N. (2019). Novi genotipovi energetske kulture *Miscanthus sinensis*—karakterizacija biomase nakon žetve u jesenskom roku. 54. hrvatski i 14. međunarodni simpozij agronoma (pp. 284-285).
47. Jurišić, V., Voća, N., Bilandžija, N., Krička, T., Antonović, A., Grubor, M., ... & Kontek, M. (2017). Pirolitička svojstva važnijih energetskih kultura u RH. In 52st Croatian and 12th International Symposium on Agriculture, Dubrovnik (pp. 651-655).
48. Kapu, N. S., Trajano, H. L. (2014). Review of hemicellulose hydrolysis in softwoods and bamboo. *Biofuel Bioprod Bior.* 8: 857–870.
49. Kaushik, M., Frascini, C., Chauve, G., Putaux, J.L. and Moores, A., 2015. Transmission electron microscopy for the characterization of cellulose nanocrystals. *The transmission electron microscope-theory and applications.* (pp.130-163).
50. Kedward, K., Ryan-Collins, J., (2022). A green new deal: opportunities and constraints. *Economic policies for sustainability and resilience*, PP.269-317.
51. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition.* 50(24), 5438-5466.
52. Koçar G., Civaş N. (2013). An overview of biofuels from energy crops. *Current status and future prospects. Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 28:900–916
53. Krička T., Matin A., Bilandžija N., Jurišić V., Antonović A., Voća N., Grubor M. (2017). Biomass valorisation of *Arundo donax* L., *Miscanthus × giganteus* and *Sida hermaphrodita* for biofuel production. *International Agrophysics* 31(4):575–581.
54. Kron, I., Porvaz, P., Kráľová-Hricindová, A., Tóth, Š., Sarvaš, J., & Polák, M. (2017). Green harvests of three perennial energy crops and their chemical composition. *International Journal of Agriculture and Environmental Research.* 3(2), 2870-2883.
55. Langan, P., Petridis, L., O'Neill, H.M., Pingali, S.V., Foston, M., Nishiyama, Y., Schulz, R., Lindner, B., Hanson, B.L., Harton, S. and Heller, W.T., (2014). Common processes drive the thermochemical pretreatment of lignocellulosic biomass. *Green Chemistry.* 16(1), pp.63-68.
56. Langan, P., Petridis, L., O'Neill, H.M., Pingali, S.V., Foston, M., Nishiyama, Y., Schulz, R., Lindner, B., Hanson, B.L., Harton, S. and Heller, W.T., (2014). Common processes drive the thermochemical pretreatment of lignocellulosic biomass. *Green Chemistry.* 16(1), pp.63-68.
57. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers.* 90(2), 735-764.
58. Lazarenko, M. M., Alekseev, O. M., Kondratenko, S. V., Kovalchuk, V. I., Nedilko, S. G., Sherbatskii, V. P., Papadopoulos, A. (2024). Physical-chemical properties of nanocellulose synthesized from *Miscanthus x Giganteus*. *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 768(1), 42-56.
59. Leto J. (2019). Interna skripta Energetski usjevi, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
60. Lu, P., Hsieh, Y.-L. (2010). Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. *Carbohydrate Polymers.* 82(2), pp.329–336.

61. Matin B. (2019). Energetske karakteristike biomase divljeg prosa (*Panicum virgatum* L.) u odnosu na različite rokove žetve. Diplomski rad. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Zagreb. Hrvatska.
62. Matin, A., Krička, T., Grubor, M., Leto, J., Bilandžija, N., Voća, N., Jurišić, V., Zmaić, K. and Kiš, D., (2019). Iskoristivost posliježetvenih ostataka za proizvodnju zelene energije.
63. Matin, B., Leto, J., Antonović, A., Brandić, I., Jurišić, V., Matin, A., ... & Bilandžija, N. (2023). Energetic properties and biomass productivity of switchgrass (*Panicum virgatum* L.) under agroecological conditions in Northwestern Croatia. *Agronomy*. 13(4), 1161.
64. McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*. 83(1), 37–46.
65. McLaughlin S., Kszos A. L. (2005). Development of switchgrass as a bioenergy.
66. McLaughlin, S. B., Kszos, L. A. (2005). Development of switchgrass (*Panicum virgatum*) as a bioenergy feedstock in the United States. *Biomass and Bioenergy*. 28(6), 515-535.
67. Mohammed, N., Grishkewich, N., Tam, K.C. (2018). Cellulose nanomaterials: promising sustainable nanomaterials for application in water/wastewater treatment processes. *Environmental Science: Nano*. 5(3), pp.623–658.
68. Mola-Yudego, B., Aronsson, P. (2008). Yield models for commercial willow biomass plantations in Sweden. *Biomass and Bioenergy*. 32(9), 829-837.
69. Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*. 40(7), 3941-3994.
70. Nanda, S., Azargohar, R., Dalai, A.K., Kozinski, J.A. (2015). An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. pp.925–941.
71. Nebeská, D., Pidlisnyuk, V., Stefanovska, T., Trögl, J., Shapoval, P., Popelka, J., Malinská, H. (2019). Impact of plant growth regulators and soil properties on *Miscanthus x giganteus* biomass parameters and uptake of metals in military soils. *Reviews on environmental health*. 34(3), 283-291.
72. Newton, P., Civita, N., Frankel-Goldwater, L., Bartel, K. and Johns, C. (2020). What Is Regenerative Agriculture? A Review of Scholar and Practitioner Definitions Based on Processes and Outcomes. *Frontiers in Sustainable Food Systems*. 4(1).
73. Peng, B. L., Dhar, N., Liu, H. L., Tam, K. C. (2011). Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. *The Canadian journal of chemical engineering*. 89(5), 1191-1206.
74. Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., Guan, G. (2018). Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*. 1(1), pp.32–43.
75. Ragaglini, G., Dragoni, F., Simone, M., Bonari, E. (2014). Suitability of giant reed (*Arundo donax* L.) for anaerobic digestion: Effect of harvest time and frequency on the biomethane yield potential. *Bioresource Technology*. 152, pp.107–115.
76. Rosenboom, J.-G., Langer, R., Traverso, G., (2022). Bioplastics for a Circular Economy. *Nature Reviews. Materials*. 7(117–137), pp.1–21.
77. S. Ifuku M, Nogi K, Abe K, Ha H, Yano. (1973). *Biomacromolecules*. 2007. 8-1.

78. Sage, R. F., Zhu, X. G. (2011). Exploiting the engine of C4 photosynthesis. *Journal of experimental botany*. 62(9)- 2989-3000.
79. Santos, R.M., Flauzino N, W.P., Silvério, H.A., Martins, D.F., Dantas, N.O., Pasquini, D. (2013). Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*. pp.707–714.
80. Schroers, M., Kokil A., Weder C., (2004). Solid Polymer Electrolytes Based on Nanocomposites of Ethylene Oxide-Epichlorohydrin Copolymers and Cellulose Whiskers. *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 2883–2888
81. Shafeiei-Sabet, S., Hamad, W. Y., Hatzikiriakos, S. G. (2013). Influence of Degree of Sulfation on the Rheology of Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Rheologica Acta* 52. (8-9), 741–751.
82. Siddi, M. (2020). The European Green Deal: Assessing its current state and future implementation.
83. Singh, N., Singhanian, R. R., Nigam, P. S., Dong, C. D., Patel, A. K., Puri, M. (2022). Global status of lignocellulosic biorefinery: Challenges and perspectives. *Bioresource Technology*. 344, 126415.
84. Španić, N., Jambrekić, V., Antonović, A., Štaba, S. (2012). Bio matrices and bio composites. International conference Wood is good – With Knowledge and Technology to a Competitive Forestry and Wood Technology Sector. Faculty of Forestry, Zagreb.187-194
85. Stathatou, P.M., Corbin, L., Meredith, J.C. Garmulewicz, A. (2023). Biomaterials and Regenerative Agriculture: A Methodological Framework to Enable Circular Transitions. *Sustainability*. 15(19), p.14306.
86. Šustar R. (2021) Proizvodnja bioplina iz invazivne kulture *Arundo donax* L. ovisno o roku žetve. Diplomski rad. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Zagreb. Hrvatska.
87. Thean Yen Tan, Pau Loke Show, Yehye, W.A., Abd, B. (2019). A review of nanocellulose in the drug-delivery system. pp.131–164.
88. Tumuluru J.S. (2015). Comparison of chemical composition and energy property of torrefied switchgrass and corn stover. *Frontiers in Energy Research* 3
89. Vera, I., Hoefnagels, R., Junginger, M., van der Hilst, F. (2021). Supply potential of lignocellulosic energy crops grown on marginal land and greenhouse gas footprint of advanced biofuels—A spatially explicit assessment under the sustainability criteria of the Renewable Energy Directive Recast. *GCB Bioenergy*. 13(9), 1425-1447.
90. Voća N., Leto J., Karažija T., Bilandžija N., Peter A., Kutnjak H., Šurić J., Poljak M. (2021). Energy properties and biomass yield of *Miscanthus x giganteus* fertilized by municipal sewage sludge. *Molecules* 26 (14):4371.
91. W. Liu, H. Du, M. Zhang, K. Liu, H. Liu, H. Xie, X. Zhang, C. Si. (2020). *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8. 7536.
92. Wang, H., Tucker, M., Ji, Y. (2013). Recent development in chemical depolymerization of lignin: a review. *J. Appl. Chem*, 2013(9).
93. Wang, N., Ding, E., Cheng, R. (2007). Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer*. 48(12), pp.3486–3493.

94. Xu, T., Du, H., Liu, H., Liu, W., Zhang, X., Si, C., Liu, P. and Zhang, K., (2021). Advanced nanocellulose-based composites for flexible functional energy storage devices. *Advanced materials*. 33(48), p.2101368.
95. Yadav, P., Priyanka, P., Kumar, D., Yadav, A., Yadav, K. (2019). Bioenergy crops: recent advances and future outlook. *Prospects of renewable bioprocessing in future energy systems*. 315-335.
96. Zakon o obnovljivim izvorima energije i visokoučinkovitoj kogeneraciji (NN 138/21). https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2021_12_138_2272.html. pristupljeno (10.09.2024).
97. Zakona o energiji NN (120/2012). https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2012_10_120_2583.html pristupljeno (10.9.2024).
98. Zhang, Y., Zalapa, J.E., Jakubowski, A.R., Price, D.L., Acharya, A., Wei, Y., Brummer, E.C., Kaepler, S.M., Casler, M.D. (2011). Post-glacial evolution of *Panicum virgatum*: centers of diversity and gene pools revealed by SSR markers and cpDNA sequences. *Genetica*. 139(7), pp.933–948.

10. ŽIVOTOPIS

Gabrijel Barčić rođen je 22.09.1997. godine u Zadru. U Svetom Filipu i Jakovu pohađao je osnovnu školu, gdje je ujedno i odrastao. Nakon završetka osnovne škole, 2012. godine upisuje Medicinsku školu Ante Kuzmanića u Zadru, koju završava 2016. godine sa titulom dentalnog tehničara. Iduće godine, upisuje preddiplomski studij Zaštite bilja na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu kojeg završava 2021. godine. Iste godine, nastavlja studiranje na diplomskom studiju Obnovljivih izvora energije u poljoprivredi na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Izvršno se služi engleskim jezikom, kojeg je unaprijedio sudjelovanjem na Erasmus + studentskim razmjenama tokom preddiplomskog i diplomskog studija. U svoje slobodno vrijeme najčešće se bavi sportom, planinarenjem i čitanjem knjiga.