



Dizajn naprednih biokompozita iz energetski održivih izvora

BIOKOMPOZITI
IZVJEŠĆE | 2020

UVOD

Ulaganje u čistu energiju mora biti neposredno povezano s energetsom učinkovitosti i samim uštedama energije.

Inovativna rješenja, vezana uz kružno gospodarstvo mogu uvelike promjeniti način proizvodnje energije, skladištenja, prijenosa, kao i korištenja.

Ukoliko se usmjerenim regionalnim i državnim politikama izdefiniiraju nove profesionalne, ali i društvene vještine postoji velika mogućnost novih gospodarstvenih razvoja pa tako i u poljoprivredi.

Na ovoj web stranici želimo Vas obavještavati o našem radu, odnosno u kojem smjeru ide ovo istraživanje.

Istraživanja su rađena na četiri (4) vrste kultura, od koje su dvije uzgojene Miskantus ili Kineski šaš i Virdžinijski sljez (*Miscanthus x giganteus* i *Sida hermaphrodita*) te dvije samonikle Divovska trska i Brnistra (*Arundo donax* L. i *Spartum junceum* L.). U nastavku teksta prikazane su njihove osnovne karakteristike.

Temeljem definiranih kultura započeta su istraživanja od prikupljanja uzgojnih i samoniklih biljaka, kao i do uzorkovanja u ovisnosti o rokovima žetve. Po uzimanju svih uzoraka, isti bili su osušeni i nakon meljave stavljeni u proces laboratorijskih istraživanja fizikalnih i kemijskih analiza.

Istraživanja su većim dijelom provedena, ali zbog zabrane kretanja po županijama koje je izdano zbog COVID-19, kao i zbog velikog potresa u kojem je Agronomski fakultet pretrpio velike štete (rušenje i puknuće zidova, uništavanje instrumenata, uništavanje laboratorijskog suđa i plinova) jedan manji dio kemijskih analiza nije učinjen.

MISKANTUS ILI KINESKI ŠAŠ (*Miscanthus x giganteus* Greef et Deu)

Rod: *Miscanthus*

Porodica: trave (*Poaceae*)

Prirodni hibrid *Miscanthus x giganteus* višegodišnja je drvenasta trava s rizomima, podrijetlom iz istočne Azije (slika 1). U Europu je unesen kao ukrasna biljka. Spada u grupu C₄ biljaka. Naraste 2.5 - ≥ 3.5 m. Cvate između rujna i studenog, a metlica ne proizvodi sjeme (sterilna biljka). Životni vijek miskantusa je najmanje oko 25 godina. Miskantus je visoko rodna biljka, bogata ligninom i lignoceluloznim vlaknima, što je izvrsna sirovina za proizvodnju biogoriva (bioetanol, kruta goriva) ili vlakana. Sadržaj lignoceluloznog sastava kod biomase miskantusa kreće se oko 20-50% celuloze, 20-40% hemiceluloze te 20-30% lignina, dok se donja ogrijevna vrijednost kreće oko 17 MJ/kg. Osim visokog prinosa ima dobru učinkovitost korištenja vode i niske zahtjeve za gnojivima, a nije osjetljiv na bolesti i štetnike.



Slika 1. Miskantus neposredno pred prvu žetvu

Ekološki uvjeti

Miskantus je odlično prilagođen različitim ekološkim uvjetima. Ima jaku otpornost na vrućinu, mraz, sušu i poplavu. Vegetacijska sezona mu traje od zadnjeg proljetnog mraza do prvog jesenskog mraza. Na temperaturama ispod -5 °C razvijeni izbojci i listovi odumiru. Pojavom jesenskog mraza zrenje usjeva se ubrzava, hraniva se iz nadzemnih dijelova premještaju u rizome i počinje sušenje biljke. Iako miskantus preferira toplije klimate dokazano može učinkovito rasti

diljem Europe. Potrebno mu je preko 500-700 mm vode tijekom vegetacije za maksimalan prinos oko 30 t ST/ha. Uspješno raste na tlima s visokom razinom podzemne vode.

Miskantus uspješno raste na većini oraničnih tala. Važno je da tlo može izdržati mehanizaciju tijekom žetve, tako da hladna, teška tla i plavljena tla nisu prikladna za njegov uzgoj. Optimalni pH tla je između 5.5 i 7.5. U Hrvatskoj su marginalna tla nepogodna za ozbiljniju poljoprivrednu proizvodnju dozvoljena za uzgoj ove kulture. Najprikladnija tla za uzgoj miskantusa su pješčane ili praškaste ilovače s dobrim kapacitetom za zrak, visokim kapacitetom za vodu i visokim sadržajem organske tvari. Nisu prikladna ni plitka tla u kombinaciji s dugim, sušnim razdobljem tijekom ljeta, zbog smanjenih prinosa.

Zasnivanje usjeva

Kod zasnivanja miskantusa treba voditi računa da se radi o dugotrajnoj kulturi (najmanje 15 godina) pa obradi tla treba posvetiti posebnu pozornost. Zbog velike opasnosti od zakorovljavanja nasada u godini sadnje, uklanjanju korova treba pristupiti već na predkulturi. Prije dubokog oranja dobro je primijeniti jedan od totalnih herbicida, zbog suzbijanja višegodišnjih korova. Najbolje je koristiti jedan od sustava obrade tla za jare kulture koji uključuje duboko jesensko oranje na dubinu oko 30 cm (pa i dublje ako je moguće). Odmah nakon prestanka zime, a pogotovo ako se tlo nalazi u stanju ugorenosti od mraza, brazda se može zatvoriti. Ako do sadnje miskantusa (najčešće kraj travnja u kontinentalnom području) niknu korovi, treba ih ukloniti kultivacijom ili kemijskim putem. Miskantus se razmnožava vegetativno pomoću rizoma (ili reznica rizoma) ili presadnica koji se koriste za izravnu sadnju u polju. Reznica rizoma 10- 20 cm dužine s puno pupova sade se na dubinu od 15-20 cm. Poželjno je da se rizomi za sadnju što kraće skladište poslije vađenja iz tla. Reznice rizoma uspješno se sade sadilicama krumpira, dok se povrćarske sadilice koriste za sadnju presadnica. Preporučeni međuredni (i unutar redni) razmak sadnje je 0.7-1.0 m. U prvoj godini miskantus raste sporo i ne žanje se na kraju sezone. Mora se voditi računa o korovima zbog velikog razmaka među biljkama. Od druge godine nadalje, usjev brzo prekiva tlo te je opasnost od zakorovljavanja usjeva vrlo mala. Rok sadnje rizoma može biti od ožujka do svibnja, ovisno o klimatu, dok je rok sjetve za presadnice kasni travanj do svibnja zbog izbjegavanja mraza i boljeg sklopa. Nije agresivna biljka, slabo se širi se izvan oraničnog prostora.

Gnojidba

Miskantus ima sposobnost mobilizacije i remobilizacije hraniva između nadzemnih i podzemnih organa što omogućava žetvu biomase niskog sadržaja hraniva i nisku razinu gnojidbe. Dovoljno je 50 kg N, 21 kg P₂O₅ i 45 kg K₂O po ha

godišnje za osiguranje dobrog prinosa. Gnojiva se apliciraju poslije žetve prethodnog porasta, a prije kretanja nove vegetacije u proljeće.

Žetva, prinos i korištenje

Rok žetve je od studenog (poslije pojave prvih jačih mrazova) pa sve do početka novog ciklusa vegetacije (ožujak, travanj). Može pokositi i balirati ili usitniti koristeći silo kombajn. Puni prinos postiže najčešće u 3. godini uzgoja. U našim uvjetima prinosi su 20-40 t ST/ha ovisno o lokaciji uzgoja. Biomasa miskantusa se koristi primarno kao kruto biogorivo (pelete, sječka, briketi) ili za dobivanje bioetanola.

VIRDŽINIJSKI SLJEZ (*Sida hermaphrodita* (L) Rusby)

Rod: Sida

Porodica: *Malvaceae* (sljezovi)

Sida je prirodno raširena po prerijama Sjeverne Amerike (slika 2). Raste na pjeskovitim ili kamenitim tlima s malom količinom organske tvari i proizvodi relativno velike količine biomase na laganim tlima niske plodnosti. Obzirom da pohranjuje asimilate u veliku mrežu podzemnih stabljika (rizoma) jako konkurentna postaje u 2. godini rasta čime se značajno smanjuju potrebe za kontrolom korova. Osim toga, veliki korijenov sustav ovog višegodišnjeg usjeva u marginalnim tlima omogućava učinkovito korištenje ograničenih hraniva i vode. Trenutno se najviše koristi kao energetska kultura u Poljskoj, gdje su prinosi biomase na oraničnim tlima usporedivi s prinosima miskantusa. Uzgaja se zbog lignoceluloznih vlakana, kao krma za stočarstvo i kao medonosna biljka. Do danas nije utvrđena invazivno ponašanje ove vrste, što se vjerojatno može objasniti niskom klijavošću sjemena i slabom prodornošću klijanaca. Također se koristi i u proizvodnji celuloze i papira, a sadržaj celuloze, smola i voska u stabljici su usporedive sa smrekom i borom. Sadržaj lignoceluloznog sastava kod biomase virdžinijskog sljeza kreće se oko 20-40% celuloze, 25-35% hemiceluloze te 20-25% lignina, dok se donja ogrjevna vrijednost kreće oko 16 MJ/kg. Sadrži i supstance slične medicinskom gavezu pa se može koristiti u farmaceutskoj industriji. Može se uzgajati na kemijski degradiranim tlima, uključujući i smetlišta. Dugotrajnost nasada, jednostavnost uzgoja i velike sposobnosti prilagodbe na različite klimatske uvjete i uvjete tla ukazuju na velike potencijalne mogućnosti korištenja ove vrste.



Slika 2. Virdžinijski slijez pred cvatnjom

Ekološki zahtjevi

Sida hermaphrodita je trajnica (jednom posađena traje više od 15 godina (čak 20-30 godina). Tolerira ekstremne tipove kontinentalne klime, posebno zimske uvjete (zime bez snijega s temperaturama ispod -20°C) te sušne ljetne uvjete ukoliko je godišnja razina oborine minimalno 400-500 mm. Prirodno je raširena na vlažnim staništima kao i na širokom rasponu tipova tla. Može rasti na tlima različitog mehaničkog sastava: muljevite ilovače, pjeskovito-glinaste ilovače i glinaste ilovače. Raspon pH vrijednosti od 5,4-7,5 i sadržaj organske tvari ne utječu na geografsko širenje ove vrste. Zbog niskih zahtjeva za kvalitetom tla može koristiti za uzgoj na tlima slabije kvalitete, nepovoljnim za uzgoj hrane (čak i na pjeskovitim tlima). Ovo svojstvo je posebno važno jer se može koristiti za rekultivacije degradiranih i onečišćenih tala, gdje se i pred nepovoljnih uvjeta može proizvesti preko 10 t ST/ha/god biomase.

Zasnivanje usjeva

Obzirom da se sadi najčešće presadnicama ili reznicama rizoma na velike međuredne razmake i razmake u redu (0,75-1,0 m), velika je opasnost od zakorovljivanja u godini sadnje. Pravilno pripremljeno tlo za sadnju smanjuje taj rizik i u konačnici donosi manje troškove zaštite protiv korova. Najbolje je primijeniti jedan od sustava obrade tla za jare kulture: duboko jesensko oranje na dubinu oko 30 cm (preporuka je prije dubokog oranja primijeniti jedan od totalnih herbicida, zbog suzbijanja višegodišnjih korova), odmah nakon prestanka zime, a pogotovo ako se tlo nalazi u stanju ugorenosti od mraza brazda se može zatvoriti

(blanjanjem, drljanjem, tanjuranjem ili kombiniranim oruđima, ovisno o tome u kakvom je stanju). Ako do sadnje (najčešće kraj travnja u kontinentalnom području) niknu korovi, potrebno ih je kultivacijom ili kemijskim putem ukloniti s površine na koju sadimo. Selektivni bi herbicidi znatno uštedjeli vrijeme i trud, ali trenutno nema registriranog herbicida koji bi se mogao koristiti u usjevu virdžinijskog sljeza. Od druge godine nadalje, usjev značajno prekiva kompletno tlo stoga više nije nužno brinuti o korovu. Ukoliko se koristi sjeme, sije se oko 25 sjemenki po m² (oko 3 kg/ha). Međutim, zbog uspješnosti zasnivanja nasada (varijabilna klijavost i nicanje) u praksi se najčešće koriste dobro ukorijenjene presadnice, dobivene u staklenicima iz sjemena. Strojna sjetvu sjemena se provodi klasičnim sijačicama za sitnozrnate kulture, dok se za sadnju presadnica koriste sadilice s grudom supstrata. Za zasnivanje usjeva se mogu koristiti i reznice rizoma, jer se biljka prirodno širi iz pupova na rizomima. Reznice rizoma duge oko 25 cm, minimalnog promjera od 1 cm s vidljivim pupovima odličan su sadni materijal. Sadnja rizoma se može provesti adaptiranim sadilicama za krumpir ili sa specijalnim sadilicama za rizome energetskih kultura. Vrijeme sadnje presadnica i rizoma je od travnja pa tijekom cijelog svibnja, ovisno o agroekološkim uvjetima. Važno je da ne postoji opasnost od kasnog mraza koji može oštetiti ili potpuno uništiti presadnice. Potrebni broj presadnica za zasnivanje 1 ha je 13-15.000, a reznica rizoma treba 15-20.000 po ha. Usjev se iz godine u godinu zgušnjava pomoću podzemnog širenja rizoma.

Gnojidba

Obzirom da sida na kraju vegetacijskog razdoblja u jesen spušta hraniva iz nadzemnih biljnih dijelova u podzemne stabljike (rizome) i korijen vjerojatno se vrlo male količine hraniva iznose žetvom nadzemne biomase. Dio hraniva se vraća u tlo i recikliranjem otpalog lišća. Pohranjena hraniva se koriste za ponovno rast nadzemne mase u proljeće pa to vjerojatno objašnjava skromne zahtjeve ove kulture za plodnošću tla. Biljka je manje osjetljiva na nedostatak mineralnih gnojiva u usporedbi s miskantusom, koji je poznat po niskim zahtjevima za dušičnom gnojivom. S ekonomske točke gledišta, vrlo je važno je da su potrebe za gnojivima vrlo niske u godini zasnivanja nasada. Počevši od druge godine, preporučuje se doza N-P-K po hektaru: 90 kg N, 30-90 kg P₂O₅ i 80-150 kg K₂O. Važno je napomenuti da se u godini sadnje ne primjenjuju nikakva gnojiva koja bi samo povećala konkurentnost različitih korova. U kasnijim godinama uzgoja ove kulture u tlo bi trebalo vratiti barem onoliko hraniva koliko se iznese prinosom. Najbolje vrijeme za primjenu gnojiva je proljeće (poslije žetve prethodnog porasta, ako se koristi proljetni rok žetve), svakako prije početka nove vegetacijske sezone, odnosno prije pojave novih izboja iz tla.

Žetva, prinos i korištenje

Žetva može biti u vrijeme prvih mrazeva u studenom, ali i u veljači i ožujku, svakako prije kretanja nove vegetacije. Prinosi se kreću od 15-20 t ST/ha na pogodnim tlima, do 9 - 11 t ST/ha u teškim uvjetima uzgoja. U prvoj godini uzgoja ne dobiju se ekonomski značajni prinosi biomase, a 3 su godine potrebne za postizanje maksimalnog prinosa. Košnju je moguće obaviti običnim kosilicama za krmu, te silažnim kombajnom. Za formiranje otkosa i baliranje koristi se klasična oprema za spremanje krme.

DIVOVSKA TRSKA (*Arundo donax* L.)

Rod: *Arundo*

Porodica: trave (*Poaceae*)

Divovska trska autohtona je rizomatska biljka južnih europskih regija. Iako je toploljubiva biljka, može se uzgajati i u kontinentalnoj klimi (slika 3). Stabljike sadrže silicij, pa se koriste kao štapovi za pecanje i hodanje, za izradu nadstrešnica i dobivanje papira. Prirodne populacije, daju prinos > 40 t ST/ha, pa je to jedan od najproduktivnijih usjeva za biomasu u Europi. Sadrži oko 30% celuloze, 35% hemiceluloze i 20% lignina, dok se donja ogrijevna vrijednost kreće oko 16 Mj/kg. Ekološki je poželjna biljka jer štiti tlo od erozije, vrlo otporna na bolesti, štetnike i korove, ne zahtijeva nikakav kemijski tretman čime se dodatno štiti okoliš, tijekom ljeta je zelena i sočna i ima mogućnost ostati neoštećena kod slučajnih požara (vrlo česti u uvjetima južne Europe). Smatra se jednim od najisplativijih energetskih usjeva, jer su ulaganja, nakon zasnivanja usjeva su vrlo niska (samo troškovi žetve). Otporan je na poplave. Stabljike su do 3,5 cm u promjeru i do 10 m visoke. U hladnijim regijama ne dolazi do cvatnje. Cvat je sterilna metlica. Novi izboji niču iz pupova na rizomima i razvijaju se vrlo brzo. U lipnju i srpnju maksimalne stope rasta su do 7 cm po danu. Divovska trska je jedna od najotpornijih biljaka na štetočinje. Do sada, nema prijavljenih ni primjećениh bolesti.



Slika 3. Divovska trska

Ekološki zahtjevi

Divovska trska obično raste uz obale rijeka i potoka na vlažnim tlima. Međutim, raste i na suhim i neplodnim tlima, na poljskim marginama i uz ceste. Može se uzgajati na gotovo bilo kojem tipu tla od vrlo laganih tala do vrlo vlažnih i kompaktnih tala. Ima mogućnost usvajanja podzemne vode. Adaptirana je na tropske, subtropske i tople klimate diljem svijeta. Često raste i na pjeskovitim dinama uz more. Tolerira i lagano slana tla. Najbolje raste uz riječne obale i na drugim vlažnim mjestima, ali se odlično razvija i na pjeskovitim tlima uz obilje sunca. Tolerira sve tipove tala, od teških glina do pijesaka. Podnosi godišnju količinu oborine od 300 - 4.000 mm i godišnje temperature 9-28.5 °C te pH tla od 5-8.7.

Zasnivanje usjeva

U prirodi se populacije divovske trske šire iz pupova na rizomima. Vrlo je agresivna biljka pa se može proširiti s ruba polja, gdje se sadi kao zaštita od vjetra, u oranični prostor, smanjujući tako dostupnu obradivu površinu. Divovska trska je sterilna biljka, a razmnožava se rizomima ili reznicama stabljike. Razmnožavanje rizoma provodi se u rano proljeće prije nego što su novi izboji počnu nicati iz matične biljke. Razmnožavanje reznicama stabljika provodi se kasnije u sezoni kada se tlo zagrije i mobilizira nodalne pupove da razvijaju nove izbojke. Razmnožavanje rizoma je intenzivan i vrlo skup proces. Nakon prikupljanja, rizomi se moraju se isjeći na komade i razvrstani prema broju pupova na njima. Za to je puno jeftinije koristiti reznice stabljika ili čitave stabljike. Reznice stabljika se sastoje od jednog nodija s dijelovima susjednih internodija. Reznice stabljika mogu

se posaditi izravno u polje ili u plastične vrećice (posudice) za presađivanja u polju nakon što niknu. U polju, reznice stabljika se sade na dubinu od 4 do 8 cm i pokrivaju tлом (ovisno o temperaturi i vlazi tla). Umjesto reznice stabljike mogu se koristiti i cijele stabljike. Stabljike se polažu u brazdu na dubinu 6-8 cm i pokrivaju tлом. Međutim, razmnožavanje stabljikama i reznicama stabljike nije uvijek uspješno. Divovska trska nema posebnih zahtjeva u pripremi tla. Jednostavno oranje i/ili tanjuranje smatra se dovoljnim. Pri zasnivanju usjeva rizomima, treba paziti da svaki komad rizoma ima barem jedan pup kako bi se izbjegli praznine u sklopu. Udaljenosti od 70 cm između redova i 50 cm unutar reda rezultiraju relativno gustim usjevom. Sklop od 12 500 biljaka po ha (100 cm x 80 cm) čini se ekonomski održiv. Plantaže trske zasnovane reznicama stabljika su puno tanje na kraju vegetacijskog razdoblja. Nove biljke moraju razviti rizome kako bi prezimjele u slučaju da nadzemnu vegetaciju unište zimske temperature. Prinosi biomase na kraju godine zasnivanja znatno su manji u usporedbi sa sadnjom rizoma. Budući da su reznice stabljika puno jeftinije poželjno ih je saditi bliže (gušće) unutar redova. Divovska trska razvija ogromni sklop koji potiskuje rast bilo kojeg korova. Čak i tijekom godine zasnivanja nema potrebe za herbicidima ako se rizomi koriste kao sadni materijal. Međutim, ako se zasnivanje provodi reznicama stabljike, aplikacija herbicida prije sadnje pomaže zasnivanju i ranom rastu nasada.

Gnojidba

Obzirom da je divovska trska višegodišnja kultura koja traje nekoliko desetljeća i biomasom visoko rodna kultura, prije uspostave novog nasada potrebno je zaorati dovoljno fosfora u tlo, više od 200 kg/ha - posebno u tla siromašna fosforom. Većina tala u semi-aridnoj mediteranskoj regiji bogata su kalijem, tako da gnojidba kalijem nije potrebna. Godišnja primjene količine dušika do 100 kg/ha se preporučuju, posebno na tlima siromašnim N. Gnojidbu treba provesti prije pojave novih izboja u rano proljeće. Visoke količine dušika (240 kg/ha) nemaju značajan utjecaj na prinos biomase u odnosu na niske količine (60 kg/ha).

Žetva, prinos i korištenje

Iako divovska trska može biti uzgajana bez navodnjavanja u semi-aridnim južnoeuropskim uvjetima, njena reakcija na navodnjavanje je značajna. Može doseći prinos do 100 t/ha zelene mase od 2.-3. godine uzgoja u optimalnim uvjetima uzgoja i navodnjavanja, odnosno preko 40 t/ha ST ovisno o lokaciji. Divovska trska ima veći prinos od miskantusa. Treba naglasiti da su ti visoki prinosi dobiveni od divljih populacija s gotovo nikakvom agrotehnikom. To ukazuje na veliki produktivni potencijal biomase ove vrste u budućnosti. Stabljika je dovoljno čvrsta i fleksibilna da se koristiti kao trska za puhačke instrumente i gajde. Budući da raste vrlo brzo, koristi se kao biomasa za energiju i izvor je celuloze za papir. Divovska trska žanje se jednom godišnje bilo u jesen ili u razdoblju kasna zima/rano proljeće. Utvrđena joj je visoka ogrijevna vrijednost. Jedan od njegovih najznačajnijih

korištenja je proizvodnja sječke za proizvodnju visokokvalitetnih peleta ili sušene sječke. Moguće je koristiti nove visoko učinkovite sustave uplinjavanja za pretvaranje divovske trske u različite izvore energije, kao što su sintetski plin, kruto gorivo za proizvodnju električne energije, etanol i biodizel. Za proizvodnju etanola druge generacije iz lignocelulozne biomase ova trska jak je kandidat u EU.

BRNISTRA (*Genista*) (*Spartium junceum* L.)

Rod: *Genista* (*Spartium*)

Porodica: mahunarke (*Fabaceae*)

Rod *Genista* uključuje razne vrste karakterističnih biljaka, od puzavih do grmlja i niskog drveća. S jednom iznimkom, sve vrste imaju svijetlo zlatno-žuto cvijeće u kasno proljeće ili ljeto. Botaničko ime vrste (*Spartium*) dolazi od grčke riječi 'sparton', što znači uže. To je višegodišnji grm, 2-4 metra visok, s životnim vijekom do 30 godina. Vitke stabljike, nalik trski, su uspravne s nekoliko grana i zimzelene (slika 4). Sadrže zanimljivo prirodno vlakno. Pretežno je stranooplodna vrsta, oprašuju je pčele. Ima vrlo jak korijenov sustav, koji objašnjava primjenu biljke za zaštitu tla od erozije. Tipična je mediteranska prirodna vrsta adaptirana na različite kserotermne uvjete. Koristi se za dobivanje vlakana. Grci i Rimljani koristili su to vlakno za tekstil i konopce. Tijekom srednjeg vijeka od brnistre se izrađivala odjeća, tepisi i obloge za namještaj. Pogodnost brnistre uglavnom se pokazuje kroz dobru produktivnost biomase; podnosi čestu žetvu i može brzo ponovno narasti nakon žetve. Ostale povoljne karakteristike su: dobra fizikalno-kemijska kvaliteta za industrijsku konverziju; velika dostupnost; dobri prinosi biomase 6 - 10 t ST/ha/god, vrlo niski troškovi uzgoja, fiksator je dušika. Tako se može izbjeći gnojidba dušikom, sprečava se zagađenje podzemnih voda, što je danas veliki problem. Sadržaj lignoceluloznog sastava kod biomase brnistre kreće se oko 20-40% celuloze, 20-30% hemiceluloze te 20-30% lignina, dok se donja ogrjevna vrijednost kreće oko 16 Mj/kg. Osim toga, nije potrebna kemijska zaštita od štetnika i korova, što je ekološka pogodnost u odnosu na uzgoj drugih kultura vlakna, poput pamuka, konoplje, lana itd.



Slika 4. Brnistra u cvatu

Ekološki zahtjevi

Brnistra može rasti na siromašnim, suhim i kamenitim (vapnenačkim) tlima. Kvaliteta tla također je važna. Kao i većina mahunarki, uspijeva na vapnenačkim tlima slabe plodnosti, ali raste i na tlima sa širokim rasponom kiselosti (pH 5-8). Iako je brnistra dobar izbor za suha, neplodna tla, njena trajnost i dobar rast ovisi o izbjegavanju prekomjerne vlage, vlažnih tala i jače gnojidbe. Zahtijeva vrlo dobru drenažu tla, ali je inače vrlo prilagodljiva mnogim pedoklimatskim situacijama čak podnosi siromašna i kamenita tla. Dobro je prilagođena skeletoidnim ili pjeskovitim tlima, glinastim, ilovastim ili pjeskovitim ilovačama s pH od 5,5 do 7,5, a također je prilagođena na tla visokog sliniteta. Ova vrsta ima morfološke prilagodbe na kserotermne uvjete što joj omogućava preživljavanje čestih suša. Najbolje raste izložena punom osvjetljenju (ali podnosi i laganu zasjenu) i može podnijeti zagađenja koja dolaze iz urbanih središta, posolicu blizu obale i temperature oko -10°C .

Zasnivanje usjeva

Brnistru nije teško razmnožavati. Može se saditi koristeći reznice, sjeme ili presadnice. Reznice od mekog drveta uzete početkom ljeta lako se zakorjenjuju ; polu-tvrde reznice uzete u kasnije ljeto i reznice tvrdog drva uzete u jesen također se uspješno zakorjenjuju. Te reznice se zatim sade u listopadu ili veljači. Izravno razmnožavanje brnistre sjemenom slično je razmnažanju drugih mahunarki koje imaju tvrdo sjeme (potrebna skarifikacija sjemena). Presadnice se mogu saditi na različite razmake unutar i između redova. Najbolji rezultati zabilježeni su kod razmaka među biljkama $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ (gustoća sklopa 10.000 biljaka/ha). Razmnožavanje sjemenkama je najlakši i najjeftiniji način uzgajanja brnistre. Najbolje vrijeme za sjetvu je kasna jesen (studeni) ili kasna zima (veljača). Ako se

predviđa jaka invazija korova, kasna sjetva je poželjna. Sjetva se može obaviti s normalnim sijačicama za sjetvu trave s prikladnom regulacijom parametara (gustoća sklopa, količina sjemena, promjer sjemena). Postupak uključuje dobru pripremu tla za sjetvu, s uklanjanjem kamenja i stvaranjem finog oraničnog sloja. Sjeme se mora pripremiti prije sjetve (tretirati kemijski ili mehanički). Presadnice se lako pripremaju i na otvorenom i u stakleniku. Reznice stabljika zahtijevaju više njege, i bolje ih je izrezati na komade u kasnu jesen i sačuvati u hladnjaku. Hormonska aplikacija (hormoni rasta) preferira se prije sadnje da se pospješiti zakorjenjivanje. Sadnja reznica stabljika ili prijesadnica zahtijeva duboko oranje kako bi se osigurao dobar kontakt između korijena i dubokog tla a priprema površine i uklanjanje kamena manje su važni. Prije sadnje, potrebno je redove u koje ćemo saditi prijesadnice ili reznice stabljika duboko uzorati na odabrani razmak. Kompletan postupak sadnje može se realizirati korištenjem postojećih sadilica za presadnice (povrće). Najbolje vrijeme za sadnju je od kasnog siječnja do kraja ožujka, kada nema problema s korovom. Ako je tlo vrlo kamenito, s velikim kamenjem, lakše i brže je posaditi brnistru u rupe. Sadnice ili reznice stavljaju se u rupe duboke 5-10 cm i prekrivaju se tlom. Ove operacije moraju se izvoditi ručno. Sadnja u rupe je manje mehanizirana i usporava početni rast mladih biljaka. Ova tehnika je povoljna pri laganim proljetnim kišama, koje pospješuju zakorjenjivanje i primanje biljaka. Sadnice i reznice počinju rasti godinu ranije od sjemena i uniformnije zatvaraju red. Kulture kratkih ophodnji u šumarstvu su jezgro tehnike kultivacije ove kulture. Cilj je da cijeli ciklus proizvodnje minimizira probleme agrotehnike i smanji troškove gotovog proizvoda (drvena sječka). Da bi se taj cilj postigao potrebno je raditi s vrlo velikom gustoćom biljaka na plantažama (od 10 000 do 20 000 biljaka / ha) i s vrlo kratkim ciklusima rezidbe (3 godine). S obzirom na utjecaj brnistre na okoliš, žetva pred ljetu pomoći će u prevladavanju problema s požarima. Žetva tijekom najtoplijeg i razdoblja najveće opasnosti od požara znači da se biljni materijal uklanja s polja i zato se smanjuje opasnost od požara. Požnjevene biljke ponovno počinju rasti nakon 20-25 dana. Zabilježeno je malo bolesti na biljkama brnistre, i nijedan nije vrlo čest problem.

Gnojidba

Brnistru nije potrebno gnojiti (brnistra fiksira dušik).

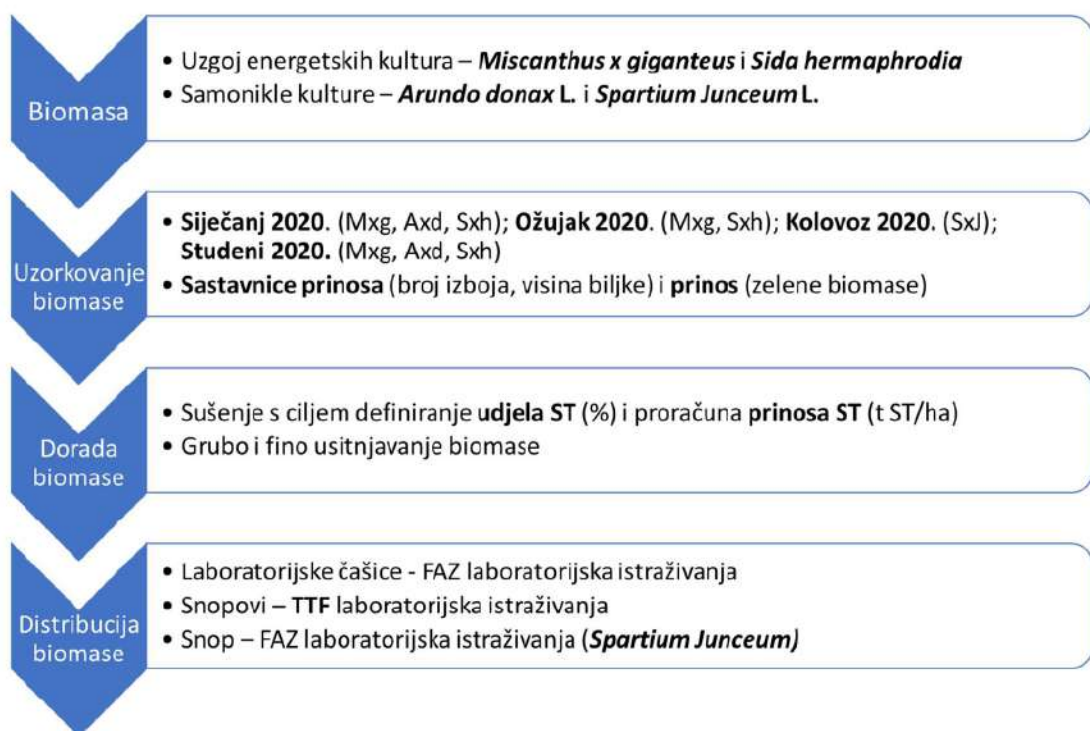
Žetva, prinos i korištenje

Optimalni ciklus žetve brnistre je 2-3 godine, a prinosi su 6-10 t ST/god. Brnistra treba biti košena u 2- do 3-godišnjim ciklusima. Mehanička žetva može se izvesti samo ako je promjer stabljike ispod određene vrijednosti: mali promjer stabljike mladih biljaka omogućava mehaniziranu berbu posebnim kombajnama za žetvu koji će prevladati ovo glavno usko grlo cjelokupne šumarske proizvodnje. Brnistra sama ili pomiješana s drugim sirovinama može kroz posebne postupke proizvoditi, nekoliko tržišnih gotovih proizvoda kao što su biogoriva, papirna pulpa, tekstil,

kompozitni materijali i agrokompost. Najbolje iskorištavanje brnistre treba stvoriti inovativne putove, od žetve do finalnih tretmana, za ekstenzivi uzgoj plantaža brnistre na marginalnim tlima pogodnim za proizvodnju industrijskih sirovina; ekoloških, krutih goriva bez dima; i biljnih vlakana pogodnih za biokompozite i / ili papirnu pulpu. Druga je mogućnost korištenje biomase brnistre za proizvodnju agrokomposta pogodnih za poboljšanje kvalitete tla. Kemijska i fizikalna analiza čipsa suhe brnistre podupire veliko zanimanje za ovu vrstu kao moguću sirovinu za tekuća biogoriva. Analize potvrđuju dobre osobine brnistre kao biogoriva, pogotovo zbog odsutnosti sumpora. Također, postoji interes za pretvaranje grančica brnistre u vlakna za izradu odjeće i tekstila. Kompozitni materijali, koji koriste biljna vlakna umjesto fosilnih vlakna čine trenutno najperspektivniju primjenu vlakana brnistre. Konkretno, automobilska i zrakoplovna industrija vrlo su zainteresirani za razvoj novih prikladnih materijala za vanjsku i unutarnju karoseriju koji se dobivaju iz biljnih vlakana.

Odabir sirovina, uzgoj i prikupljanje poljoprivredne biomase

Sukladno projektnoj prijavi, unutar elementa projekta 1. Odabir sirovina, uzgoj i prikupljanje poljoprivredne biomase provedena su istraživanja prikazana na shemi 1. Obavljene su sve planirane aktivnosti u 2020. godini, osim žetve samonikle kulture *Arundo donax* čije uzorkovanje na obalnom dijelu Hrvatske nije bilo moguće provesti u ožujku 2020. godine, uslijed zatvaranja slobodnog prolaska između županija.



Shema 1. Prikaz provedenih istraživanja unutar Element projekta 1.

1. Biomasa istraživanih kultura

1.1. Uzgoj energetskih kultura

a) *Miskantus* -*Miscanthus x giganteus*

Pokusno polje s travom *Miscanthus x giganteus* posađeno u travnju 2011. godine na pokušalištu Agronomskog fakulteta na Medvednici. Korišteni su rizoma (slika 1.1.) na razmak 1 m (između i unutar redova), adaptiranom poluautomatskom sadilicom za krumpir (slika 1.2.). Nasad se uspješno razvio što se može vidjeti i na slikama 1.3. i 1.4. koje pokazuju pokusno polje u prvoj i desetoj godini uzgoja.



Slika 1.1. Reznice rizoma



Slika 1.2. Sadilica za rizome



Slika 1.3. Nasad u 2011. godini



Slika 1.4. Nasad u 2020. godini

b) *Virđžinijski slijez - Sida hermaphrodita*

Pokusno polje s kulturom *Sida hermaphrodita* postavljena je na pokušalištu Agronomskog fakulteta u Maksimiru tijekom travnja 2017. godine. Sida je ručno posađena presadnicama (slika 1.5.) s grudom supstrata (slika 1.6.) na razmak 0,75 m unutar i između redova. Presadnice su se uspješno zakrijenile te je vidljiva značajna razlika u morfološkim svojstvima u odnosu na travu *Miscanthus x giganteus*. Nasad se uspješno razvio što je vidljivo na slikama 1.7. i 1.8. koje pokazuju pokusno polje u prvoj i trećoj godini uzgoja.



Slika 1.5. Ručna sadnja pokusnog polja



Slika 1.6. Presadnice Side



Slika 1.7. Nasad u 2017. godini



Slika 1.8. Nasad u 2020. godini

1.2. Prikupljanje samoniklih kultura

a) *Divovska trska - Arundo donax L.*

Nakon definiranih polja samoniklih kultura na otoku Pagu i okolici Šibenika pristupilo se prikupljanju. Prikupljanje trave *Arundo donax L.* provedeno je unutar prirodne populacije u općini Kolan na otoku Pagu (sliak 1.9.).



Slika 1.9. Prirodno stanište kulture *Arundo donax*

b) *Brnistra - Spartium juncum L.*

Prikupljanje Brnistre provedeno je unutar prirodne populacije u okolici grada Šibenika (slika 1.10).



Slika 1.10. Prirodno stanište Brnistre

1.2.1. Uzorkovanje biomasa

Energetske kulture

Prema projektnoj prijavi uzorkovanje biomase energetskih kultura u 2020. godine predviđeno je u 3 roka žetve i to u siječnju i ožujku te u listopadu nove vegetacijske sezone. Uzorkovanje je kociprirano obzirom na fiziološka svojstva energetskih kultura. Stoga, rokovi žetve su u postavljenim dekadama kad u biljkama dolazi do procesa prirodnog sušenja i promena u kemijskom sastavu biomase. Projektni plan definira ukupno pet rokova žetve, i to tri u 2020. i dva u 2021. godini. Poljsko istraživanje se provodi u V zasebnih faza: (I) brojanje izboja po jedinici površine, (II) žetva motornom pilom, (III) vaganje prinosa zelene biomase, (IV) mjerenje visine biljke (V) uzimanje poduzorka za daljnju analizu. **Prinosi biomase** utvrđeni su u zimskom (siječnja, 2020.), proljetnom roku (ožujak, 2020.) i jesenskom roku (studeni, 2020), žetvom obračunske parcelice unutar pokusnog polja. **Visina biljaka i broj izboja** utvrđivani su zimi i naredne jeseni 2020. na 10 slučajno odabranih mjesta po osnovnoj parcelici. Visina biljke mjerila se od razine tla do vrha, a broj izboja prebrojavanjem stabljika na površini od 1 m². Nakon vaganja pokošene zelene biomase uzeti su poduzorci od približno 1 kg sasjeckane biomase. Isti postupak proveden je za obje istraživane kulture u svim predviđenim rokovima žetve. Navedeni postupci prikazani su na slikama 1.11., 1.12. i 1.13. za kulturu miskantus (*Miscanthus x giganteus*) te na slikama 1.14., 1.15., 1.16. za kulturu virdžinijski slijez (*Sida hermaphrodita*).

Nakon uzgojenih kultura miskantusa i virdžinijskog slijeza pojedine faze uzorkovanja biti će prezentirane u objavljenim radovima.

Miskantus (*Miscanthus x giganteus*)

I rok žetve: siječanj, 2020.



Slika 1.11. Pojedine faze uzorkovanja

II rok žetve: ožujak, 2020.



Slika 1.12. Pojedine faze uzorkovanja

I rok žetve: studeni, 2020.



Slika 1.13. Pojedine faze uzorkovanja

Virdžinijski slijez (*Sida hermaphrodita*)

I rok žetve: siječanj, 2020.



Slika 1.14. Pojedine faze uzorkovanja

II rok žetve: ožujak, 2020.



Slika 1.15. Pojedine faze uzorkovanja

I rok žetve: studeni, 2020.



Slika 1.16. Pojedine faze uzorkovanja

1.2.2. Samonikle kulture

Sukladno projektnom prijavom prikupljanje samoniklih kultura se provodi u različitim rokovima. Uzorkovanje trave divovske trske (*Arundo donax*) provedeno je ponavljanjem istih faza uzorkovanja kao i u slučaju energetske kulture iz poljskog uzgoja. Jedina razlika u odnosu na prethodne kulture čini odabir mikro lokacije, odnosno mjesta uzorkovanja prirodne populacije. Kako je prethodno i navedeno terenska istraživanja tijekom ožujka 2020. između županija Hrvatske nije bilo moguće provesti zbog zabrane kretanja od strane stožara Republike Hrvatske. Za razliku od divovske trske (*Arundo donax*), predviđeni rokovi uzorkovanja brnistre (*Spartium junceum*) su kolovoz, 2020. i 2021. godine. Obzrom da se brnistra morfološki u potpunosti razlikuje od svih prethodnih kultura i uzorkovanje se provodi nešto dugačijom metodologijom, i to u IV faze: (I) žetva vršnih izboja do drvenastog dijela biljke, (II) utvrđivanje dužine vršnih izboja, (III) vaganje biomasa i (IV) uzimanje poduzoraka za daljnja istraživanja.

Na slikama 1.17., 1.18. i 1.19. prikazane su pojedine faze uzorkovanja divovske trske i brnistre.

Divovska trska (*Arundo donax*)

I rok žetve: siječanj, 2020.



Slika 1.17. Pojedine faze uzorkovanja

I rok žetve: studeni, 2020.



Slika 1.18. Pojedine faze uzorkovanja

Brnistra (*Spartium junceum*)

I rok žetve: kolovoz, 2020.



Slika 1.19. Pojedine faze uzorkovanja

1.3. Dorada istraživane biomase

Nakon poljskih istraživanja svi su uzorkovani poduzorci izvagani (slika 1.20.) te stavljeni na sušenje 48 sati na 60°C (slika 1.21.). Nakon sušenja poduzorci su ponovno izvagani (slika 1.22.), kako bi se mogao utvrditi udio vlage u biomasi te proračunati prinos suhe tvari izražen u t ha⁻¹.



Slika 1.20. Vaganje mase uzorka prije sušenja



Slika 1.21.. Sušenje biomase



Slika 1.22. Vaganje mase uzorka nakon sušenja

Nakon što su uzorci osušeni pakirani su i skladišteni za daljnje analize predviđene projektom (slika 1.23.)



Slika 1.23. Skladištenje uzorka nakon sušenja

Nakon označavanja svakog pojedinačnog uzorka isti je pripremljen (usitnjen i odvagano) (slika 1.24.) za daljni postupak i to za potrebe dobivanja čestica meljavom. Prvo je obavljena gruba meljava (slika 1.25.), a potom fina meljava (slika 1.26.) na laboratorijskim mlinovima namjenjenim za tu namjenu.



Slika 1.24. Usitnjavanje poduzorka



Slika 1.25. Grubo mljevenje



Slika 1.26. Fino mljevenje

1.4. Distribucija biomase

Osim za potrebe laboratorijskih istraživanja navđenih kultura na Agronomskom fakultetu (AFZ), dio biomase za daljnja istraživanja proslijeđen je na Tekstilno-tehnološki fakultet (TTF) (slika 1.27.), a za daljnja istraživanja brnistre na AFZ (slika 1.28.).

1.4.1. Snopovi miskantusa, virdžinijskog slijeza i divovske trske za TTF



Slika 1.27. Istraživana biomasa u snopovima

1.4.2. Snopovi brnistre za AFZ



Slika 1.28. Snopovi brnistre

1.5. Smljevena biomasa za laboratorijska istraživanja na AZF

Prilikom zaprimanja svakog pojedinačnog samljevenog uzorka u laboratorij, uzorci se stavljaju u posudice, označe i odlaze na daljnju laboratorijsku analizu (slika 1.29.).



Slika 1.29. Biomasa za laboratorijska istraživanja

1.6. Biomasa za laboratorijska istraživanja na TTF

Prilikom zaprimanja svakog pojedinačnog uzorka u laboratorij, uzorci se označe i odlaze na daljnju laboratorijsku analizu (slika 1.30.).



Slika 1.30. Biomasa za laboratorijska istraživanja

Istraživanje kvalitete biomase za potrebe proizvodnje biokompozita na TTF

Aktivnost:

Opis aktivnosti: utvrđivanje metode (fizikalno – kemijska) za izdvajanje vlakana iz biomase (*Miscanthus x giganteus*, *Sida hermaphrodita*, *Arundo donax* L., *Spartium Junceum* L.)

Prva iz kategorije samoniklih kultura koje do sada nisu korištene u proizvodnji biokompozita, a odabrana je zbog svog lignoceluloznog sastava je brnistra.

2. Utvrđivanje metode izdvajanja vlakana iz biomase

2.1. Dobivanje vlakana iz brnistre za potrebe proizvodnje biokompozita na TTF

Brnistra se u današnje vrijeme smatra korovom te je u svijetu trenutačno aktualna inicijativa koja vodi k njenom iskorijenju. Nekoć se ta biljka koristila za izradu užadi, posteljine i odjeće, a danas se u manjoj mjeri koristi i za izradu parfema ili prirodnih bojila. Daljnja mogućnost primjene brnistre je u izradi vlaknima ojačanih kompozita.



Slika 2.1. Snopovi brnistre , ubrani u okolici Šibenika i dopremljeni na TTF

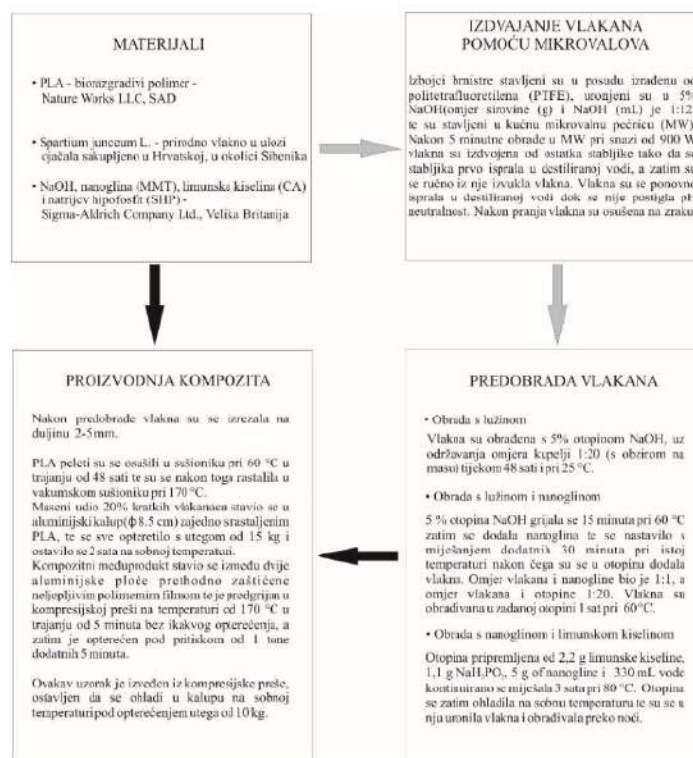
Pretpostavka je da stabljika brnistre sadrži zadovoljavajuću dužinu vlakana i daje odgovarajući prinos biomase. Prinos biomase ovisiti će o agroekološkim uvjetima lokacija rasta. Kako bi se izdvojila tekstilna vlakna iz biljke potrebno je obaviti branje brnistre sredinom 8. mjeseca (kolovoza) kada su vlakna zrela i pogodna za daljnje procesuiranje.

S obzirom da učinkovitost kompozitnih materijala ojačanih vlaknima ovisi o nekoliko faktora koji uključuju:

1. kemijsku kompoziciju vlakana i polimera
2. strukturu vlakana i polimera
3. fizikalna svojstva vlakna i polimera
4. mehanička svojstva vlakna i polimera
5. orijentaciju vlakana
6. interakciju vlakna i polimerne matrice,

neophodno je bilo započeti istraživanje dobivanjem samih vlakana i ispitivanjem njihove kvalitete.

Prema ranijim istraživanjima je utvrđeno da je vrlo učinkovit postupak izdvajanja vlakana uz dodatak lužine (NaOH). Do sada se najučinkovitijom pokazala obrada s 5% NaOH.



Slika 2.3. Opis metode izdvajanja vlakana brnistre pomoću mikrovalova i NaOH te njihovo daljnje modificiranje

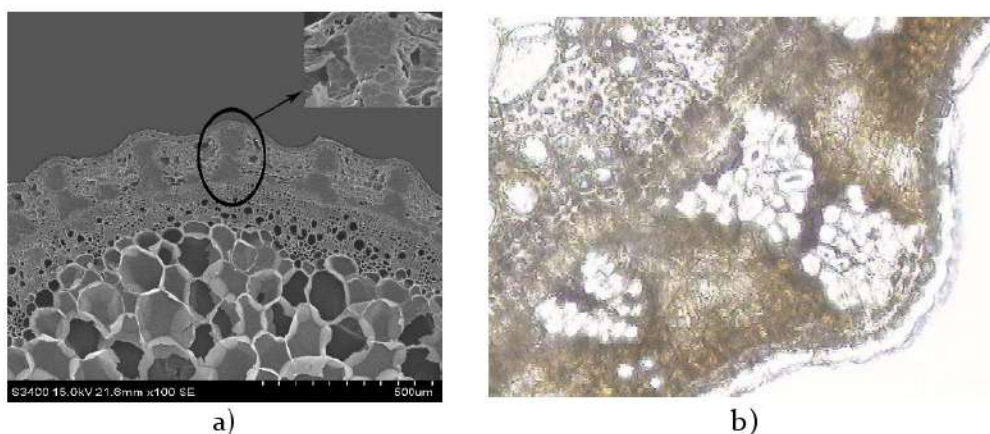


Slika 2.4. Brnistrina vlakna

2.2. Morfološka analiza stabljike brniste primjenom mikroskopa

Najvažniji dio ispitivanja kod morfološke analize stabljike brniste bio je **analiza poprečnog presjeka** stabljike sa ciljem lociranja celulozних vlakana.

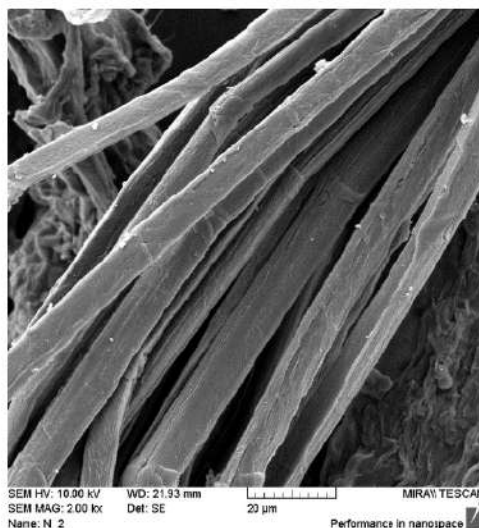
Ispitivanje se provodi na skenirajućem i svjetlosnom mikroskopu na način da se prvo pripremi tanki poprečni presjek stabljike na specijaliziranom uređaju za rezanje koji se zove mikrotom. Ovisno o vrsti daljnjeg mikroskopiranja (skenirajući ili optički/svjetlosni mikroskop) preparat se dodatno priprema.



Slika 2.5. Poprečni presjek stabljike brniste snimljen na a) elektronskom mikroskopu i b) svjetlosnom mikroskopu

2.3. Morfološka analiza dobivenih vlakana iz brnistre primjenom SEM mikroskopa

Za snimanje na skenirajućem elektronskom mikroskopu uzorak se sa svrhom bolje vodljivosti "napario" sa tankim slojem metala (krom) kako bi se spriječilo nastajanje tzv "charging" efekta na SEM slikama.



Slika 2.6. Morfološka karakterizacija uzoraka vlakna brnistre na Mira LMU FE-SEM, Tescan mikroskopu

2.4. Dobivanje vlakana iz miskantusa za potrebe proizvodnje biokompozita na TTF

Prva iz kategorije energetskih kultura na kojoj se ispituje mogućnost primjene za proizvodnju biokompozita je miskantus.



a)



b)

Slika 2.7. a) Snopovi miskantusa na TTF i b) Priprema stabljike miskantusa za daljnju laboratorijsku obradu

Koristila se ista metoda maceriranja koja je kod brnistre dala zadovoljavajuće rezultate. Usitnjene dijelove stabljike miskantusa obradilo se uz pomoć mikrovalova u Kupelji koja sadrži 5% NaOH.

Tablica 2.1. Kupelj za obradu stabljike miskantusa s NaOH

Kupelj: Volumen 400 mL	Mikrovalna obrada
Kupelji	5% NaOH
Parametri:	P = 900 W; t=20 min;
Komentari:	Stabljika je potpuno omekšana, ali vlakna se nisu uspjela izdvojiti

Korištenje iste metode maceriranja kao i kod brnistre, 5% NaOH uz pomoć mikrovalova, nije dalo zadovoljavajuće rezultate te se nisu uspjela izdvojiti vlakna.



Slika 2.8. Stabljika miskantusa obrađena s 5% NaOH uz pomoć mikrovalova

Intenzivnim pregledom literature je utvrđeno da su se do sada iz miskantusa najčešće izdvajala kratka vlakna u obliku celulozne pulpe s mogućnošću primjene u proizvodnji biokompozitnih materijala.

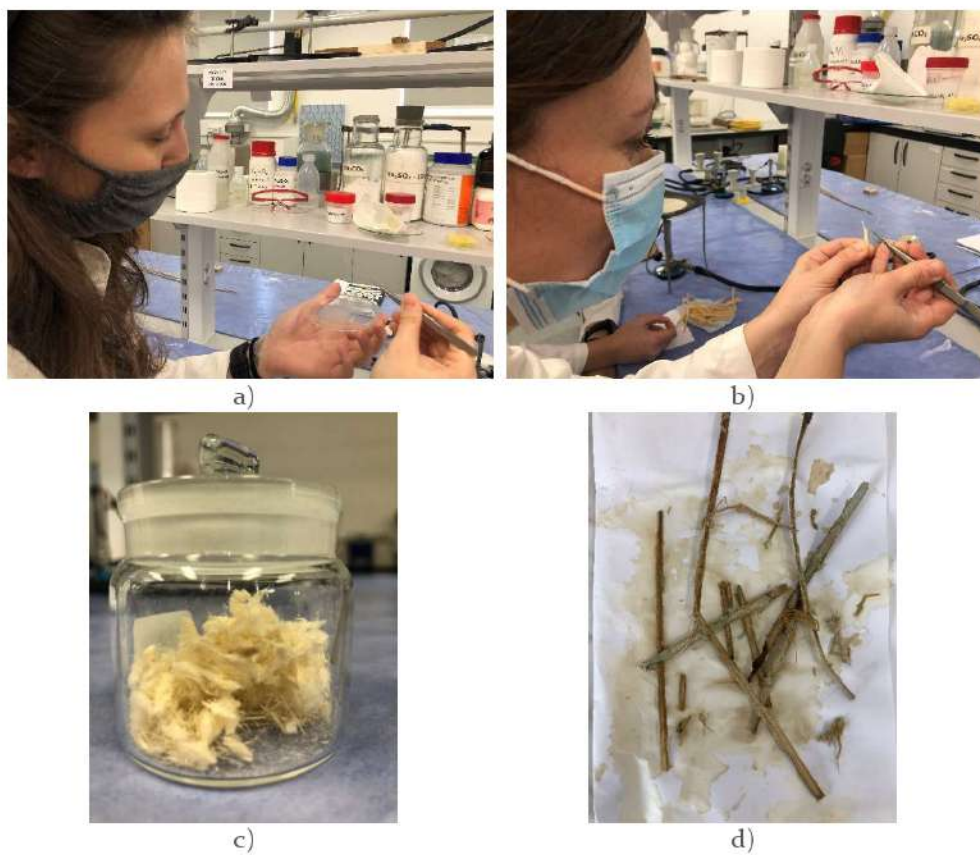
Receptura korištena u ovom ispitivanju je modificirana u odnosu na recepture pronađene u literaturi te je umjesto octene kiseline korištena limunska kiselina.

Tablica 2.1. Kupelj za obradu stabljike miskantusa s H₂O₂ i limunskom kiselinom

Kupelj: Volumen 400 mL	Mikrovalna obrada			Ultrazvučna obrada		
	H ₂ O ₂	H ₂ O	Limunska kiselina	H ₂ O ₂	H ₂ O	Limunska kiselina
Kupelj ₂ (8% H ₂ O ₂) 1:4:5	10%	40%	50%	/	/	/
Kupelj ₃ (15% H ₂ O ₂) 1:4:5	10%	40%	50%	/	/	/
Kupelj ₄ (30% H ₂ O ₂) 1:4:5	10%	40%	50%	10%	40%	50%
Parametri:	P = 900 W; t=25 min;			f ₁ = 80 Hz (60 min), f ₂ = 37 Hz (90 min); t = 150 min		
Komentari:	Mogućnost izvlačenja nešto dužih vlakana u rasponu od 0,5 do 5 cm za Kupelj ₂ i Kupelj ₃ dok nakon obrade u Kupelj ₄ nastaje celulozna			Stabljika je ostala i dalje kompaktna te se nisu uspjela izdvojiti duga niti kratka vlakna		

	pulpa kratkih vlakanaca duljine manje od 0,5 cm	
--	----------------------------------------------------	--

Variranjem koncentracije vodikovog peroksida (H_2O_2) u kupelji od 8 do 30% uvidjelo se kako viša koncentracija peroksida u Kupelji₄ (30%) omogućava dobivanje kratkih vlakanaca duljine do 0,5 cm, dok niže koncentracije peroksida u Kupeljima 2 i 3 (8 i 15%) omogućavaju izdvajanje dužih vlakana iz stabljike miskantusa (slika 2.7). Osim mikrovalne obrade korištena je i ultrazvučna obrada za Kupelji₄, ali na taj način se nisu uspjela izdvojiti vlakna iz stabljike miskantusa.

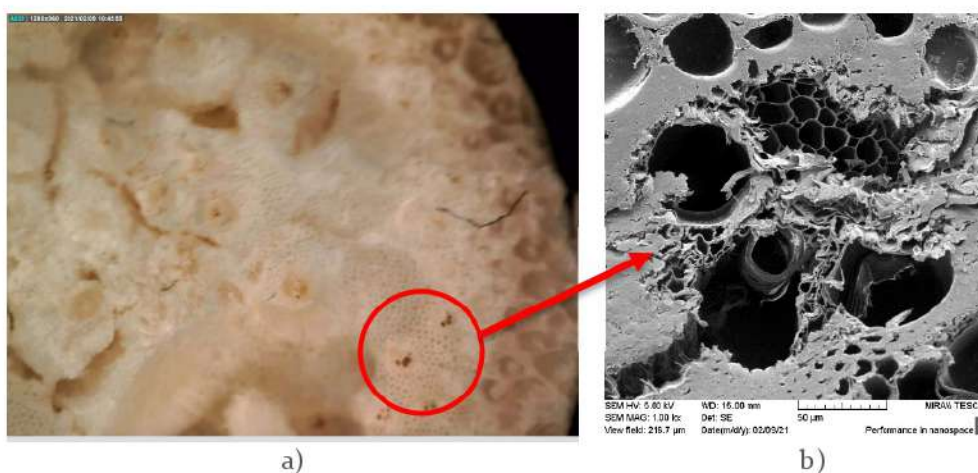


Slika 2.9. a) Izdvajanje vlakanaca nakon obrade u Kupelji₂, b) Izdvajanje vlakanaca nakon obrade u Kupelji₃, c) Izdvajanje vlakanaca nakon obrade u Kupelji₄ primjenom mikrovalova i d) Izdvajanje vlakanaca nakon obrade u Kupelji₄ primjenom ultrazvuka



Slika 2.10. Ostatak stabljike miskantusa nakon obrada sa svrhom izdvajanja vlakana u a) 5% NaOH lužini i b) H₂O₂ i limunska kiselina

2.5. Morfološka analiza stabljike miskantusa primjenom mikroskopa

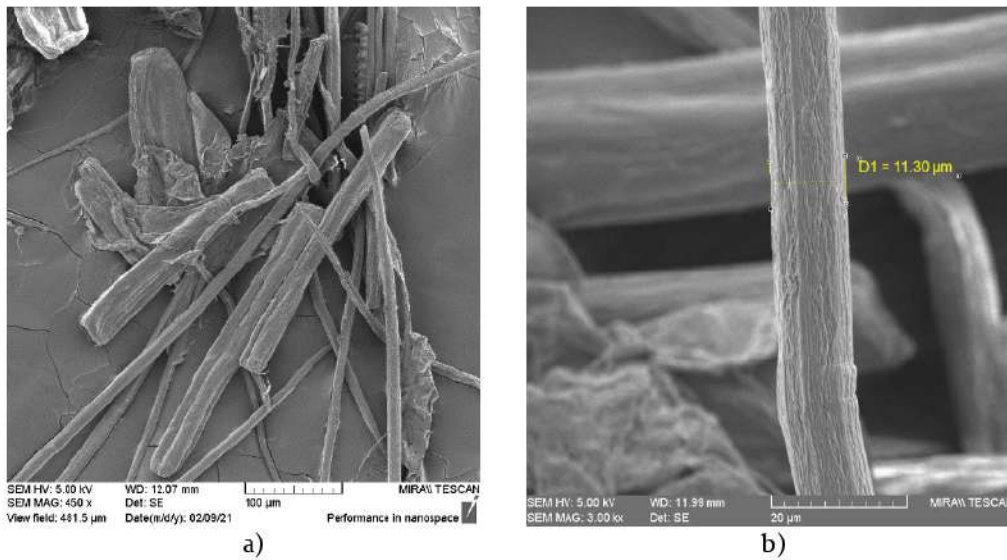


Slika 2.11. Morfološka analiza poprečnog presjeka stabljike miskantusa gdje je a) vidljiv snop vlakana primjenom Dino lite svjetlosnog mikroskopa i b) uvećan detalj područja gdje se nalaze vlakna primjenom SEM mikroskopa.

2.6. Morfološka analiza dobivenih vlakana iz miskantusa primjenom SEM mikroskopa



Slika 2.12. a) Morfološka karakterizacija uzoraka miskantusa na Mira LMU FE-SEM, Tescan mikroskopu i b) Kemijska analiza uzoraka miskantusa korištenjem EDS detektora Oxford Instruments, X-Max^N.



Slika 2.13. Morfološka karakterizacija uzoraka miskantusa na Mira LMU FE-SEM, Tescan mikroskopu gdje je prikazana a) celulozna pulpa s nečistoćama i b) pojedinačno celulozno vlakno.

Zaključno:

Novost u ovom projektu je što će se ostatak biomase preostao nakon izdvajanja vlakana, koji predstavlja minimalno 90% ukupne mase, u potpunosti iskoristiti za proizvodnju biogoriva. Ostatak biomase se nakon provedenih ispitivanja na TTF-u, prilikom čega su izdvojena celulozna vlakna, vraća na AFZ za daljnja istraživanja mogućnosti primjene za proizvodnju biogoriva (bioplina ili peleta).

Istraživanje kvalitete biomase za potrebe proizvodnje biokompozita i biogoriva na AZF

Aktivnost:

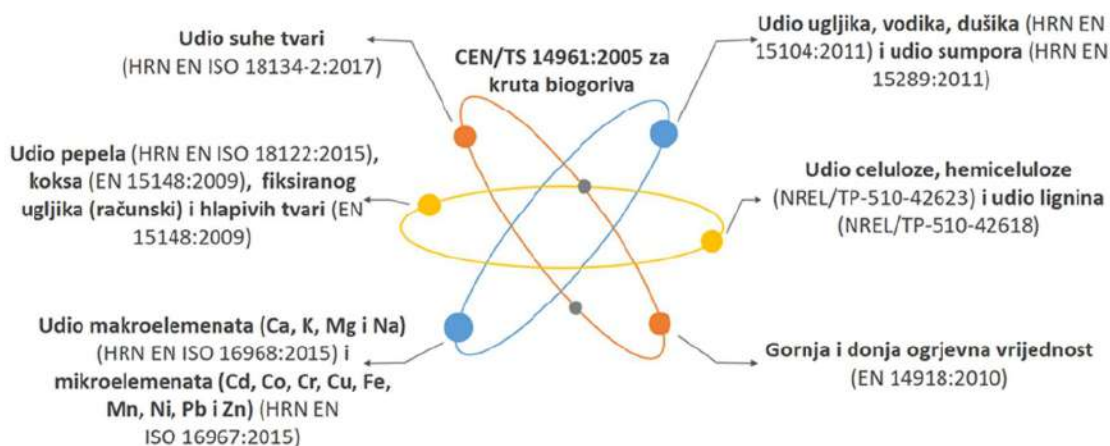
Opis aktivnosti: utvrđivanje energetske svojstava (fizičko – kemijska, strukturalna, elementarna i ogrjevnost svojstva) biomase (*Miscanthus x giganteus*, *Sida hermaphrodita*, *Arundo donax* L., *Spartium Junceum* L.)

3. Utvrđivanje energetske svojstava biomase

Biomasa, kao i njeni produkti, obnovljiv je izvor energije i dovoljno sličan krutim fosilnim gorivima, koja nakon prerade omogućava njihovu djelomičnu zamjenu. Osim što se korištenjem biomase dobiva energija, također se na ekološki prihvatljiv način zbrinjava i iskorištava otpad i ostatak iz poljoprivrede i drugih industrijskih djelatnosti.

Biomasi je moguće pretvoriti u energiju različitim procesima ovisno o vrsti i kakvoći sirovine; željenom obliku energije; načinu upotrebe, okolišnim normama, ekonomskim mogućnostima i drugim. Najčešći odlučujući čimbenici su željeni oblik energije te vrsta i kvaliteta sirovine.

Da bi određena vrsta sirovine (*Miscanthus x giganteus*, *Sida hermaphrodita*, *Arundo donax* L., *Spartium Junceum* L.) i postala potencijalni izvor energije u obliku biomase, moraju se utvrditi njene fizičko – kemijske, strukturalne te energetske karakteristike biomase te ogrjevnost vrijednosti zbog boljeg uvida u ekonomsku isplativost kod proizvodnje različitih oblika zelene energije (Slika 3.1).



Slika 3.1. Prikaz provedenih analiza na biomasi u svrhu određivanja energetskih karakteristika biomase

3.1. Priprema uzoraka za analizu

Nakon zaprimanja uzoraka u laboratorij, uzorci su **obilježeni** (tablica 3.1.) i **upisani** zajedno s pripadajućim podacima (naziv uzorka, datum prikupljanja, te šifra uzorka - kojom se uzorak označava kod provođenja svih analiza - slika 3.2.).

Tablica 3.1. Popis uzoraka

1. godina (2019/2020)			
II. Rok (1. mjesec 2020.) - ZIMA			
RB	Naziv uzorka	Datum	ŠIFRA
1.	virđžinijski slijez	Jesen 2019	BK1
2.	miskantus	Jesen 2019	BK2
3.	miskantus presadnice	1. mjesec 2020	BK3
4.	miskantus rizomi	1. mjesec 2020	BK4
5.	divovska trska	1. mjesec 2020	BK5
6.	brnistra*	1. mjesec 2020	BK6



Slika 3.2. Uzorci označeni I pripremljeni za analize

3.2. Određivanje veličine čestica uzoraka prosijavanjem

Raspodjela veličine čestica (prosijavanje) je metoda kojom se nakon mljevenja uzorka određivala distribucija čestica te su se odvojile frakcije određenih veličina za daljnje analize. Distribucija čestica provodila se prema modificiranoj standardnoj metodi pomoću sito tresilice (slika 3.3.), sa sitima poroziteta 2 mm, 1,25 mm, 630 μm , 300 μm , 160 μm . Nakon čega se utvrđivao udio pojedinih čestica.



Slika 3.3. Sito tresilica (AS 200, Retsch GmbH, Njemačka)

Na tehničkoj vagi odvagane su mase praznih sita i dna te 100 g uzorka. Sita su posložena prema veličini na sito tresilicu te se u njih stavio odvagnuti uzorak. Uzorak je podlegnut trešnji, amplitude 1 mm u trajanju od 10 minuta. Po završetku na situ su ostale čestice uvjetovane veličinom sita. Kako bi se odredila distribucija čestica, sita su ponovno izvagana te se izračunao udio (%) pojedinih frakcija (grubih : srednjih : finih).

3.3. Uzorkovanje

Uzorkovanjem (metoda četvrtanja) je smanjena količina uzorka razdvajanjem. Usitnjeni uzorak se izvaga kako bi se procijenila potrebna masa za sve analize. Isipao se na radnu površinu te oblikovao u formu stošca, potom u formu diska te se dijagonalno podjelio na 4 jednaka dijela (slika 3.4.). Dva su se nasuprotna dijela odbacila, dok se ostatak ponovo miješao i postupak se ponavljao dok se nije dobio uzorak odgovarajuće mase.



Slika 3.4. Uzorkovanje uzorka metodom četvrtanje

Nakon provedenih procesa, svaki uzorak bit će analiziran u tri ponavljanja, standardnim metodama, kako bi se osigurala ponovljivost rezultata.

3.4. Udio početne suhe tvari i laboratorijske suhe tvari

Suha tvar, jedan je od najvažnijih parametara za određivanje kvalitete biomase, a određuje se neposredno nakon prikupljanja uzoraka.

Suha tvar predstavlja preostali dio biomase nakon uklanjanja sadržaja vode. Viši udio suhe tvari, odnosno niži udio vode, poboljšava kvalitetu biomase. Također s ekonomskog pogleda iskorištavanja biomase u energetske svrhe, visok sadržaj vode povećava ekonomsku bilancu zbog potrebe sušenja biomase (slika 3.5.).



Slika 3.5. Priprema uzoraka za analizu suhe tvari (lijevo); Laboratorijska sušnica Model 30-1060, Memmert, Njemačka (desno)

Početna suha tvar, određuje se kako bi se utvrdilo koliko određena sirovina sadrži vlage neposredno nakon sakupljanja uzoraka te koliko će se energije utrošiti na njeno sušenje prije prerade ili obzirom na količinu vlage koji način pretvorbe biomase u energiju je najprihvatljiviji za određenu vrstu biomase.

Laboratorijska suha tvar određuje se kako bi se odredila vlaga u uzorcima koji će se podvrgnuti ostalim analizama, te kao takva ulazi u sve daljnje proračune.

Standardna metoda za određivanje suhe tvari je HRN EN ISO 18134-2:2017.

3.5. Udio pepela

Pepeo je anorganski ostatak goriva nakon potpunog izgaranja. Prilikom spaljivanja u potpunosti izgaraju gorive, organske tvari iz goriva i u porculanskoj posudici ostaje samo mineralna komponenta odnosno pepeo. Sadržaj pepela se određuje iz mase ostatka nakon spaljivanja uzorka.



Slika 3.6. Određivanje sadržaja pepela; uzorci prije analize (lijevo), analize pepela u mufolnoj peći (sredina), uzorci nakon analize (desno)

Određivanje sadržaja pepela (Slika 3.6.) provodi se u mufolnoj peći (Nabertherm B170 Lilienthal, Njemačka), sukladno standardnoj metodi HRN EN ISO 18122:2015. Aparatura koja se koristi je mufolna peć, eksikator, porculanski tanjur, porculanski lončići i analitička vaga.

3.6. Udio koksa

Koks je ostatak suhe destilacije te je njegov sadržaj poželjno svojstvo sirovine jer predstavlja sekundarni ugljen koji nastaje pri višim temperaturama

Analiza koksa (slika 3.7.) predstavlja proces u kojem na vrlo visokoj temperaturi dolazi do izgaranja gorivih i hlapivih tvari prilikom čega zaostaje koks. Određivanje udjela koksa određuje prema EN 15148:2009 metodi u mufolnoj peći (Nabertherm B170, Lilienthal, Njemačka). Aparatura koja se koristi je mufolna peć, eksikator, porculanski tanjur, porculanski lončići s poklopcima i analitička vaga



Slika 3.7. Analiza koksa (lijevo), uzorci prije i nakon analize (desno)

3.7. Udio fiksiranog ugljika

Pojam **fiksirani ugljik** (C_{fix}) se odnosi na čvrstu frakciju koja ostaje nakon isparavanja hlapivih komponenti. Određuje se sukladno metodi EN 15148:2009.

3.8. Udio ukupnog ugljika (C), vodika (H), dušika (N), sumpora (S) i kisika (O) u ulaznim sirovinama

Ugljik (C) je osnovni i najvažniji element svih vrsta goriva. Sadržaj ugljika u biomasi varira u intervalu od 42 % – 71 %, a ogrjevna vrijednost mu se povećava s većim sadržajem ugljika. U gorivu se ne nalazi u slobodnom obliku, već vezan s vodikom, kisikom, dušikom i sumporom ili drugim atomom ugljika.

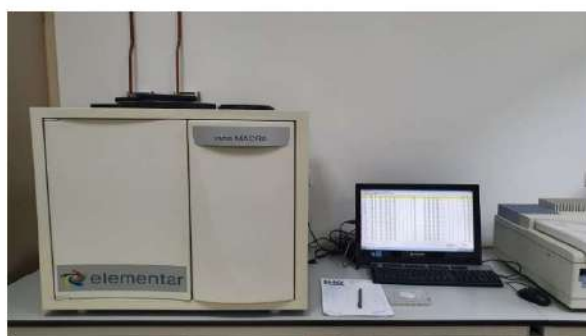
Vodik (H) je drugi najvažniji element u biomasi, a onaj vodik koji je vezan za ugljik, tzv. slobodni vodik, aktivan je u stvaranju biomase, stvaranju vode i oslobađanju topline, te na taj način povećava ogrjevnju vrijednost goriva. U gorivu se nalazi u obliku raznih spojeva, no najčešće kao ugljikovodik ili voda.

Kisik (O) je, kao građevni element, nepoželjan u biomasi jer veže ugljik te na taj način snižava vrijednost grijanja goriva. No prisutan je i u obliku spojeva s drugim elementima, čineći ih manje, više ili sasvim negorivim, a njegov sadržaj u biomasi je najčešće između 35 % - 45 %.

Sumpor (S) je također nepoželjan element, a u biomasi se nalazi u tragovima. Vrlo je štetan za okoliš ako se veže na organsku tvar, no usporedno s fosilnim gorivima, izgaranjem biomase emitira se znatno manja količina sumporovog (IV) oksida (SO₂).

Dušik (N) ne sudjeluje u procesu izgaranja i ne razvija toplinu te time smanjuje ogrjevnju vrijednost goriva. U osnovi je inertan, iako se endotermno veže s kisikom pri visokim temperaturama te postaje odgovoran je za većinu emisija dušičnih oksida (NO_x) proizvedenih izgaranjem biomase. Također se u gorivu nalazi u obliku dušikovih organskih spojeva te kao takav negativno utječe na aktivnosti drugih elemenata s kojima je vezan. Niži sadržaj dušika u gorivu trebao bi dovesti do niže emisije NO_x. Sadržaj dušika u biomasi najčešće varira od 0,2 % do 1 %.

Količine organskih elemenata (CHNS) prisutne u uzorku, analiziraju se uz pomoć Vario Macro Elemental analizatora (Elementar Analysensysteme GmbH, Njemačka)(slika 3.8.) prema standardnoj metodi HRN EN 15104:2011 (za ugljik, vodik i dušik) te HRN EN 15289:2011 (za sumpor).



Slika 3.8. CHNS Vario Macro Elemental analizator

Uzorci se pripremaju (slika 3.9.) u tri ponavljanja i paralelno s uzorcima priprema se i standard, na način da se u aluminijsku foliju zapakira odnosno pripremi

takozvana “bombica” u koju se odvažuje uzork uz dodatak aditiva (Wolfram(VI)-Oxid powder).



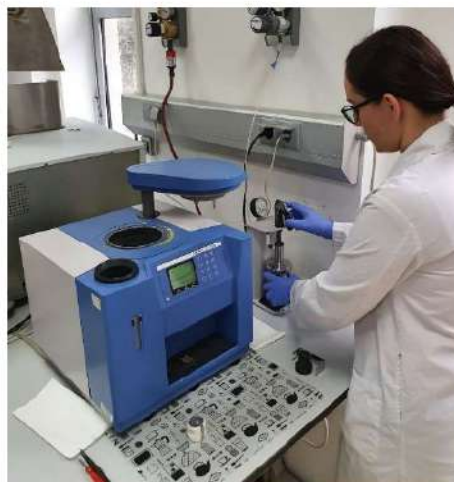
Slika 3.9. Priprema uzoraka za analizu CHNS

3.9. Ogrjevna vrijednost

Ogrjevna vrijednost predstavlja količinu toplinske energije koja se može dobiti pretvorbom biomase. Na ogrjevnu vrijednost najviše utječu kemijski sastav i vlažnost biomase. Ogrjevna vrijednost određuje se mjerenjem u kalorimetru u standardnim uvjetima i svojstvena je za svaku kemijsku tvar. Razlikuju se gornja i donja ogrjevna vrijednost.

3.10. Gornja ogrjevna vrijednost

Gornja ogrjevna vrijednost određuje se korištenjem standardne metode EN 14918:2010 u adijabatskom kalorimetru (IKA C200 Analysentechnik GmbH, Njemačka) (slika 3.10.). Gornja ogrjevna vrijednost (H_g, HHV) predstavlja onu količinu topline koja nastaje potpunim izgaranjem jedinične količine goriva, pri čemu se dimni plinovi ohlade na 25 °C, a vlaga iz dimnih plinova izluči kao kondenzat. To je najveća moguća energija koja se može dobiti izgaranjem nekog goriva.



Slika 3.10. Analiza ogrjevnosti

Aparatura koja se koristi je adijabatski kalorimetar (IKA C200 Analysentechnik GmbH, Njemačka), kvarcne posudice, pamučni končić i kisik (O_2).

3.11. Donja ogrjevna vrijednost

Donja ogrjevna vrijednost (H_d , LHV) predstavlja onu količinu topline koja nastaje potpunim izgaranjem jedinične količine goriva, pri čemu se dimni plinovi ohlade na $25^\circ C$ (do temperature iznad rosišta vodene pare ili pare sumporne kiseline, ako gorivo sadrži sumpor), a vlaga u dimnim plinovima ostaje u obliku pare i toplota kondenzacije ostaje neiskorištena. Na donju ogrjevnost utječe sadržaj vlage i maseni udio vodika u gorivu. Donja ogrjevna vrijednost manja je od gornje ogrjevnosti za toplinu koja je utrošena na isparavanje vode i sumporne kiseline iz goriva ili vode nastale pri gorenju.

Za izračunavanje donje ogrjevnosti u izračunu se koriste dobiveni podaci sadržaja vodika te gornje ogrjevnosti.

3.12. Utvrđivanje mikro i makro elemenata

Elementarni sastav ima značajan utjecaj na kvalitetu biomase i parametre procesa izgaranja te može uzrokovati probleme u pećima, kroz pojavu šljake pepela, korozije i prljavštine. Kemijski sastav korištene biomase usko je povezan s opsegom ovih problema. U sastavu biomase najčešće se nalaze slijedeći mikro i makro elementi: natrij (Na), kalcij (Ca), kalij (K), magnezij (Mg), krom (Cr), kobalt (Co), olovo (Pb), mangan (Mn), željezo (Fe), kadmij (Cd), nikal (Ni), cink (Zn), silicij (Si), klor (Cl), bakar (Cu) i titan (Ti). Kako sastav biomase utječe na sastav pepela, koji među ostalim čine i teški metali (Cr, Co, Pb, Mn, Fe, Cd, Ni, Zn, Si, Cl, Cu i Ti), poželjan je što niži udio istih kako bi se krajnje zbrinjavanje pepela nakon izgaranja moglo obaviti na ekološki prihvatljiv način.

Analiza mikro i makro elemenata provodi se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (Perkin Elmer, AAnalyst 400) (slika 45), uz prethodnu pripremu uzoraka izgaranjem u mikrovalnoj peći za pripremu uzorka (ETHOS D „Milestone“, Velika Britanija) prema standardnim metodama (HRN EN ISO 16967:2015, HRN EN ISO16968:2015).

Od mikroelemenata istraženi su udjeli željeza (Fe), cinka (Zn), bakra (Cu), mangana (Mn), kroma (Cr), olova (Pb), nikla (Ni), kadmija (Cd) i kobalta (Co), a od makroelemenata istraženi su udjeli natrija (Na), kalija (K), kalcija (Ca) i magnezija (Mg).



Slika 3.11. Analiza mikro i makro elemenata na AAS

Aparatura koja se koristi su mikrovalna peć za pripremu uzorka (ETHOS D „Milestone“, Velika Britanija), atomski apsorpcijski spektrometar, AAS (Perkin Elmer, AAnalyst 400), acetylen, standardi i 1 % HNO₃.

Zbog potresa koji je zadesio grad Zagreb, Laboratorij za istraživanje biomase i energetske iskoristivost u poljoprivredi Agronomskog fakulteta je bio u potpunosti razrušen i između ostalog, uništene su lampe za određivanje mikro i makro elemenata te teških metala. Zahvaljujući ovom projektu i mogućnosti kupnje istih, analize će biti provedene, jer su uzorci bili spremljeni pa su neoštećeni. Temeljem toga najljepše se zahvaljujemo na dozvoli za prenamjenu sredstava!

4. Nabavljena oprema

Element projekta 3: Proizvodnja biogoriva iz nusproizvoda novorazvijenim tehnološkim rješenjima

Aktivnost: 3.3. Nabava opreme, edukacija i provedba ispitivanja

4.1. Popis kupljenih uređaja

1. Ormar za hlapive i zapaljive kemikalije (nema dodatnih specifikacija) (slika 4.1. i 4.2.)



Slika 4.1. Ormar za zapaljive kemikalije

2. Laboratorijska sušara (Retsch, Type: TG200, Germany) (slika 4.3.)



Slika 4.2. Laboratorijska sušara

3. Titrator (Metrohm, Type: Eco titrator, Switzerland) (Slika 4.4.)



Slika 4.3. Laboratorijski titrator

4. Bioplinsko postrojenje (Croteh, Type: Croteh biogas system 15, Croatia) (slika 4.5.)



Slika 4.4. Bioplinsko postrojenje u laboratoriju

5. Slike potresa





6. Diseminacija rezultata

- Krička, T., Bischof, S. (2020). Dizajn naprednih biokompozita iz energetski održivih izvora, Book of Abstracts of 55th Croatian & 15th International Symposium on Agriculture February 16 – 21, 2020. Vodice, Croatia, Mioč, B., Širić, I. (ur.), University of Zagreb, Faculty of Agriculture, Zagreb, Croatia, 2020., ISSN 2459-5551, pp. 304-305.
- Grubor, M., Jurišić, V., Bilandžija, N., Kovačević, Z., Krička, T. (2020). Arundo donax L. kao sirovina u biorafinerijskom procesu, Proceedings of 55th Croatian & 15th International Symposium on Agriculture February 16 – 21, 2020. Vodice, Croatia, Mioč, B., Širić, I. (ur.), University of Zagreb, Faculty of Agriculture, Zagreb, Croatia, 2020., ISSN 2459-5543, pp. 558-563.
- Matin, A., Bilandžija, N., Voća, N., Leto, J., Bischof, S. (2020). Proizvodnja energije iz sječke Side hermaphrodite kao čvrstog biogoriva, Proceedings of 55th Croatian & 15th International Symposium on Agriculture February 16 – 21, 2020. Vodice, Croatia, Mioč, B., Širić, I. (ur.), University of Zagreb, Faculty of Agriculture, Zagreb, Croatia, 2020., ISSN 2459-5543, 573-577.
- Kovačević, Z., Bischof, S., Fan, M.: Nanobicomposites reinforced with Spanish broom (*Spartium junceum* L.) fibres, Book of Proceedings 13th International Scientific-Professional Symposium Textile Science and Economy-Chinese-Croatian Forum 2020, Petrak, S., Zdraveva, E., Mijović, B. (ur.), University of Zagreb Faculty of Textile Technology, Zagreb 2020., ISSN 2584-6450, pp. 214-219.
- Kovačević, Z., Bischof, S.: Spanish broom (*Spartium junceum* L.) – a valuable raw material in the biocomposites production, Book of Abstracts of 55th Croatian & 15th International Symposium on Agriculture February 16 – 21, 2020. Vodice, Croatia, Mioč, B., Širić, I. (ur.), University of Zagreb, Faculty of Agriculture, Zagreb, Croatia, 2020., ISSN 2459-5551, pp. 302-304.

Za web stranicu materijale izradili:

1. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

- prof. dr. sc. Tajana Krička
- doc. dr. sc. Nikola Bilandžija
- prof. dr. sc. Josip Leto
- Mateja Grubor, mag.ing.agr
- Anamarija Peter, mag.ing.agr

2. Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu

- Prof.dr.sc. Sandra Bischof
- Dr.sc. Zorana Kovačević