

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Marko Boldin

Zagreb, 2013.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Irena Žmak, dipl. ing.

Student:

Marko Boldin

Zagreb, 2013.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Ireni Žmak na nesebičnoj pomoći, susretljivosti i brojnim savjetima čime je omogućila da ovaj rad završim na što bolji način.

Želio bih zahvaliti prof. dr. sc. Mladenu Šerceru i tehničkom suradniku Miodragu Kataleniću na pomoći i savjetima prilikom izrade kompozita ojačanog slamom, te tehničkim suradnicima Božidaru Bušetinčanu i Vesni Đurđi na velikoj pomoći oko eksperimentalnog dijela rada.

Na kraju bih zahvalio cijeloj svojoj obitelji koja mi je pružala veliku potporu tijekom cijelog studija pa tako i sada prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Marko Boldin



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **MARKO BOLDIN** Mat. br.: 0035170893

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **SLAMA KAO OJAČALO U BIORAZGRADIVIM POLIMERNIM KOMPOZITIMA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **STRAW AS REINFORCEMENT IN BIODEGRADABLE POLYMERIC COMPOSITES**

Opis zadatka:

Porast svijesti o potrebnoj brizi za okoliš i novi zakonski propisi usmjeravaju proizvođače na traženje novih materijala za izradu proizvoda - i to materijala koji bi bili više prijateljski prema okolišu. U automobilskoj je industriji već uobičajeno korištenje kompozitnih materijala od prirodnih vlakana u polipropilenskoj matrici. Manje je istražena primjena biološki razgradivih polimera kao matrice za kompozitni materijal.

Prirodna vlakna posjeduju brojne prednosti u odnosu na sintetska, npr. manje su mase, reciklična su i biorazgradiva. Slama, kao jedan od predstavnika prirodnih vlakana je poljoprivredni nusproizvod, nastao odvajanjem žitarica od suhe stajljike. Približno se jedna trećina slame upotrebljava kao stelja za stoku, trećina se podorava, dok trećina ostaje na raspolaganju za potencijalno recikliranje. U Hrvatskoj je u 2011. godini proizvedeno nešto više od milijun tona slame, dakle već samo u našoj zemlji ostaje neiskorišteno ukupno oko 350.000 tona različitih vrsta slame.

U ovom je radu potrebno:

- 1) Opisati mogućnosti recikliranja otpadne slame
- 2) Istražiti prednosti i nedostatke slame kao ojačala u kompozitnim materijalima
- 3) Navesti svojstva, vrste i primjenu biorazgradivih vrsta polimernih materijala
- 4) Izraditi uzorke kompozitnog materijala ojačanog slamom s polimernom biorazgradivom matricom
- 5) Provesti ispitivanja mehaničkih svojstava dobivenih uzoraka
- 6) Analizirati rezultate i donijeti zaključke.

Zadatak zadan: Rok predaje rada: Predviđeni datum obrane:
2. srpnja 2013. 4. srpnja 2013. 10., 11. i 12. srpnja 2013.
Zadatak zadao: Predsjednik Povjerenstva:

Doc. dr. sc. Irena Žmak

Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY	VIII
1. UVOD	1
2. MOGUĆNOSTI RECIKLIRANJA OTPADNE SLAME	2
2.1. Slama u građevinarstvu	2
2.1.1. Svojstva slame kao građevnog materijala	2
2.1.2. Kuće od bala slame.....	7
2.1.2.1. Povijest.....	7
2.1.2.2. Stilovi gradnje	8
2.1.2.2.1. Gradnja nebraskanskom metodom	8
2.1.2.2.2. Metoda laganih konstrukcijskih okvira s nosećim zidom od bala slame	9
2.1.2.2.3. Metoda popunjavanja	10
2.1.2.2.4. Metoda zidanja s balama	11
2.1.2.2.5. Ostale aspekti gradnje s balama slame	11
2.1.2.3. Trajnost kuća od slame.....	12
2.1.3. Ploče od prešane slame	12
2.2. Slama kao materijal za izradu papira	13
2.2.1. Jednogodišnje biljke u proizvodnji vlakana	13
2.2.2. Slama u proizvodnji vlakana	14
2.2.3. Proizvodnja celuloze iz slame	15
2.3. Biomasa od slame.....	16
2.3.1. Što je biomasa?.....	16
2.3.2. Proizvodnja energije iz slame	19
2.3.2.1. Svojstva slame kao goriva.....	20
2.3.2.2. Briketi ili peleti od slame	22
2.3.3. Ostali oblici energije iz slame	24
2.3.3.1. Anaerobna digestija.....	24
2.3.3.2. Alkoholna fermentacija	29

2.3.3.2.1. Celulozni etanol.....	29
2.3.3.2.2. Metanol.....	31
2.3.3.3. Rasplinjavanje	31
2.4. Kompostiranje slame.....	32
2.5. Primjena slame od zobi u zdravstvu.....	35
2.6. Slama kao ojačalo u kompozitnim materijalima	36
3. BIORAZGRADIVI POLIMERNI MATERIJALI.....	38
3.1 Biopolimeri.....	40
3.2. Biorazgradivi polimeri	43
3.2.1. Biorazgradivi polimeri na škrobnoj osnovi	43
3.2.2. Biorazgradivi polimeri na celuloznoj osnovi	45
3.2.3. Biorazgradivi polimeri na bazi soje.....	46
3.3.4. Poliesteri polilaktičke kiseline (PLA)	47
3.3.5. Poli(hidroksialkanoati) (PHA)	49
3.3.6. Poli(3-hidroksibutirat) (PHB)	50
3.3.7. Ostali biorazgradivi polimeri	51
4. EKSPERIMENTALNI DIO.....	53
4.1. Izrada kompozitnog materijala ojačanog slamom s polimernom biorazgradivom matricom	53
4.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava	58
4.2.1. Međuslojna smična čvrstoća	58
4.2.2. Žilavost.....	62
4.2.3. Savojna čvrstoća i savojni modul elastičnosti.....	66
5. ZAKLJUČAK	75
LITERATURA.....	76

POPIS SLIKA

Slika 1. Kuća od slame	2
Slika 2. Ovisnost toplinske vodljivosti o gustoći slame.....	4
Slika 3. Bala slame spremna za gradnju.....	6
Slika 4. Prva kuća izgrađena od bala slame	7
Slika 5. Gradnja kuće nebraskanskom metodom	9
Slika 6. Gradnja kuće metodom laganih konstrukcijskih okvira	10
Slika 7. Gradnja kuće metodom popunjavanja.....	11
Slika 8. Presjek zida kuće građene od bala slame	12
Slika 9. Ploče od prešane slame	13
Slika 10. Shema diskontinuiranog procesa proizvodnje papira od slame	16
Slika 11. Načelna shema proizvodnje energije iz biomase	18
Slika 12. Ciklus ugljikovog dioksida, nastajanje i primjena biomase.....	19
Slika 13. Energetska vrijednost goriva iz biomase	20
Slika 14. Shematski dijagram elektrane-energane na slamu	22
Slika 15. Peleti od slame	22
Slika 16. Briketi od slame	23
Slika 17. Pogon za peletiranje slame.....	23
Slika 18. Omjer učinka i cijene energenata.....	24
Slika 19. Osnovna shema bioplinskog postrojenja.....	28
Slika 20. Bioplinsko postrojenje PZ Osatine	29
Slika 21. Shematski prikaz proizvodnje etanola iz slame	30
Slika 22. Gorivo iz slame	30
Slika 23. Putovi rasplinjavanja biomase	32
Slika 24. Proces kompostiranja	33
Slika 25. Vrste kompostera	34
Slika 26. „Kompostna“ kuća	35
Slika 27. Zelen (slama) zobi.....	36
Slika 28. Dio unutrašnjosti automobila izrađen od kompozita slama/polipropilen	37
Slika 29. Produkti aerobne razgradnje biorazgradivih polimera.....	38
Slika 30. Oporaba i razgradnja polimera.....	40
Slika 31. Od kukuruza do biopolimera.....	42

Slika 32. Biljke iz kojih se dobiva škrob.....	44
Slika 33. Glavni izvori celuloze	45
Slika 34. Soja.....	46
Slika 35. Polimerizacija polilaktičke kiseline iz cikličkog dimera	47
Slika 36. Primjer upotrebe PLA u medicini	48
Slika 37. Shema kruženja polilaktičke kiseline u prirodi.....	49
Slika 38. SEM stenta presvučenog s biorazgradivim polimerom	52
Slika 39. Priprema uzorka I. s unidirekcionalnim rasporedom slame.....	53
Slika 40. Priprema uzorka II. sa slamom u obliku tkanja	54
Slika 41. Izrada folija od PLA.....	55
Slika 42. Preša PHPVEH 100 u kojoj su uzorci izrađeni.....	55
Slika 43. Vađenje folije iz kalupa	56
Slika 44. Čelijasta (a i b) i kompaktna struktura PLA (c)	57
Slika 45. Izrada epruveta.....	58
Slika 46. Shema ispitivanje međuslojne smične čvrstoće	59
Slika 47. Ispitivanje međuslojne smične čvrstoće na kidalici	60
Slika 48. Epruvete nakon ispitivanja međuslojne smične čvrstoće.....	61
Slika 49. Usporedba međuslojne smične čvrstoće I. i II. uzorka	62
Slika 50. Izgled epruvete na kojoj se ispituje žilavost	63
Slika 51. Charpyjev bat	63
Slika 52. Epruvete nakon ispitivanja žilavosti	65
Slika 53. Usporedba žilavosti I. i II. uzorka	65
Slika 54. Shema ispitivanja savojne čvrstoće.....	66
Slika 55. Ispitivanje savojne čvrstoće	67
Slika 56. Ovisnost sila-progib I. uzorak, 1. i 2. epruveta	69
Slika 57. Ovisnost sila-progib I. uzorak, 3. i 4. epruveta	70
Slika 58. Ovisnost sila-progib I. uzorak, 5. i 6. epruveta	70
Slika 59. Ovisnost sila-progib II. uzorak, 1. i 2. epruveta.....	71
Slika 60. Ovisnost sila-progib II. uzorak, 3. i 4. epruveta.....	71
Slika 61. Usporedba savojne čvrstoće I. i II. uzorka.....	73
Slika 62. Usporedba savojnog modula elastičnosti I. i II. uzorka.....	73

POPIS TABLICA

Tablica 1. Površina i proizvodnja žitarica u 2011. godini	1
Tablica 2. Toplinska vodljivost materijala	3
Tablica 3. Toplinska svojstva pšenične slame pri različitim gustoćama	4
Tablica 4. Toplinska svojstva ječmene slame pri različitim gustoćama	5
Tablica 5. Karakteristike pojedinih supstrata za proizvodnju bioplina	27
Tablica 6. Karakteristične vrijednosti vezane uz izrade folija	57
Tablica 7. Karakteristične vrijednosti vezane uz izradu kompozita ojačanog slamom.....	57
Tablica 8. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti međuslojne čvrstoće I. uzorka.....	61
Tablica 9. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti međuslojne čvrstoće II. uzorka.....	61
Tablica 10. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti žilavosti I. uzorka	64
Tablica 11. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti žilavosti II. uzorka.....	64
Tablica 12. Progib u ovisnosti o sili pri savijanju I. uzorka.....	68
Tablica 13. Progib u ovisnosti o sili pri savijanju II. uzorka.....	69
Tablica 14. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti I. uzorka.....	72
Tablica 15. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti II. uzorka	72

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis
λ	W/mK	toplinska vodljivost
ρ	kg/m ³	gustoća
c_p	J/kgK	specifični toplinski kapacitet
c_v	J/m ³ K	specifični volumni toplinski kapacitet
a	m ² /s	toplinska difuznost
E	N/mm ²	modul elastičnosti
R_{mt}	N/mm ²	tlačna čvrstoća
a	m ²	površina
Q	MJ	toplina
P	MW	snaga
H_d	MJ/m _N ³	ogrjevna vrijednost
ϑ	°C	temperatura
m	kg	masa
t	s	vrijeme
p	bar	tlak
τ	N/mm ²	međuslojna smična čvrstoća
F	N	sila
b	mm	širina epruvete
b_N	mm	širina epruvete na mjestu zareza
h	mm	debljina epruvete
l	mm	duljina epruvete
L	mm	razmak između oslonaca
A_{cu}	kJ/m ²	udarna žilavost
E_c	J	energija loma
R_{ms}	N/mm ²	savojna čvrstoća
$\frac{\Delta F}{\Delta f}$	tg α	nagib pravca
f	mm	progib

SAŽETAK

Tema diplomskog rada prikazati je mogućnosti primjene otpadne slame, te usporediti mehanička svojstva kompozita ojačanog s unidirekcionalno orijentiranim vlaknima i kompozita ojačanog slamom u obliku tkanja. U prvom dijelu rada dan je opći prikaz mogućnosti recikliranja otpadne slame. Istražene su prednosti i nedostaci slame kao ojačala u biorazgradivim polimernim kompozitima. Navedena su svojstva, vrste i primjena biorazgradivih vrsta polimernih kompozita, s posebnim osvrtom na poliester polilaktičke kiseline (PLA). U eksperimentalnom dijelu rada pokazana je izrada kompozitnog materijala s matricom od polilaktičke kiseline ojačanog prirodnim vlaknima od ječmene slame te ispitivanje mehaničkih svojstava ispitnih epruveta: savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti, međuslojne smične čvrstoće i žilavosti.

Ključne riječi: slama, recikliranje, biorazgradivi polimer, PLA, mehanička svojstva

SUMMARY

The thesis shows possible applications of waste straw, and compares the mechanical properties of composites reinforced with unidirectional straw fibres to those reinforced with straw fibres in the form of weaving. The first part of the thesis presents the information on recycling waste straw. The advantages and disadvantages of the straw as the strengthening compound in the biodegradable polymer composites have been explored. Properties, types and application of biodegradable types of polymer composites, with special emphasis on the polylactic acid (PLA) have been studied. The experimental part of the thesis demonstrates the production of composite materials with polylactic matrix reinforced with natural fibre from barley straw. Following testing of mechanical properties was performed: flexural strength and flexural modulus, interlaminar shear strength and toughness.

Key words: straw, recycling, biodegradable polymer, PLA, mechanical properties

1. UVOD

Slama je jednogodišnji obnovljivi prirodni proizvod. Ona je produkt procesa fotosinteze. Nastaje kao poljoprivredni nusproizvod, odvajanjem žitarica od suhe stabljike, nakon uklonjenih žitarica. Slama čini oko polovice prinosa žitarica, kao što su ječam, zob, raž i pšenica te se žitarice obično nazivaju strne žitarice. U Hrvatskoj se slama u većini slučajeva tretira kao otpad te služi kao stočna hrana, stelja (podloga za životinje u štali, boksovima) ili se odmah nakon žetve pali (što negativno utječe na tlo jer se gubi organska komponenta koja bi, da je unesemo u tlo, vremenom prešla u humus) ili se podorava (služi kao gnojivo).

Tablica 1. Površina i proizvodnja žitarica u 2011. godini [1]

Naziv kulture	Žetvena površina, [ha]	Ukupna proizvodnja, [t]
Pšenica	149.797	782.499
Ječam	48.318	193.961
Zob	25.344	77.223
Raž	871	2949
Ukupno	224.330	1.056.632

Iz tablice 1. vide se zasijane površine (u hektarima), te ukupna proizvodnja (u tonama) pojedinih žitarica u Republici Hrvatskoj 2011. godine [1]. U prosjeku se može računati da pri intenzivnom uzgoju strnih žitarica ostaje 4 do 5 tona slame po hektaru, a što ovisi o godini i sorti (uglavnom je omjer između prinosa zrna i uroda slame 50:50%). Općenito se jedna trećina slame upotrebljava kao stelja za stoku, trećina se podorava, dok trećina ostane na raspolaganju za potencijalno recikliranje [2].

Novi trend razvoja polimernih materijala predstavlja proizvodnja biorazgradivih polimernih materijala. Biorazgradivi polimeri su izrađeni iz obnovljivih izvora kao što su celuloza, polimeri na bazi škroba (kukuruz, pšenica, krumpir, riža) i polimeri iz soje. Biorazgradivi polimerni materijal iz obnovljivih izvora ima više prednosti, smanjuje uporabu fosilnih izvora, emisiju ugljika, te se smanjuje količina otpada koju je potrebno odložiti na odlagalištima ili zapaliti, čime se dodatno smanjuje teret za okoliš. Financijski su konkurentni i imaju ista svojstva i upotrebu kao polimerni materijal dobiven iz fosilnih izvora.

2. MOGUĆNOSTI RECIKLIRANJA OTPADNE SLAME

2.1. Slama u građevinarstvu

U graditeljstvu slama se zbog svojih svojstava može koristiti za gradnju kuća, ureda, društvenih prostora, za gradnju skladišta, staja, glazbenih studija, centara za meditaciju, kao zvučne barijere zračnih luka i autocesta, za spremišta hrane i gospodarske zgrade [3].

2.1.1. Svojstva slame kao građevnog materijala

1. Održivost

Slama je obnovljivi materijal koji se može proizvesti svake godine. Energija potrebna za proizvodnju ovog materijala dolazi od sunca i vode, obnovljivih izvora energije. Koristeći slamu smanjuje se potrošnja materijala koji narušavaju okoliš. Kada objekt prestane biti u funkciji, slama se i nakon dugog vremena eksploatacije može kompostirati ili koristiti u povrtlarstvu za malčiranje, tj. ne nastaje otpad [3].



Slika 1. Kuća od slame [4]

2. Energetska učinkovitost i emisija stakleničkih plinova

Iznad 50% stakleničkih plinova proizvede su u građevinskoj industriji (uključujući i transport). Kada bi se višak od 350.000 tona slame (na razini Republike Hrvatske) baliralo te iskorištavao u građevinarstvu, moglo bi se izgraditi oko 40.000 kuća godišnje (svaka površine 150 m²), koje su dobro izolirane, napravljene od materijala koji tijekom svog životnog vijeka koristi ugljikov dioksid i pretvara ga u kisik.

Smanjenjem troškova grijanja, a samim time i smanjenjem emisije ugljikovog dioksida od izgaranja fosilnih goriva, gradnja pomoću bala slame može zaista uzrokovati smanjenje ukupne emisije stakleničkih plinova [2].

3. Zvučna izolacija

Slama djeluje i kao izuzetna zvučna izolacija, pa nije rijetkost da se glazbeni studiji grade na ovaj način. Razina buke u kućama od slame je toliko mala da boravak u ovakvoj kući djeluje smirujući. Zidovi od bala slame koriste se i u blizini pista, zračnih luka i autocesta kao zaštita od buke [3].

4. Toplinska svojstva

Tablica 2. Toplinska vodljivost materijala [5]

TVAR	λ [W/mK]
bakar	386
aluminij	204
meki čelik	64
beton	1,4
borosilikatno staklo	1,09
polivinil-klorid (PVC)	0,092
BALIRANA SLAMA	0,035 - 0,090
pluto	0,043
staklena vuna	0,038
polistiren	0,028
zrak	0,027

Bitno je napomenuti da toplinska vodljivost jako ovisi o gustoći bala slame o čemu će biti riječi u daljnjem dijelu ovog rada. McCabe (1994.) je otkrio da izolacijska svojstva slame ovise o orijentaciji vlakana slame. Vlakna mogu biti postavljena horizontalno ili vertikalno s obzirom na smjer prijenosa topline. Trožičano vezana bala slame ima dimenzije 59 x 40 x 105 cm, što znači da se pomoću njih mogu graditi zidovi debljine 59 ili 40 cm. Lakše i praktičnije su dvožične bale (bale vezane sa dvije žice) koje su dimenzija 46 x 36 x 92 cm. McCabe je izmjerio da trožičane bale pšenične slame imaju toplinsku vodljivost između 0,032 i 0,035 W/mK, dok je vrijednost toplinske vodljivosti za dvožične bale otprilike 0,042 W/mK.

Razlika u toplinskim vodljivostima u ova dva slučaja je uzrokovana različitim gustoćama bala slame. McCabe je ispitivao toplinska svojstva bala pšenične i ječmene slame različitih gustoća. Za ispitivanje svojstava korištene su bale debljine 48 cm.

Rezultati ispitivanja svojstava pšenične slame prikazani su u sljedećoj tablici:

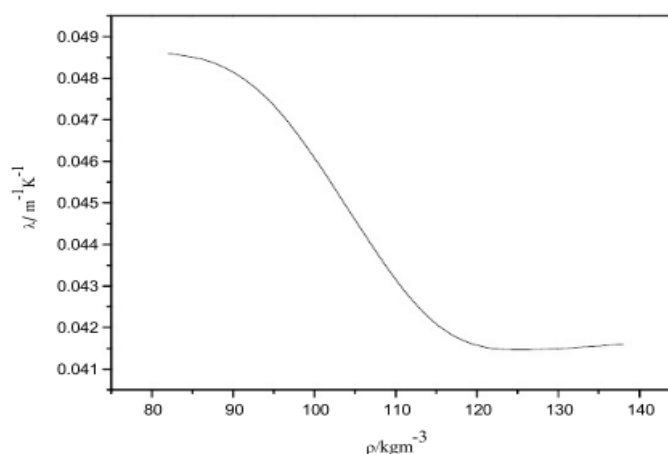
Tablica 3. Toplinska svojstva pšenične slame pri različitim gustoćama [5]

Gustoća, kgm^{-3}	Specifični toplinski kapacitet, $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	Volumni specifični toplinski kapacitet, $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$	Toplinska vodljivost, $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Toplinska difuzivnost, mm^2s^{-1}
82	2000	164000	0,0486	0,30
95	2000	190000	0,0482	0,25
113	2000	226000	0,0416	0,18
125	2000	251000	0,0414	0,16
138	2000	276000	0,0416	0,15

Istraživanja su provedena na pet bala pšenične slame različite gustoće. Iz tablice se može uočiti da volumni specifični toplinski kapacitet raste s porastom gustoće uzorka.

Porast od $112 \text{ kJ/m}^3\text{K}$ između uzoraka najmanje i najveće gustoće upućuje na to da gustoća jako utječe na volumni specifični toplinski kapacitet.

Toplinska vodljivost slame se smanjuje s porastom gustoće te pri određenoj gustoći postiže minimum. Daljnjim porastom gustoće, toplinska vodljivost će prvo stagnirati na minimalnoj vrijednosti, a zatim će se početi povećavati.



Slika 2. Ovisnost toplinske vodljivosti o gustoći slame [5]

Ovakvo svojstvo (ponašanje) slame se često uspoređuje s oblikom kuke (engl. *hook shaped behaviour*) te se taj izraz vrlo često koristi u stranoj literaturi. Toplinska difuzivnost se smanjuje s povećanjem gustoće materijala.

Iz jednadžbe (1) možemo vidjeti da je toplinska difuzivnost obrnuto proporcionalna umnošku specifičnog toplinskog kapaciteta i gustoće materijala. S obzirom da je specifični toplinski kapacitet konstantan, povećanjem gustoće materijala, smanjivat će se toplinska difuzivnost.

$$a = \frac{\lambda}{\rho * c_p}, [\text{m}^2/\text{s}] \quad (1)$$

gdje je:

a = toplinska difuzivnost, m^2/s

ρ = gustoća materijala, kg/m^3

c_p = specifični toplinski kapacitet, $\text{J kg}/\text{K}$

Rezultati ispitivanja svojstava ječmenih bala slame prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Toplinska svojstva ječmene slame pri različitim gustoćama [5]

Gustoća, kgm^{-3}	Specifični toplinski kapacitet, $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	Volumni specifični toplinski kapacitet, $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$	Toplinska vodljivost, $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Toplinska difuzivnost, mm^2s^{-1}
69	2000	138000	0,0539	0,31
79	2000	158000	0,0404	0,26
85	2000	170000	0,0398	0,23
92	2000	184000	0,0380	0,21
98	2000	196000	0,0353	0,18

Iz tablice se može vidjeti da se povećanjem gustoće povećava volumni specifični toplinski kapacitet slično kao i kod pšeničnih bala. Toplinska vodljivost ječmenih bala je u pravilu niža od toplinske vodljivosti pšeničnih bala pri istoj gustoći. Pretpostavlja se da je uzrok tome različita građa ječmene i pšenične slame. Toplinska vodljivost i toplinska difuzivnost se također smanjuju povećanjem gustoće bala slame [5].

5. Manji rizik od požara

Slama je zapaljiva, no ožbukani slamnati zidovi su manje skloni požaru nego zidovi tradicionalne drvene kuće. Budući da je slama u balama vrlo gusto stisnuta, u njoj nema dovoljno kisika da bi gorjela.

Pokušaj da se zapali bala slame mogao bi se usporediti s pokušajem da se zapali telefonski imenik. Iako zasebne stranice gore, dok je knjiga zatvorena, nemoguće ju je zapaliti. Isto je i s balama slame. Izuzetno je teško zapaliti cijelu balu slame dok je još uvijek povezana konopcima. Još kad na bale slame dodamo žbuku, rizika od požara nema. To je i potvrđeno brojnim ispitivanjima na zapaljivost [3].

6. Troškovi izgradnje

U ovom trenutku proizvodnja slame je veća od potražnje za njom. Kod nas se cijena slame kreće od oko 3 do 10 kn po bali, a često u cijenu ulazi i dostava. Za objekt od 100 m² treba oko 400 bala slame. Ako se uzme najviša cijena, na zidove ćemo potrošiti 4000 kn, što je puno jeftinije nego kad bi se gradili zidovi od cigle ili blokova plinobetona. Osim toga, zidove od cigle ili blokova je potrebno povezati vezivnim materijalom i postaviti toplinsku izolaciju (danas se najčešće koristi ekspanzirani polistiren-stiropor ili kamena vuna), što još više poskupljuje gradnju. Zahvaljujući jednostavnosti izgradnje slamom, moguće je ostvariti dodatna smanjenja troškova tako da se u gradnju uključe neprofesionalni radnici. Često su budući vlasnici objekta od slame ujedno i glavni graditelji [3].

7. Čvrstoća konstrukcije

Različite vrste slame imaju različite kemijske sastave i čvrstoću. Međutim mikrosvojstva slame su manje važna nego makrosvojstva bale slame. Prema iskustvu graditelja i laboratorijskim ispitivanjima, sadržaj vlage, gustoća i povijest (skladištenje bale i zaštita od žetve do gradnje) su primarni odlučujući faktori koji utječu na kvalitetu bale. Sadržaj vlage ovisi o uvjetima u vrijeme baliranja i prilikom kasnijeg skladištenja i transporta. Gustoća bale ovisi o vrsti žitarica, sadržaju vlage i stupnju kompresije balirke. Gustoća bi trebala iznositi najmanje 112 kg/m³ ako se namjerava koristiti kao nosivi element. Prema različitim laboratorijskim ispitivanjima, za bale slame je ustanovljen modul elastičnosti 1,379 N/mm² i tlačna čvrstoća od 0,482 N/mm² [2].



Slika 3. Bala slame spremna za gradnju [6]

8. Zdrava životna okolina

Slama je prirodan materijal koji je neškodljiv, ne uzrokuje peludnu groznicu te je najbolji izbor za ljude koji pate od alergije. Živeći između slamnatih zidova poboljšavamo kvalitetu zraka koji udišemo. Iz slame ne isparavaju otrovne pare poput formaldehida, što je slučaj kod mnogih drugih materijala, a kako je izuzetno prozračan materijal, daje veliki doprinos svježini zraka unutar kuće. Zajedno s uporabom netoksičnih organskih premaza, kao što su glina, prirodni pigment i boje, možemo osigurati jednu od najsigurnijih i najudobnijih okolina za život. Još jedna od zdravstvenih prednosti kuće od bala slame je atmosfera njezine unutrašnjosti: spokojnost, udobnost i mir [6].

2.1.2. Kuće od bala slame

2.1.2.1. Povijest

Kuće od bala slame prvi su put izgrađene krajem 19. stoljeća u SAD-u, u vrijeme kada su izumljeni strojevi za baliranje slame. Naseljenici ravnica Nebraske, u području bez kamenja i šuma za gradnju uzgajali su žitarice, a u očekivanju drvene građe, koja im je trebala stići tek sljedećeg proljeća, gradili su privremene kuće od onoga što je za njih bio otpadni materijal – bale slame. Gradili su direktno s balama na način da su ogromne građevne blokove formirali u konstrukcijske, noseće zidove. Taj je način gradnje poznat kao nebraskanska metoda ili metoda nosećih zidova. Uvidjeli su kako ih takve kuće griju za vrijeme hladnih zima, a hlade tijekom vrućih ljeta. Uočili su i primjetnu zvučnu zaštitu od bučnih vjetrova. Njihovi pozitivni primjeri gradnje i stanovanja u tim domovima rezultirala su gradnjom trajnih kuća, a u nekima se živi i danas.



Slika 4. Prva kuća izgrađena od bala slame [7]

Ove rane metode doživjele su procvat oko 1940. godine, sve dok rat, porast populacije i početak uporabe cementa nisu doveli do njezine potpune propasti. U kasnim 70-ima, Judy Knox i Matts Myrhman zajedno s drugim pionirima gradnje pomoću bala slame, na novo otkrivaju neke od tih starih kuća, usavršavaju metode gradnje i prenose znanje nekolicini entuzijasta. Ideje su se širile velikom brzinom „zelenim“ i permakulturnim krugovima. Ubrzo su razvijene nove tehnike gradnje pa je utemeljen časopis „The Last Straw“ s ciljem širenja same ideje, promoviranja dobrih praksi i uspostavljanja foruma sa svrhom povezivanja vlasnika kuća od slame i graditelja.

Iako se posljednjih godina širom svijeta pojavljuje sve više kuća od balirane slame, u Hrvatskoj se ova graditeljska tehnika nedavno pojavila. Velik problem predstavlja manjak zakonske regulative za slamu kao građevinski materijal. Tako da se slama, koja iako ima bolja izolacijska svojstva od nekih priznatih izolacijskih materijala, zasad ne smije legalno koristiti u graditeljstvu. U drugim državama, primjerice u Njemačkoj provedena su sva potrebna ispitivanja na slami i sada se baliranu slamu može koristiti kao i svaki drugi građevinski materijal. U SAD-u se može dobiti građevinska dozvola čak i za kuće u kojima slamnati zidovi nose krovšte, dakle bez ikakve dodatne nosive konstrukcije [6, 7].

U Hrvatskoj je nedavno izrađena prva kuća s izolacijom od slame u blizini Zaprešića, te tri manje kućice koje su u potpunosti izrađene od slame te se nalaze u Lopatincu kraj Čakovca, u Balama u Istri i u Vukomeriću. U prvu kuću od slame u Hrvatskoj, ugrađeno je oko 360 bala slame koje služe kao toplinska izolacija. Veličina korisnog prostora iznosi 140 m². Tri manje kućice su proizvod otvorenih radionica koje su organizirale ekološke udruge. Radi se o malim objektima veličine oko 12 m², a koristit će se kao pokazni primjeri u svrhu edukacije o gradnji slamom. Sva tri objekta izgrađena su od slame od lokalnih poljoprivrednika, a zidovi su ožbukani glinom koja je nađena na terenu ili u blizini terena izgradnje.

2.1.2.2. Stilovi gradnje

2.1.2.2.1. Gradnja nebraskanskom metodom

Kod ove metode bale slame su konstrukcijski okvir te one nose cijelu težinu krova. Slažu se jedna na drugu, kao veliki građevinski blokovi, trakama se pričvršćuju za temelje i jedna za drugu ljeskovim šibama. Trakama su povezane s drvenom krovnom gredom položenom na vrh zida.

Krovni okvir povezan je s temeljem i balama ljeskovim šibama i remenjem, a krov je konstruiran na uobičajen način, položen na krovnu gredu. Prozori i vrata se smještaju unutar same konstrukcije i pričvršćuju se za bale kako se zid podiže.

Ovo je najjednostavnija metoda za gradnju kuća od slame jer zahtjeva vrlo malo prethodnog znanja i iskustva u građevinarstvu. Idealna je za samostalne graditelje, vlasnike budućih objekata zbog jednostavnosti, pristupačnosti i lakoće dizajniranja. U gradnji slamom se lako postižu zakrivljeni i kružni oblici uz malo dodatnih troškova.

Nebraskanska metoda je jedna od najbržih metoda gradnje. Treba obratiti pažnju da slama ostane suha tijekom cijelog procesa gradnje, što može biti problematično kod većih građevina. Također, površina otvora za prozore i vrata ne smije biti veća od 50% površine bilo kojeg zida.

Ova metoda gradnje je veoma zastupljena, posebno u Velikoj Britaniji i Irskoj. Međutim, zbog problema sa suhoćom slame, uglavnom se koristi za prizemne objekte, a za veće se koristi metoda laganih konstrukcijskih okvira s nosećim zidom od bala [6, 8].



Slika 5. Gradnja kuće nebraskanskom metodom [8]

2.1.2.2.2. Metoda laganih konstrukcijskih okvira s nosećim zidom od bala slame

Ideja ove metode je da se sačuvaju dobre strane građenja balama slame, a ipak omogućiti konstrukcija krova prije nego što se izgrade slamnati zidovi, da bi se na taj način pružila zaštita od vremenskih neprilika tijekom procesa gradnje.

Koristi se drveni okvir koji je toliko lagan da ne može stajati sam, već mu trebaju privremene potporne grede i pomoćni materijali kako bi bio stabilan dok slama ne preuzme ulogu nosećih zidova.

Slama je više od drvenog okvira bitna za čvrstoću građevine i ona nosi težinu podova i krova. Drvene grede se postavljaju u kuteve objekta i s obje strane okvira prozora i vrata. Kada se bale slame postave, moraju se zbiti radi dodatne stabilnosti objekta. Također, za dodatnu stabilnost, bale treba s vanjske strane pričvrstiti letvama i motkama koje se učvršćuju na baznu i zidnu gredu samog kostura objekta kada se slijeganje zidova završi.

Gradi se tako da se zidna greda i krov drže 100 mm iznad konačne visine zida od slame tijekom njegove izgradnje, kako bi se nakon uklanjanja potpornih greda moglo stlačiti zidove od slame.

Ovakav način gradnje je kompliciraniji od gradnje nebraskanskom metodom i zahtjeva veće tehničke vještine kako bi se struktura održala stabilnom tijekom postavljanja slame [6, 8].



Slika 6. Gradnja kuće metodom laganih konstrukcijskih okvira [8]

2.1.2.2.3. Metoda popunjavanja

U ovoj metodi težinu krova nosi drvena, čelična ili betonska konstrukcija, a bale slame služe za popunjavanje izolacijskih pojaseva i blokova između stupova. Strukturni koncepti ove metode zasnivaju se na principima konvencionalnih načina gradnje i nema potrebe za ispitivanjem nosivosti bala slame pod težinom krova jer je za to odgovorna okvirna konstrukcija. Zbog toga je upravo ova metoda omiljen izbor arhitekata.

Prednosti ove metode su što se krov može konstruirati prije postavljanja slame i time se objekt zaštititi od vremenskih nepogoda. Okvirna konstrukcija kuće i stupovi ne moraju se konstruirati na mjestu gradnje. Također, ova metoda pruža veću stabilnost za okvire vrata i prozora.

Izgradnja je dosta komplicirana te zahtjeva vještine u obradi drveta ili metala, ovisno o tome od čega je okvir objekta. Ova metoda također zahtjeva velike količine drvene građe, što ostavlja posljedice po životnu sredinu [6, 8].



Slika 7. Gradnja kuće metodom popunjavanja [8]

2.1.2.2.4. Metoda zidanja s balama

Ovdje se koriste bale kao da se gradi običan zid od cigle, s cementnim mortom koji ih drži zajedno. Bale su postavljene u vertikalne stupce, tako da beton, formira stupove između svakog stupca. Cijela građevina je ožbukana cementnom žbukom izvana i iznutra.

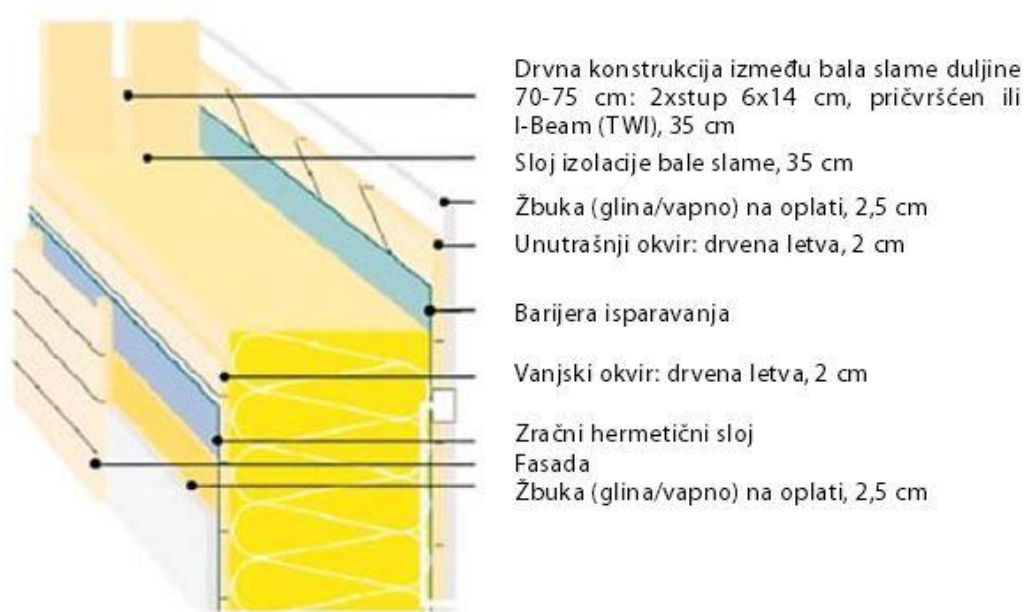
Neki od nedostataka ove metoda gradnje su: iziskuje naporni rad, koristi se puno cementa (manje zdrava životna okolina jer se kod ostalih metoda gradnje koristi samo slama), te osjetljivost na vlagu uslijed uporabe cementne žbuke na slamnatu podlogu. Danas se rijetko koristi zbog poznavanja jednostavnijih metoda [8].

2.1.2.2.5. Ostale aspekti gradnje s balama slame

Prethodno opisane metode gradnje odnose se na vrstu gradnje zidnih konstrukcija drukčijih od metoda i materijala na koje smo navikli u 21. stoljeću. Svi ostali aspekti gradnje ostaju isti, uključujući postavljanje instalacija, struje, krovništva. Najveće razlike, kao što je prije spomenuto, mogu se primijetiti pri dizajnu temelja, vrsti materijala za gradnju zida te vrsti fasade i žbuke.

S obzirom da je slama prozračan materijal, najbolje funkcionira s materijalima sličnima sebi. Uobičajeno je dizajnirati temelje koji ne zahtijevaju uporabu cementa, ili ako je cement negdje i korišten, potrebno je između njih, kako bi se očuvala slama, umetati različite materijale, najčešće drvo, te uklopiti drenažu u same temelje zbog vlage.

Također, cementne žbuke i premazi od gipsa se ne koriste. Umjesto njih primjenjuju se tradicionalne vapnene i/ili zemljane fasade i/ili žbuke. Većina kuća od bala slame ožbukana je izvana i iznutra tako da završene izgledaju vrlo slično tradicionalnim seoskim kućama [6].



Slika 8. Presjek zida kuće građene od bala slame [2]

2.1.2.3. Trajnost kuća od slame

Zbog jednostavnosti same bale slame, moguće je izgraditi građevine širokog izbora konstrukcija i različitih svojstava, od slamnate kolibe koja će trajati 10 godina, do kuće od slame koja će trajati više stotina godina.

Građenje pomoću bala slame još je uvijek relativno novi koncept gradnje pa su neka područja dizajna još uvijek eksperimentalna [6].

2.1.3. Ploče od prešane slame

Osim balirane slame, u graditeljstvu se još koriste građevni elementi napravljeni od dodatno usitnjene i komprimirane slame bez dodatka kemijskih veziva. Takvi građevni elementi mogu biti napravljeni u obliku blokova, ploča ili različitih vrsta profila, tzv. CP blokovi.

Pri povišenom tlaku i temperaturi, uz dodatak ekoloških veziva, dolazi do jakog povezivanja komadića slame čime se postižu izuzetna mehanička svojstva materijala [2].



Slika 9. Ploče od prešane slame [2]

2.2. Slama kao materijal za izradu papira

Papir je tanka plosnata tvorevina temeljito izrađena ispreplitanjem tankih vlaknaca te predstavlja najčešću i najkarakterističniju tiskovnu podlogu. Papir se industrijski proizvodi na stroju u kontinuiranoj traci. Osnovni sastojci papira su celulozna vlakna i dodaci (punila, ljepila, premazi i sl).

Sirovine za proizvodnju papira su [9]:

- a) višegodišnje biljke (iz stabala bjelogorice i crnogorice prerađuju se drvenjača, poluceluloza i tehnička celuloza za izradu papira),
- b) jednogodišnje biljke (slame-stabljike žitarica),
- c) polutvorevine (krpe/tekstilna vlakna),
- d) stari papir (reciklirana vlakna).

2.2.1. Jednogodišnje biljke u proizvodnji vlakana

Zbog nedovoljne količine drva, a posebno tekstilnih otpadaka (krpa) za proizvodnju vlakana, nastoje se upotrebljavati vlakna jednogodišnjih biljaka i to zbog toga što se stabljike žitarica danas upotrebljavaju neracionalno ili se uopće ne upotrebljavaju. Celulozna vlakna dobivena iz jednogodišnjih biljaka mogu se upotrebljavati samo za neke vrste papira i to one od kojih se ne traže dobra mehanička svojstva, te za izradu valovitog i punog kartona.

Da bi se neka biljka mogla upotrijebiti za proizvodnju vlakana, treba ispunjavati određene preduvjete, kao što su:

- da sadrži dovoljno celuloze,
- da je u prirodi ima u dovoljnim količinama,
- da se jednostavno prikuplja i transportira do mjesta upotrebe,
- da je prerada jednostavna,
- da su troškovi prerade povoljni te,
- da daje kvalitetnu sirovinu koju je moguće upotrijebiti.

Sve te uvjete uglavnom ispunjava slama, koja se najčešće i koristi. Jedini problem kod nje je skladištenje jer zauzima veliki skladišni prostor, te da je na suhom kako joj vlaga ne bi pokvarila svojstva. Prerađivati se mogu razne vrste slame, lan, konoplja, kukuruzovina, trska, rogoz, bambus itd. Načelno se za preradu upotrebljavaju samo stabljike navedenih biljaka, a rjeđe list i korijen [10].

2.2.2. Slama u proizvodnji vlakana

Od svih navedenih sirovina u našem podneblju i našoj zemlji najinteresantnija za preradu je slama. Uspoređujući slamu i drvo, može se za ilustraciju navesti veoma zanimljiv podatak: potrebno je čekati 30 do 50 godina dok jedno stablo dospije za sječu. Iz njega se može dobiti oko 2,5 m³ drvne mase, a iz nje se može proizvesti oko 750 kg celuloze.

Po hektaru površine zemljišta kao sporedan proizvod žitarica nastaje 4 do 5 t slame. Iz te količine možemo proizvesti 1,8 do 2,2 t celuloze. Ta količina vlakana iz slame nastaje u jednogodišnjem proizvodnom procesu, te je jasno kako velika količina sirovina za proizvodnju vlakana danas propada, a uništavaju se velike šumske površine. Iz ove jednostavne ilustracije vidljiva je važnost i smisao upotrebe slame. Sastav slame bitno se razlikuje od sastava drva. U slami se nalazi mnogo parenhimskih stanica, a mnogo je stanica koje nisu do kraja izgrađene kao u drvu. One imaju bijele stjenke- stanične membrane. Sa stajališta proizvodnje celuloze u slami su najkorisnija likina vlakna. Ona su dugačka oko 0,45 do 1,9 mm, a imaju promjer 0,01 do 0,025 mm. Stabljika slame izvana je okružena tzv. kožnim stanicama. Te su stanice specifične po izgledu, a u biljci imaju funkciju provođenja vode i sokova. Pomoću njih se može odrediti vrsta slame. Slama ima prosječan maseni udio celuloze 41,7%, hemiceluloze 23,3%, lignina 31,9% i pepela 3,1%.

Sadržaj pepela može biti i veći (do 14%), od čega je oko 80% silicijevog dioksida (SiO_2). Sadržaj SiO_2 onemogućuje proizvodnju celuloze po sulfatnom postupku. Pri sulfatnom postupku troši se mnogo više vapna (CaO) i natrijevog sulfata (Na_2SO_4). SiO_2 otežava taloženje taloga pri kaustifikaciji, zbog čega ga treba prethodno izdvojiti. Danas je razvijen postupak dobivanja celuloze iz slame pri kojem sadržaj silicija u obliku SiO_2 ne smeta. Za preradu je najbolja slama raži, zatim pšenice, ječma i sl. [10]

2.2.3. Proizvodnja celuloze iz slame

Slamu su za izradu vlakana prvi upotrebljavali Kinezi i to prije drugih sirovina. Prva tvornica za proizvodnju celuloze iz slame proradila je u Engleskoj 1802. godine, a kasnije su izgrađene i u Francuskoj i ostalim zemljama. Drvo kao sirovina potisnulo je iz upotrebe slamu, ali kako je drva sve manje, ponovno je vrlo aktualna proizvodnja celuloze iz slame.

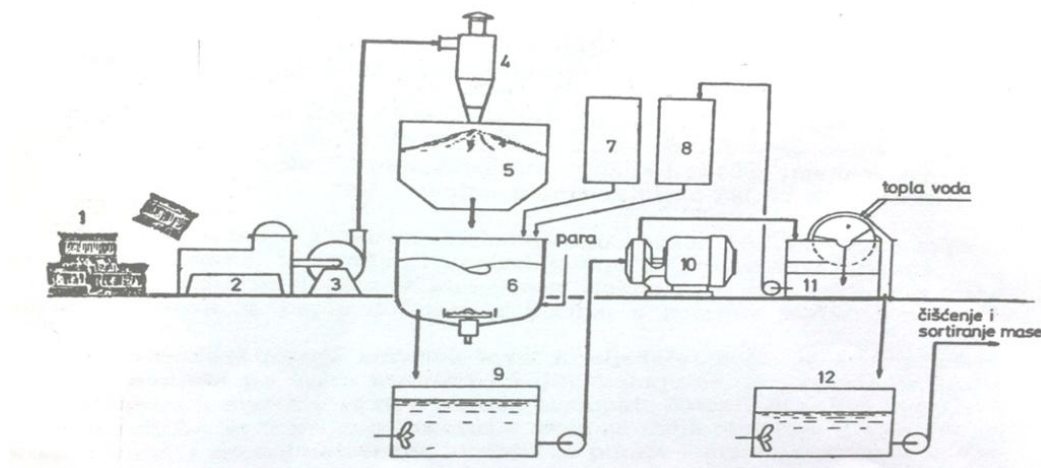
Iz slame se može proizvesti kako celuloza, tako i hemiceluloza, što ovisi o načinu i uvjetima kuhanja.

Celuloza dobivena od slame najčešće se izbjeljuje i upotrebljava za proizvodnju srednje finih i finih papira.

Tehnologija proizvodnje celuloze iz slame danas se sve više razvija, čime se širi i upotreba ove celuloze. Ona se upotrebljava čak i za kemijsku preradu, te za proizvodnju umjetnih vlakana. Hemiceluloza dobivena iz slame ima istu primjenu kao isti proizvod iz drva.

Kako ima veoma slaba mehanička svojstva (vrlo kratka vlakna), papir se od vlakana slame proizvodi obično u kombinaciji s celulozom kojoj je baza drvo, tj. s celulozom duljih vlakana. Za usitnjavanje slame postoje specijalni strojevi s noževima. Usitnjena i prebrana slama kuha se u okruglim diskontinuiranim kuhačima koji rotiraju. Kuhač je načinjen od lima debljine 12 do 15 mm i promjera 2 do 3 m, s otvorom na vrhu. Za kuhanje se dodaje oko 10 do 15% NaOH na količinu slame (natronski postupak) ili 10 do 12% NaOH i 3 do 4% Na_2S (sulfatni postupak). Maseni omjer tekućine i slame iznosi 2:1.

U fazi kuhanja obično postoji jedan diskontinuirani kuhač ili više njih. No, danas se češće upotrebljavaju kontinuirani postupci kuhanja, kao što su Pomilio, postupak Pandia i sl. Diskontinuirani proces traje 6 do 7 sati, a kontinuirani znatno kraće (oko 2 sata).



Slika 10. Shema diskontinuiranog procesa proizvodnje papira od slame [10]

Shema diskontinuiranog procesa proizvodnje celuloze iz slame prikazana je na slici 10., gdje je: 1 - slama u balama, 2 – uređaj za sjeckanje, 3 – ventilator za otpremu slame, 4 – ciklon, 5 – spremnik za isjeckanu slamu, 6 – reakcijska posuda, 7 – bijeli lug, 8 – crni lug, 9 – spremnik za masu, 10 – uređaj za razvlaknjivanje, 11 – filter za pranje mase, 12 – spremnik za opranu masu.

Kemikalije reagiraju na isti način kao i pri postupku prerade drva. To je obično regeneracija kao kod sulfatne celuloze. Razlika je u tome što prije regeneracije treba odvojiti silicijev dioksid (SiO_2) taloženjem s vapnencem (CaCO_3). Što se tiče svojstava celuloze iz slame, može se reći da se ona teže odvaja i veoma je voluminozna. Nakon kuhanja je žućkasto obojena i specifičnog mirisa. Izbijeljena celuloza ne razlikuje se mnogo od celuloze dobivene kuhanjem drva listača [10].

2.3. Biomasa od slame

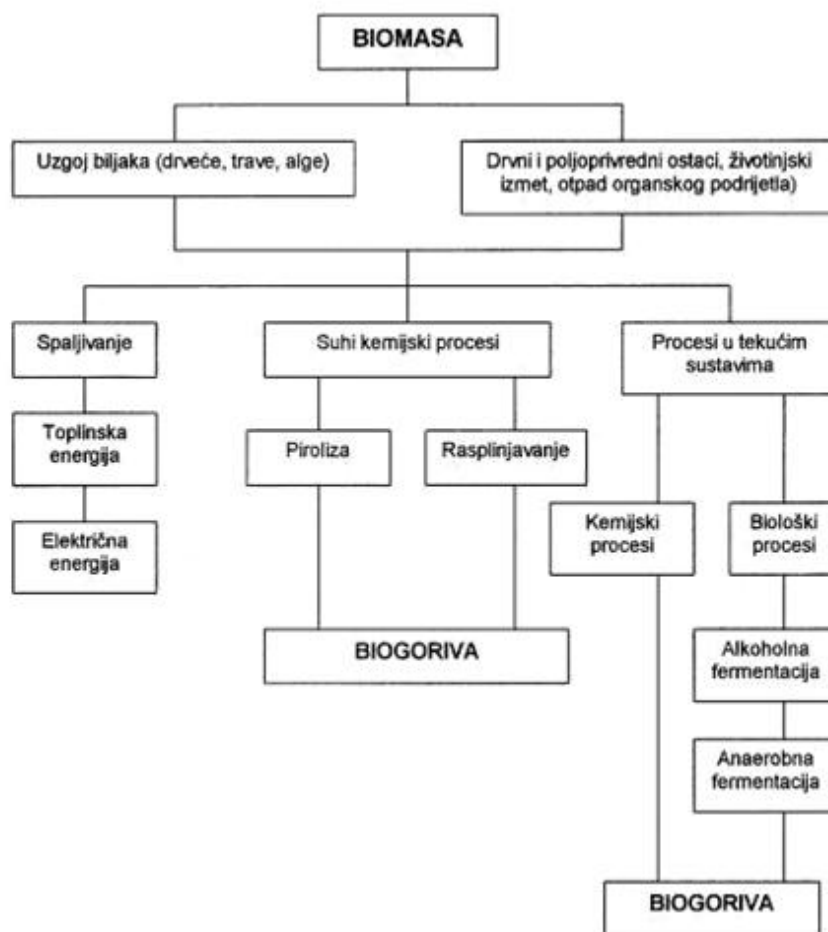
2.3.1. Što je biomasa?

Biomasa je, prema članku 3. Zakona o energiji (NN 68/2001, 177/2004, 76/2007, 152/2008 i 127/2010), određena kao „biorazgradivi dio proizvoda, ostataka i otpadaka od poljoprivrede (uključivo s biljnim i životinjskim tvarima), šumarstva i drvne industrije, kao i biorazgradivi dijelovi komunalnog i industrijskog otpada čije je energetske korištenje dopušteno“. Riječ je o gorivu uglavnom prirodnog porijekla, koje je u cijelosti obnovljivo jer se, nakon što se potroši, nadoknađuje (također uglavnom) prirodnim resursima.

Biomasa se može podijeliti na dva osnovna načina:

- 1) prema porijeklu:
 - a) šumska ili drvena biomasa:
 - ostaci i otpaci iz šumarstva i drvoprerađivačke industrije,
 - proizvodi ciljanog uzgoja (brzorastuće drveće, odnosno tzv. energetske nasadi).
 - b) nedrvna biomasa:
 - proizvodi ciljanog uzgoja (brzorastuće alge i trave),
 - ostaci i otpaci iz poljoprivrede.
 - c) biomasa životinjskog porijekla:
 - životinjski otpad i ostaci.
- 2) prema konačnom pojavnom obliku:
 - a) kruta biomasa,
 - b) bioplinovi,
 - c) kapljevita biogoriva (alkohol, biodizel).

Mogućnosti za energetska iskorištavanje biomase su brojne. Najčešće je izravno korištenje, pri čemu ona, bez prethodne pretvorbe u druge oblike, služi kao gorivo u ložištima raznih veličina i izvedbi: od kamina, peći i kotlova za grijanje (i pripremu potrošne tople vode) do velikih postrojenja (energana, toplana, kogeneracijskih postrojenja), pri čemu se proizvode toplinska i (sve češće) električna energija. Za razliku od toga, posredno iskorištavanje najprije podrazumijeva pretvorbu biomase raznim biokemijskim procesima u plinovita (bioplin) i tekuća goriva (biodizel, alkohol i sl.), čijim se izgaranjem u ložištima raznih izvedbi ili u motorima s unutarnjim izgaranjem potom dobiva toplinska i električna energija ili mehanički rad.

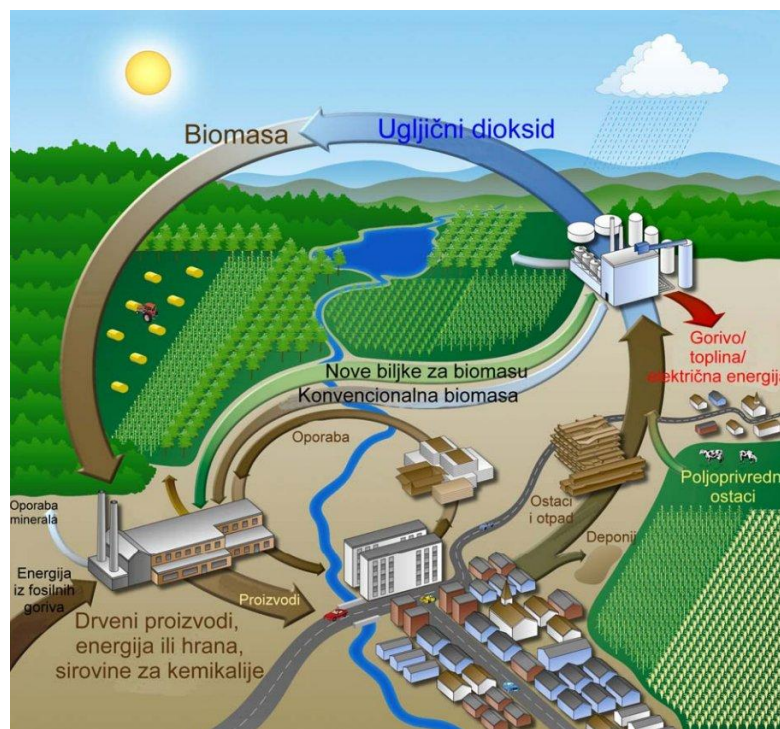


Slika 11. Načelna shema proizvodnje energije iz biomase [11]

Biomasa se u energetske svrhe koristila još od prapovijesti, ponajviše kao gorivo za proizvodnju toplinske energije, isprva za grijanje nastambi i pripremu hrane, a kasnije i za pogon strojeva, vozila i sl. Naime, sve do početka intenzivne uporabe fosilnih goriva (najprije ugljena, a kasnije i nafte i prirodnog plina), što se otprilike podudara s industrijskom revolucijom, šumska biomasa je bila primaran i gotovo jedini izvor energije. Zbog toga je njezina potrošnja bila iznimno velika, a iskorištavanje vrlo neučinkovito pa su u nekim dijelovima svijeta šume posve uništene. Uz drvo, često su se koristili drugi oblici biomase kao što su osušeni životinjski izmet, oklasci kukuruza, sijeno ili slama.

Zahvaljujući intenzivnoj uporabi fosilnih goriva, primjena biomase kao izvora energije uvelike je smanjena, no u vrijeme tzv. prve energetske krize, sedamdesetih godina prošlog stoljeća njezin značaj (kao i svih drugih obnovljivih izvora energije) ponovno počinje rasti.

Danas se biomasa prije svega spominje kao zamjena za fosilna goriva, gdje god je to moguće, čemu su glavni razlog mnogo manje štetne emisije koje nastaju pri izgaranju. Naime, biomasa je neutralna u odnosu na ugljični dioksid, jer se taj CO_2 koji nastaje njezinim izgaranjem potom koristi za rast i razvoj drugih biljaka. To znači da je cjelokupna emisija CO_2 koja nastaje izgaranjem biomase uključena u zatvoreni ciklus CO_2 na Zemlji [11].



Slika 12. Ciklus ugljikovog dioksida, nastajanje i primjena biomase [11]

2.3.2. *Proizvodnja energije iz slame*

Čovjek se oduvijek služio biološkim energetske izvorima, koristeći produkte fotosinteze u biljkama ne samo kao hranu, nego i kao gorivo. Korišteni su i drugi oblici biomase: tako je poznato da su naseljenici na Američkom zapadu u područjima gdje nije bilo drвета za grijanje koristili životinjske otpatke (suhi bizonski i goveđi izmet), slamu, sijeno ili kukuruzovinu.

U Hrvatskoj će potrebe za energijom u budućnosti biti sve veće. Potrebnu energiju moguće je osigurati na više načina, no pritom treba voditi računa o utjecaju na okoliš. Emisije CO_2 te efekt staklenika postali su veoma ograničavajući čimbenici u razvoju energetske sektora.

Budući da je Hrvatska zemlja sa značajnim poljoprivrednim potencijalom (ponajprije Osječko-baranjska i Vukovarsko-srijemska županija), korištenje slame moglo bi imati značajnu ulogu u sklopu obnovljivih izvora energije. U Danskoj se oko 14% (2009. godine) obnovljive energije dobiva iskorištavanjem slame [12, 13].

2.3.2.1. Svojstva slame kao goriva

Od 350.000 tona koliko slame ostane za potencijalno recikliranje moglo bi se teorijski dobiti oko $4,9 \times 10^9$ MJ (dobiveno množenjem količine slame koja je na raspolaganju s energetske vrijednošću slame) što iznosi oko 1,2% ukupne potrošnje energije u Hrvatskoj 2010. godine. Ukupna potrošnja energije u Hrvatskoj 2010. godine iznosila je $411,68 \times 10^9$ MJ [13].

Gorivo	Sadržaj vode %	MJ/kg	Gorivo	MJ/Nm ³
Hrast	20	14,1	Deponijski plin	16,0
Bor	20	13,8	Plin iz drva	7,0
Slama	15	14,0	Plin iz živ. ostataka	22,0
Sjemenje	15	14,2	Prirodni plin	31,7
Repičino ulje	-	37,1	Vodik	10,8
Kameni ugljen	4	30-35	Gorivo	En. vrijednost
Smeđi ugljen	20	10-20	Biljni ostaci	6-17 MJ/kg
Lož ulje	-	42,7	Drvo	8-19 MJ/kg
Bioetanol	-	25,5	Etanol	26,8 MJ/L
			Biodizel	37,2 MJ/L
			Nafta	42 MJ/L

Slika 13. Energetska vrijednost goriva iz biomase [15]

To bi nadomjestilo gotovo 136.000 tona mazuta, smanjujući emisiju CO₂ u atmosferu za oko 410 tisuća tona. Iako se žitarice uzgajaju gotovo u cijeloj zemlji, intenzivnije iskorištavanje slame za proizvodnju energije može se provesti samo u dijelovima Hrvatske s većim površinama zasijanim žitaricama.

Korištenje slame može uzrokovati određene poteškoće. Rukovanje i transport su otežani jer se radi o nehomogenom gorivu s relativno velikim udjelom vlage i niskom energetske vrijednošću.

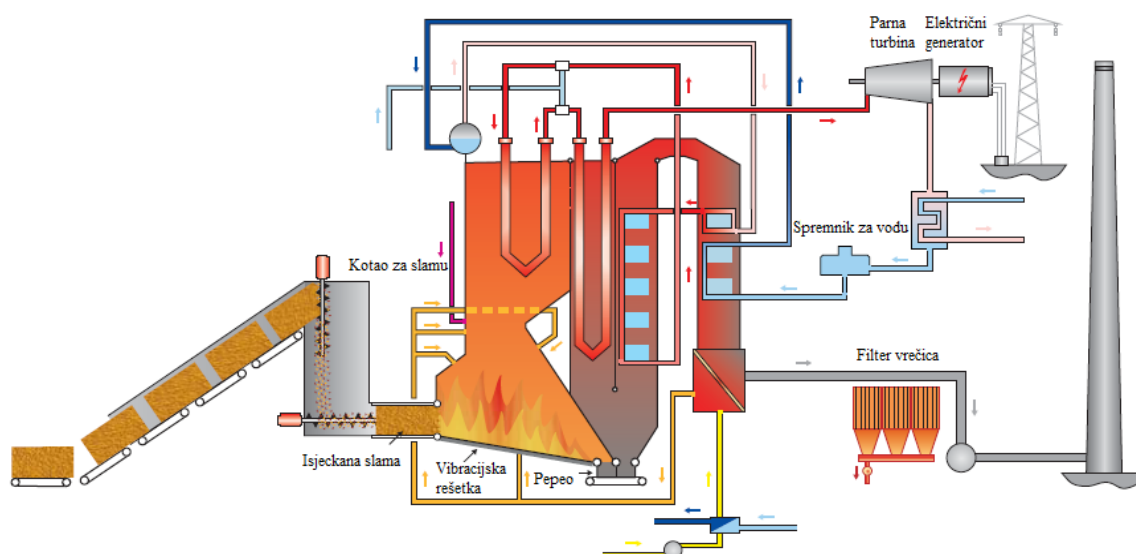
Udio klora i njegovih spojeva je prilično visok, što može uzrokovati probleme s korozijom, posebno pri višim temperaturama.

Pepeo žitarica omekšava pri relativno niskim temperaturama zbog sadržaja alkalnih metala, što također može uzrokovati probleme. Visoka vlažnost i mala nasipna masa znatno otežavaju trajnije skladištenje i transport.

S obzirom na karakter i porijeklo žitarica koje se upotrebljavaju kao gorivo, podaci o udjelu vlage, gorivoj vrijednosti te kemijskom sastavu mogu se dati kao prosječne vrijednosti te uzimati samo približno. U stvarnosti se vrijednosti razlikuju prema sorti biljke koja se uzgaja, dijelu biljke, mjestu na kojem se uzgaja te brojnim drugim čimbenicima.

Slama predviđena za energetske korištenje nalazi se na poljoprivrednim površinama, pa je potrebno obaviti čitav niz aktivnosti kojima se slama dovodi na mjesto njenog korištenja u obliku koji će biti optimalan s gledišta cijene i mogućnosti njenog skladištenja radi korištenja u dužem vremenskom razdoblju.

Obavljanje ovih aktivnosti može se smatrati kao proces proizvodnje energije iz slame za tržište. Zbog toga proizvođač treba kroz prodajnu cijenu pokriti troškove manipulacije slame te ostvariti zaradu. Samo tako će slama kao sporedni proizvod u poljoprivrednoj proizvodnji imati budućnost kao izvor energije, a mjesno će stanovništvo biti zainteresirano za njeno sakupljanje i energetske iskorištenje [12].



Slika 14. Shematski dijagram elektrane-energane na slamu [13]

2.3.2.2. Briketi ili peleti od slame

Energetsko iskorištavanje slame može se provoditi u neprerađenom ili prerađenom obliku, pa slama može biti briketirana ili peletirana. Jedan od glavnih tehničko-tehnoloških problema pri energetsom iskorištavanju slame je mala energetska vrijednost po jedinici mase (oko 14 MJ/kg), odnosno mala nasipna masa. Kao što je već opisano to zahtijeva velike prostore skladištenja te otežava i znatno poskupljuje transport te dovodi cijenu biomase od slame na granicu konkurentnosti. Zbog svega toga, pristupa se peletiranju, odnosno briketiranju slame, čime se znatno povećava nasipna vrijednost te se s obzirom na gorivnu vrijednost dobiva kvalitetno gorivo koje je ekonomski opravdano transportirati na veće udaljenosti.

Peletiranje je sabijanje materijala na peletirkama s vodoravnom ili okomitom osi u pelete promjera 15-30 mm i duljine 20-40 mm.



Slika 15. Peleti od slame [17]

Briketiranje je sabijanje materijala u strojevima za briketiranje klipne ili pužne izvedbe (mehaničkog ili hidrauličkog pogona) pri čemu se materijal sabija u cilindar kružnog (promjera 50 do 120 mm) ili pravokutnog presjeka.



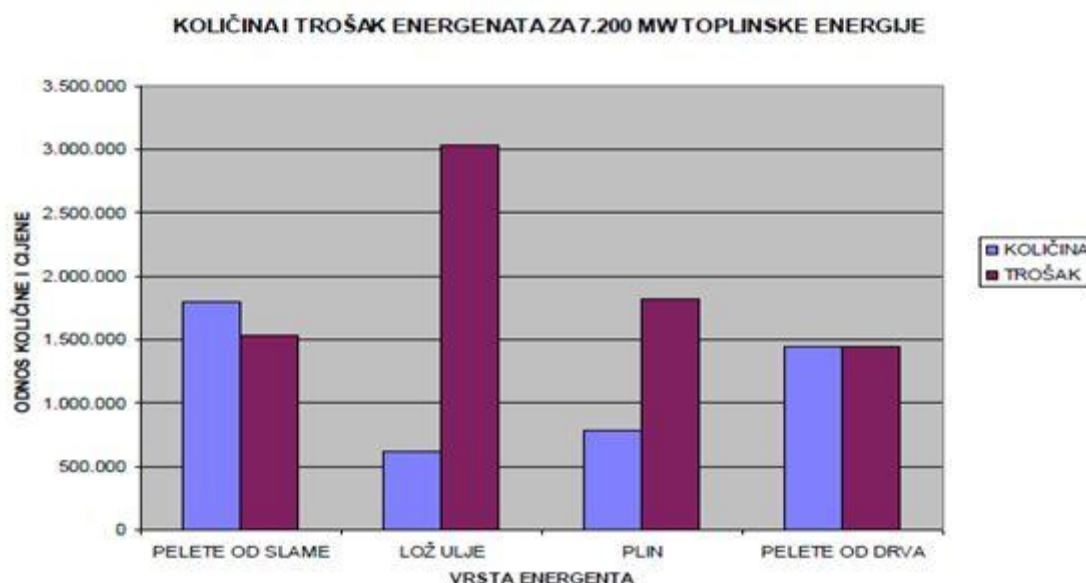
Slika 16. Briketi od slame [17]

Za briketiranje ili peletiranje potreban je usitnjeni materijal vlažnosti najviše do 16%. Ako je materijal vlažniji voda se zbog visokih pritisaka pretvara u paru i uzrokuje raspadanje briketa. Linija dorade energenata sastoji se od usitnjavanja materijala, sušenja, peletiranja (briketiranja) i hlađenja peleta (briketa).



Slika 17. Pogon za peletiranje slame [16]

Peleti (briketi) se nakon dorade mogu transportirati na veće udaljenosti i koristiti u kotlovnica ili prodavati mjesnom stanovništvu za grijanje.



Slika 18. Omjer učinka i cijene energenata [17]

Pogoni za peletiranje (briketiranje) podižu se uglavnom kao stacionarni objekti u blizini poljoprivrednih površina sa slamom. U Republici Hrvatskoj postoje proizvođači briketa (peleta) od slame [17].

2.3.3. Ostali oblici energije iz slame

2.3.3.1. Anaerobna digestija

Proces proizvodnje bioplina naziva se anaerobna digestija ili anaerobno truljenje. Za proizvodnju bioplina pogodan je svaki biorazgradivi materijal (gnoj, biomasa, kanalizacijski mulj, komunalni otpad i sl.). Bioplin je zapaljivi plin proizveden biološkim procesima, odnosno procesom anaerobne razgradnje ili fermentacije na niskim temperaturama bez prisustva zraka. Bioplin sadrži 55-80% metana (CH_4), 20-40% ugljikovog dioksida (CO_2), u tragovima sumporovodik (H_2S) i ostale primjese. Svojstva bioplina kao goriva u uskoj su vezi s udjelom metana. Ogrjevna vrijednost bioplina iznosi od 25 do 26 $\text{MJ}/\text{m}_\text{N}^3$.

Stajski gnoj je smjesa gustih i tekućih izmeta domaćih životinja i slame (stelje). Vrijednost stajskog gnoja ovisi o vrsti životinje, vrsti prehrane, starosti životinje, vrsti slame (stelje), postupku skladištenja i načinu primjene na polju. Prosječan sastav je: 0,20-0,60% dušika (N_2), 0,04-0,30% fosfora (P_2O_5), 0,10-0,80% kalija (K_2O), 0,07-1,00% kalcija (CaO) i 0,03-0,06% magnezija (MgO).

Prisutni su i sastojci bora, cinka, molibdena i mangana u manjim količinama. Stajski gnoj možemo razvrstati po porijeklu na: goveđi, ovčji, konjski, svinjski i gnoj od peradi.

Anaerobna digestija biomase uključuje bakterijsku razgradnju, a odvija se u tri faze: faza hidrolize, kisela faza i faza metana. Za vrijeme hidrolize enzimi razbijaju velike molekule na manje koje su u stanju proći kroz bakterijske membrane. U kiseloj fazi, složene molekule, kao što su bjelančevine, masti i ugljikovodici, se cijepaju s bakterijama u kiselom mediju na organske kiseline, CO₂, vodik i amonijak. Konačno, u posljednjoj fazi proizvodi se metan djelomično iz CO₂ i vodika, a najviše fermentacijom kiselina i alkohola. U postrojenju za proizvodnju bioplina sve tri faze se simultano odvijaju, a dominacija jedne faze znatno smanjuje proizvodnju metana. Jedan od osnovnih parametara anaerobnog truljenja je temperatura na kojoj se odvija proces. Stoga su i procesi podijeljeni s obzirom na temperaturu na kojoj se odvija proces. Razlikuju se tri vrste procesa anaerobne digestije s obzirom na visinu temperature [17]:

- a) Psihofilni proces anaerobne digestije, kod kojeg je karakteristična temperatura odvijanja procesa od 10 °C do 20 °C, a tehničko vrijeme vrenja uz razgradnju 90% organske tvari iznosi 90 dana. Postupak je pogodan za zemlje toplog klimatskog područja, kao što su zemlje južne, jugoistočne Azije, Australije, Novog Zelanda, Srednje i Južne Amerike, te Afrike.
- b) Mezofilni proces anaerobne digestije, kod kojeg je karakteristična temperatura odvijanja procesa od 20 °C do 40 °C, a tehničko vrijeme vrenja uz razgradnju 90% organske tvari iznosi 30 dana.

Mezofilni proces je najrašireniji, jer se odlikuje umjerenom potrošnjom dodatne toplinske energije i odgovarajućom proizvodnjom bioplina, uz zadovoljavajuću mogućnost reguliranja razgrađivanja supstrata. Taj proces razgradnje najpovoljniji je za klimatske uvjete koji vladaju u Europi i Sjevernoj Americi.

- c) Termofilni proces anaerobne digestije se odvija na relativno visokim temperaturama od 50 °C do 60 °C, a tehničko vrijeme vrenja uz razgradnju 90% organske tvari iznosi 10 dana. Termofilni proces se odlikuje brzinom i potpunom razgradnjom supstrata, a negativna strana mu je što zahtijeva velike količine toplinske energije za odvijanje procesa.

Kod tehnološkog procesa proizvodnje bioplina treba postići visok stupanj razgradnje organskog materijala te zadovoljavajuću kvalitetu i prinos bioplina, pri čemu je potrebno voditi računa o nizu čimbenika.

Organski materijal koji se ulaže u digestor treba biti što sitniji da bi proces vrenja imao neometan tijek. Vrsta materijala koja se digestira izravno utječe na prinos bioplina i vrijeme zadržavanja u digestoru.

Tlak bioplina u digestoru uvjetovan je potrebnim tlakom bioplina kod potrošača i gubitcima na cjevovodu i uređajima za pročišćavanje i regulaciju tlaka. Uobičajena veličina pretlaka u digestoru je od 2500 do 4000 Pa.

Za vrijeme trajanja anaerobne digestije, ovisno o tome koja se faza odvija, pH-vrijednost se mijenja u granicama od 5,5 do 8,2. Kod kontinuiranog procesa anaerobne digestije pH-vrijednost se kreće u granicama od 6,5 do 7,5.

Atmosfera bez kisika je osnovni uvjet za postojanje procesa anaerobnog vrenja, jer se samo u anaerobnoj atmosferi digestora mogu razvijati i biti aktivne metanske bakterije. U početku rada digestora proces je aeroban, tj. razmnožavaju se aerobne bakterije. Kada one potroše raspoloživi kisik, počinje proces anaerobnog truljenja.

Vrijeme zadržavanja materijala u digestoru ovisi o procesu anaerobnog vrenja, a to znači o temperaturnom režimu te o predviđenom stupnju razgradnje supstrata. Vrijeme zadržavanja ovisi i o konstrukcijskoj izvedbi digestora (jesu li razdvojene kiselinska i metanska faza), kao i o vrsti materijala koji se ulaže u digestor.

Smatra se da je povoljan odnos između ugljika i dušika 21:1 do 35:1. Najbolji odnos je 30:1 (C:N₂). Ovakav odnos je potreban jer bakterije oko 30 puta brže troše ugljik nego dušik.

Metanske bakterije su male pokretljivosti, a budući da se brzo razmnožavaju i još brže koriste sastojke supstrata u svojoj aktivnosti, nužno im je miješanjem omogućiti da navedene aktivnosti neometano obavljaju. Miješanje je povoljno i zbog sprječavanja taloženja težih čestica, te nastanka plivajuće kore, koja negativno djeluje na aktivnost metanskih bakterija.

U svakoj od faza anaerobnog vrenja, a naročito u fazi hidrolize, osobito je važan sadržaj vode. Razlikujemo mokru i suhu anaerobnu digestiju, čija je glavna razlika udio suhe tvari u smjesi supstrata. Ukoliko nema dovoljno vode, tada se aktivnost metanskih molekula usporava, a ako ima previše vode, osim usporavanja aktivnosti bakterija, nastaje i problem razgradnje materijala.

Kod mokre anaerobne digestije najčešće je riječ o kontinuiranom procesu, gdje se udio suhe tvari kreće oko 12%, odnosno sve dok se homogenizirana smjesa supstrata može pumpati. Suha anaerobna digestija se najčešće odvija obročno, punjenjem i pražnjenjem digestora.

Danas se u većini postrojenja na poljoprivrednu biomasu proizvodnja bioplina odvija putem mokre anaerobne digestije. Anaerobna digestija se rijetko oslanja na monodigestiju, odnosno korištenje samo jedne vrste poljoprivredne biomase (primjerice stajskog gnoja) za dobivanje bioplina. Obično je riječ o dvije do četiri vrste supstrata čime se postiže optimalna kombinacija hranjivih tvari za mikroorganizme (tablica 5).

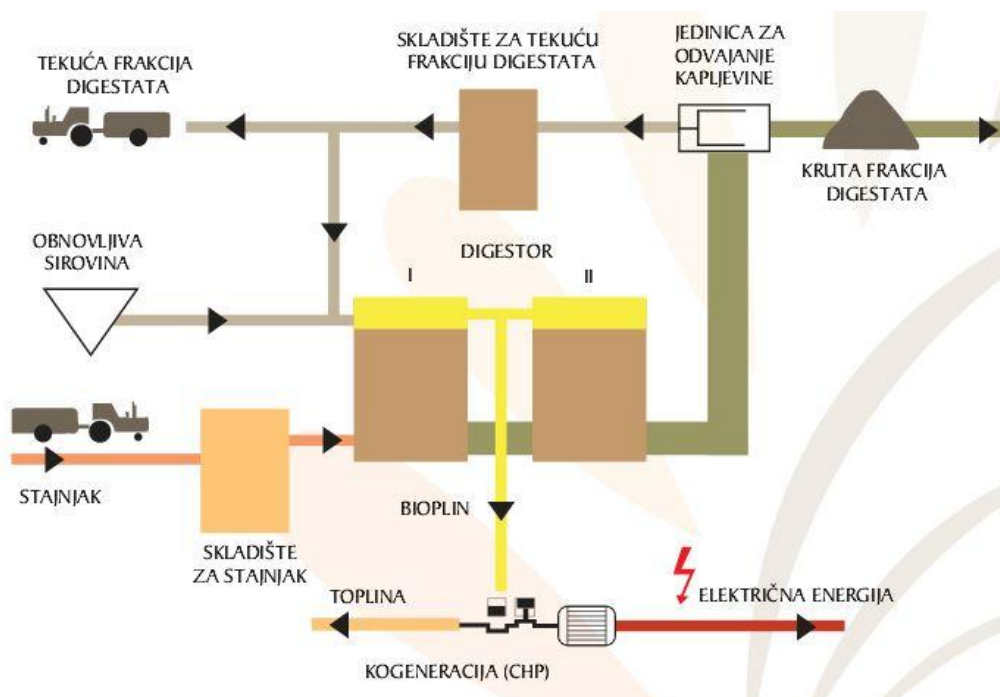
Tablica 5. Karakteristike pojedinih supstrata za proizvodnju bioplina [18]

Vrsta supstrata	Udio organske suhe tvari u svježoj tvari (oST)	Prinos metana po jedinici organske suhe tvari (p) [m ³ CH ₄ /t oST]
Svinjski izmet (tekući)	0,22	250
Izmet goveda (kruti)	0,0595	280
Izmet peradi (kruti)	0,33	300
Silaža kukuruza	0,32	234
Klaonički otpad	0,15	500

Bioplin može direktno sagorjeti u procesu dobivanja toplinske i/ili električne energije ili se može pročititi do razine od 95% metana, čime se dobiva biometan koji se koristi kao zamjena za prirodni plin (ubrizgavanje u mrežu prirodnog plina, motorno gorivo i drugo). Procesom anaerobne digestije, osim bioplina, nastaje i razgrađena sirovina, odnosno digestat. Ovisno o sirovini, digestat sadrži više ili manje krute, odnosno tekuće frakcije, a predstavlja kvalitetno gnojivo.

Za svako bioplinsko postrojenje potrebno je lokalnim prilikama prilagoditi osnovni dizajn (slika 19.), prije svega po vrsti i dostupnosti supstrata.

Kapacitet bioplinskih postrojenja u EU varira od 15 do 20 MW, ali se smatra da je standardna veličina bioplinskog postrojenja na poljoprivrednu biomasu oko 300 kW [13, 17].



Slika 19. Osnovna shema bioplinskog postrojenja [18]

U Republici Hrvatskoj Poljoprivredna zadruga Osatina pokraj Đakova realizirala je izgradnju dvaju bioplinskih postrojenja za proizvodnju električne energije. Poučeni iskustvima zemalja zapadne Europe uvidjeli su, kako je proizvodnja električne energije iz biomase ekološki najprihvatljivije rješenje za zbrinjavanje svih viškova stajnjaka. Istovremeno, smanjuje se emisija štetnih plinova u atmosferu i ostvaruje se težnja RH da se kontinuirano povećava proizvodnja električne energije iz obnovljivih izvora.

Osatina je realizirala izgradnju dvaju bioplinskih postrojenja za proizvodnju električne energije koju koristi za vlastite potrebe, dok višak električne energije prodaju HEP-u. Toplinskom energijom griju se staklenici za proizvodnju povrća.

Oba izgrađena bioplinska postrojenja su istovrsna, proizvodnje električne energije od 2 x 1 MW i toplinske energije 2 x 1,3 MW. Oba postrojenja na farmama izgrađena su u skladu s najnovijim tehnološkim dostignućima, a u svrhu zaokruživanja proizvodnih procesa na farmi, poboljšanja uvjeta držanja životinja, radnog okruženja i zaštite okoliša.

Osatina grupa d.o.o. trenutno gradi i treće bioplinsko postrojenje Slašćak - Viškovci (Osječko-baranjska županija), koje će imati snagu od 1 MW [19].



Slika 20. Bioplinsko postrojenje PZ Osatine [19]

2.3.3.2. Alkoholna fermentacija

2.3.3.2.1. Celulozni etanol

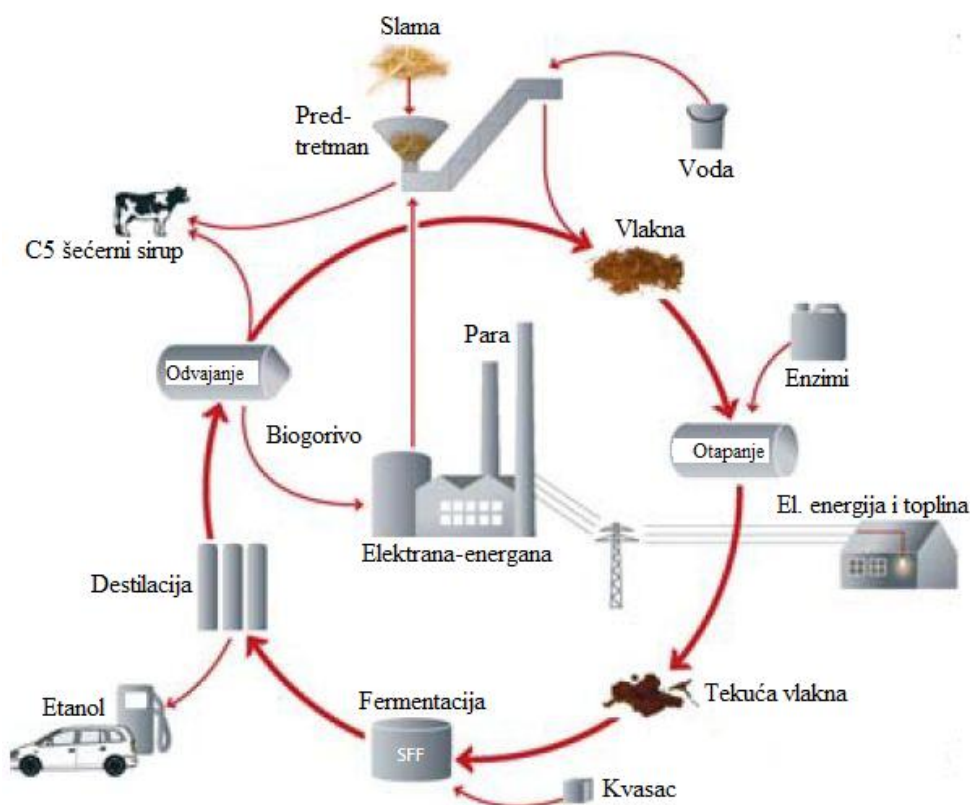
Osnovne faze u procesu proizvodnje etanola su priprema sirovine, fermentacija te destilacija etanola. Priprema sirovine se sastoji od hidrolize molekula škroba enzimima u šećer koji može fermentirati. Uobičajena tehnologija za proizvodnju etanola koristi fermentaciju u peći s običnim kvascem za proizvodnju 8-10%-tnog alkohola nakon 24-72 sata fermentacije.

Taj se alkohol zatim destilira u nekoliko faza te se dobiva 95% etanol. Za proizvodnju potpuno čistog etanola, kakav se upotrebljava za miješanje s benzinom dodaje se benzen i nastavlja destilacija te se dobiva 99,8% etanol.

Etanol se može dobiti iz tri osnovna tipa biomase: šećeri (šećerna trska, melasa), škrob (kukuruz) i celuloza (drvo, poljoprivredni ostaci - kukuruzovina, slama...). Celulozni etanol ili bioetanol iz lignocelulozne biomase spada u drugu generaciju biogoriva. Proizvodnja bioetanol, kao obnovljivog goriva, dosad se uglavnom temeljila na sirovinama na bazi jednostavnih šećera ili škroba. Međutim, budući da se te sirovine koriste u ljudskoj prehrani i ishrani životinja, proizvodnja bioetanol iz tih sirovina se smatra neekonomičnom.

Stoga je cilj buduću proizvodnju bioetanol temeljiti na lignoceluloznoj biomasi, odnosno na sirovinama poput poljoprivrednih i šumskih ostataka.

Lignocelulozna biomasa po sastavu se sastoji od lignina, hemiceluloze i celuloze. Upravo složenost strukture lignocelulozne biomase uvjetuje primjenu različitih vrsta predtretmana, koji prethode procesu hidrolize celuloze i hemiceluloze na fermentabilne šećere.



Slika 21. Shematski prikaz proizvodnje etanola iz slame [13]

Predtretmani mogu biti fizikalni (mehaničko usitnjavanje, piroliza), fizikalno-kemijski (autohidroliza, eksplozija u tekućem amonijaku, eksplozija u ugljikovom dioksidu), kemijski (ozonoliza, kiselinska hidroliza, alkalna hidroliza, oksidativna delignifikacija) i biološki (pomoću mikroorganizama) [13, 17].



Slika 22. Gorivo iz slame [13]

2.3.3.2.2. Metanol

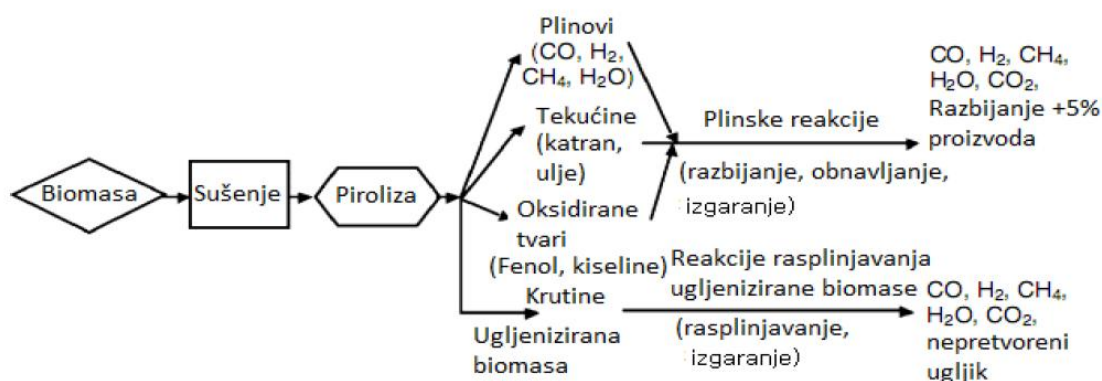
Za proizvodnju metanola mogu se koristiti sirovine s visokim udjelom celuloze kao što su drvo i ostaci iz poljoprivrede. Tehnologija je potpuno različita od one za proizvodnju etanola. Proizvodnja se odvija u dvije faze: u prvoj se sirovina konvertira u plinoviti međuproizvod, iz kojeg se u sljedećoj fazi sintetizira metanol. Faza sinteze metanola je dobro poznata i komercijalno dokazana, dok je faza rasplinjavanja još uvijek u razvitku. Takva istraživanja se provode u zemljama s velikim drvnim potencijalom kao što su Švedska i Brazil. Iz ekonomskih razloga metanol će se proizvoditi najvjerojatnije u velikim postrojenjima. Procjenjuje se da je za proizvodnju metanola ekonomski isplativo postrojenje proizvodnog kapaciteta od najmanje 300.000 t godišnje [18].

2.3.3.3. Rasplinjavanje

Rasplinjavanje je termokemijski postupak koji se ostvaruje kada se biomasa zagrijava u sredini sa smanjenim udjelom kisika i tada dolazi do proizvodnje sintetskog plina, niske ili srednje ogrjevne vrijednosti i koji sadrži ugljikov monoksid, CO i vodik, H₂. Ovisno o sadržaju ugljika i vodika u biomasi, te o svojstavima rasplinjača, ogrjevna vrijednost proizvedenog sintetskog plina može se mijenjati od 10 do 50% od ogrjevne vrijednosti prirodnog plina.

Ogrjevna vrijednost nastalog plina uvjetovana je udjelom CO i vodika koji nastaju tijekom postupka rasplinjavanja, dok su preostali sastojci plina ugljikov dioksid (CO₂), mala količina metana (CH₄) i drugih neizgorivih plinova.

Rasplinjavanje biomase nudi određene prednosti u odnosu na direktno sagorijevanje biomase, jer je plin bez pepela i drugih kemijskih spojeva u produktima izgaranja, a posebno je pogodan za primjene kao što su visokoučinkoviti kotlovi i peći. Proizvedeni plin može se dalje preraditi (očistiti), što bi omogućilo korištenje za pogon strojeva, kao što su brzohodni klipni motori i turbine ili za mala postrojenja za kombiniranu proizvodnju toplinske i električne energije (< 5 MW). Vrlo čist plin se također može koristiti kao sirovina za kemijske procese. Katalitički i biološki procesi su u fazi razvoja i svrha im je pretvorba sintetskog plina u alkohol (bioetanol), biodizel, sintetski prirodni plin i vodik [17].



Slika 23. Putovi rasplinjavanja biomase [17]

2.4. Kompostiranje slame

Kompostiranje je prirodni proces recikliranja organske tvari pri kojem se odvija kontrolirana biološka dekompenzacija, pretvorba i preoblikovanje organske mase u razmjerno stabilnu organsku tvar i humus. Ispravno vođen proces kompostiranja nije popraćen neugodnim mirisom, a može se znatno ubrzati unosom zraka, odnosno kisika (veća kompostišta). Dobiveni kompost je vrlo vrijedan za prihranjivanje zemlje (povrtnjaci, voćnjaci, vinogradi...) [20]. Kompostirati se može sav biljni otpad iz kuhinje, vrta, voćnjaka i travnjaka. Kvalitetan kompost se dobije ako se izmiješa što više različitog usitnjenog biljnog materijala, kao što je [21]:

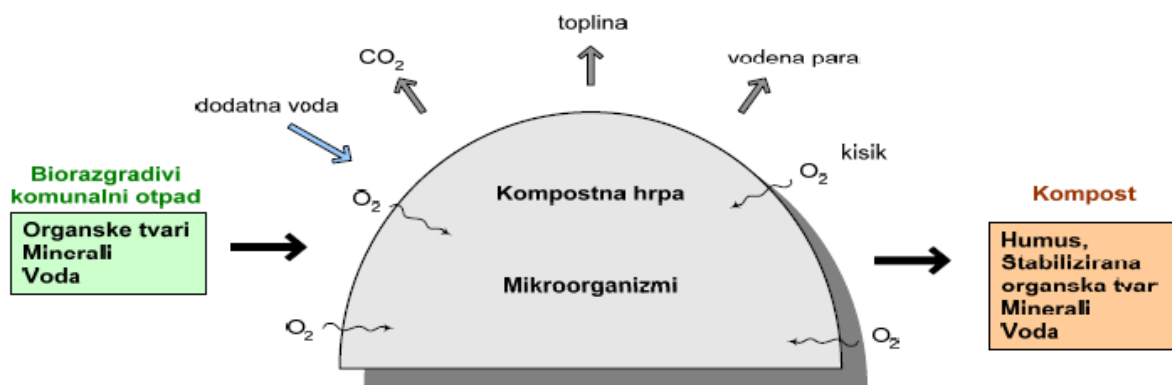
- a) Kuhinjski otpad (ostaci i kore voća i povrća, ljuske jaja, talog kave i čaja, ostaci kruha, listovi salate, kelja i sl.),
- b) Vrtni ili zeleni otpad (otkos trave i živice, lišće, granje, uvelo cvijeće, korov, zemlja iz lončanica za cvijeće i sl.),
- c) Ostali biootpad (kora drveta, dlake, slama, piljevina, iverje, borove iglice i sl.).

Ostaci obroka se ne preporučuju radi privlačenja glodavaca i ostalih životinja.

Proces kompostiranja čine biokemijski procesi koji se sastoje od niza enzimatskih kataliziranih koraka koji vode u mineralizaciju organskog ugljika. Tijekom kompostiranja prolazi se kroz različite faze, dolazi do porasta temperature, oslobađanja CO_2 i potrošnje kisika. Važni parametri procesa kompostiranja su sadržaj vlage kompostne mase, dobava kisika za osiguranje aerobnih uvjeta, te odnos C i N kompostne mase.

Kruti ostatak (humus) sastoji se od kondenziranih aromatskih struktura velike molekularne mase, izrazito otpornih daljoj razgradnji.

Sadržaj humusa u zemlji izrazito je vezan uz plodnost tla. Obično se tijekom kompostiranja izgubi oko 60% početne mase biootpada, zbog mineralizacije CO_2 i H_2O [20].



Slika 24. Proces kompostiranja [20]

Kompostirati se može u vlastitom vrtu ili dvorištu, na pogodnim lokacijama u naseljima (zajedničko kompostiranje) i na velikim kompostanama (centralno kompostiranje) uz prethodno odvojeno prikupljanje biootpada u posebne spremnike i odvoz na lokaciju kompostane. Ako kompostiramo u vrtu, kompostište bi trebalo biti smješteno u dijelu koji se nalazi u polusjeni (ispod nekog drveta pri čemu će krošnja štititi kompost od prevelikog isušivanja u vrijeme vrućina i prevelikog vlaženja u kišnom razdoblju). Ako nema takvog mjesta u vrtu može se kompostna hrpa prekriti tkaninom koja je propusna za zrak, a nepropusna za vodu. Na mjestu odabranom za kompostište ne smije se skupljati voda, već teren mora biti nagnut.



Slika 25. Vrste kompostera [20]

Japanski arhitekti iz tvrtke Bakoko došli su na ideju da projektiraju malu okruglu čajnu kućicu, koja će ujedno služiti i za kompostiranje. Arhitekti su odlučili iskoristiti toplinu koja se razvija tijekom kompostiranja za zagrijavanje prostora koji je dizajniran kao tradicionalna japanska vrtna kućica za ritualno ispijanje čaja. Vanjsko oplošje sadrži niz spremnika za kompostiranje.

U njih se s gornje strane ubacuju otpaci iz vrta, trava, suho lišće i drugi materijali organskog porijekla, a s donje strane se preuzima kompost.

Tijekom faze razgradnje, temperatura u središtu komposta može dostići i temperaturu višu od 60 °C, čime će se zagrijavati unutarnji prostor koji je, zahvaljujući prozirnome krovu, osvijetljen prirodnom svjetlošću.

Arhitekti smatraju da se njihov projekt najbolje uklapa u gradske parkove, gdje može biti mjesto odmora i okrijepe, a istovremeno je „materijal“ za grijanje (organski otpad) na dohvat ruke [21].



Slika 26. „Kompostna“ kuća [21]

2.5. Primjena slame od zobi u zdravstvu

Slama zobi (*Avenae herba*) prilično je nepoznata biljka, no tradicionalna fitoterapija poznaje njezine brojne upotrebe. Kao i kod sjemenki, slama zobi sadrži beta-glukane, flavonoide, saponozide, minerale i silicijeve spojeve. Zanimljivo, zob sadrži i veliku količinu željeza, mangana i cinka, pa je na neki način možemo smatrati i riznicom oligoelemenata, usporedimo li je sa sadržajem minerala drugih žitarica.

Infuz (čaj) od zobi koristio se kao blagi sedativ, premda je posve nepoznata grupa spojeva koja bi iskazivala taj učinak. Možda je blagotvorni učinak i na probavu znao odigrati ulogu „smirenja“ i lakšeg sna. Zelen (slama) zobi relativno je dobar diuretik i urikozurik (tvar koja pospješuje lučenje mokraćne kiseline), pa se koristila u čajnim smjesama protiv gihta. Infuz za oralnu primjenu spravlja se od jedne velike žlice slame zobi koja se prelije s 2 do 3 dl kipuće vode i ostavi stajati 10 do 15 minuta.

U nas je najpoznatija upotreba slame zobi u dermatologiji. Jaki infuz slame zobi koristi se kod raznih kožnih tegoba, od atopijskog dermatitisa do seboroičnog dermatitisa.

Za bebe se spravlja kupke u koje se doda infuz zeleni zobi. Kupke od zobi stoljećima su bile i lijek protiv reumatoidnog artritisa, hepatitisa i raznih drugih tegoba, no do današnjeg dana održala se samo primjena kupki kod dermatoloških tegoba. Infuz za vanjsku primjenu spravlja se od dvije velike žlice slame zobi koja se prelije s 1,5 do 2 dl kipuće vode i ostavi stajati 10 do 15 minuta. Dodaje se u kupke ili se koristi kao tonik za oboljele dijelove kože.

Zob je biljka sigurna za upotrebu i nisu poznate kontraindikacije i mjere opreza. I sjemenke zobi i zelen zobi smiju se koristiti s lijekovima, što je čini izvrsnom biljkom za samoliječenje [22].



Slika 27. Zelen (slama) zobi [23]

2.6. Slama kao ojačalo u kompozitnim materijalima

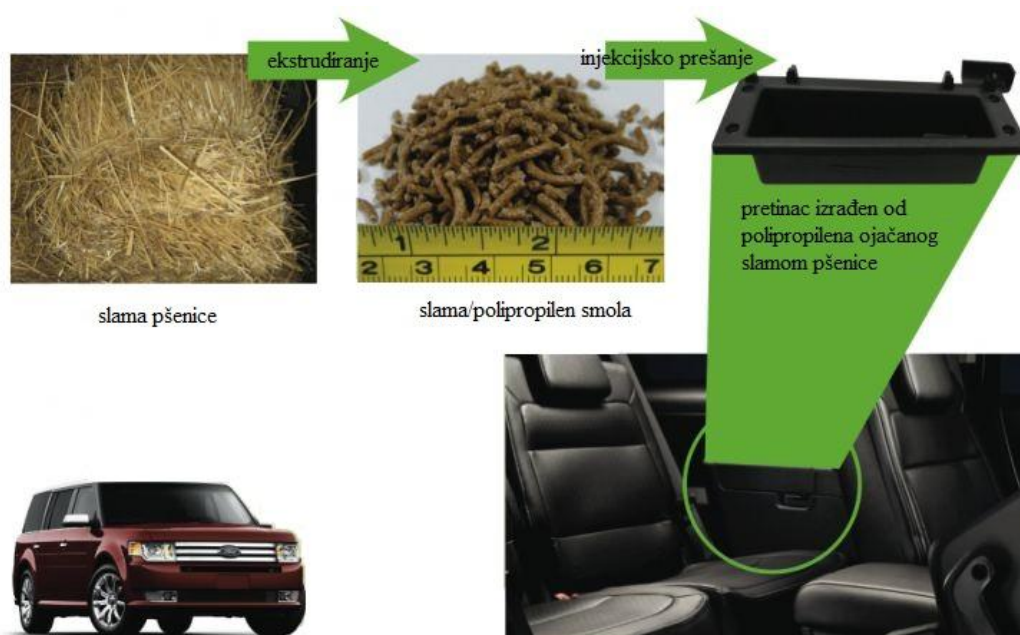
Kompozitni materijali su višefazni materijali sastavljeni iz dva ili više različitih čvrstih materijala zasebno dobivenih, koji su osmišljeni tako da je u njima raspodjela faza kontinuirana kako bi se poboljšalo jedno ili više svojstava osnovnom materijalu. To su obično svojstva kakva ne posjeduje niti jedan materijal sam za sebe, tj. nova svojstva, a to znači novi materijal. Istraživački napor trenutno su usmjereni prema razvoju nove klase u potpunosti biorazgradivih, ekološki prihvatljivih kompozita kombiniranjem prirodnih vlakana s biorazgradivim smolama. Takvi materijali nazivaju se biokompozitima.

Slamnata lignocelulozna vlakna izuzetno su dobra osnovna sirovina za proizvodnju biokompozita.

Njihova uporaba je sasvim sigurno opravdana, budući da se radi o gotovo neograničenom izvoru potpuno prirodne sirovine. Ova vlakna, osim izuzetno povoljnih svojstava, daju izrađenim kompozitima prefiks bio, što je u današnje vrijeme izuzetno bitno.

Pojam materijala na biobazi je danas od ključnog značenja s obzirom na potrebu očuvanja okoliša. Vlakna od slame proizvedena su iz obnovljivih izvora i zahtijevaju relativno malu količinu energije pri obradi. Lignocelulozna vlakna omogućuju sigurno rukovanje i radne uvjete u odnosu na rad sa sintetičkim vlaknima. Šuplja stanična struktura vlakana slame pruža dobra akustična i izolacijska svojstva. Velika prednost je i niska cijena te mala gustoća. Uz to, vlakna slame dobar su električni izolator.

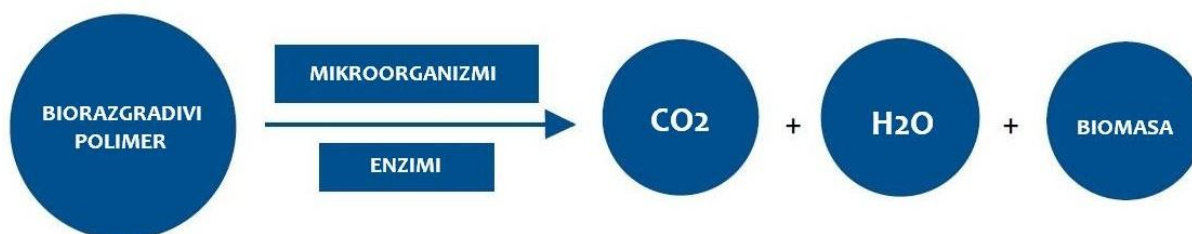
Nedostaci vlakana od slame, pa tako i biokompozita s ojačalom od slame, su njihova niska toplinska stabilnost, neotpornost na mikroorganizme i gljivice, osjetljivost na truljenje i higroskopi karakter (upijaju vlagu). Visoka apsorpcija vlage prirodnih vlakana dovodi do bubrenja vlakana i prisutnosti šupljina u sučelju, što rezultira smanjenjem mehaničkih svojstva kompozita i smanjenja dimenzijske stabilnosti kompozita. Glavna prepreka za masovnu uporabu vlakana od slame za kompozitne materijale je njihova neuniformnost, te varijabilnost dimenzija i njihovih mehaničkih svojstava (čak i za vlakna dobivena iz biljaka u istom uzgoju). Problem kod prirodnim vlaknima ojačanih kompozita je taj što je temperatura obrade kompozita ograničena na 200° C zato što su biljna vlakna sklona degradaciji na višim temperaturama, pa je time ograničen izbor materijala za matricu [24].



Slika 28. Dio unutrašnjosti automobila izrađen od kompozita slama/polipropilen [25]

3. BIORAZGRADIVI POLIMERNI MATERIJALI

Biološka razgradnja ili kraće biorazgradnja označuje proces degradacije polimernog materijala pod utjecajem prirodnih mikroorganizama, kao što su bakterije, gljivice, alge. Proces biorazgradnje temelji se na tome da organizmi, uglavnom mikroorganizmi polimer prepoznaju kao izvor organskih dijelova (jednostavni saharidi, aminokiseline) i energije koja im treba za život. Biološka razgradnja odvija se pod utjecajem različitih mikroorganizama, koji zbog enzima koje sadrže, lako mogu razgraditi polimere. Tijekom metaboličkih procesa biorazgradivi polimeri se u konačnoj fazi uz aerobne uvjete pretvaraju u vodu, ugljični dioksid i biomasu, a u anaerobnim uvjetima u metan, vodik i biomasu. Konačno razgrađeni produkti su netoksični.



Slika 29. Produkti aerobne razgradnje biorazgradivih polimera [26]

U postupku razgradnje prvi proces je fragmentacija, prilikom čega se materijal pod utjecajem živih ili neživih čimbenika mehanički raspada. Produkti raspadanja se zatim u sljedećoj fazi pod utjecajem mikroorganizama mineraliziraju. Upravno ta druga faza je nužna da bi se moglo govoriti o biorazgradnji, jer tek u toj fazi dolazi do pretvorbe djelomično degradiranih polimernih fragmenata u konačne produkte.

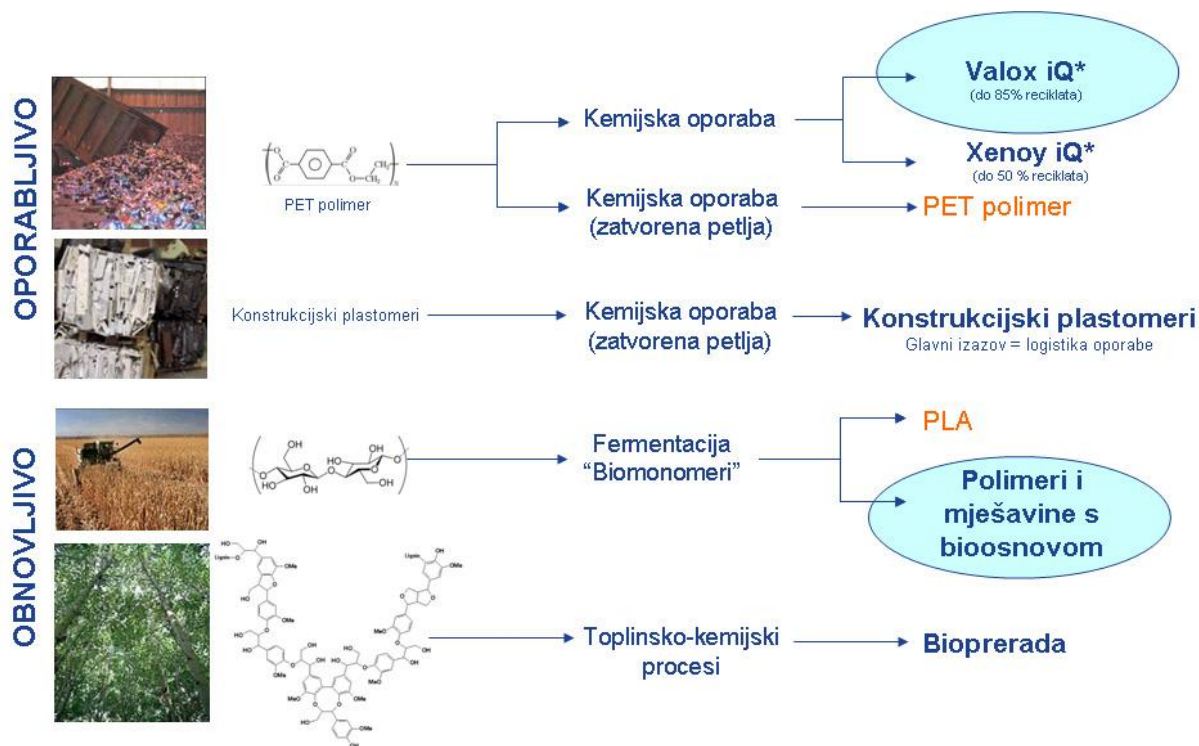
FRAGMENTACIJA + MINERALIZACIJA = BIORAZGRADNJA

Zbog kombinacije različitih struktura polimera, velikog broja enzima koje proizvode mikroorganizmi i različitih reakcijskih uvjeta proces biorazgradnje nije moguće jednoznačno opisati. Općenito, reakcije se mogu podijeliti na one kod kojih dolazi do oksidacije i onih kod kojih se odvija hidroliza vode. Reakcije se mogu odvijati istovremeno ili jedna za drugom. Na makroskopskoj razini razgradnja je mijenjanje i slabljenje ključnih svojstava materijala. Te promjene su prije svega posljedica skraćivanja polimernih lanaca, koji određuju svojstva polimera. Skraćivanje polimernih lanaca se najviše očituje u smanjivanju mehaničkih svojstava, npr. vlačne čvrstoće, žilavosti ili savojne čvrstoće.

Za korisnike su posljedice raspada pri gubitku mehaničkih svojstava jednostavno vidljive i očituju se u smanjenju nosivosti i brzim raspadom materijala. Taj proces se lako odvija pod utjecajem neživih (npr. ultraljubičasto zračenje, toplina, voda) i živih (enzimski procesi) čimbenika.

Posljednji korak biorazgradnje temelji se na utvrđivanju stupnja mineralizacije. S obzirom da se u tijeku aerobnog procesa organski ugljik pretvara u ugljikov dioksid, najraširenija metoda koja slijedi tu fazu je mjerenje količine nastalog ugljikov dioksida u zatvorenom sustavu. Za pravilno djelovanje potrebno je u zatvorenom sustavu očuvati živom kulturu mikroorganizama te primjerene uvjete (vlažnost, temperaturu, pH, odsutnost toksičnih tvari) za njihov opstanak. U procesu iz poznate mase dodanog polimera, čiji sastav je poznat, ustanovi se postotak, odnosno količina ugljika koju polimer sadrži, a zatim se mjerenjem ustanovi koliko se ugljika u procesu biorazgradnje pretvorilo u ugljični dioksid. Danas postoje automatizirani uređaji (respirometri), koji s velikom točnošću utvrđuju konačnu aerobnu biorazgradivost i raspad polimernih materijala u kontroliranim uvjetima kompostiranja.

Postoji puno mikroorganizama koji su sposobni biološki razgraditi polimere. Međusobno se jako razlikuju jer su aktivni u različitim uvjetima (vlaga, pH, temperatura) te su više ili manje specijalizirani za razgradnju različitih supstrata (tvar koju će mikroorganizmi razgraditi uz djelovanje enzima, odnosno mješavine enzima koji su hrana za mikroorganizme). Uz to je također bitno kakve enzimske sustave upotrebljavaju, jer upravo oni određuju sposobnost razgradnje [26].



Slika 30. Oporaba i razgradnja polimera [27]

3.1 Biopolimeri

Biopolimeri su polimeri izrađeni iz obnovljivih izvora kao što su celuloza, polimeri na bazi škroba (kukuruz, pšenica, krumpir, tapioka, riža) i polimeri iz soje. Pozornost svakako zaslužuju i polimeri sintetizirani uz pomoć mikroorganizama – polihidroksialkanoati (PHA). Biopolimeri iz obnovljivih izvora predstavljaju novu generaciju polimera koji smanjuju utjecaj na okoliš, kako s gledišta potrošnje energije, tako i s količinom proizvedenih stakleničkih plinova. Jedni od najčešćih prirodnih polimera su polisaharidi (celuloza, škrob, glikogen) i bjelančevine (gluten, kolagen, enzimi), u ostale oblike prirodnih polimera spadaju lignin, poliesteri itd.

Upotreba polimera iz obnovljivih izvora smanjuje ovisnost o fosilnim izvorima. Veliko ograničenje širenju upotrebe polimera iz obnovljivih izvora predstavlja njihova viša cijena. Razvoj polimera iz obnovljivih izvora trenutno je na vrhuncu, no prije potpuno uspješnog prodora na veliko tržište, potrebno je savladati još neka ograničenja u vezi uporabe i prerade.

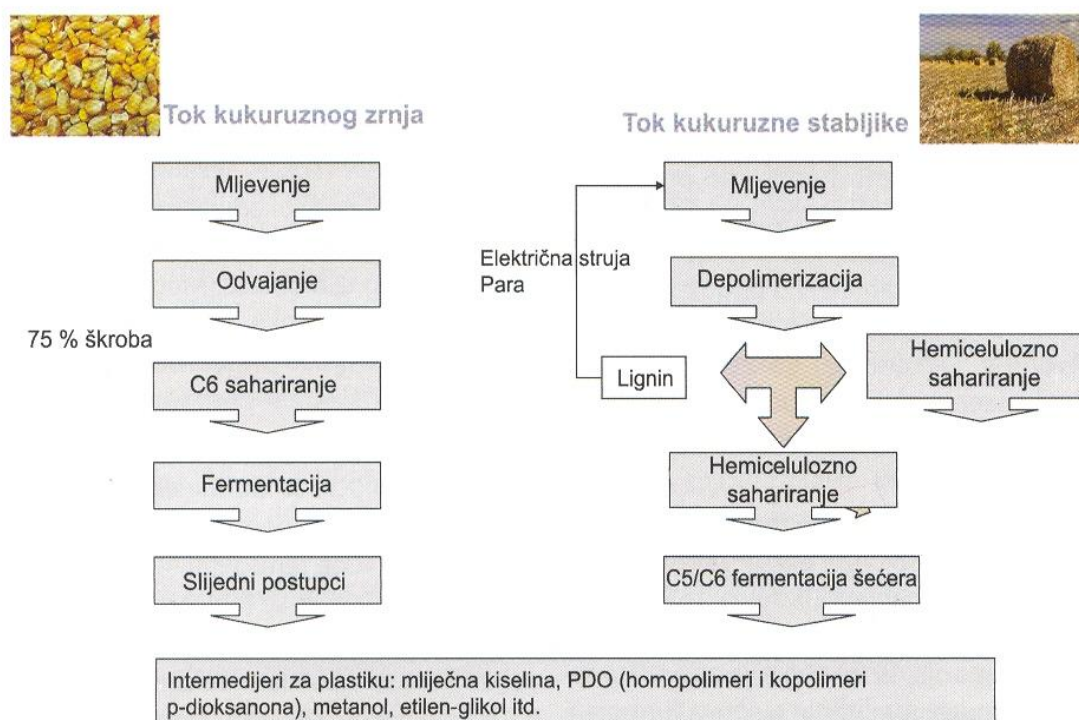
Poteškoće također predstavlja uvođenje polimera iz obnovljivih izvora u industrijsku proizvodnju. Pitanje je, je li moguće sve trenutno poznate polimere iz obnovljivih izvora proizvesti industrijskim postupcima.

Polimere na osnovi obnovljivih izvora dijelimo u tri kategorije [26]:

1. Polimeri neposredno odstranjeni iz biomase: polisaharidi, npr. škrob i celuloza.
2. Polimeri izrađeni po klasičnoj kemijskoj sintezi s upotrebom monomera iz obnovljivih izvora. Dobar primjer za to je poliester polilaktičke kiseline, koji nastaje polimerizacijom monomera, tj. mliječne kiseline.
3. Polimeri, dobiveni uz pomoć mikroorganizama ili genetski modificiranih bakterija. Glavni predstavnik ove skupine su polihidroksialkanoati (PHA), a u tijeku su također istraživanja na području bakterijski sintetizirane celuloze.

Polimeri iz obnovljivih izvora nisu nužno i biorazgradivi (npr. polietilen iz šećerne trske).

Povijest polimera iz obnovljivih izvora je duža od povijesti polimera iz fosilnih izvora. Prvi umjetni plastomer, celuloid, otkriven je u drugoj polovici 19. stoljeća. Od tad je otkriveno mnogo spojeva iz obnovljivih izvora, ali su mnoga otkrića ostala komercijalno nekonkurentna zbog niske cijene sintetičkih polimera dobivenih uz pomoć petrokemijske industrije. Ponovni preporod biopolimera događa se u posljednjem desetljeću. Razvijeno je mnogo polimera na osnovi obnovljivih izvora. Najčešće upotrebljavani polimeri su škrob i PLA, koji su do 2003. godine jedini industrijski proizvedeni iz obnovljivih izvora. Danas se polako razvija proizvodnja bio-polietilena i epoksidne smole iz obnovljivih izvora (iz epiklorohidrina).



Slika 31. Od kukuruza do biopolimera [27]

Za izradu polimera iz obnovljivih izvora primjeren je svaki obnovljivi polimer, kojeg je moguće kemijski ili biokemijski pretvoriti u biopolimer, a potom i u polimerni materijal. Pri tome postoji mogućnost da je iz obnovljivog izvora samo dio (npr. samo jedan monomer, koji tvori kopolimer) ili samo dio komponente koja tvori polimerni materijal. Na taj način dobivamo materijale koji su djelomično iz obnovljivih izvora. Djelomično nadomještanje uporabe fosilnih izvora s uporabom obnovljivih izvora je (uz učinkovitu uporabu) korisno, jer pridonosi očuvanju fosilnih izvora i smanjuje emisiju ugljika (jer je obnovljivi dio materijala neutralan ili blizu neutralnog u pogledu ispuštanja stakleničkih plinova). Od prije opisanih načina izrade polimernih materijala iz obnovljivih izvora najčešće upotrebljavani pristup je onaj po kojem se biopolimer (prirodni polimer) pretvara u polimerni materijal. Najpoznatiji primjer je upotreba škroba ili celuloze. U slučaju da je upotrijebljeni polimer primjeren za prehranu, dolazi do etičke dileme je li hranu primjereno upotrebljavati za proizvodnju materijala. Uz uporabu polimera, u tu kategoriju spada i uporaba šećera ili drugih prirodnih tvari, koje je moguće fermentirati i tako pretvoriti u biopolimere (npr. PHA) ili upotrebjive monomere (npr. mliječna kiselina za PLA). U danoj situaciji, kad je proizvodnja materijala iz obnovljivih izvora relativno niska, takva upotreba nije kritična.

Ukoliko se pokažu točnima predviđanja o budućem rastu proizvodnje polimernih materijala iz obnovljivih izvora, današnji pristup bit će neprihvatljiv. Obnovljivi izvori koji se danas upotrebljavaju nazivaju se izvorima prve generacije, dok će se u budućnosti znatno više upotrebljavati izvori druge generacije – otpadni obnovljivi izvori i izvori treće generacije, koji će se temeljiti na novim namjenskim pretvorbama, koje neće posezati u izvore hrane ili klasičan otpad. Kod treće generacije potrebno je još puno razvoja, a neki u tu skupinu uvrštavaju i posebno uzgojene organizme (genetski inženjering), koji otvara dodatna pitanja.

Trenutno stanje nije alarmantno jer je biomasa u cijelosti relativno slabo iskorištena i postoji dosta mogućnosti za poboljšanje i bolju iskoristivost bez dodatne proizvodnje. Posebno veliki potencijal leži u otpadnim obnovljivim izvorima. Pri tome se može kombinirati sigurno rukovanje/uporaba inače teških otpada i proizvodnja tehnološki korisnih materijala. Primjer je upotreba sirutke iz proizvodnje sira za proizvodnju biopolimera i biopolimernih materijala. Upotrebljavati se mogu proteini i šećer (za fermentaciju npr. PHA) iz sirutke. Sličan primjer je i upotreba otpada životinjskog porijekla (koštano brašno, otpad iz klaonica i prerade mesa) koji je u razvoju. Znatne količine takvog otpada i danas predstavljaju problem i trošak za sigurno zbrinjavanje.

U budućnosti se može očekivati da će proizvodnja materijala iz obnovljivih izvora postati još bolje integrirana u procese upotrebe obnovljivih izvora. S time će se doseći veća učinkovitost i manji teret za okoliš.

Polimerni materijal iz obnovljivih izvora ima više prednosti. Smanjuje uporabu fosilnih izvora i emisiju ugljika. Ako su biorazgradivi, dodatno se smanjuje količina otpada koje je potrebno odložiti na odlagalištima ili spaliti, čime se dodatno smanjuje teret za okoliš. Financijski su konkurentni i imaju ista svojstva i upotrebu kao i polimerni materijal dobiven iz fosilnih izvora [26, 27].

3.2. Biorazgradivi polimeri

3.2.1. Biorazgradivi polimeri na škrobnoj osnovi

Škrob je ugljikohidrat, biljni polisaharid, kojeg proizvode biljke i upotrebljavaju ga kao oblik pohrane energije. Pohranjuju ga unutar stanica, u obliku sferičnih granula (tzv. škrobna zrna). Glikozidna veza povezuje monomerne glukozne jedinice, koje grade amilozu i amilopektin, dvije različite molekule škroba. Amilopektina ima više u škrobnom zrnu (70 – 90%) nego amiloze (10 – 30%).

Najviše komercijalno dostupnog škroba dobiveno je iz kukuruza (79%), krumpira (9%), pšenice (7%), riže i ječma. Te biljke sadrže veliku količinu škroba, navodno od 60 do 90% suhe mase.



Slika 32. Biljke iz kojih se dobiva škrob [26]

Škrob se prilikom procesa kompostiranja vrlo brzo biološki razgradi. Žilavost i vodootpornost škroba slabija su u odnosu na većinu polimera koji su dobiveni iz nafte, te se zbog toga traže rješenja ovog problema. Bolje se karakteristike dobivaju ako se škrob miješa s bolje vodootpornim polimerima ili ako ga se kemijski modificira.

Glavni sastav škrobnog polimera je škrob čija je struktura blago promijenjena (restrukturirani škrob). Škrob se može restrukturirati uz pomoć energije i topline. Time je moguće potpuno razbiti kristalnu strukturu. Restrukturirani škrob ponaša se kao plastomer koji se lako obrađuje poput polimernog materijala. Ukoliko se koristi u prirodnom obliku, preosjetljiv je na vlagu.

Plastomeri na osnovi škroba predstavljaju jedan od razreda biorazgradivih materijala koji imaju najveći kratkoročni potencijal i omogućuju razvoj potpuno razgradivih proizvoda za specifičnu uporabu. Plastomerni škrobni kompoziti mogu imati sadržaj škroba do 50%.

Filmovi na osnovi škroba, koje je moguće pronaći na tržištu, uglavnom su izrađeni iz škroba pomiješanog s plastomernim poliesterima s namjerom dobivanja biorazgradivog i kompostabilnog proizvoda. Kada se takvi filmovi upotrebljavaju za proizvodnju vreća za recikliranje organskog otpada, ambalažu, higijenskih proizvoda te u poljoprivredi, onda su svojstva takvih filmova slična svojstvima PE-LD [26, 27].

Proizvodi od biorazgradivih polimera na škrobnoj osnovi [26]:

- vrećice za pohranu biološkog otpada,
- vrećice za kupovinu,
- ambalaža i pakiranje (vrećice za voće, povrće i kruh - važna prednost pred ostalim materijalima im je zračnost, čime se poboljšavaju uvjeti pohrane ovih namirnica),
- higijenski proizvodi i kozmetika (pelene, ručnici, čačkalice, tamponi...).

3.2.2. Biorazgradivi polimeri na celuloznoj osnovi

Celuloza je, kao i škrob, ugljikohidrat. Količinski je celuloza najzastupljeniji polimer na Zemlji te je glavna potpora drveću i drugim biljkama (pamuk, lan, juta, šećerna trska, žitarice...). Osim viših biljka celulozu sintetiziraju i octeno-kiselinske bakterije. Bakterijski sintetizirana celuloza ima velik potencijal unutar ambalažne industrije, ali još uvijek nije dovoljno istražena. Octeno-kiselinske bakterije mogu sintetizirati skoro čistu celulozu s istim kemijskim i fizikalnim svojstvima kao što ih ima celuloza u biljkama.

Celuloza se sastoji od linearnih lanaca međusobno povezanih od nekoliko stotina do više desetaka tisuća glukoznih jedinica, koje su, kao i kod škroba, međusobno povezane s glikozidnom vezom. Iako škrob i celuloza imaju istu monomernu jedinicu, njihovi polimerni lanci razlikuju se u smještaju glukoznih jedinica.



Slika 33. Glavni izvori celuloze [26]

Glavni izvor celuloze za industrijske procese su drvo i pamuk. Celuloza je glavni sastojak papira, kartona, ljepenke i tekstila, napravljenog od pamuka, lana ili drugih biljnih vlakana. Upotrebljava se također za proizvodnju vlakana, filmova i celuloznih derivata. Zapravo su prvi industrijski polimeri (celuloid, celofan) utemeljeni na celulozi. Unatoč tome, područje materijala na bazi celuloze još do danas nije do kraja istraženo. Uključivanjem celuloznih vlakana u polimerne materijale dobiju se biokompozitni proizvodi koji imaju važne značajke za iskorištavanje jednom kad postanu otpad (kompostiranje kao alternativa odlaganju na odlagalištima). Celulozna vlakna se upotrebljavaju kao ojačalo ili punilo za biorazgradive polimerne kompozite s namjerom da se poboljšaju mehanička svojstva i hidrofobnost. Vlakna celuloze miješaju se i sa škrobom, tako se postižu bolja mehanička svojstva, propusnost za plinove i vodootpornost [26,27].

Proizvodi od biorazgradivih polimera na celuloznoj osnovi [26]:

- igračke,
- sportska oprema,
- medicinska pomagala,
- dekor,
- unutrašnjost automobila,
- namještaj,
- u graditeljstvu...

3.2.3. Biorazgradivi polimeri na bazi soje

1940-ih je bilo mnogo istraživanja o polimerima na osnovi soje. Tada se sojin protein najviše upotrebljavao kao punilo, što je snizilo cijenu polimerna dobivenih iz nafte. Danas se još uvijek upotrebljava, ali s namjerom veće biološke razgradivosti polimera.

U usporedbi s polimerima iz kazeina, zeina i glicina, sojin protein je i ekonomski konkurentan. Soja je bogata uljima i proteinima, uobičajeno suha masa sadrži približno 40% proteina i 20% ulja. Soin protein je globularan, reaktivan i često vodotopiv. Približno 98% proteina u soji je pohranjeno u staničnom organelu. Odvajanje sojinog proteina najčešće se očituje u promjeni fizikalnog stanja, a ponekad dolazi i do kemijske reakcije.



Slika 34. Soja [26]

Rezultati istraživanja pokazuju da je sojin protein, sam ili pomiješan sa škrobom, primjeren za proizvodnju polimernih proizvoda, kao što su ambalaža, igračke, sportska oprema i posuđe. Ubrizgavani polimeri pokazuju dobra mehanička i vodootporna svojstva. Na kraju životnog vijeka, te se proizvode sakuplja i reciklira čime se smanjuje teret za okoliš.

Filmovi iz sojinih proteina pokazuju dobra svojstva kao zaštita od prodora UV-zračenja te prodora kisika.

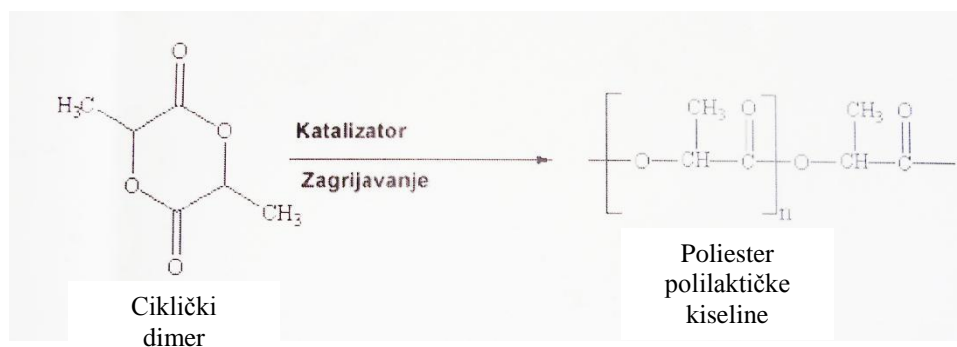
Upotrebljavaju se za folije u poljoprivredi, koje nakon upotrebe nije potrebno odstranjivati s poljoprivrednog gospodarstva jer se same razgrade. Ukoliko se pravilno odvajaju, od sojinih proteina mogu se dobiti pjenasti proizvodi različitih gustoća i kao takvi se mogu koristiti kao izolacijski materijali s različitim toplinskim svojstvima.

Biorazgradivost i nezapaljivost polimernih materijala iz sojinih proteina predstavljaju privlačna i jedinstvena svojstva. Zajedno s ekonomskom konkurentnosti, polimerni materijali iz sojinih izvora predstavljaju okolišu prihvatljivu i perspektivnu alternativu konvencionalnim polimerima [26].

3.3.4. Poliesteri polilaktičke kiseline (PLA)

Od alifatskih poliestera, polilaktička kiselina, PLA, najviše privlači pažnju. Otkrio ju je 1932. godine Carothers da bi se vrlo brzo, početkom 1960-ih počela smatrati velikim potencijalom kao biorazgradiva smola za medicinske svrhe. Dobiva se iz obnovljivih prirodnih izvora, šećera (dekstroze, glukoze i saharoze), šećerne repe, melase ili iz škroba dobivenog iz kukuruza, pšenice i riže.

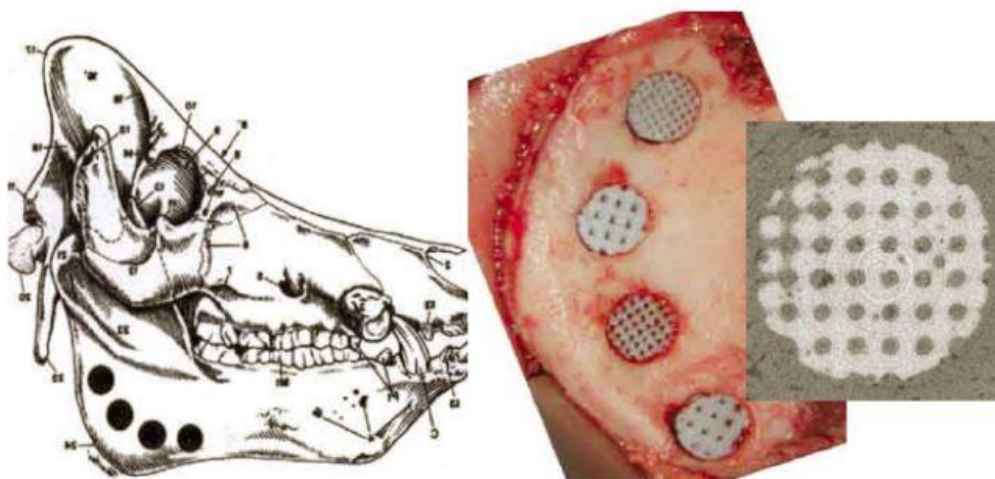
Postoje dvije metode polimerizacije polilaktičke kiseline: polimerizacija polilaktičke kiseline kao monomer u otopini i polimerizacija iz cikličkog dimera (laktida) kao što je prikazano na slici 35 [28].



Slika 35. Polimerizacija polilaktičke kiseline iz cikličkog dimera [28]

Polimeri na osnovi mliječne kiseline su u prošlosti imali najveće značenje na polju medicinske primjene zbog toga što se taj poliester u tijelu razgrađuje jednostavnom hidrolizom na estersku osnovu i neutralnu komponentu. Proizvod razgradnje se ili izlučivao kroz bubrege ili je eliminiran kao CO₂ i H₂O biokemijskim putem.

Od mnogobrojnih primjena u medicini, svakako treba spomenuti da se upotrebljava kao fiksator fraktura, kao kirurški konac za unutarnje šivanje rana, različite vrste implanata ili za kontrolirano oslobađanje lijekova.



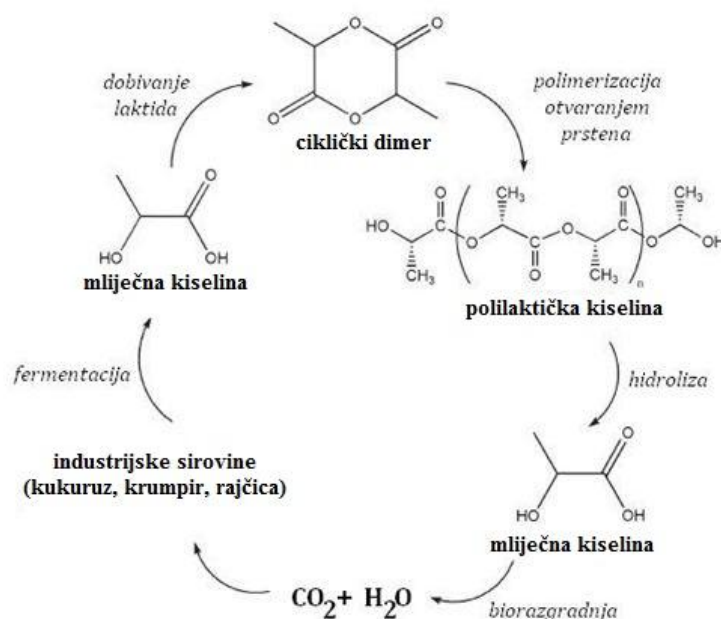
Slika 36. Primjer upotrebe PLA u medicini [29]

Pored upotrebe u medicini, ova grupa polimera se danas sve više koristi kao materijal za tehničke primjene zbog svoje čvrstoće. PLA je unikristalni, plastomerni poliester (čiji stupanj kristaliziranja ovisi o svojstvima polimerizacije) s temperaturom taljenja oko 155 °C.

Svojstva PLA odgovaraju velikom broju metoda prerade kao što su injekcijsko prešanje, puhani filmovi, oblikovanje puhanjem, ekstrudiranje i oblikovanje ekspanzijom.

Potencijalna područja u inženjerskoj primjeni PLA obuhvaćaju ambalažu i spremnike, materijale za poljoprivredu i materijale za kompostiranje. Kombinacija veoma pogodnih fizičkih svojstava kao što su transparentnost i biorazgradivost čine polilaktičku kiselinu pogodnom i za upotrebu kao što je pakiranje. Ovi biorazgradivi polimeri mogu ponuditi rješenja za ekološke probleme s otpadom koji nije biorazgradiv. Fleksibilan film, čaše za piće i boce su reprezentativni proizvodi koji se već nalaze na tržištu. Tako na primjer, u japanskim restoranima brze hrane MosBurger hladna pića se služe u čašama dobivenim od PLA. U Japanu, PLA se uspješno primjenjuje kao dio komponenti za Fujitsuovu memoriju računala, Sonyjeve zvučnike u slušalicama telefona, kao i kod drugih komponenti mobilnih uređaja. Pored toga, Toyota Motor Corp. je prva primijenila PLA u svojim automobilima kao dijelove prekrivača za rezervnu gumu i prekrivača podova za modele automobila Raum i Prius.

Nažalost, žilavost i toplinska svojstva nisu dovoljno dobra za pojedine primjene. Iz tog se razloga trenutno, intenzivno proučava PLA koji se proizvodi iz L- laktida i D- laktida, jer posjeduju visoku temperaturu taljenja od približno 230 °C. Zbog Protokola iz Kyota iz 2002. godine koji poziva na smanjenje CO₂ u cijelom svijetu, kao i na smanjenje drugih emisija plinova koji izazivaju efekt staklenika, mnoge japanske kompanije postaju veoma motivirane i usmjeravaju svoja istraživanja prema razvijanju novih tehnologija i procesa koji koriste biopolimere [29].



Slika 37. Shema kruženja polilaktičke kiseline u prirodi [29]

3.3.5. Poli(hidroksialkanoati) (PHA)

Polihidroksialkanoati su linearni poliesteri proizvedeni bakterijskom fermentacijom ugljikohidrata ili lipida. Više od 150 monomera može biti u sastavu PHA. Ovaj polimer je biorazgradiv i koristi se u različite svrhe. Može biti plastomerni, ali i elastomerni materijal, čija točka taljenja varira, ali se najčešće kreće od 40 do 180 °C.

Mehanička i druga svojstva PHA mogu se mijenjati tako da se pomiješaju s drugim polimerima, enzimima ili organskim materijama.

Da bi se PHA proizvela, kultura mikroorganizama poput *Bacillus subtilis* se stavlja na hranjivu podlogu s visokim udjelom nutrijenata uključujući ugljikohidrate, mineralne materije, peptone i lipide. Nakon što kultura bakterija dostigne stacionarnu fazu, stimulira se proizvodnja PHA, pri čemu oni mogu činiti i do 80% bakterijske mase. Proizvodnja PHA se najčešće događa zbog nedostatka nekog nutrijenta, poput fosfora, dušika, kisika i slično. Polimeri se zatim sintetiziraju i pohranjuju u krupne granule u ćeliji. Ti polimeri su zaista raznoliki, pa mogu biti i homo- i heteropolimeri. PHA sintetaza je ključni enzim za produkciju PHA. Kao koenzim u ovoj reakciji sudjeluje koenzim A, a kao supstrat služe tioesteri ili masne kiseline. S obzirom da postoje dvije vrste PHA sintetaza, mogu se razlikovati i dva krajnja produkta.

To su: PHA koji se također dobiva od masnih kiselina s tri do pet ugljikovih atoma, te PHA koji se također dobiva od masnih kiselina, ali s nešto dužim lancima, jer sadrži od šest do četrnaest atoma ugljika. Najjednostavnija i najčešća forma PHA je fermentacijski produkt polihidroksibutirata ili PHB/3HB. Sastoji se od 1000 do 30.000 podjedinica (mera).

PHA se koristi u produkciji ortopedskih pomagala, umjetnih kukova i ligamenata, patela, pa čak i štapova i proteza. Osim navedenog, upotrebljavaju se i kao učvršćivači u kozmetičkim proizvodima, za higijenske proizvode, kao ambalažni materijal i stalak loptice za golf.

PHA polimer je u usporedbi s drugim vrstama biopolimera (npr. PLA) UV-stabilan, podnosi temperature do 180 °C i slabo propušta vodu. Polihidroksibutirat je nepropustan za vlagu i mirise i po svojstvima je sličan polipropilenu [30].

3.3.6. Poli(3-hidroksibutirat) (PHB)

Poli(3-hidroksibutirat) (PHB) je potpuno biorazgradljiv alifatski poliester koji spada u skupinu poli(hidroksialkanoata) i jedini se iz te skupine biopolimera industrijski proizvodi u većim količinama. U prirodi ga sintetizira više od 75 vrsta različitih mikroorganizama kojima služi za pohranu energije i/ili ugljika. PHB se akumulira unutar stanica u obliku bijelih granula.

Industrijski se proizvodi procesom bakterijske fermentacije, a kao supstrati (izvori ugljika) koriste se ugljikohidrati (glukoza i saharoza) iz poljoprivrednih kultura kao što su šećerna repa, šećerna trska ili kukuruz, ali i iz poljoprivrednog otpada, te nusproizvoda prehrambene industrije kao što su melasa i sirutka.

Bakterija koja se najčešće koristi za sintezu PHB-a je *Rastolnia eutropha* zbog jednostavnog procesa sinteze i činjenice da akumulira velike količine PHB-a unutar stanica (oko 80% mase stanice). U novije vrijeme se sve više koriste genetski modificirane bakterije, posebno *Escherichia coli*. Na kraju procesa proizvodnje PHB se izolira iz mikroorganizama ekstrakcijom pogodnim otapalom ili pomoću enzima koji razore staničnu stjenku mikroorganizama pri 37 °C. Staklište PHB-a je pri 1-9 °C. Talište mu iznosi 170 ± 5 °C, pa bi temperatura preradbe trebala biti oko 190 °C.

Međutim, pri tim temperaturama brzina toplinske razgradnje PHB-a je toliko velika da je dopušteno vrijeme zadržavanja na temperaturi preradbe svega nekoliko minuta, što je jedan od glavnih razloga zašto PHB još ne nalazi širu komercijalnu primjenu. PHB pokazuje izvrsnu otpornost prema O₂ i CO₂, a nešto slabiju prema vodenoj pari u odnosu na konvencionalne polimere. Izrazito je hidrofoban i neosjetljiv prema vlazi što ga razlikuje od ostalih biorazgradivih polimera, koji su ili topljivi u vodi ili osjetljivi na vlagu.

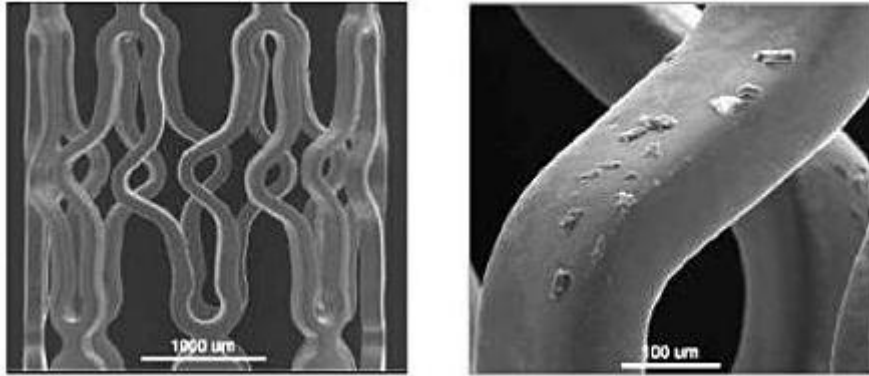
PHB trenutno nalazi najveću primjenu u medicini gdje se koristi kao biorazgradivi nosač (matrica) za lijekove. Budući da je kompatibilan s ljudskom krvlju i tkivom, a njegov monomer je metabolit prisutan u krvi svih viših životinja, pa i u ljudskoj, PHB se može koristiti u rekonstrukcijskoj kirurgiji kao zamjena dijelova kostiju, zatim za fiksiranje kostiju i zglobova (vijci, šipke), kao kirurški konac itd. Najinteresantnije potencijalno područje primjene PHB-a s motrišta zaštite okoliša su proizvodi za kratkotrajnu i/ili jednokratnu uporabu (folije, vrećice, boce, pelene, britvice) [30].

3.3.7. Ostali biorazgradivi polimeri

Postoji veliki broj različitih biorazgradivih polimera i njihovih kopolimera: polikaprolakton (PLC), poliglikolid (PGL), poli(laktid-ko-glikolid), polialkil-2-cianoakrilat, poli(ϵ -kaprolakton), glikol(trimetilenkarbonat), poli-l-laktid(dl-laktid), polilaktid(δ -valerolakton), poli- β -hidroksibutarat, poli- β -maleinska kiselina, poli-p-dioksanon, poli(amino kiseline), polivinilalkohol, itd. Radi poboljšavanja biokompatibilnosti, monomeri za dobivanje biorazgradivih polimera se kopolimeriziraju s monomerima biorazgradivih polimera.

Ostali biorazgradivi polimeri mogu imati široku upotrebu u tehnologijama tankih slojeva i prevlaka. Oblaganjem različitih supstrata u potpunosti se mijenja njihova funkcionalnost kao i biokompatibilnost. Mogu se koristiti u zdravstvu za izradu stentova te kirurških konaca. Unutar polimera može se ugraditi lijek koji se tijekom biorazgradnje polimera oslobađa.

Na slici 38 prikazan je stent koji se koristi u liječenju ateroskleroze. Metal je obložen s biorazgradivim polimerom, koji sadrži lijek. Nedostatak im je što su relativno skupi [30].



Slika 38. SEM stenta presvučenog s biorazgradivim polimerom [30]

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Izrada kompozitnog materijala ojačanog slamom s polimernom biorazgradivom matricom

U eksperimentalnom dijelu rada bit će opisana izrada kompozitnog materijala ojačanog slamom s biorazgradivom polimernom matricom.

Kao ojačalo korištena je suha ječmena slama dobivena od OPG-a Boldin iz Žakanja u Karlovačkoj županiji, a ubrana je u ljeto 2012. godine. Polimerna biorazgradiva matrica je od poliestera polilaktičke kiseline (PLA). Granule PLA su dobivene od tvrtke EcoCortec iz Belog Manastira.

Rađena su dva uzorka od slame ječma, jedan s unidirekcionalnim rasporedom slame, dok je drugi uzorak rađen u obliku tkanja. Uzorci su prikazani na slikama 39. i 40.



Slika 39. Priprema uzorka I. s unidirekcionalnim rasporedom slame



Slika 40. Priprema uzorka II. sa slamom u obliku tkanja

Uzorak II. izrađen je ručnim pletenjem u obliku tkanja. Prije pletenja slama je namakana u vodi 10 minuta da bi joj se povećala savitljivost, tj. da ne bi došlo do pucanja vlakana. Oba su uzorka na krajevima zašivena kako bi se olakšalo pravilno stavljanje ojačala u kalup i osigurao središnji položaj ojačala u kompozitnom materijalu.

Za izradu matrice korišten je biorazgradivi poliester polilaktičke kiseline (PLA). Prvi korak u postupku izrade kompozita ojačanog slamom bila je izrada tankih ploča (folija) od PLA u kalupnom okviru dimenzija 130 x 160 x 2 mm. Kalupni okvir smješten je na lim veličine 500 x 500 mm. Lim služi za zaštitu ploča preše od kontakta s materijalom koji se preša.

Korištena je preša tipa PHPVEH 100, proizvođača Belišće iz 1985. godine, koja se nalazi u laboratoriju Sveučilišnog centra za istraživanje polimera (SVECIPOL) lociranom na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



Slika 41. Izrada folija od PLA

Postupak izrade započinje mjerenjem mase granulata PLA koje su stavljene u kalup. Kalup se nepokriven stavlja u ugrijanu prešu između dva grijača. Udaljenost između kalupa s granulama i gornjeg grijača bila je tolika da ne dođe do dodira između njih. Temperatura unutar preše bila je oko 170 °C.



Slika 42. Preša PHPVEH 100 u kojoj su uzorci izrađeni

Kalup s granulama PLA držan je između zagrijanih ploča preše otprilike 7 minuta bez pritiska, kako bi granule omekšale i počele se taliti. Kad granule omekšaju, kalup se prekriva limom te se sasvim približava gornjoj ploči preše, kako bi se i taj lim zagrijao. Tako se drži oko 2 minute. Pokusi su pokazali da se u toj fazi kondenzira vodena para na limu, koja može uzrokovati vrenje PLA i njegovu kasniju nehomogenu, mjehuravu strukturu. Stoga su ploče preše opet na kratko razmaknute, lim je podignut kako bi se eliminirala vodena para, a ploče preše zatim ponovo dovedene u kontakt s kalupnim okvirom i limom. Slijedi postupno povećavanje tlaka do konačnih 145 bara. Ovaj proces traje oko 2 minute. Zadnji korak je vađenje dviju limenih ploča s kalupnim okvirom iz preše i hlađenje uzorka na zraku do sobne temperature. Važno je provesti hlađenje do sobne temperature jer u suprotnom prilikom razdvajanja PLA od čeličnog lima dolazi do trajne deformacije (savijanja) folija. Nakon hlađenja, folije PLA su izvađene iz kalupnog okvira.



Slika 43. Vađenje folije iz kalupa

Slika 44. pokazuje dva presjeka uzorka koji su se uslijed kondenzata vode napuhnuli te je nastala nekompaktna ćelijasta struktura polimera. Ispravno prešani uzorak (c) je propisane debljine kao i kalupni okvir, tj. 4 mm. Neispravni, napuhani uzorci bili su debljine od 6,3 do 10,8 mm. Poliester polilaktičke kiseline je, slično kao i poliester iz fosilnih izvora, vrlo osjetljiv na vlagu.



Slika 44. Čelijasta (a i b) i kompaktna struktura PLA (c)

Tablica 6. Karakteristične vrijednosti vezane uz izrade folija

Redni broj folije	Masa granulata [g]	Temperatura procesa [°C]	Vrijeme držanja pod tlakom [s]	Tlak [bar]	Masa folije [g]
I.	124	172	210	145	50,6
II.	126	175	120	120	52,4
III.	125	170	220	145	50,3
IV.	126	168	120	140	51,6

Nakon izrade folija uslijedila je izrada kompozita ojačanog slamom. Između dvije folije od PLA stavljeni su uzorci od slame. Folije I. i II. stavljenе su u uzorak I., dok su folije III. i IV. stavljenе u uzorak II.

U uzorak I. stavljenа je slama s unidirekcionalno usmjerenim vlaknima, a u uzorak II. slama u obliku tkanja. Postupak prešanja kompozita ojačanog slamom isti je kao i prethodno opisani postupak izrade folija na preši. Dimenzije kalupnog okvira su 130 x 160 x 4 mm.

Tablica 7. Karakteristične vrijednosti vezane uz izradu kompozita ojačanog slamom

Uzorak	Masa slame [g]	Temperatura procesa [°C]	Vrijeme držanja pod tlakom [s]	Tlak [bar]	Masa kompozita [g]
I.	3,23	155	120	145	98,9
II.	3,96	160	140	145	98,7

Nakon izrade kompozita ojačanih slamom uslijedila je izrada ispitnih tijela (epruveta) potrebnih za ispitivanje mehaničkih svojstava. Veličine epruveta određene su prema normama, ovisno o mehaničkom svojstvu koje se ispituje.

Epruvete su dobivene rezanjem pomoću ručne pile u Laboratoriju za nemetale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



Slika 45. Izrada epruveta

4.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Ispitivanje mehaničkih svojstava provodi se na uzorcima normiranog oblika i dimenzija – epruvetama. Mjesto uzimanja uzorka i smjer izrezivanja epruvete utječu na veličinu mehaničkog svojstva kod svih anizotropnih materijala. Važnost smjera izrezivanja epruveta izraženija je kod kompozitnih materijala, gdje su vrijednosti otpornosti materijala u smjeru ojačavanja bitno više od onih utvrđenih u poprečnom smjeru.

Broj epruveta potrebnih za utvrđivanje nekog mehaničkog svojstva ovisi, s jedne strane, o nehomogenostima prisutnima u materijalu kao posljedica preradbe, a s druge, o načinu ispitivanja nekog mehaničkog svojstva [31].

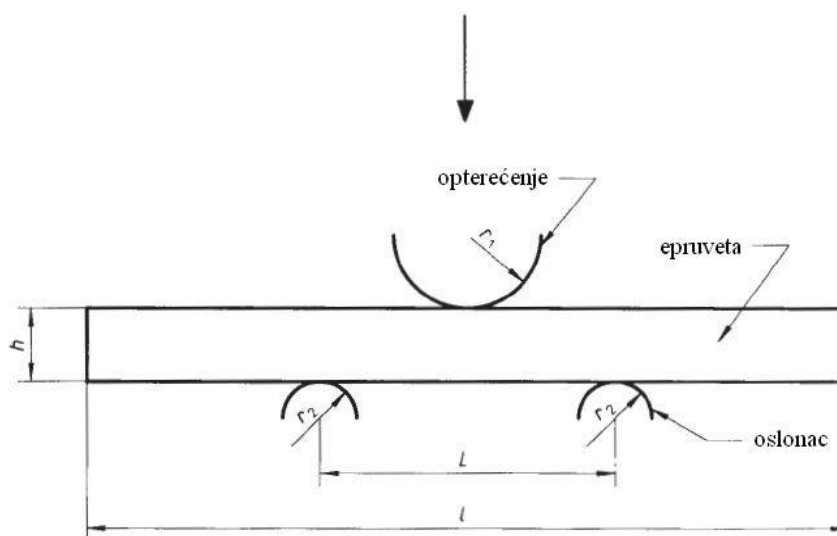
Mjerenja mehaničkih svojstava dobivenih kompozitnih materijala napravljena su u Laboratoriju za nemetale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

4.2.1. Međuslojna smična čvrstoća

Mjera za kvalitetu granične površine, odnosno međusloja, jest međuslojna smična čvrstoća. Ona ovisi o čvrstoći prijanjanja između vlakna za ojačanje i osnove te o veličini dodirnih površina vlakana i adhezije na tim površinama. Razumljivo je da je dobra adhezija potrebna duž cijele granične površine vlakana za ojačanje i osnove, upravo zato da bi se što veće opterećenje moglo prenijeti s polimerne osnove na vlakna za ojačanje.

Istraživanje granične površine vlakno-osnova i međusloja između ta dva građevna materijala vlaknima ojačanog kompozita iznimno je važno za njihovo što čvršće povezivanje, a to izravno utječe na svojstva vlaknima ojačanih kompozita. Time se povećava mogućnost njihova mehaničkog opterećenja i novih konstrukcijskih rješenja u praksi [32].

Ispitivanja međuslojne smične čvrstoće provedena su sukladno normi EN ISO 14130 : 1997. Norma propisuje izradu epruveta pravokutnog poprečnog presjeka. Epruveta se opterećuje trotočkastim savijanjem, ali s malim razmakom oslonaca.



Slika 46. Shema ispitivanje međuslojne smične čvrstoće [33]

Ispitivanja međuslojne smične čvrstoće provodi se na kidalici ili univerzalnoj ispitivalici. Omjer debljine uzorka i razmaka među osloncima mora biti mali kako bi se povećao udio smičnih naprezanja i time potaknuo lom na dodirnoj površini između ojačala i matrice.



Slika 47. Ispitivanje međuslojne smične čvrstoće na kidalici

Međuslojna smična čvrstoća računa se prema formuli [33]:

$$\tau = \frac{3}{4} * \frac{F}{b*h} , [\text{N/mm}^2] \quad (2)$$

gdje je:

τ - međuslojna smična čvrstoća, N/mm^2

F - maksimalna sila, N

b – širina epruvete, mm

h – debljina epruvete, mm

Prije samog ispitivanja međuslojne čvrstoće potrebno je izračunati h_{sr} kako bi bilo moguće odrediti razmak između oslonaca, L (sl. 46.).

Za I. uzorak $h_{sr} = 4,03$ mm, dok za II. uzorak $h_{sr} = 4,24$ mm. L se prema normi izračunava iz izraza $L = h_{sr} * 5$ [33].

Tablice 8. i 9. prikazuju rezultate mjerenja dimenzija uzoraka i maksimalne sile, te izračunate vrijednosti međuslojne čvrstoće uzoraka I. i II.

Tablica 8. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti međuslojne čvrstoće I. uzorka

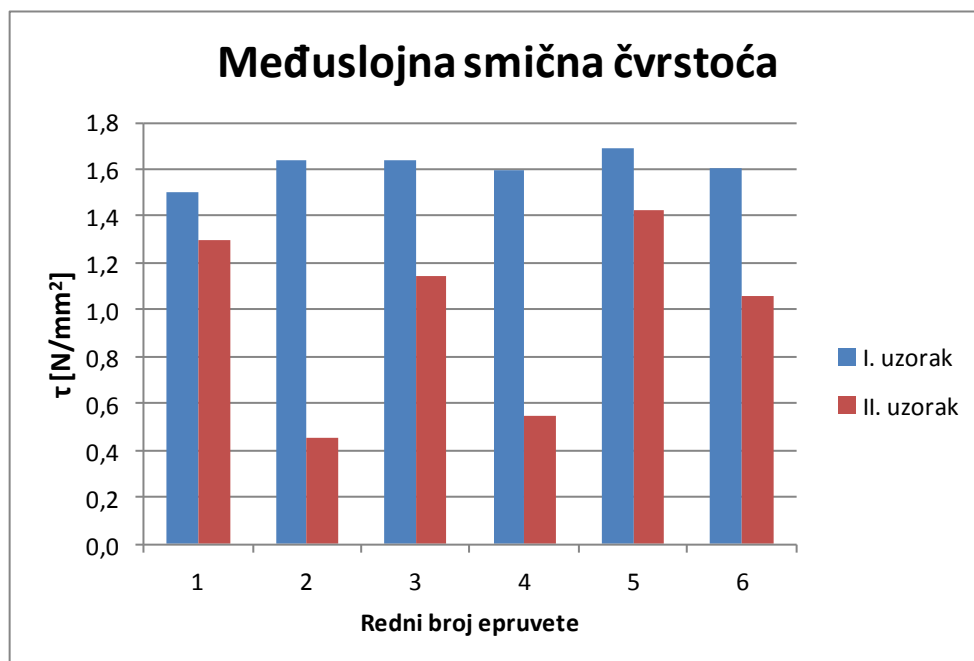
I. uzorak: mjerenje međuslojne smične čvrstoće						
Red. br. epruvete	l [mm]	b [mm]	h [mm]	L [mm]	F _{max} [N]	τ [N/mm ²]
1.	40	18,90	3,83	20,15	145	1,50
2.	40	19,03	3,75	20,15	156	1,64
3.	40	19,23	4,23	20,15	178	1,64
4.	40	19,54	3,79	20,15	158	1,60
5.	40	19,47	4,15	20,15	182	1,69
6.	40	19,90	4,44	20,15	189	1,60
Sr. vr.					168	1,61
St. dev.					17,4	0,06

Tablica 9. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti međuslojne čvrstoće II. uzorka

II. uzorak: mjerenje međuslojne smične čvrstoće						
Red. br. epruvete	l [mm]	b [mm]	h [mm]	L [mm]	F _{max} [N]	τ [N/mm ²]
1.	40	19,98	4,12	21,2	164	1,50
2.	40	19,92	4,30	21,2	148	1,30
3.	40	20,23	4,75	21,2	58	0,45
4.	40	20,15	3,81	21,2	117	1,14
5.	40	20,40	3,78	21,2	56	0,55
6.	40	20,67	4,68	21,2	184	1,47
Sr. vr.					121	1,06
St. dev.					54,3	0,45



Slika 48. Epruvete nakon ispitivanja međuslojne smične čvrstoće



Slika 49. Usporedba međuslojne smične čvrstoće I. i II. uzorka

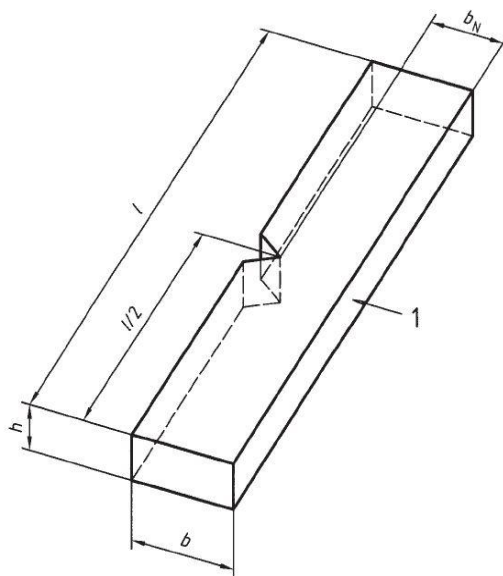
Kao što je i očekivano, manja međuslojna smična čvrstoća dobivena je kod uzorka II. Razlog tome leži u činjenici da je kod uzorka sa slamom u obliku tkanja slabija adhezija između biorazgradivog polimernog materijala i slame, tj. polimerni materijal teže se povezuje između ojačala od slame u obliku tkanja nego kod unidirekcionalnog rasporeda slame.

4.2.2. Žilavost

Žilavost je svojstvo koje pokazuje kolika je otpornost materijala na udarac. Ovo svojstvo je važno za dijelove koji su opterećeni na udarna opterećenja. Ispitivanje žilavosti materijala obavlja se pomoću Charpyjevog bata. Samo ispitivanje provodi se na način da se epruveta stavi u oslonac, te se s određene visine spušta bat da slobodnim padom lomi epruvetu. Količina kinetičke energije utrošene za lom epruvete naziva se udarni rad loma ili žilavost [34].

Ispitivanja žilavosti materijala provedena su sukladno normi EN ISO 179-1. Prema normi prije samog ispitivanja na epruvetama se može napraviti V-zarez.

Slika 50. Prikazuje epruvetu s V-zarezom za ispitivanje žilavosti. Oznaka „1“ označava smjer udaranja bata u uzorak. Veličina l je duljina ispitnog uzorka. Prema normi $l = 80 + 2$ mm. Za tu duljinu ispitnog uzorka propisan je razmak između oslonaca na Charpyjevom batu od $62 + 0,5$ mm.



Slika 50. Izgled epruvete na kojoj se ispituje žilavost [34]



Slika 51. Charpyjev bat

Udarni rad loma računa se prema izrazu [35]:

$$A_{cu} = \frac{E_c}{h \cdot b_N} * 10^3, [\text{kJ/m}^2] \quad (3)$$

gdje je:

A_{cu} – udarna žilavost, kJ/m^2

E_c – energija loma, J

h – debljina epruvete, mm

b_N – širina epruvete na mjestu zareza, mm

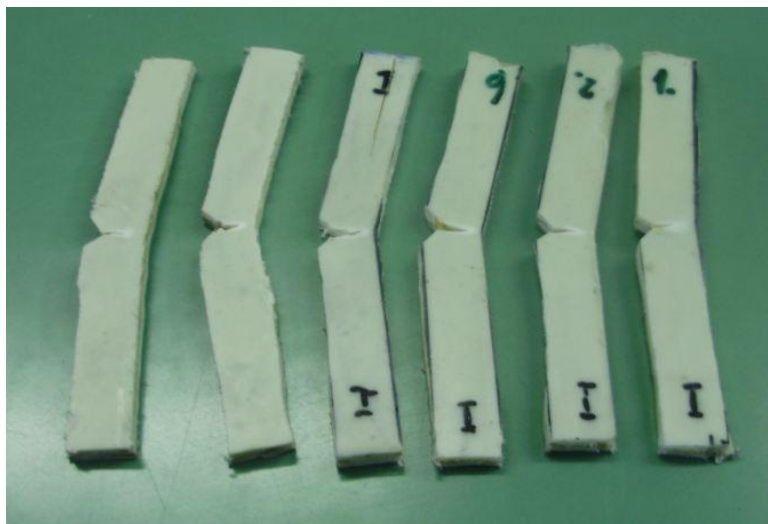
Tablice 10. i 11. prikazuju rezultate mjerenja udarnog rada loma (energije loma) i udarne žilavosti dvaju uzoraka polimernih kompozita.

Tablica 10. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti žilavosti I. uzorka

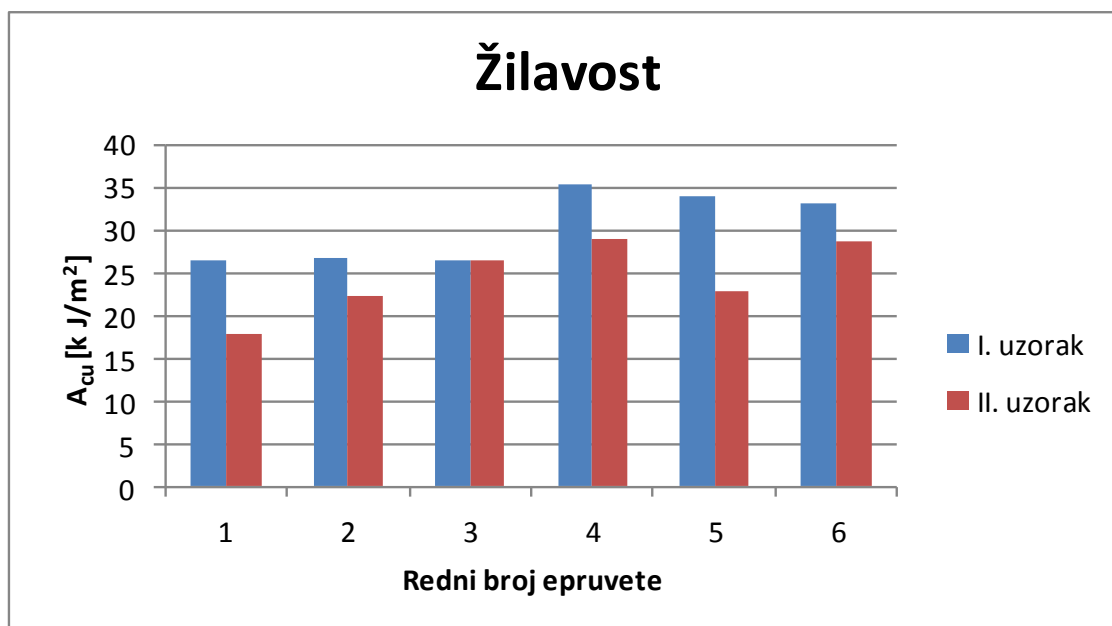
I. uzorak: mjerenje udarne žilavosti						
Red. br. epruvete	l [mm]	b_N [mm]	h [mm]	E_c [kpcm]	E_c [J]	A_{cu} [kJ/m ²]
1.	80	7,76	4,18	8,75	0,86	26,45
2.	80	7,69	4,40	9,2	0,90	26,67
3.	80	7,36	3,52	7,0	0,69	26,50
4.	80	8,08	3,43	10,0	0,98	35,38
5.	80	7,95	3,28	9,0	0,88	33,85
6.	80	7,77	3,80	10,0	0,98	33,21
Sr. vr.					0,88	30,3
St. dev.					0,11	4,23

Tablica 11. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti žilavosti II. uzorka

II. uzorak: mjerenje udarne žilavosti						
Red. br. epruvete	l [mm]	b_N [mm]	h [mm]	E_c [kpcm]	E_c [J]	A_{cu} [kJ/m ²]
1.	80	7,10	3,51	4,5	0,44	17,71
2.	80	7,87	3,58	6,4	0,63	22,28
3.	80	8,06	4,03	8,8	0,86	26,57
4.	80	7,75	3,71	8,5	0,83	28,99
5.	80	8,07	3,46	6,5	0,64	22,83
6.	80	8,12	4,20	10,0	0,98	28,75
Sr. vr.					0,73	24,5
St. dev.					0,20	4,39



Slika 52. Epruvete nakon ispitivanja žilavosti



Slika 53. Usporedba žilavosti I. i II. uzorka

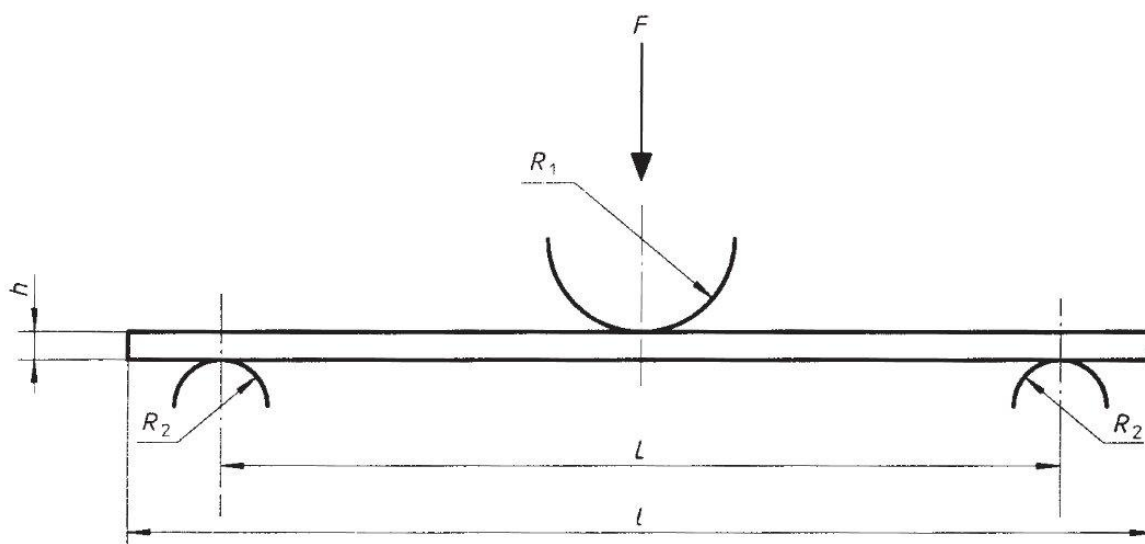
Žilavost je veća kod uzorka I. (unidirekcionalni raspored slame), nego kod uzorka II. (pletено slamnato ojačalo). Također, rasipanje rezultata je manje kod uzorka I. nego kod uzorka II. Razlog tome vjerojatno leži u pokojem poroznom mjestu unutar epruvete te u nedovoljnom prijanjanju slame s biorazgradivom matricom. Unidirekcionalno ojačalo je u cijeloj svojoj dužini u kontaktu s matricom, dok kod pletenog ojačala dio vlakna koji se preklapa s drugim vlaknom nije u obostranom dodiru s polimernom matricom.

4.2.3. Savojna čvrstoća i savojni modul elastičnosti

Ispitivanje savojne čvrstoće se provodi tako da se epruveta postavi na dva oslonca te se po sredini epruvete vrši pritisak posmakom opterećenog elementa prema epruveti. Postupak se provodi do konačnog pucanja epruvete, a kao izlazni podatak se dobiva ovisnost sile kojom se na epruvetu djeluje o progibu opterećenog dijela epruvete, tj. posmaku opterećenog elementa.

Savojno su ispitivane epruvete četvrtasta poprečnog presjeka i to najčešće primjenjivanim ispitivanjem u tri točke.

Ispitivanja savojne čvrstoće materijala provedena su sukladno normi EN ISO 14125.



Slika 54. Shema ispitivanja savojne čvrstoće [36]



Slika 55. Ispitivanje savojne čvrstoće

Uređaj na kojemu su provedena ispitivanja je VEP Thuringer Industriewerk Rauenstein, model 2132 iz 1964. godine, mjernog područja od 0 do 4800 N. Za ispitivanja provedena u ovom radu korišteno je mjerno područje od 0 do 950 N. Brzina ispitivanja bila je 7 mm/min. Također, u laboratoriju nije dostupan digitalni komparator za mjerenje progiba tijekom ispitivanja stoga se umjesto kontinuiranog opterećenja, tijekom ispitivanja rade kratke stanke kako bi se očitao progib na analognom komparatoru. Budući da se kazaljka koja pokazuje trenutni progib stalno giba, teško je točno očitati progib. Stoga su određeni periodi od po 2, 4 ili 10 N na kojima je savijanje na par sekundi zaustavljano kako bi se na komparatoru mogla očitati točna vrijednost progiba. Unatoč tome što savijanje nije posve kontinuirano, ovako kratke stanke ne utječu značajno na rezultate ispitivanja, pa se dobiveni rezultati smatraju referentnima.

Savojna čvrstoća računa se prema izrazu [36]:

$$R_{ms} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}, [\text{N/mm}^2] \quad (4)$$

gdje je:

R_{ms} – savojna čvrstoća, N/mm^2

F – maksimalna sila opterećenja, N

L – razmak između oslonaca, mm

b – širina epruvete, mm

h – debljina epruvete, mm

Savojni modul elastičnosti računa se prema izrazu [36]:

$$E_s = \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot h^3} * \frac{\Delta F}{\Delta f}, [\text{N/mm}^2] \quad (5)$$

gdje je:

E_s – savojni modul elastičnosti, N/mm^2

$\frac{\Delta F}{\Delta f}$ – nagib pravca, $\text{tg}\alpha$

Prema normi EN 14125 definiran je iznos razmaka između oslonaca, L . Za materijale klase III. u koju spadaju unidirekcionalni i poprečno pleteni (90°) kompoziti, vrijedi $L = 40 \pm 1$ mm.

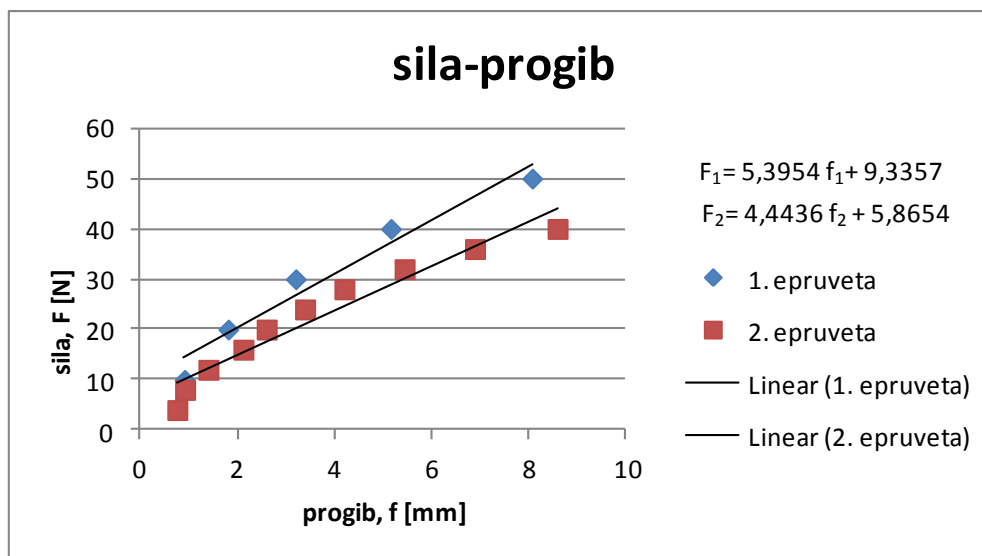
Rezultati mjerenja progiba u ovisnosti o sili savijanja prikazani su tablicama 12. i 13. te dijagramima na slikama 56. - 59. Dijagrami prikazuju ovisnost progiba o sili, a iz nagiba pravca te ovisnosti može se izračunati modul elastičnosti prema izrazu (5). Tablice 14. i 15. prikazuju rezultate mjerenja i izračunate vrijednosti savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti ispitnih uzoraka.

Tablica 12. Progib u ovisnosti o sili pri savijanju I. uzorka

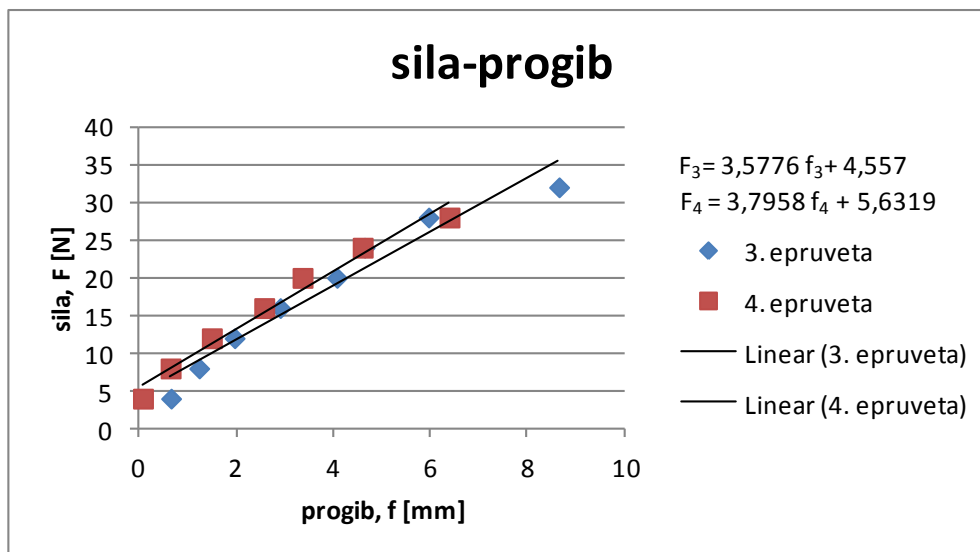
I. uzorak: mjerenje savojnih svojstava							
Ep. 1			Ep. 2	Ep. 3	Ep. 4	Ep. 5	Ep. 6
F [N]	f [mm]	F [N]	f [mm]				
10	0,91	4	0,76	0,65	0,07	1,14	0,58
20	1,81	8	0,92	1,23	0,64	1,67	1,18
30	3,20	12	1,40	1,96	1,49	2,47	2,95
40	5,16	16	2,12	2,90	2,57	3,53	3,65
50	8,07	20	2,60	4,07	3,36	4,72	4,91
		24	3,39	4,64	4,60	5,88	6,00
		28	4,20	5,96	6,39	8,23	8,02
		32	5,44	8,65			
		36	6,89				
		40	8,59				

Tablica 13. Progib u ovisnosti o sili pri savijanju II. uzorka

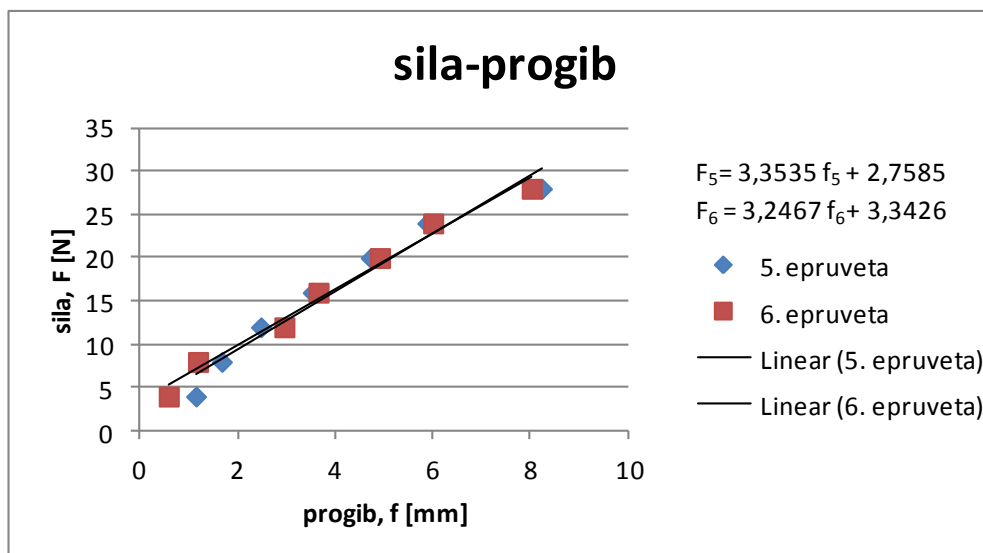
II. uzorak: mjerenje savojnih svojstava					
	Ep. 1	Ep. 2		Ep. 3	Ep. 4
F [N]	f [mm]		F [N]	f [mm]	
4	0,24	0,63	2	0,47	0,89
8	0,68	1,17	4	0,95	1,19
12	1,19	1,97	6	1,43	1,40
16	2,70	3,58	8	2,14	1,67
20	3,42	4,76	10	3,03	2,15
24	4,10	6,43	12	4,60	2,51
28	5,14		14		3,19
32	6,18		16		3,62
			18		4,08
			20		4,68
			22		5,47
			24		6,56
			26		8,07



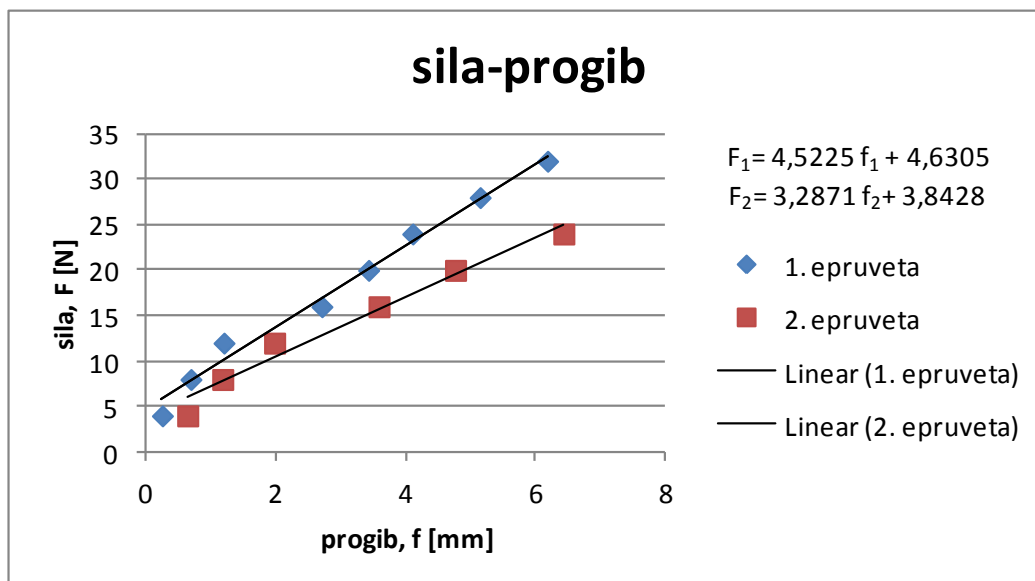
Slika 56. Ovisnost sila-progib I. uzorak, 1. i 2. epruveta



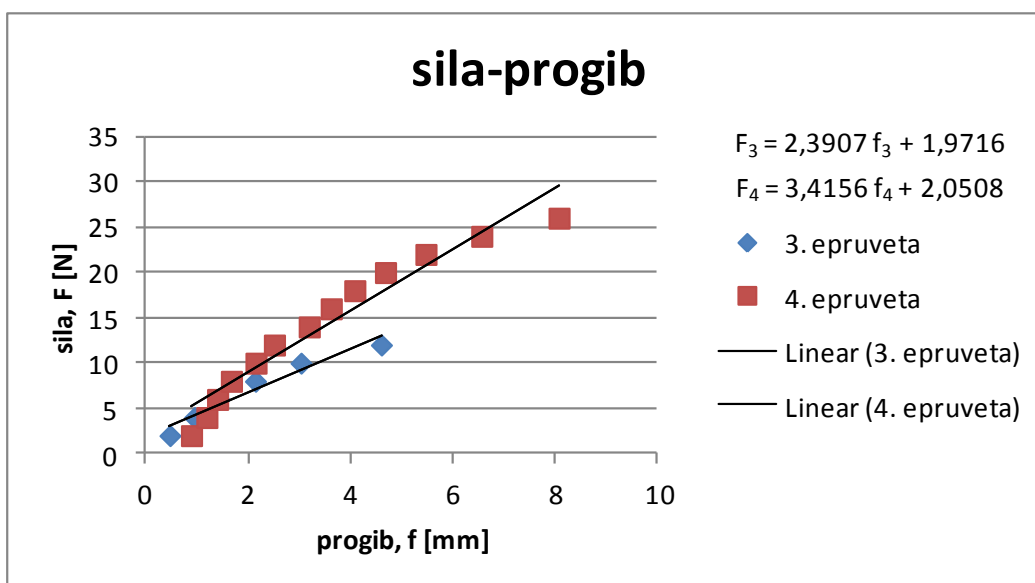
Slika 57. Ovisnost sila-progib I. uzorak, 3. i 4. epruveta



Slika 58. Ovisnost sila-progib I. uzorak, 5. i 6. epruveta



Slika 59. Ovisnost sila-progib II. uzorak, 1. i 2. epruveta



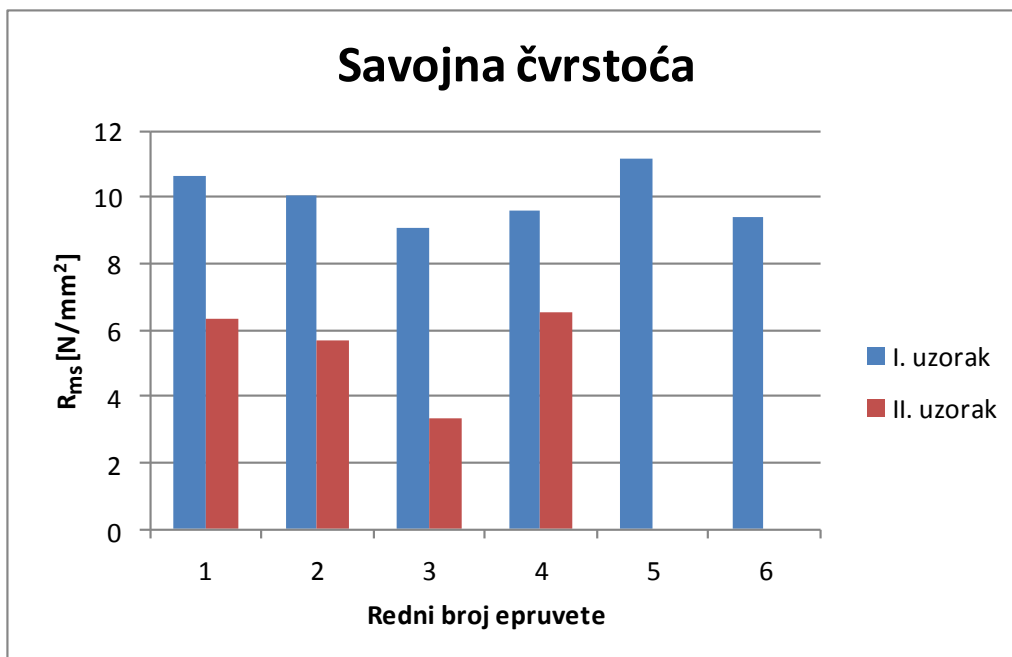
Slika 60. Ovisnost sila-progib II. uzorak, 3. i 4. epruveta

Tablica 14. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti I. uzorka

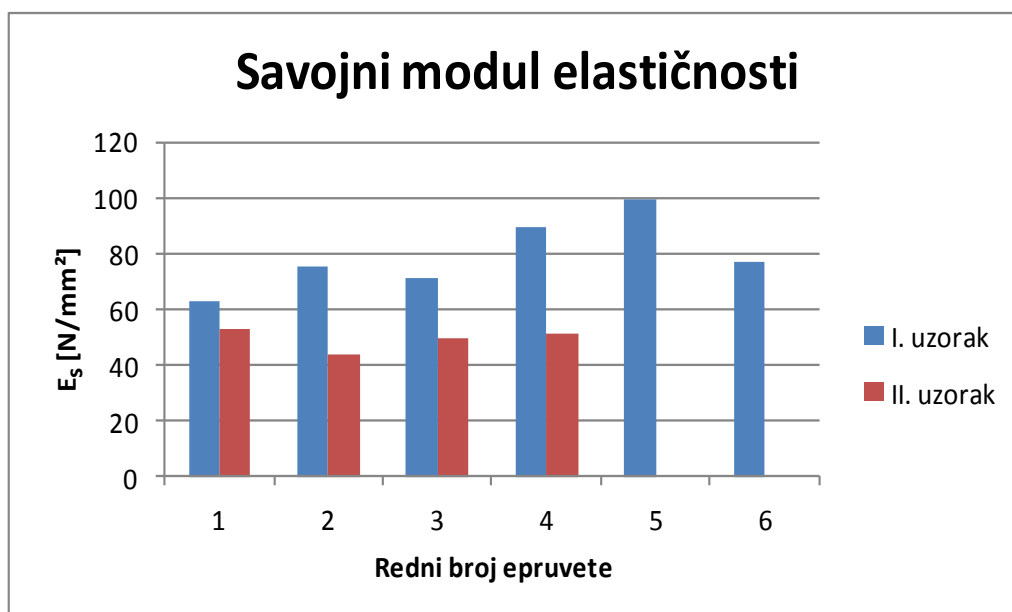
I. uzorak: mjerenje savojne čvrstoće i modula elastičnosti							
Red. br. epruvete	b [mm]	h [mm]	L [mm]	F _{max} [N]	ΔF/Δf [N/mm]	R _{ms} [N/mm ²]	E _s [N/mm ²]
1.	14,76	4,54	40	54	5,40	10,65	62,50
2.	15,07	3,98	40	40	4,44	10,05	74,83
3.	14,45	3,82	40	32	3,58	9,11	71,06
4.	14,31	3,62	40	30	3,80	9,59	89,46
5.	14,36	3,35	40	30	3,35	11,17	99,38
6.	15,29	3,54	40	30	3,25	9,39	76,58
Sr. vr.						10,00	78,9
St. dev.						0,79	13,30

Tablica 15. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti II. uzorka

II. uzorak: mjerenje savojne čvrstoće i modula elastičnosti							
Red. br. epruvete	b [mm]	h [mm]	L [mm]	F _{max} [N]	ΔF/Δf [N/mm]	R _{ms} [N/mm ²]	E _s [N/mm ²]
1.	14,70	4,54	40	32	4,52	6,34	52,60
2.	14,70	4,33	40	26	3,29	5,66	44,07
3.	16,47	3,60	40	12	2,39	3,37	49,78
4.	14,72	4,18	40	28	3,42	6,53	50,83
Sr. vr.						5,48	49,3
St. dev.						1,45	3,70



Slika 61. Usporedba savojne čvrstoće I. i II. uzorka



Slika 62. Usporedba savojnog modula elastičnosti I. i II. uzorka

Ispitivanja savojne čvrstoće rađena su na 6 epruveta svakog uzorka I. i II. Međutim, na dvije epruvete II. uzorka nije bilo moguće izvršiti ispitivanja jer je došlo do raslojavanja kompozita prilikom ispitivanja. S obzirom da su kod tih uzoraka smična naprezanja bila veća od savojnih, ta dva ispitivanja nisu valjana te nisu uzeta u obzir.

Iz rezultata prikazanih u tablicama 14. i 15. te slikama 61. i 62. vidljivo je da veću savojnu čvrstoću i veći savojni modul elastičnosti postiže uzorak I. s unidirekcionalnim rasporedom ojačala nego uzorak II., koji je imao slamu u obliku tkanja.

5. ZAKLJUČAK

S obzirom da u Hrvatskoj ostane neiskorišteno oko 350.000 tona slame, ona predstavlja veliki, nažalost, neiskorišteni potencijal za recikliranje. S obzirom na svojstva, slama se može koristiti u graditeljstvu, za proizvodnju papira, za biomasu, za proizvodnju humusa, u zdravstvu kao dragocjeni lijek u fitoterapiji, te kao ojačalo u kompozitnim materijalima.

Kada se govori o slami kao ojačalu u biorazgradivim polimernim materijalima, vidljivo je da se puno bolja mehanička svojstva postižu kod unidirekcionalnog rasporeda slame.

Manja međuslojna smična čvrstoća dobivena je kod uzorka sa slamom u obliku tkanja. Razlog tome leži u činjenici da kod takvog kompozitnog materijala teže dolazi do adhezije između biorazgradivog polimernog materijala i slame.

Kod ispitivanja žilavosti dobivena je manja razlika u rasipanju rezultata nego kod mjerenja međuslojne smične čvrstoće. Žilavost je, kao i kod međuslojne smične čvrstoće, veća kod uzorka s unidirekcionalnim rasporedom vlakana. Razlog tome vjerojatno je u boljem prijanjanju slame i biorazgradive matrice.

Ispitivanja savojne čvrstoće nije bilo moguće izvršiti na dvije epruvete uzorka sa slamom u obliku tkanja jer je došlo do raslojavanja kompozita prilikom ispitivanja. Kao i kod ispitivanja međuslojne smične čvrstoće i žilavosti, veću savojnu čvrstoću postiže uzorak s unidirekcionalnim rasporedom ojačala.

Općenito se može zaključiti da je biorazgradive kompozitne materijale s matricom od poliestera polilaktičke kiseline (PLA) ojačane suhom ječmenom slamom bolje izrađivati s unidirekcionalnim rasporedom vlakana, nego sa slamom u obliku tkanja.

Također, dosta veliki problem je izraditi ojačalo u obliku tkanja jer iziskuje puno vremena i dosta veliku spretnost prilikom izrade. Nedostatak je i higroskopsnost slame, u što smo se i sami imali prilike uvjeriti prilikom izrade ovog diplomskog rada. Stoga je pri izradi ovakvih kompozitnih materijala vrlo važno dobro posušiti slamu.

LITERATURA

- [1] Biljna proizvodnja u 2011.,
http://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2012/01-01-13_01_2012.htm, 05. 05. 2013.
- [2] Slama kao superiorni građevinski materijal,
http://www.fkit.unizg.hr/_news/31890/Tehnoeko%20-%20Slama.pdf, 05. 05. 2013.
- [3] Motik, B., Tehnologije za održivi svijet, Udruga Ekosense, Blatuša, 2009.
- [4] A House of straw,
<http://www.thiscobhouse.com/wp-content/uploads/2012/09/earth-sheltered-wall-291x300.jpg>, 05. 05. 2013.
- [5] Ashour, T., The use of renewable agricultural by-Products as building materials, Ph. D Thesis, Faculty of agriculture, Moshtohor, 2003.
- [6] Jones, B., Priručnik za gradnju kuća od bala slame, DataArt+ Studio, Mursko Središće, 2006.
- [7] What is straw bale construction, <http://earthandstraw.com/straw-bale-construction/>, 10. 05. 2013.
- [8] Metode gradnje balama slame Eko kuće,
<http://www.ekokuce.com/arhitektura/principi/metode-gradnje-balama-slame>, 10. 05. 2013.
- [9] Proizvodnja papira od celuloze, <http://www.materijali.grf.unizg.hr>, 10. 05. 2013.
- [10] Kljajić, F., Tehnologija celuloze i drvenjače, Školska knjiga, Zagreb, 1986.
- [11] Labudović, B., Osnove primjene biomase, Energetika marketing, Zagreb, 2012.
- [12] Domac, J., Proizvodnja energije iz slame i kukuruzovine u Istočnoj Hrvatskoj, *Energija*, 46 (1997), 6, str. 383-388
- [13] Torben, S., Straw to Energy, Status, Technologies and Innovation in Denmark 2011., Agro Business Park A/S, Tjele, 2011.
- [14] Energija u Hrvatskoj 2010. godine,
http://www.eihp.hr/hrvatski/projekti/EUH_od_45/Energija2010.pdf, 13. 05. 2013.
- [15] Energija biomase,
http://www.fer.unizg.hr/_download/repository/ET12_Biomasa_2012.pdf, 13. 05. 2013.
- [16] Kompletno postrojenje za proizvodnju peleta iz slame,
<http://www.ies-grupa.eu/slike/flash/flaesh-proizvodi/slicice/KOMPLETNO%20POSTROJENJE%20ZA%20PROIZVODNJU%20PELETA%20IZ%20SLAME.jpg>, 14. 05. 2013.

- [17] Domac, J., BIOEN - Program korištenja energije biomase i otpada: Nove spoznaje i provedba, Energetski institut "Hrvoje Požar", Zagreb, 2001.
- [18] Mogućnosti korištenja poljoprivredne biomase u energetske svrhe, http://www.abcede-posavina.org/pdf/Mogucnosti_energ_%20svrhe_BO.pdf, 17. 05. 2013.
- [19] Vlastite bilješke za vrijeme posjeta PZ Osatina-Ivankovo, 17. 11. 2012.
- [20] Dobrović, S., Podloge za predavanja iz ITK „Ekološka zaštita“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [21] Circular Pod-Shaped Tea House is Heated by Compost Inhabitat - Sustainable Design Innovation, Eco Architecture, Green Building, <http://inhabitat.com/circular-pod-tea-house-is-heated-by-compost/>, 21. 05. 2013.
- [22] Vaše zdravlje, Pregled članka – Zob, <http://www.vasezdravlje.com/printable/izdanje/clanak/1587/>, 14. 06. 2013.
- [23] Zelen zobi, http://sirovahrana.hr/clanak/prokljavanje_zobi-251, 14. 06. 2013.
- [24] Marić, G., Podloge za predavanja iz kolegija „Materijali II“, Ak. god. 2011/12
- [25] Ford Flex 2010 to feature wheat-straw reinforced plastic - Gizmag, <http://www.gizmag.com/ford-flex-2010-wheat-straw-reinforced-plastic/13419/>, 24. 06. 2013.
- [26] Šprajcar, M., Horvat, P., Kržan, A., Biopolimeri in bioplastika – Plastika skladna z naravo, Kemijski inštitut, Ljubljana, 2012.
- [27] Šercer, M., Biopolimeri, Podloge za predavanja iz kolegija „Polimerni materijali“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2008.
- [28] Šurina, R., Somogyi, M., Biorazgradljivi polimeri za biomedicinske namjene, *Tekstil 55* (12), str. 642-645 (2006)
- [29] Ristić, I., Nikolić, Lj., Cakić S., Poli(laktid): Dostignuća i perspektive, *Savremene tehnologije* 1 (1) (2012), str. 67-77.
- [30] Askeland, D. R., The Science and Engineering of Materials, PWS-KENT, Boston, 1989.
- [31] Franz, M., Kovačićek, F., Novosel, M., Indof, J., Inženjerski priručnik ip4, 1. svezak, Školska knjiga, Zagreb, 1998.
- [32] Lončar, A., Vojvodić, D., Komar, D., Vlasknima ojačani polimeri, Prvi dio: osnove i problematika izgradnje, *Acta Stomatologica Croatica* 40 (2006), str. 72-82.
- [33] Fibre-reinforced plastic composites, Determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method, EN ISO 14130 : 1997

[34] Mehaničke osobine materijala,

<http://polj.uns.ac.rs/Files/materijali/8%20Mehanicke%20osobine.pdf>, 25. 06. 2013.

[35] Plastics – Determination of Charpy impact properties, Part 1: Non-instrumented impact test, EN ISO 179-1 : 2000

[36] Fibre-reinforced plastic composites, Determination of flexural properties, EN ISO 14125 : 1998